

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902089696A1

Publication Date

20140405

Applicant

ENI S.P.A.

Title

COLORANTE ORGANICO PER UNA CELLA SOLARE SENSIBILIZZATA DA  
COLORANTE

## COLORANTE ORGANICO PER UNA CELLA SOLARE SENSIBILIZZATA DA COLORANTE

\*\*\* \*\*

La presente invenzione riguarda un colorante organico per una cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” - DSSC).

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un colorante organico per una cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” - DSSC) comprendente almeno un gruppo donatore di elettroni ed almeno due gruppi accettori di elettroni, ciascuno di detti gruppi accettori di elettroni essendo legato a detto gruppo donatore di elettroni attraverso una unità  $\pi$ -coniugata.

Detto colorante organico è particolarmente utile in un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante che, a sua volta, può essere utilizzato in una cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” - DSSC).

Conseguentemente, costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante comprendente almeno un colorante organico sopra riportato, come pure una cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” - DSSC) comprendente detto elemento di trasformazione fotoelettrica.

Le celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) sono state sviluppate da Grätzel M. e altri nel 1991 ed esse hanno attratto una considerevole attenzione in anni recenti in quanto rappresentano uno dei metodi di conversione fotovoltaica della luce solare con maggiori potenzialità sia in termini di efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ), sia in termini di costi di fabbricazione.

Ulteriori dettagli relativi a celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized

Solar Cells” - DSSCs) possono essere trovati, ad esempio in: Kalyanasundaram K., “*Dye-Sensitized Solar Cells*” (2010), CRC Press Inc., 1<sup>a</sup> Edizione; Elliott, C. M., “*Nature Chemistry*” (2011), Vol. 3, pg. 188-189; Hagfeldt A. e altri, “*Chemical Reviews*” (2010), Vol. 110, pg. 6595-6663; Grätzel M., “*Nature*” (2001), Vol. 414, pg. 338-344.

Generalmente, le celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs), comprendono quattro componenti principali: un elettrodo otticamente trasparente (anodo); una molecola organica o organometallica, detta colorante o fotosensibilizzatore (di seguito indicata come colorante), adsorbita su un ossido semiconduttore, tipicamente, su biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) mesoporoso nanocristallino; un elettrolita inorganico liquido o un materiale organico solido trasportatore di lacune; e un contro-elettrodo (catodo). Il colorante viene eccitato fotochimicamente quando assorbe la luce solare ed i suoi elettroni passano, in questo modo, in un orbitale a più elevata energia (LUMO o stato eccitato del colorante) dal quale vengono trasferiti nella banda di conduzione dell’ossido semiconduttore [i.e. biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ )], lasciando le molecole di colorante nella loro forma ossidata. Quindi, gli elettroni vengono raccolti su uno strato conduttivo trasparente, generalmente costituito da biossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) drogato con fluoro (“Fluorine-doped Tin Oxide” - FTO) e, attraverso un circuito elettrico esterno, raggiungono il contro-elettrodo (catodo). Le molecole di colorante ossidate vengono rigenerate come segue: attraverso un trasferimento catalizzato da platino (Pt), depositato sul catodo, gli elettroni innescano una serie di reazioni redox mediate da una coppia redox che funge da elettrolita (tipicamente la coppia ioduro/triioduro), al termine di dette reazioni la coppia redox in forma ridotta trasferisce un elettrone al colorante, che era rimasto in forma ossidata, rigenerandolo e chiudendo il ciclo.

Il colorante rappresenta una delle componenti più importanti delle celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) in quanto ha il compito di raccogliere la luce solare e di trasformarla in una corrente di elettroni. Al fine di avere celle solari con efficienze di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) elevate è necessario che il colorante abbia ottime proprietà ottiche di assorbimento, ovvero un largo spettro di assorbimento della luce solare ed un elevato coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon$ ).

I coloranti organici fino ad oggi più utilizzati, che hanno permesso di raggiungere elevate efficienze di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) (i.e. efficienze di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) maggiori dell’11%), sono composti organometallici tipicamente a base di complessi di rutenio in stato di ossidazione +2 [Ru(II)]. Tuttavia, nonostante i recenti progressi (vedi, ad esempio, Abbotto A. e altri, “*Dalton Transaction*” (2011), Vol. 40, pg. 12421-12438), detti composti presentano alcuni inconvenienti quali, ad esempio, il basso coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon$ ) intrinseco ai derivati del rutenio [Ru(II)]; la difficoltà di sintesi e purificazione (richiedono, infatti, una sintesi accurata e complesse fasi di purificazione); gli elevati costi sia di sintesi, sia del rutenio; la limitata stabilità chimica.

Per questi motivi, negli ultimi anni sono stati proposti in alternativa coloranti organici privi di metalli come, ad esempio, riportato in: Yen Y. - S. e altri, “*Journal of Materials Chemistry*” (2012), Vol. 22, pg. 8734-8747; Mishra A. e altri in “*Angewandte Chemie*” (2009), Vol. 48, pg. 2474-2499. Detti coloranti organici privi di metalli, presentano diversi vantaggi rispetto ai coloranti organometallici, tra i quali: maggiore varietà strutturale, sintesi più semplice (ad esempio, purificazione che può essere attuata attraverso metodi standard utilizzati in chimica organica) e meno costosa, presenza di una industria chimica già in grado di attuare la sintesi su larga

scala, e, soprattutto, buone proprietà ottiche di assorbimento, ovvero la possibilità di ottenere, tramite un design opportuno, larghi spettri di assorbimento della luce solare ed elevati coefficienti di estinzione molare ( $\epsilon$ ). Tuttavia, se si eccettua un solo esempio in cui un colorante organico privo di metallo, in miscela con una metallo-porfirina (i.e. una zinco porfirina), ha permesso, in presenza di elettroliti opportunamente progettati e di discutibile applicabilità [e.g., un elettrolita redox a base di  $\text{Co}^{(\text{II/III})}\text{tris}(\text{bipiridile})$ ], di ottenere una efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) del 12,3% [come riportato da Yella A. e altri, “*Science*” (2011), Vol. 334, pg. 629-634], i coloranti organici privi di metalli hanno consentito di ottenere celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) aventi efficienze di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) inferiori a quelle ottenute utilizzando coloranti organici contenenti metalli.

Ulteriori studi sono stati quindi fatti, allo scopo di trovare coloranti organici privi di metalli aventi migliori proprietà ottiche di assorbimento.

Usualmente, la struttura dei coloranti organici privi di metalli, è di tipo lineare D- $\pi$ -A, in cui D è un gruppo donatore di elettroni (i.e. elettronricco),  $\pi$  è uno spaziatore insaturo a legami  $\pi$  coniugati e A è un gruppo accettore di elettroni (i.e. elettronpovero) a cui è legato un gruppo che permette l’ancoraggio (i.e. adsorbimento) dei coloranti al biossido di titanio (tipicamente, un gruppo COOH).

Coloranti organici privi di metalli in grado di dare celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) con buone efficienze di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) in cui il gruppo donatore di elettroni (D) ha un “core” triarilamminico e  $\pi$  è uno spaziatore insaturo comprendente strutture tiofeniche quali, ad esempio, anelli tiofenici monociclici e policiclici fusi, sono stati descritti, ad esempio, da Ning, Z. e altri, in “*Chemical Communications*” (2009), Vol. 37, pg. 5483-5495. Coloranti organici dello stesso tipo sono stati descritti, ad esempio, anche da: Xu

M. e altri, in “*Journal of Physical Chemistry C*” (2009), Vol. 113, pg. 2966-2973; Zhang G. e altri, in “*Chemical Communications*” (2009), Vol. 1, Issue 16, pg. 2198-2200; Zeng W. e altri, in “*Chemistry of Materials*” (2010), Vol. 22, pg. 1915-1925.

Abbotto A. e altri, in “*Energy & Environmental Science*” (2009), Vol. 2, pg. 1094-1101, hanno descritto coloranti organici privi di metalli per celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) a struttura multi-ramificata, comprendenti un gruppo donatore di elettroni D legato chimicamente a due rami di tipo  $\pi$ -A in cui  $\pi$  è uno spaziatore insaturo a legami  $\pi$  coniugati e A è un gruppo accettore di elettroni, ciascun gruppo A recante la funzione carbossilica necessaria all’ancoraggio su biossido di titanio. In altri termini, si passa da una geometria di tipo lineare (i.e. D- $\pi$ -A) ad una geometria di tipo ramificata. Detta geometria di tipo ramificata permette, da un lato di avere un sistema  $\pi$ -coniugato più esteso e di conseguenza un più efficiente assorbimento dello spettro solare, e dall’altro di contenere, tramite i due gruppi A, due canali (anziché uno solo tipico degli altri coloranti organici) per il trasferimento degli elettroni dallo stato eccitato del colorante alla banda di conduzione del biossido di titanio (in analogia ai coloranti organometallici che infatti possiedono da 2 a 4 gruppi A). I suddetti coloranti organici mostrano un miglioramento sia delle proprietà ottiche di assorbimento, sia della stabilità chimica, rispetto alle corrispondenti strutture lineari. Tuttavia, per quanto riguarda l’efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ), i suddetti coloranti organici, non sempre mostrano buoni risultati.

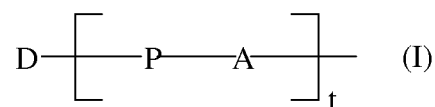
Nonostante i numerosi sforzi compiuti, lo studio di nuovi coloranti organici privi di metalli in grado di dare celle solari sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs) aventi buona efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ), i.e. una efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) maggiore o uguale al 5%, è tuttora di

grande interesse.

La Richiedente si è quindi posta il problema di trovare un colorante organico in grado di dare celle solari sensibilizzate da colorante ("Dye Sensitized Solar Cells" - DSSCs) aventi buona efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ), i.e. una efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) maggiore o uguale al 5%.

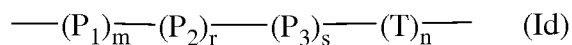
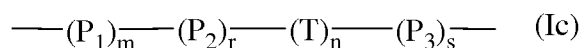
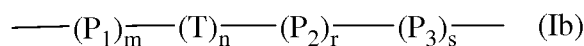
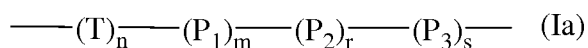
La Richiedente ha ora trovato un colorante organico comprendente almeno un gruppo donatore di elettroni ed almeno due gruppi accettori di elettroni, ciascuno di detti gruppi accettori di elettroni essendo legato a detto gruppo donatore di elettroni attraverso una unità  $\pi$ -coniugata che è in grado di fornire una cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) avente buona efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ), i.e. una efficienza di trasformazione fotoelettrica ( $\eta$ ) maggiore o uguale al 5% e con valori di fotovoltaggio a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), di densità di corrente in corto-circuito ( $J_{sc}$ ) e di fattore di riempimento ("Fill Factor" - FF), paragonabili a quelli dei coloranti organometallici noti nell'arte.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un colorante organico avente formula generale (I):



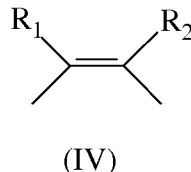
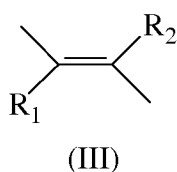
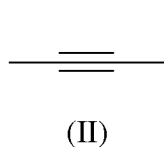
in cui:

- P rappresenta una delle seguenti formule generali (Ia), (Ib), (Ic), (Id):



- in cui:

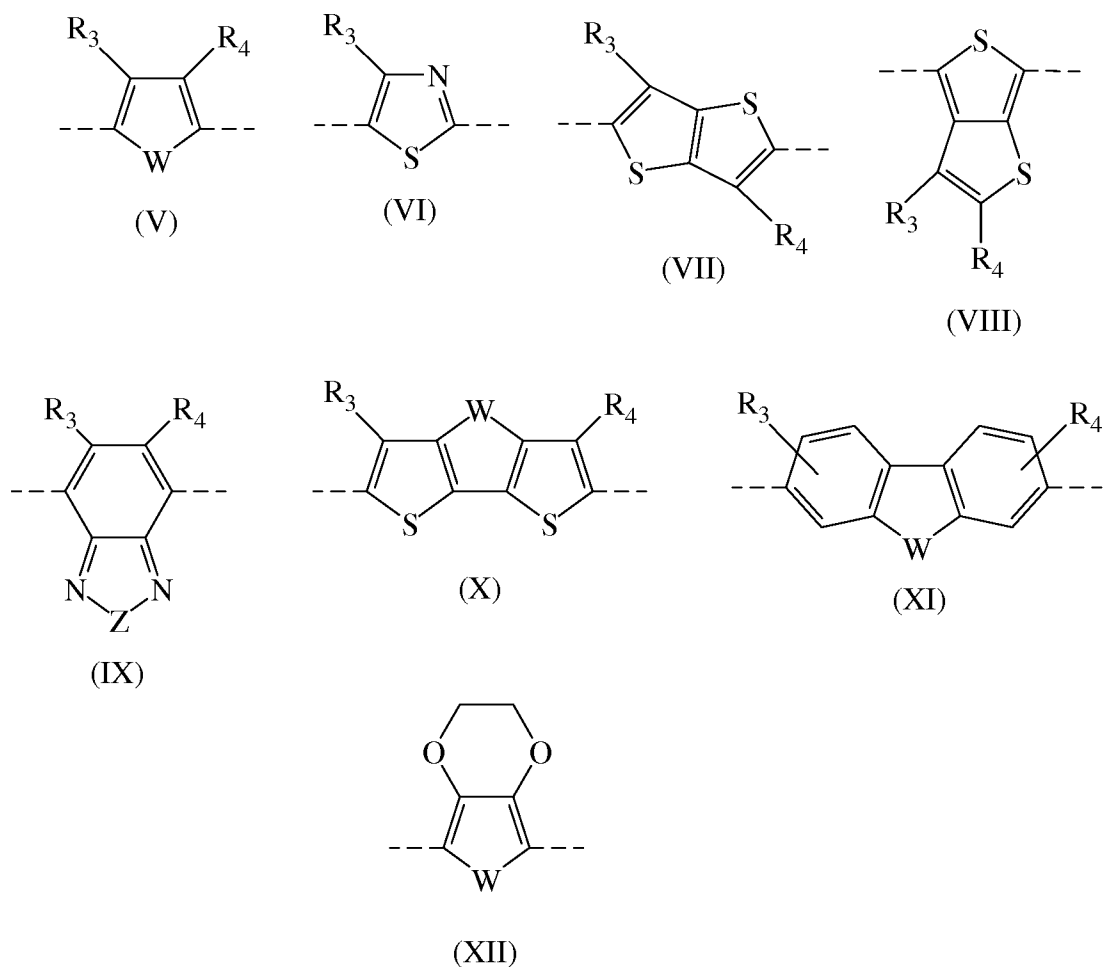
- T rappresenta un triplo legame carbonio-carbonio avente formula (II), oppure un doppio legame carbonio-carbonio avente formula generale (III) o (IV):



in cui  $\text{R}_1$  ed  $\text{R}_2$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure sono scelti tra gruppi alchilici  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , preferibilmente  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti;

- n è un numero intero compreso tra 0 e 5, preferibilmente è 0 o 1;
- $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$  e  $\text{P}_3$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi eteroarilici bivalenti aventi le seguenti formule generali (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII):





in cui:

- $R_3$  ed  $R_4$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure rappresentano un atomo di alogeno quale, ad esempio, fluoro, cloro o bromo, preferibilmente fluoro o bromo; oppure sono scelti tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{12}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente

C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano;

- 5                   -   Z rappresenta un eteroatomo quale, ad esempio, ossigeno, zolfo, selenio, tellurio, preferibilmente zolfo; oppure è scelto tra gruppi aventi formula generale X(R<sub>5</sub>) oppure tra gruppi aventi formula generale Y(R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>), in cui R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ed R<sub>7</sub>, hanno i significati sotto riportati, X rappresenta un eteroatomo quale, ad esempio, azoto, fosforo, arsenico, boro, preferibilmente azoto, Y rappresenta un
- 10                   atomo di carbonio, di silicio, o di germanio, preferibilmente silicio o carbonio;

- W rappresenta un eteroatomo quale, ad esempio, ossigeno, zolfo, selenio, tellurio, preferibilmente zolfo; oppure è scelto tra gruppi aventi formula generale Y(R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) in cui R<sub>6</sub> ed R<sub>7</sub>, hanno i significati
- 15                   sotto riportati, Y rappresenta un atomo di carbonio, di silicio, o di germanio, preferibilmente silicio o carbonio;

- R<sub>5</sub> rappresenta un atomo di idrogeno; oppure è scelto tra gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferibilmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici
- 20                   opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti;

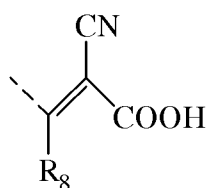
- R<sub>6</sub> ed R<sub>7</sub>, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferibilmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente
- 25                   sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi

alcossilici  $C_1-C_{20}$ , preferibilmente  $C_1-C_{10}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti;

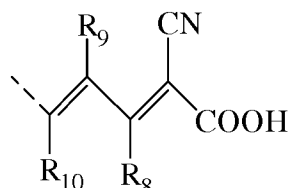
- oppure  $R_3$  ed  $R_4$ , nelle formule generali (V), (VIII), o (IX), possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli altri atomi a cui sono legati, un ciclo contenente da 1 a 12 atomi di carbonio, saturo, insaturo, od aromatico, opzionalmente sostituito con gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1-C_{20}$ , preferibilmente  $C_2-C_{10}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano, detto ciclo opzionalmente contenente eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;

- $m$ ,  $r$  ed  $s$ , uguali o diversi tra loro, sono un numero intero compreso tra 0 e 5, preferibilmente sono 0 o 1, a condizione che almeno uno tra  $m$ ,  $r$  ed  $s$ , sia diverso da 0;

- $A$  rappresenta un gruppo  $-COOH$ ; un gruppo fosfonico avente formula  $-PO(OH)_2$  oppure  $-PO(OH)(R)$  in cui  $R$  è scelto tra gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$ , preferibilmente  $C_1-C_{10}$ , lineari o ramificati; un gruppo carbossicianovinilenico avente formula generale (XIII) o (XIV):



(XIII)

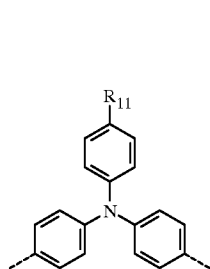


(XIV)

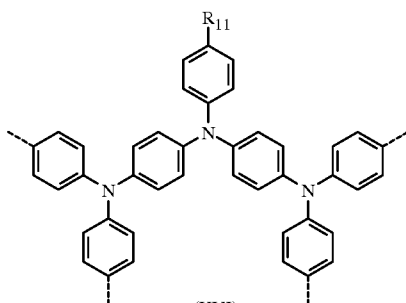
in cui  $R_8$ ,  $R_9$  ed  $R_{10}$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure rappresentano un atomo di alogeno quale, ad esempio, fluoro, cloro o bromo, preferibilmente fluoro o bromo; oppure sono scelti tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{12}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano, gruppi nitro;

-  $t$  è un numero intero compreso tra 2 e 6, preferibilmente è 2 o 3;

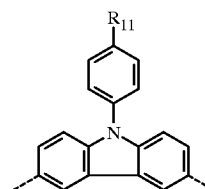
10 -  $D$  rappresenta un gruppo triarilamminico avente le seguenti formule generali (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), (XXIII), (XXIV):



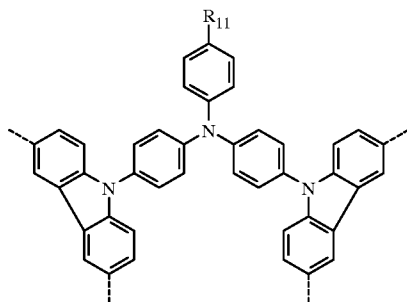
(XV)



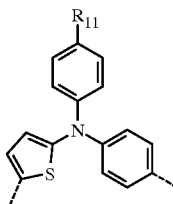
(XVI)



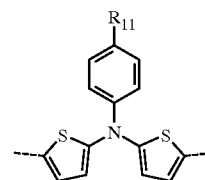
(XVII)



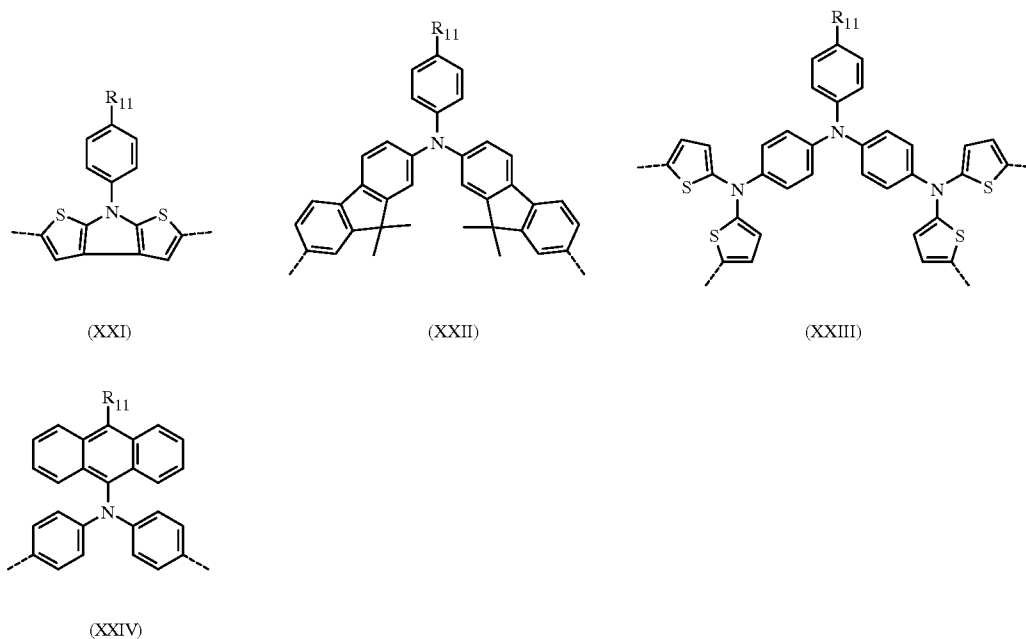
(XVIII)



(XIX)



(XX)



in cui  $R_{11}$  è scelto tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{12}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{10}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi polietilenossilici aventi formula  $R'-O-[-CH_2-CH_2-O]_m-$  in cui  $R'$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure è scelto tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{12}$ , lineari o ramificati, ed  $m$  è un numero intero compreso tra 1 e 20, preferibilmente compreso tra 2 e 10, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_2$ - $C_{10}$ , lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti.

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”.

Con il termine “gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>” si intendono gruppi alchilici aventi da 1 a 20 atomi di carbonio, lineari o ramificati, saturi o insaturi. Esempi specifici di gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sono: metile, etile, *n*-propile, iso-propile, *n*-butile, *iso*-butile, *t*-butile, pentile, esile, eptile, ottile, 2-etileptile, 2-etilesile, 2-butenile, 2-pentenile, 2-etil-3-esenile, 3-ottenile, 1-metil-4-esenile, 2-butil-3-esenile.

Con il termine “gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 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, bromo, preferibilmente fluoro; azoto; zolfo; ossigeno. Esempi specifici di gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opzionalmente contenenti eteroatomi sono: fluorometile, difluorometile, trifluorometile, triclorometile, 2,2,2-trifluoroetile, 2,2,2-triclororoetile, 2,2,3,3-tetrafluoropropile, 2,2,3,3,3-pentafluoropropile, perfluoropentile, perfluorotile, perfluorodecile, ossimetile, tiometile, tioetile, dimetilammino, propilammino, diottilammino.

Con il termine “gruppi arilici” si intendono gruppi carbociclici aromatici contenenti da 6 a 60 atomi di carbonio. 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, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi polietilenossilici; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi arilici sono: fenile, metilfenile, trimetilfenile, metossifenile, idrossifenile,

fenilossifenile, fluorofenile, pentafluorofenile, clorofenile, bromofenile, nitrofenile, dimetilamminofenile, naftile, fenilnaftile, fenantrene, antracene.

Con il termine “gruppi eteroarilici” si intendono gruppi eterociclici aromatici, penta- o esa-atomici, anche benzocondensati od eterobiciclici, contenenti da 4 a 60  
5 atomi di carbonio e da 1 a 4 eteroatomi scelti tra azoto, ossigeno, zolfo, silicio, selenio, fosforo. Detti gruppi eteroarilici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi  
10 polietilenossilici; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi eteroarilici sono: piridina, metilpiridina, metossipiridina, fenilpiridina, fluoropiridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, chinolina, chinossalina, chinazolina, furano, tiofene, esiltiofene, bromotiofene, dibromotiofene, pirrolo, ossazolo, tiazolo, isoossazolo, isotiazolo,  
15 ossadiazolo, tiadiazolo, pirazolo, imidazolo, triazolo, tetrazolo, indolo, benzofurano, benzotiofene, benzoossazolo, benzotiazolo, benzoossadiazolo, benzotiadiazolo, benzopirazolo, benzimidazolo, benzotriazolo, triazolopiridina, triazolopirimidina, cumarina.

Con il termine “gruppi cicloalchilici” si intendono gruppi cicloalchilici aventi da  
20 3 a 30 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, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi polietilenossilici; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi  
25 mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi

cicloalchilici sono: ciclopropile, 2,2-difluorociclopropile, ciclobutile, ciclopentile, cicloesile, metilcicloesile, metossicicloesile, fluorocicloesile, fenilcicloesile, decalina, abietile.

Con il termine “gruppi eterociclici” si intendono anelli aventi da 3 a 12 atomi,  
5 saturi od insaturi, contenenti almeno un eteroatomo scelto tra azoto, ossigeno, zolfo, silicio, selenio, fosforo, opzionalmente condensati con altri anelli aromatici o non-aromatici. Detti gruppi eterociclici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi polietilenossilici; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi eterociclici sono: pirrolidina, metossipirrolidina, piperidina, fluoropiperidina, metilpiperidina, diidropiridina, piperazina, morfolina, tiazina, indolina, fenilindolina, 2-chetoazetidina,  
15 dichetopiperazina, tetraidrofurano, tetraidrotiofene.

Con il termine “ciclo” si intende un sistema contenente un anello contenente da 1 a 12 atomi di carbonio, opzionalmente contenente eteroatomi scelti tra azoto, ossigeno, zolfo, silicio, selenio, fosforo. Esempi specifici di ciclo sono: toluene, benzonitrile, cicloeptatriene, cicloottadiene, piridina, piperidina, tetraidrifurano, tiadiazolo, pirrolo,  
20 tiofene, selenofene, t-butilpiridina.

Con il termine “gruppi trialchil- o triaril-sililici” si intendono gruppi comprendenti un atomo di silicio al quale sono legati tre gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oppure tre gruppi arilici C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, oppure una loro combinazione. Esempi specifici di gruppi trialchil- o triaril-sililici sono: trimetilsilano, trietilsilano, triesilsilano,  
25 tridodecilsilano, dimetildodecilsilano, trifenilsilano, metildifenilsilano,



dimetilnaftilsilano.

Con il termine “gruppi dialchil- o diaril-amminici” si intendono gruppi comprendenti un atomo di azoto al quale sono legati due gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oppure due gruppi arilici C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, oppure una loro combinazione. Esempi specifici di gruppi dialchil- o diaril-amminici sono: dimetilammina, dietilammina, dibutilammina, diisobutilammina, difenilammina, metilfenilammina, dibenzilammina, ditolilammina, dinaftilammina.

Con il termine “gruppi dialchil- o diaril-fosfinici” si intendono gruppi comprendenti un atomo di fosforo al quale sono legati due gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oppure due gruppi arilici C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, oppure una loro combinazione. Esempi specifici di gruppi dialchil- o diaril-amminici sono: dimetilfosfina, dietilfosfina, dibutilfosfina, difenilfosfina, metilfenilfosfina, dinaftilfosfina.

Con il termine “gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>” si intendono gruppi comprendenti un atomo di ossigeno al quale è legato un gruppo alchilico C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineare o ramificato. Esempi specifici di gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sono: metossile, etossile, *n*-propossile, *iso*-propossile, *n*-butoossile, *iso*-butoossile, *t*-butoossile, pentossile, esilossile, eptilossile, ottilossile, nonilossile, decilossile, dodecilossile.

Con il termine “gruppi arilossilici” si intendono gruppi comprendenti un atomo di ossigeno al quale è legato un gruppo arilico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. Detti gruppi arilossilici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi arilossilici sono: fenossile, *para*-metilfenossile, *para*-fluorofenossile, *orto*-

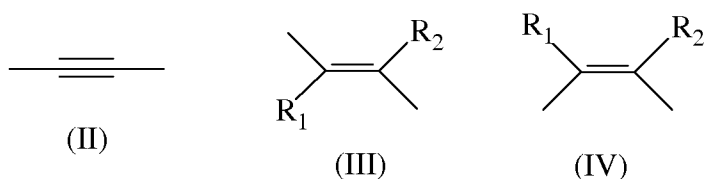
butilfenossile, naftilossile, antracenossile.

Con il termine “gruppi tioalcossilici o tioarilossilici” si intendono gruppi comprendenti un atomo di zolfo al quale è legato un gruppo alcossilico C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o un gruppo arilossilico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. Detti gruppi tioalcossilici o tioarilossilici possono essere  
 5 opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, bromo, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; gruppi nitro. Esempi specifici di gruppi tioalcossilici o  
 10 tioarilossilici sono: tiometossile, tiotossile, tiopropossile, tiobutossile, tioisobutossile, 2-etiltioesilossile, tiofenossile, *para*-metiltiofenossile, *para*-fluorotiofenossile, *orto*-butiltiofenossile, naftiltioossile, antraceniltioossile.

Con il termine “gruppi polietilenossilici” si intendono gruppi aventi da 2 a 80 atomi di carbonio contenenti almeno una unità ossietilenica. Esempi specifici di gruppi  
 15 polietilenossilici sono: metilossi-etilenossile, metilossi-dietilenossile, 3-ossatetraossile, 3,6-diossaeptilossile, 3,6,9-triossadecilossile, 3,6,9,12-tetraossaesadecilossile.

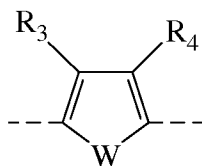
In accordo con una forma di attuazione preferita della presente invenzione in detta formula generale (I):

- P rappresenta la formula generale (Ia) in cui:
- 20 - T rappresenta un triplo legame carbonio-carbonio avente formula (II), oppure un doppio legame carbonio-carbonio avente formula generale (III) o (IV):

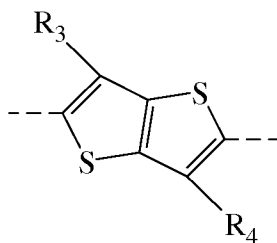


in cui  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno;

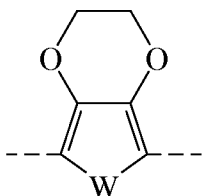
- $n$  è 0 oppure 1;
- $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi eteroarilici bivalenti aventi le seguenti formule generali (V), (VII), (XII):



(V)



(VII)



(XII)

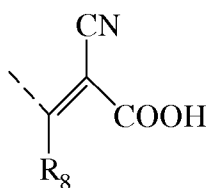
in cui:

- $R_3$  ed  $R_4$ , uguali tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno;
- $W$  rappresenta zolfo;
- $m$ ,  $r$  ed  $s$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano 0 o 1, a condizione che almeno uno sia diverso da 0;
- $A$  rappresenta un gruppo carbossicianovinilenico avente formula generale (XIII):

5

10

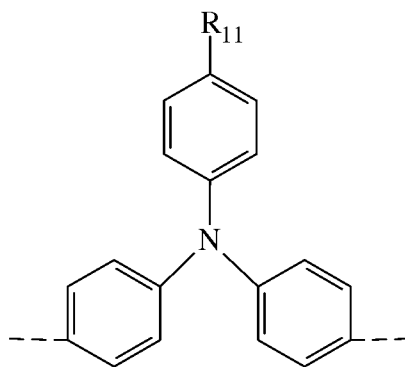
15



(XIII)

in cui  $R_8$  rappresenta un atomo di idrogeno;

- $t$  è 2;
- D rappresenta un gruppo triarilamminico avente formula generale (XV):



(XV)

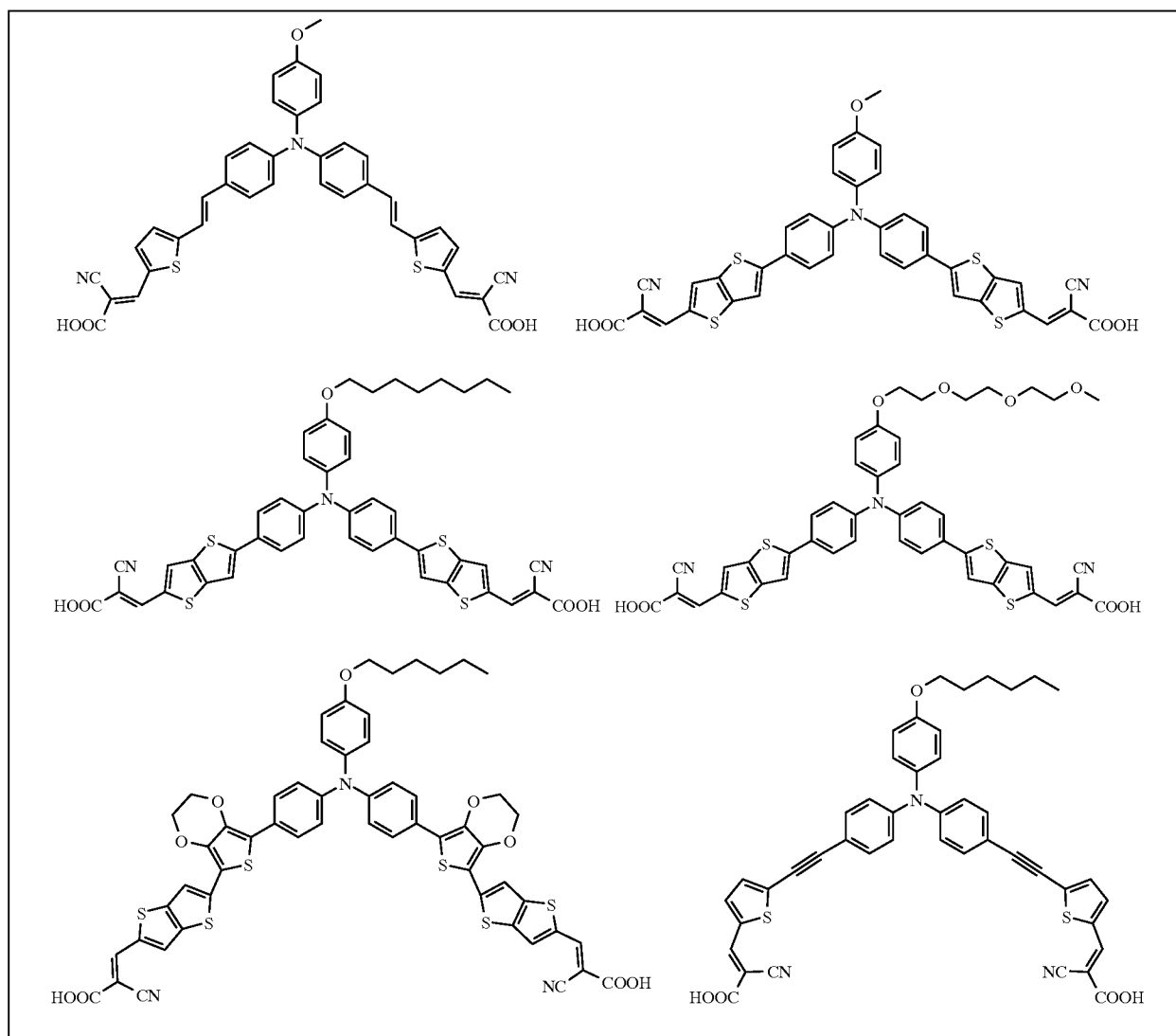
in cui  $R_{11}$  è scelto tra gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente è un gruppo metossilico, esilossilico, ottilossilico; oppure è scelto tra gruppi polietilenossilici aventi formula  $R'-O[-CH_2-CH_2-O]_m-$  in cui  $R'$  rappresenta un atomo di idrogeno oppure è scelto tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$ , lineari o ramificati, ed  $m$  è un numero intero compreso tra 1 e 20; preferibilmente  $R'$  è metile ed  $m$  è 3; oppure  $R_{11}$  è un gruppo arilico opzionalmente sostituito con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{16}$ , gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{16}$ , gruppi tioalcossilici  $C_1$ - $C_{16}$ , gruppi tri-alchilsililici  $C_3$ - $C_{24}$ , gruppi polietilenossilici, gruppi ammino, gruppi mono- o di-alchilamminici  $C_1$ - $C_{16}$ , preferibilmente  $R_{11}$  è 2,4-di-esilossibenzene; oppure  $R_{11}$  è un gruppo eteroarilico contenente da 1 a 4, preferibilmente 1 o 2, eteroatomi scelti tra azoto, ossigeno,

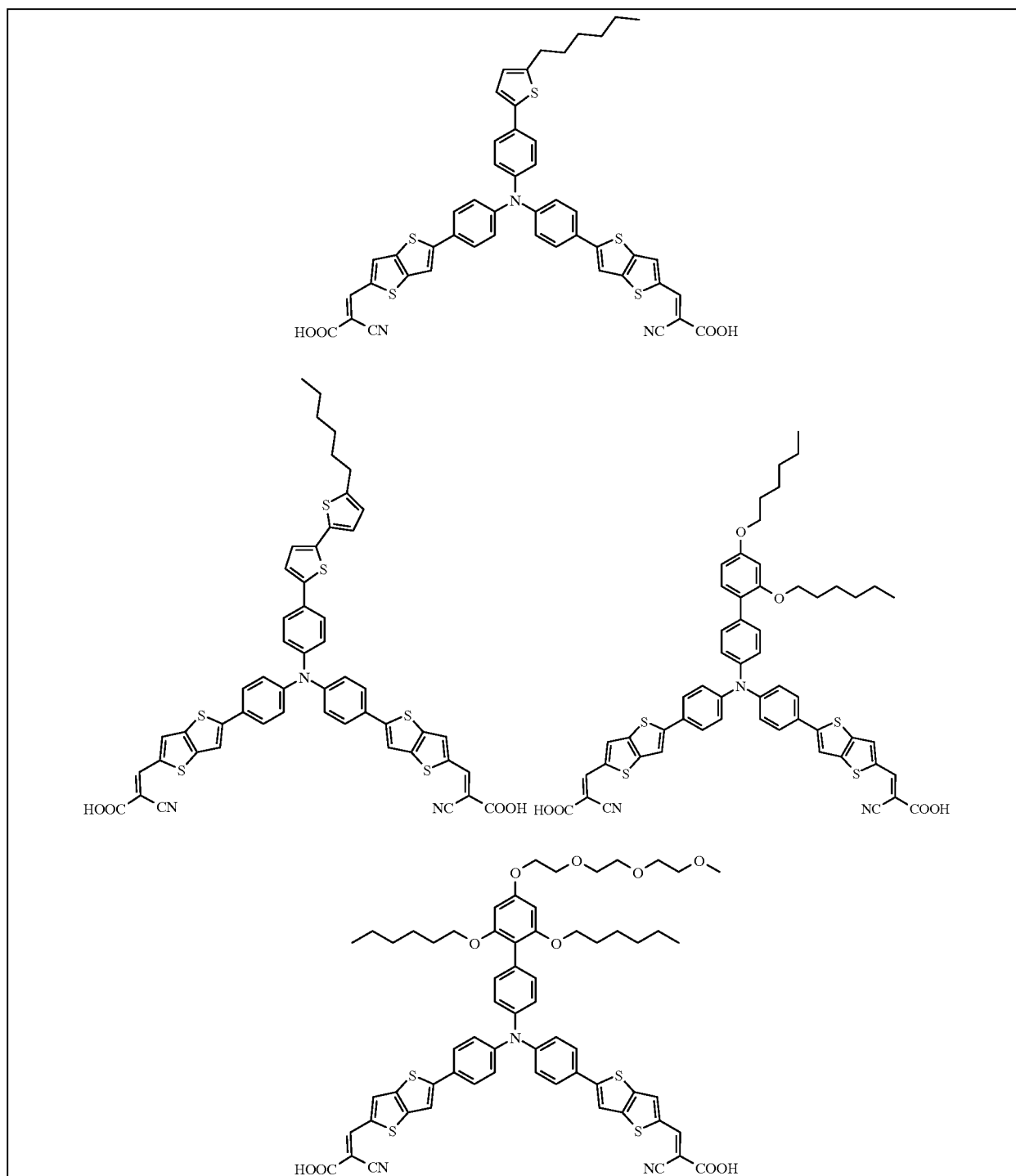
zolfo, silicio, selenio, fosforo, preferibilmente zolfo, opzionalmente sostituito con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>, gruppi polietilenossilici, gruppi ammino, gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, preferibilmente R<sub>11</sub> è 2-(5-esil)-tiofene oppure 5-(5'-esil)-2,2'-ditiofene.

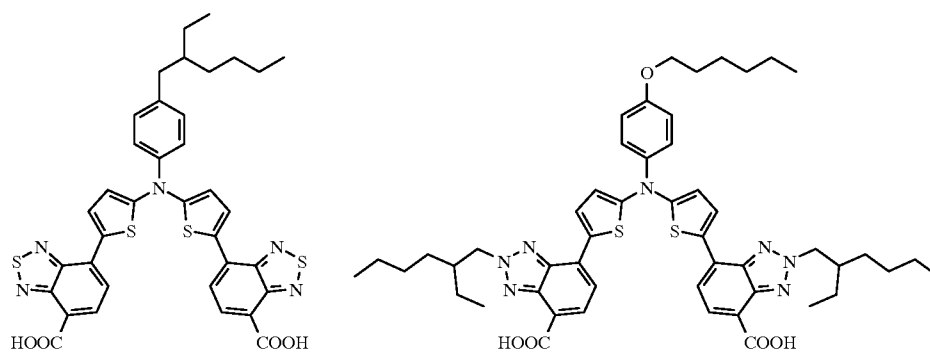
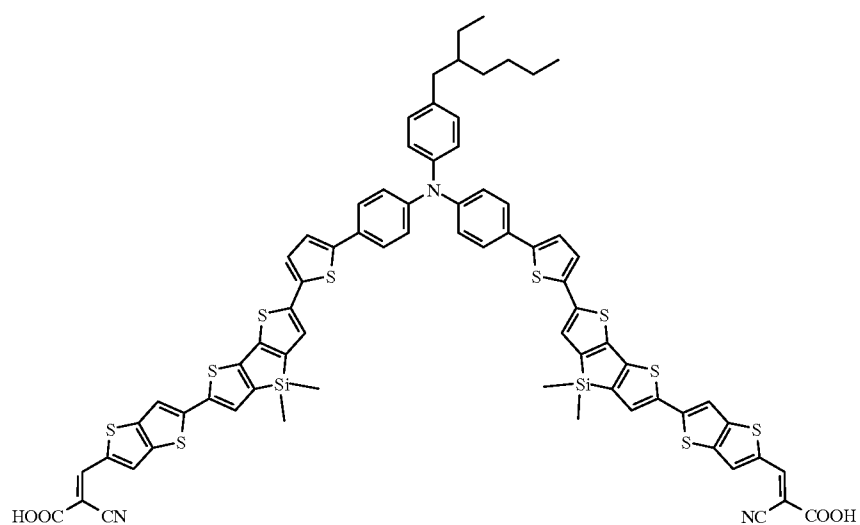
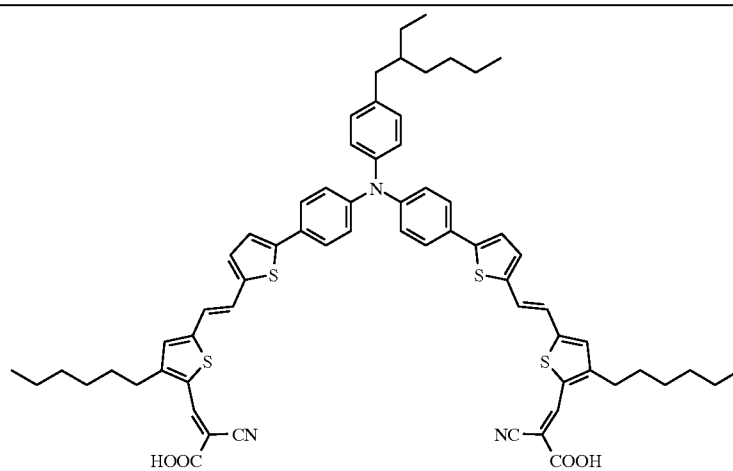
Esempi specifici di composti aventi formula generale (I) sono riportati in Tabella

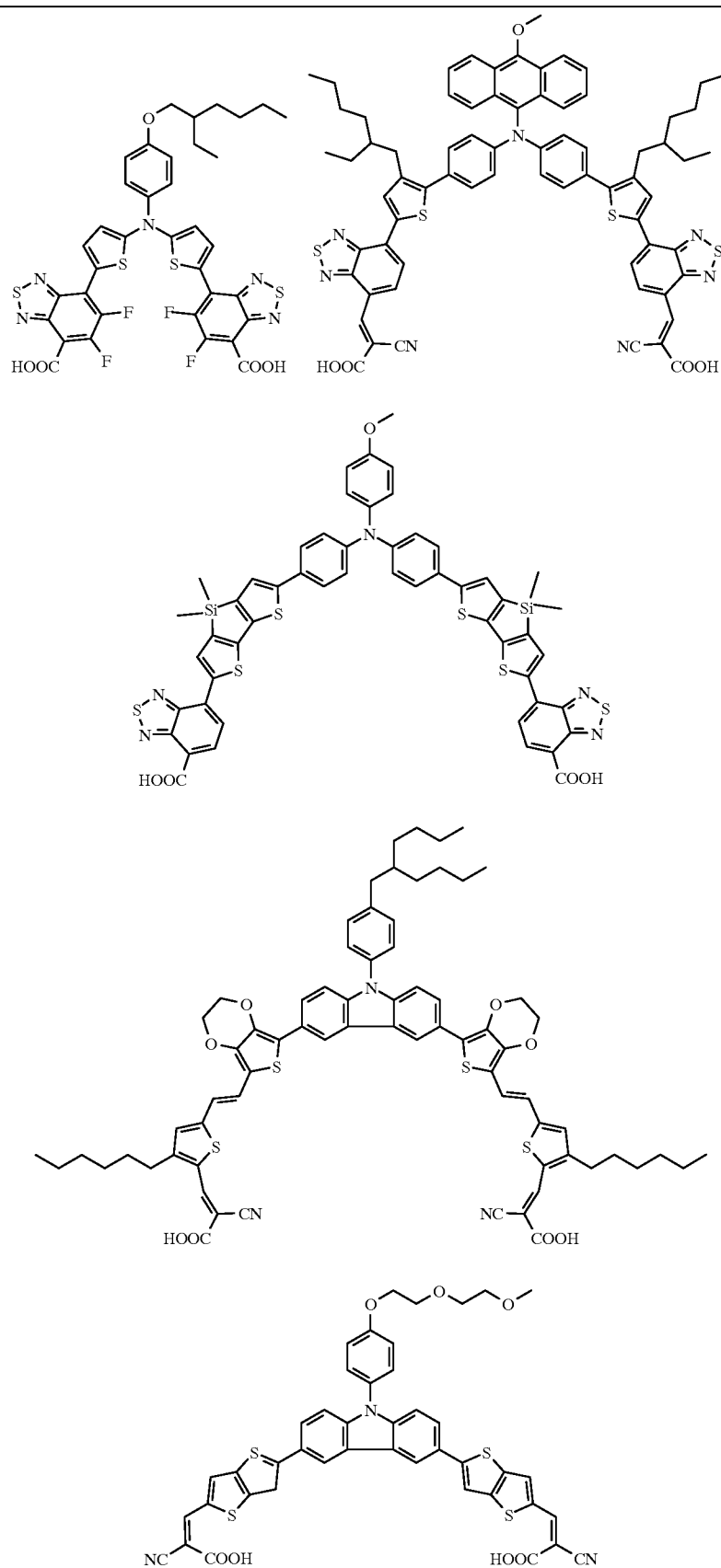
1.

Tabella 1

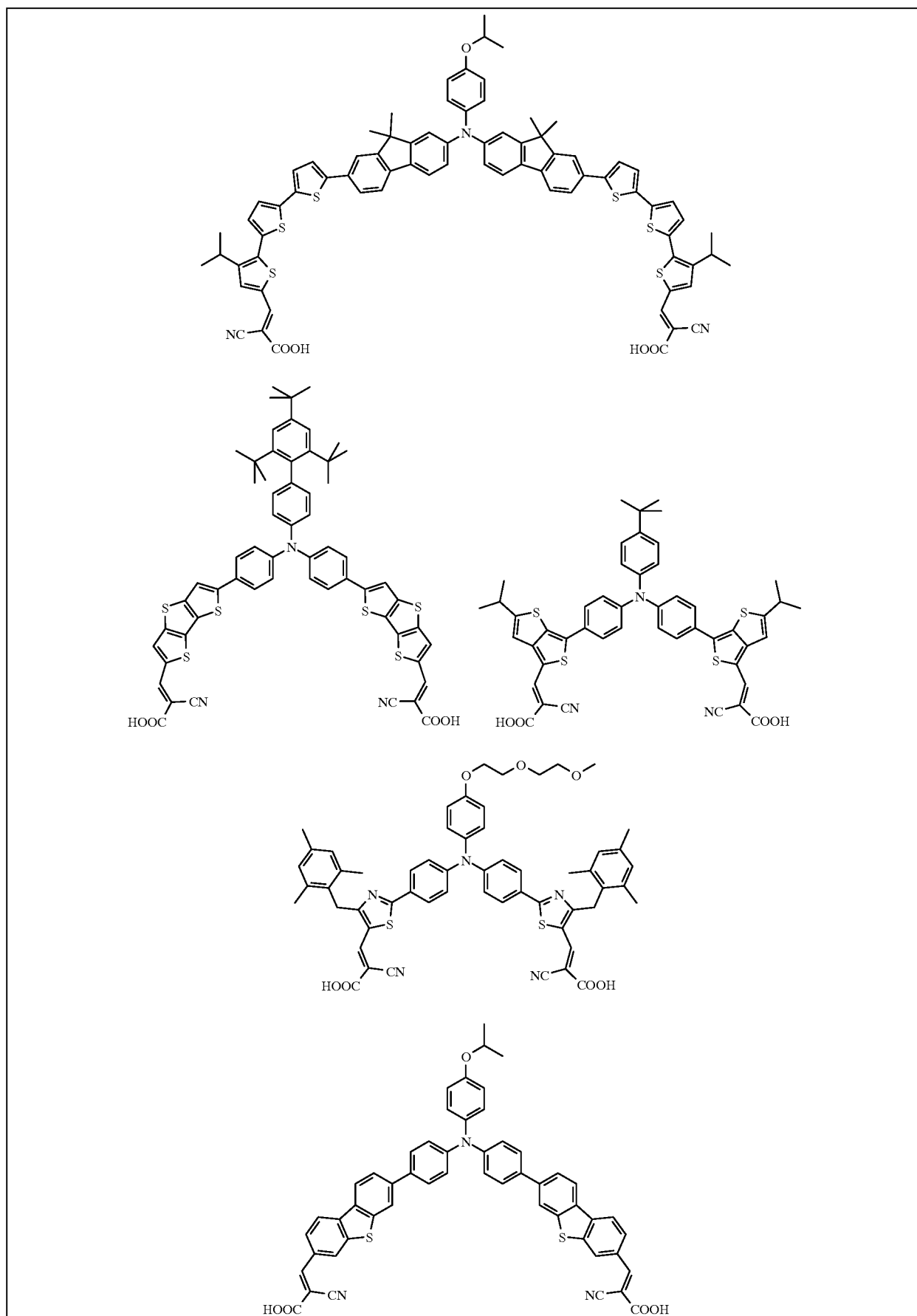


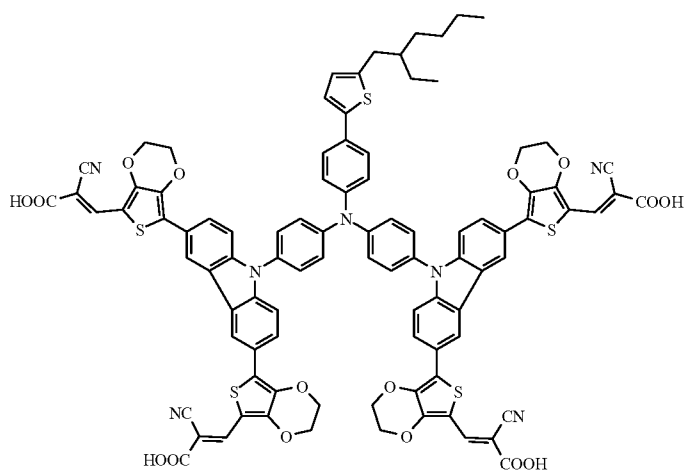
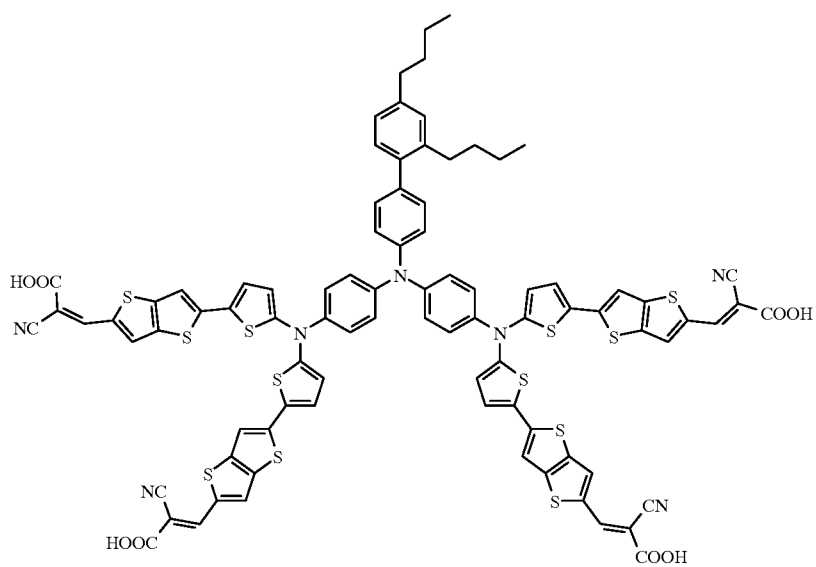
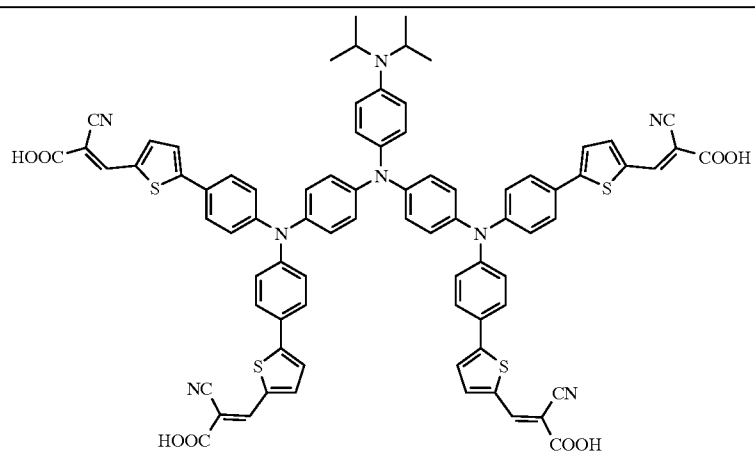


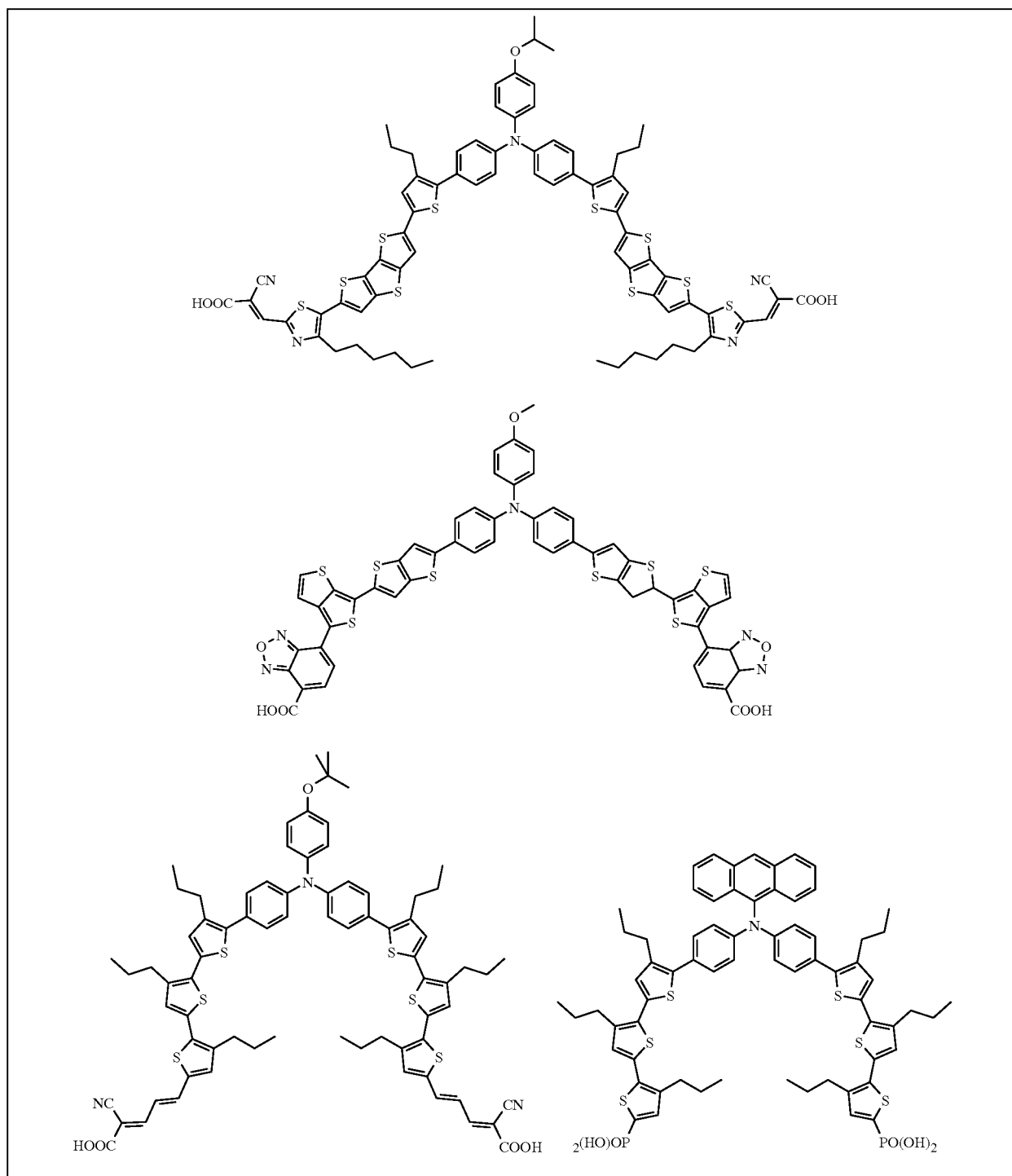


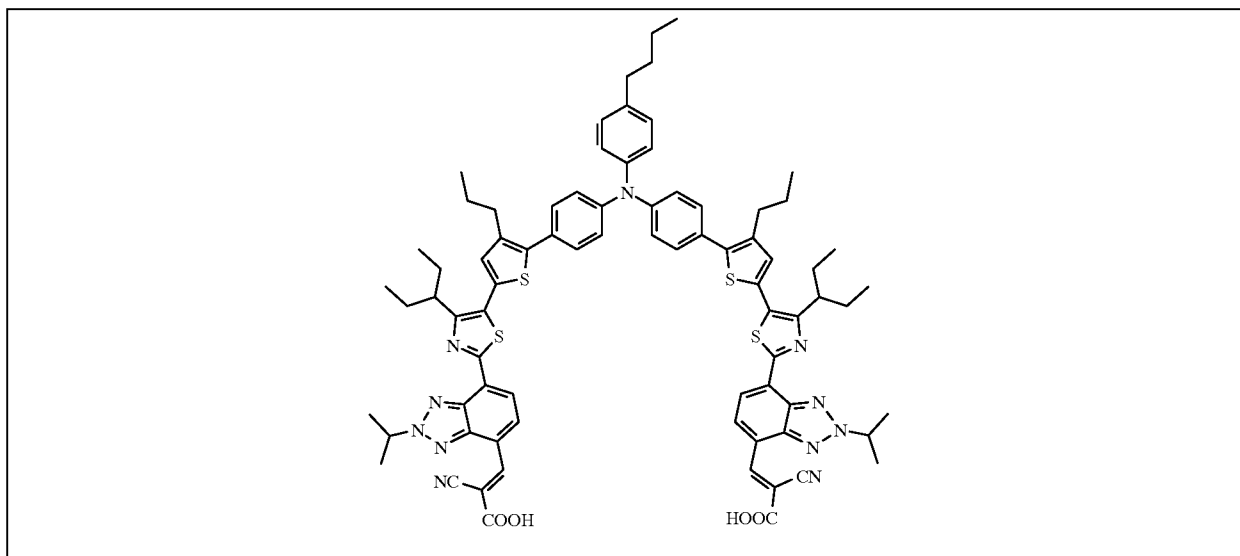












Il colorante organico avente formula generale (I) oggetto della presente invenzione può essere ottenuto tramite vari procedimenti noti nell'arte quali, ad esempio:

- 5    -    reazioni di formazione del doppio legame come descritto, ad esempio, da Abbotto A. e altri, in *"Energy & Environment Science"* (2009), Vol. 2, pg. 1094-1101;
- reazioni di formazione del triplo legame (ad esempio, la reazione di "cross-coupling" di Sonogashira);
- 10   -    reazioni di formazione del legame arile-arile (ad esempio, le reazioni di "cross-coupling" catalizzate da metallo tra le quali la reazione di Suzuki o la reazione di Stille).

Ulteriori dettagli relativi alla preparazione del suddetto colorante organico avente formula generale (I) sono riportati negli esempi che seguono.

- 15        In accordo con un ulteriore aspetto, la presente invenzione riguarda un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante, comprendente almeno un colorante organico avente formula generale (I), detto elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante essendo supportato su particelle di un ossido

semiconduttore.

L'elemento di trasformazione fotoelettrica in accordo con la presente invenzione può essere preparato mediante un procedimento per la preparazione di un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante per celle solari sensibilizzate da colorante ("Dye Sensitized Solar Cells" - DSSCs) secondo la tecnica nota, eccetto che per l'uso del colorante organico avente formula generale (I).

Preferibilmente, l'elemento di trasformazione fotoelettrica in accordo con la presente invenzione è preparato formando un film sottile di un ossido semiconduttore su un substrato e successivamente supportando almeno un colorante organico avente formula generale (I) su detto film sottile.

Il substrato sul quale viene formato il film sottile di ossido semiconduttore ha, preferibilmente, una superficie conduttiva, ed è disponibile commercialmente. Preferibilmente, detto substrato può essere scelto, ad esempio, tra: vetro; polimeri trasparenti quali, ad esempio, polietilentereftalato (PET), poli(etilennaftalato) (PEN), polieteresolfone; o loro miscele. Preferibilmente, detto substrato può avere una conduttività inferiore o pari a  $1000 \Omega$ , più preferibilmente inferiore o pari a  $100 \Omega$ .

Come ossido semiconduttore in forma di particelle, è preferibile un ossido metallico. Preferibilmente, detto ossido semiconduttore può essere scelto, ad esempio, tra: biossido di titanio, ossido di stagno, ossido di zinco, ossido di tungsteno, ossido di zirconio, ossido di gallio, ossido di indio, ossido di ittrio, ossido di niobio, ossido di tantalio, ossido di vanadio, o loro miscele. Più preferibilmente, possono essere utilizzati biossido di titanio, ossido di stagno, ossido di zinco, ossido di niobio, ossido di indio, o loro miscele; più preferibili sono biossido di titanio, ossido di zinco o ossido di stagno, o loro miscele; biossido di titanio è ancor più preferito.

Preferibilmente, le particelle di ossido semiconduttore possono avere un

diametro medio compreso tra 1 nm e 500 nm, più preferibilmente compreso tra 1 nm e 100 nm, e quelle aventi grande diametro e quelle aventi piccolo diametro possono essere mescolate, o utilizzate in multi-strati.

Il film sottile di ossido semiconduttore può essere preparato tramite varie  
5 tecniche note quali, ad esempio: tramite spruzzatura di particelle di ossido semiconduttore per formare un film sottile direttamente su un substrato; tramite deposizione elettrica di un film sottile di particelle di ossido semiconduttore utilizzando un substrato come elettrodo; tramite applicazione di una dispersione o pasta di particelle di ossido semiconduttore, contenenti particelle ottenute mediante  
10 idrolisi di adatti precursori quali un alogenuro o un alcossido di un metallo, su un substrato (tecnica “doctor blade”), e successiva/o essiccazione, indurimento, o sinterizzazione. Preferibilmente, la pasta può essere applicata su un substrato: in questo caso, la dispersione può essere ottenuta disperdendo le particelle di ossido semiconduttore, con diametro delle particelle compreso tra 1 nm e 200 nm, in un  
15 mezzo disperdente mediante un metodo noto nella tecnica.

Qualunque mezzo disperdente può essere utilizzato purché sia in grado di disperdere le particelle di ossido semiconduttore. Preferibilmente, detto mezzo disperdente può essere scelto, ad esempio, tra: acqua; alcoli quali, ad esempio, etanolo; chetoni quali, ad esempio, acetone, acetilacetone; idrocarburi quali, ad esempio, esano;  
20 o loro miscele. L’acqua è preferibile poiché minimizza la variazione di viscosità della dispersione. Eventualmente, uno stabilizzante di dispersione può essere utilizzato allo scopo di stabilizzare la dispersione delle particelle di ossido semiconduttore. Preferibilmente, detto stabilizzante della dispersione può essere scelto, ad esempio, tra acidi quali, ad esempio, acido acetico, acido cloridrico, acido nitrico, acido acrilico;  
25 chetoni quali, ad esempio, acetilacetone; glicoli quali, ad esempio, dietilenglicole,

polietilenglicole; alcoli quali, ad esempio, alcool etilico, alcool polivinilico; o loro miscele.

Il substrato sul quale è applicata la dispersione può essere sinterizzato, e la temperatura di sinterizzazione può essere maggiore o uguale a 100°C, preferibilmente maggiore o uguale a 200°C. In ogni caso, il limite superiore della temperatura di sinterizzazione può essere il punto di fusione o il punto di rammollimento del substrato, comunemente 900°C, preferibilmente 600°C. Il tempo di sinterizzazione può non essere limitato in modo specifico, ma è preferibilmente non superiore a 24 ore.

Lo spessore del film sottile sul substrato può essere compreso tra 0,5  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$ , preferibilmente compreso tra 1  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ . Il film sottile di ossido semiconduttore può essere sottoposto ad un trattamento secondario. Ad esempio, il film sottile può essere immerso in una soluzione di alcossido, cloruro, nitrato, o solfuro, del metallo identico all'ossido semiconduttore, ed essiccato o ri-sinterizzato, migliorando così le proprietà del film sottile. L'alcossido metallico può essere scelto, ad esempio, tra: titanio etossido, titanio *iso*-propossido, titanio *t*-butoossido, *n*-dibutildietossil stagno, o loro miscele. Non ci sono particolari limitazioni nella scelta del solvente in cui sciogliere detto alcossido metallico, preferibilmente, può essere utilizzata una soluzione in alcool di detto alcossido metallico. Il cloruro metallico può essere scelto, ad esempio, tra: tetracloruro di titanio, tetracloruro di stagno, cloruro di zinco, o loro miscele. Non ci sono particolari limitazioni nella scelta del solvente in cui sciogliere detto cloruro metallico, preferibilmente può essere utilizzata una soluzione acquosa di detto cloruro metallico. Il film sottile di ossido semiconduttore così ottenuto può essere composto di particelle di ossido semiconduttore.

Il metodo per supportare il colorante organico sulle particelle di ossido semiconduttore sotto forma di un film sottile non è limitato ad un metodo specifico.

Ad esempio, un substrato avente il film sottile di ossido semiconduttore su di esso formato può essere immerso in una soluzione ottenuta per dissoluzione del colorante organico avente formula generale (I) in un solvente capace di disciogliere il medesimo, o in una dispersione ottenuta disperdendo detto colorante organico avente formula  
5 generale (I). La concentrazione della soluzione o della dispersione può essere determinata in modo adatto. La temperatura di immersione può essere compresa tra  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , preferibilmente compresa tra  $0^{\circ}\text{C}$  e  $50^{\circ}\text{C}$ , più preferibilmente è la temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), ed il tempo di immersione può essere compreso tra circa 1 minuto e 7 giorni, preferibilmente compreso tra 1 ora e 26 ore. Il solvente utilizzato  
10 per disciogliere il colorante organico può essere scelto, ad esempio, tra: metanolo, etanolo, acetonitrile, metossipropiononitrile, cloroformio, diclorometano, dimetilsolfossido, dimetilformammide, acetone, tetraidrofurano, toluene, *t*-butanolo, o loro miscele. Usualmente, la concentrazione della soluzione può essere compresa tra  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  e  $1 \text{ M}$ , preferibilmente compresa tra  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ . In tal modo,  
15 può essere ottenuto un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante comprendente particelle di ossido semiconduttore su un film sottile sensibilizzato da colorante.

Eventualmente, il colorante organico avente formula generale (I) può essere mescolato con altri coloranti organici o coloranti a base di complessi metallici. I  
20 coloranti a base di complessi metallici che possono essere miscelati possono includere, sebbene non limitati in modo specifico, complessi dipiridinici di rutenio sia in forma neutra che ionica, ftalocianine e porfirine di vari metalli quali, ad esempio, zinco, rame, cobalto, nichel, ferro, rutenio, platino, manganese; altri coloranti organici, privi di metalli, che possono essere miscelati possono includere ftalocianine, porfirine,  
25 cianine, merocianine, oxonoli, coloranti trifenil-metanici, coloranti metinici quali i



coloranti acrilati descritti nella domanda di brevetto europeo EP 1,311,001, xantenici, azo, antrachinoni, coloranti perilenici (come descritto, ad esempio, da Nazeeruddin M. K., in “*Journal of the American Chemical Society*” (1993), Vol. 115, pag. 6382-6390). Nel caso che due o più tipi di coloranti organici siano utilizzati in combinazione, essi  
5 possono essere assorbiti in sequenza su uno strato sottile di ossido semiconduttore, o mescolati, disciolti e assorbiti.

Allo scopo di prevenire l’aggregazione del colorante organico sullo strato sottile di ossido semiconduttore, il colorante organico avente formula generale (I) può essere eventualmente mescolato con un composto di inclusione (co-adsorbente): la miscela  
10 ottenuta può essere adsorbita su uno strato sottile di ossido semiconduttore tramite metodi noti nell’arte. Il composto di inclusione può essere scelto, ad esempio, tra: acidi colici come acido deossicolico, acido deidrodeossicolico, acido chenodeossicolico, estere metilico dell’acido colico, sale sodico dell’acido colico; polietilenossidi; eteri corona; ciclodestrine; calixareni; polietilenossidi; o loro miscele.

15 Dopo che il colorante organico è stato supportato, la superficie di un elettrodo semiconduttore può essere trattata con un composto che può essere scelto tra: composti amminici quali, ad esempio, 4-*t*-butilpiridina; alcoli quali, ad esempio, metanolo, etanolo, butanolo, o loro miscele; acidi organici quali, ad esempio, acido acetico, acido propionico, o loro miscele; o loro miscele. Ad esempio, un substrato su cui è stato  
20 formato un film sottile di particelle di ossido semiconduttore combinato con un colorante può essere immerso in una soluzione di una ammina in etanolo.

Secondo un ulteriore aspetto, la presente invenzione riguarda inoltre una cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” - DSSC) comprendente l’elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante sopra descritto.

25 Detta cella solare sensibilizzata da colorante (“Dye Sensitized Solar Cell” -

DSSC) può essere preparata mediante metodi noti nella tecnica di preparazione di celle solari utilizzando un elemento di trasformazione fotoelettrica della tecnica nota, eccetto l'uso di un elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante, comprendente particelle di ossido semiconduttore dove è supportato il colorante organico avente formula generale (I). La cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) può comprendere un elemento di trasformazione fotoelettrica come elettrodo (elettrodo negativo) in cui il colorante organico avente formula generale (I) è supportato su particelle di ossido semiconduttore, un contro elettrodo (elettrodo positivo), un elettrolita redox, un materiale di conduzione di lacune, o un composto semiconduttore di tipo p.

Preferibilmente, la cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) in accordo con la presente invenzione può essere preparata tramite deposizione di una pasta di biossido di titanio su un substrato conduttivo trasparente; sinterizzazione del substrato rivestito per formare un film sottile di biossido di titanio; immersione del substrato su cui è formato il film sottile di biossido di titanio in una soluzione in cui è disciolto il colorante organico avente formula generale (I), in modo da formare un elettrodo con film di biossido di titanio con colorante assorbito; realizzazione di un secondo substrato conduttivo trasparente su cui è formato un contro elettrodo; formazione di un foro che penetra attraverso il secondo substrato conduttivo trasparente e il contro elettrodo; disposizione di un film di polimero termoplastico tra il contro elettrodo e l'elettrodo con film di biossido di titanio con colorante assorbito e pressione a caldo per legare insieme il contro elettrodo e l'elettrodo con film di biossido di titanio; iniezione dell'elettrolita nel film di polimero termoplastico posto tra il contro elettrodo e l'elettrodo con film di biossido di titanio attraverso il foro; e chiusura del foro con materiali adatti che possono essere scelti, ad esempio, tra i

polimeri termoplastici.

L'elettrolita redox, il materiale di conduzione per lacune, o il composto semiconduttore di tipo p possono essere liquidi (ad esempio, liquidi ionici), oppure in una forma coagulata (gel e fase gel), o anche solidi. Il liquido può essere scelto, ad esempio, tra quelli ottenuti disciogliendo l'elettrolita redox, un sale disciolto, il  
5 materiale di conduzione di lacune, o il composto semiconduttore di tipo p in un solvente, e un sale disciolto a temperatura ambiente. La forma coagulata (gel e fase gel) può essere scelta, ad esempio, tra quelle ottenute mediante inclusione dell'elettrolita redox, un sale disciolto, il materiale di conduzione di lacune, o il  
10 composto semiconduttore di tipo p in una matrice di polimero o in un gelificante a basso peso molecolare. Il solido può essere scelto, ad esempio, tra l'elettrolita redox, un sale disciolto, il materiale di conduzione di lacune, o il composto semiconduttore di tipo p.

Il materiale di conduzione di lacune può essere scelto, ad esempio, tra: derivati  
15 amminici; polimeri conduttori quali, ad esempio, poliacetilene, polianilina, politiofene; o fasi cristalline liquide discotiche come, ad esempio, trifenilene. Il composto semiconduttore di tipo p può essere scelto, ad esempio tra ioduro di rame (CuI), tiocianato di rame (CuSCN). Come contro elettrodo, possono essere preferibilmente utilizzati quelli aventi conduttività e funzione catalitica sulla riduzione dell'elettrolita redox e,  
20 ad esempio, possono essere utilizzati quelli ottenuti mediante deposizione di platino, carbonio, rodio, rutenio, su un vetro o un film polimerico, o applicando particelle conduttive su di essi.

L'elettrolita redox utilizzato nella cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) in accordo con la presente invenzione può includere un  
25 elettrolita redox a base di alogeno comprendente composti alogenati comprendenti uno

ione alogeno come contro ione e una molecola di alogeno; elettrodi redox di metallo come ione ferrocianuro-ferricianuro o ferrocene-ferricinio; complessi metallici quali complessi di cobalto; elettroliti organici redox quali, ad esempio, alchiltio-alchildisolfuro, colorante viologeno, idrochinone-chinone. Elettroliti redox a base di alogeno sono preferiti. Come molecola di alogeno inclusa nell'elettrolita redox alogenato, è preferita una molecola di iodio. Come composti alogenati comprendenti uno ione alogeno come controione, può essere utilizzato un sale inorganico alogenato quale, ad esempio, ioduro di litio (LiI), ioduro di sodio (NaI), ioduro di potassio (KI), ioduro di cesio (CsI), ioduro di ammonio  $[(\text{NH}_4)\text{I}]$ , diioduro di calcio ( $\text{CaI}_2$ ), diioduro di magnesio ( $\text{MgI}_2$ ), diioduro di bario ( $\text{BaI}_2$ ), ioduro di rame (CuI), diioduro di rame ( $\text{CuI}_2$ ), diioduro di zinco ( $\text{ZnI}_2$ ), o un alogenuro di ammonio organico quale, ad esempio, tetraalchil-ammonio ioduro, imidazolio ioduro, piridinio ioduro, o iodio ( $\text{I}_2$ ).

Nel caso l'elettrolita redox sia in forma di soluzione, può essere utilizzato un solvente elettrochimicamente inerte. Ad esempio possono essere utilizzati acetonitrile, propilencarbonato, etilencarbonato, 3-metossi-propionitrile, metossi-acetonitrile, valeronitrile, etilenglicole, propilenglicole, dietilenglicole, trietilenglicole, butirrolattone, dimetossietano, dimetilcarbonato, 1,3-diossolano, metilformiato, 2-metiltetraidrofurano, 3-metossi-ossazolidin-2-one, solfolano, tetraidrofurano, acqua. Acetonitrile, valeronitrile, propilencarbonato, etilencarbonato, 3-metossi-propionitrile, etilenglicole, 3-metossi-ossazolidin-2-one, butirrolattone, sono preferiti. Detti solventi possono essere utilizzati da soli o in miscela tra loro.

Come elettrolita positivo in fase gel, possono essere utilizzati quelli ottenuti includendo l'elettrolita o la soluzione di elettrolita in una matrice oligomerica o polimerica, o includendo l'elettrolita o la soluzione di elettrolita in un gelificante a base di amido.

La concentrazione dell'elettrolita redox può preferibilmente essere compresa tra 0,01% in peso e 99% in peso, e più preferibilmente compresa tra 0,1% in peso e 30% in peso, rispetto al peso totale della soluzione.

La cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) in accordo con la presente invenzione, può essere ottenuta predisponendo un elemento di trasformazione fotoelettrica (elettrodo negativo - anodo) in cui il colorante organico avente formula generale (I) è supportato su particelle di ossido semiconduttore su un substrato, e un contro elettrodo (elettrodo positivo) opposto a esso, e inserendo tra di loro una soluzione contenente l'elettrolita redox.

La presente invenzione sarà ulteriormente illustrata di seguito per mezzo dei seguenti esempi che sono riportati per scopi puramente indicativi e senza alcuna limitazione di questa invenzione.

#### ESEMPI

##### Reagenti e materiali

Sono riportati nell'elenco che segue i reagenti e i materiali utilizzati nei successivi esempi dell'invenzione, i loro eventuali pretrattamenti ed il loro produttore:

- tetraidrofurano (THF) della Aldrich: anidrificato per distillazione su litio alluminio idruro ( $\text{LiAlH}_4$ ) in atmosfera inerte;
- potassio *t*-butossido (*t*-BuOK) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- dimetilformammide (DMF) della Aldrich: utilizzata tal quale;
- ossicloruro di fosforo ( $\text{POCl}_3$ ) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- 1,2-dicloroetano della Acros: utilizzato tal quale;
- acido 2-cianoacetico della Aldrich: utilizzato tal quale;
- piperidina della Aldrich: utilizzata tal quale;
- cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;

- diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- acetato di etile ( $\text{AcOEt}$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- 5 - 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro  $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$  complesso con diclorometano della Aldrich: utilizzato tal quale;
- metanolo ( $\text{MeOH}$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- toluene della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- n-esano della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- 10 - acetato di sodio ( $\text{AcONa}$ ) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- dietil etere ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- N-bromosuccinimide (NBS) della Aldrich: ricristallizzata da acqua;
- cloruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) della Carlo Erba: utilizzato tal quale;
- trimetilsililacetilene della Aldrich: utilizzato tal quale;
- 15 - bis(trifenilfosfina)palladio(II)dicloruro  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  della Aldrich: utilizzato tal quale;
- trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) della Aldrich: utilizzata tal quale;
- ioduro di rame ( $\text{CuI}$ ) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- trietilammina ( $\text{NEt}_3$ ) della Aldrich: utilizzata tal quale;
- 20 - titanio tetracloruro ( $\text{TiCl}_4$ ) della Aldrich: utilizzato tal quale;
- dimetilsolfossido (DMSO) della Carlo Erba: utilizzato tal quale.
- cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ) della Acros: utilizzato tal quale.

Nei seguenti esempi sono stati utilizzati i metodi di caratterizzazione che seguono.

## 25 Reazioni e prodotti ottenuti

Le reazioni sono state seguite attraverso cromatografia su film sottile (“Thin Layer Chromatography”), su gel di silice Polygram Sil G/UV254 avente 0,20 mm di spessore, evidenziando le macchie separate mediante irraggiamento dei supporti con luce UV (254 nm e 365 nm).

I composti ottenuti sono stati purificati tramite “flash chromatography” utilizzando gel di silice Merck 9385 avente dimensione delle particelle compresa tra 230 mesh e 400 mesh (40  $\mu$ m - 63  $\mu$ m) e dimensione dei pori pari a 60 Å. Detta “flash chromatography” è stata condotta come descritto da Still, W. C. e altri in “*Journal of Organic Chemistry*” (1978), Vol. 43, pg 2923-2925.

#### 10 Spettri NMR

Gli spettri NMR dei composti ottenuti sono stati realizzati utilizzando uno spettrometro NMR Bruker ANX-500.

A questo scopo, circa 10 mg del campione da esaminare sono stati disciolti in circa 0,8 ml di un adatto solvente deuterato direttamente nel tubo di vetro utilizzato per la misura. La scala dei “chemical shifts” è stata tarata in relazione al segnale del tetrametilsilano posto a 0 ppm.

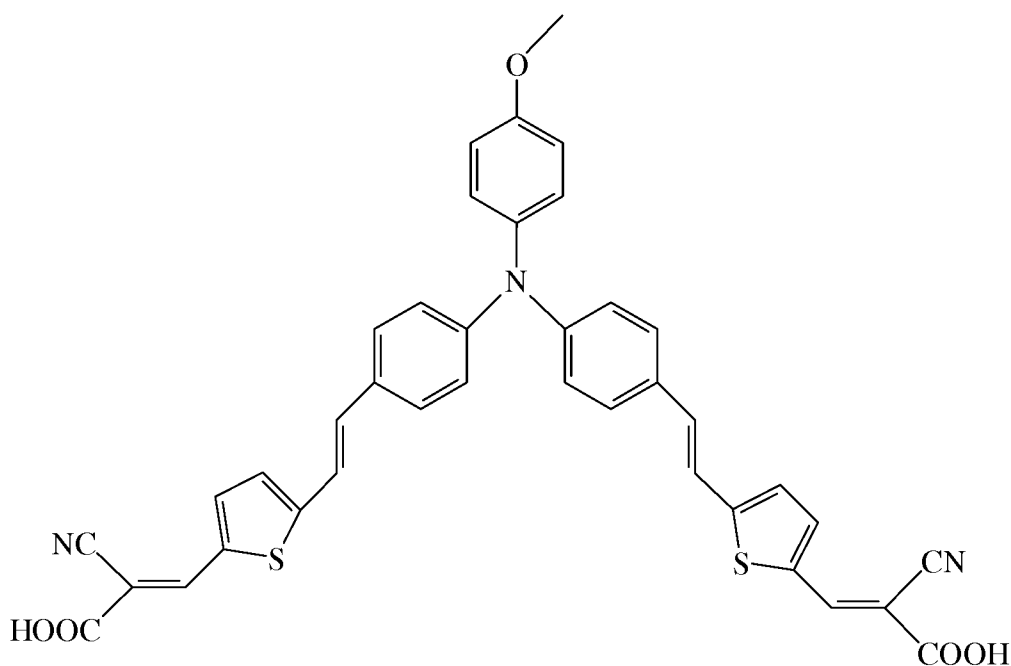
#### Spettri di assorbimento

Gli spettri di assorbimento in soluzione dei composti preparati, nell’ultravioletto e nel visibile (UV-Vis) (375 nm - 800 nm), sono stati acquisiti in trasmissione utilizzando uno spettrofotometro Jasco V-570.

A questo scopo, circa 5 mg del campione da esaminare sono stati disciolti in circa 10 ml di un adatto solvente: 2 ml di detta soluzione è stata posta in una cuvetta di quarzo con cammino ottico di 1 cm.

#### ESEMPIO 1

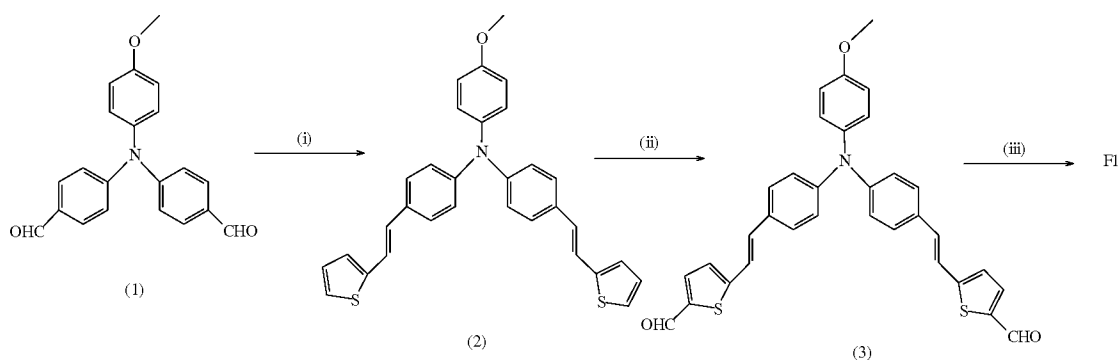
#### 25 Preparazione del composto F1



(F1).

Il composto F1 è stato ottenuto secondo il seguente Schema 1:

#### Schema 1



- 5 in cui: (i) indica dietil-tiofen-2-il-metilfosfonato, potassio *t*-butossido (*t*-BuOK), tetraidrofurano anidro (THF); (ii) indica dimetilformammide (DMF), ossicloruro di fosforo ( $\text{POCl}_3$ ), 1,2-dicloroetano; (iii) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ).

#### Sintesi della *N,N*-bis-{4-[(tien-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (2)

- 10 In un pallone da 250 ml sono stati introdotti 0,63 g (1,9 mmoli) di *N,N*-bis-(4-formilfenil)anilina (1) [ottenuta come descritto da El-Khouly M. E. e altri, in “*The*



*Journal of Physical Chemistry B*” (2008), Vol. 112, pg. 3910-3917], 1,17 g (5,0 mmoli) di dietil tiofen-2-il-metilfosfonato [ottenuto come descritto da Wang Z.- S. e altri, in “*The Journal of Physical Chemistry C*” (2007), Vol. 111, pg. 7224-7230] e 30 ml di tetraidrofurano (THF) anidro: alla soluzione ottenuta sono stati successivamente  
5 aggiunti, a piccole porzioni, 0,56 g (5,0 mmoli) di potassio *t*-butoossido (*t*-BuOK). La miscela di reazione ottenuta è stata lasciata, sotto agitazione, a temperatura ambiente (25°C), per 16 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 30 ml di acqua e, successivamente, 30 ml di acetato di etile (AcOEt) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora e successivamente estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20  
10 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (3 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un residuo di colore marrone che è stato purificato tramite “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ottenendosi 0,43 g (resa 46%) di *N,N*-bis-{4-[(tien-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina  
15 (2), come solido arancio, avente una temperatura di fusione di 173 °C - 174°C.

Detta *N,N*-bis-{4-[(tien-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (2) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendo il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 7,32 (4 H, d, *J* 8,6), 7,16 (2 H, t, *J* 5,0), 7,11 (2 H, d, *J* 15,9), 7,09 (2 H, d, *J* 8,9), 7,04-6,97 (8 H, m), 6,89-6,84 (4 H, m), 3,80 (3 H, s).

20 Sintesi della *N,N*-bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (3)

In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti 0,32 g (4,4 mmoli) di dimetil formammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di -10°C, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,68 g (4,4 mmoli) di ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>): si  
25 è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e dopo 30 minuti, sono stati

aggiunti 20 ml di 1,2-dicloroetano. Dopo la completa dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,43 g (0,87 mmoli) di *N,N*-bis-{4-[(*trans*-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (2), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 30 ml di 1,2-dicloroetano. La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a temperatura ambiente (25°C), per 16 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 50 ml di una soluzione acquosa satura di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si sono ottenuti 0,44 g (resa 92%) di *N,N*-bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (3), come solido arancio scuro.

Detta *N,N*-bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (3) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendo il seguente spettro: δ<sub>H</sub> ( 9,85 (1 H, s), 7,65 (2 H, d, *J* 3,9), 7,37 (4 H, d, *J* 8,7), 7,13-7,08 (8 H, m), 7,04 (4 H, d, *J* 8,7), 6,88 (2 H, d, *J* 8,9), 3,80 (3 H, s).

#### Sintesi del composto (F1)

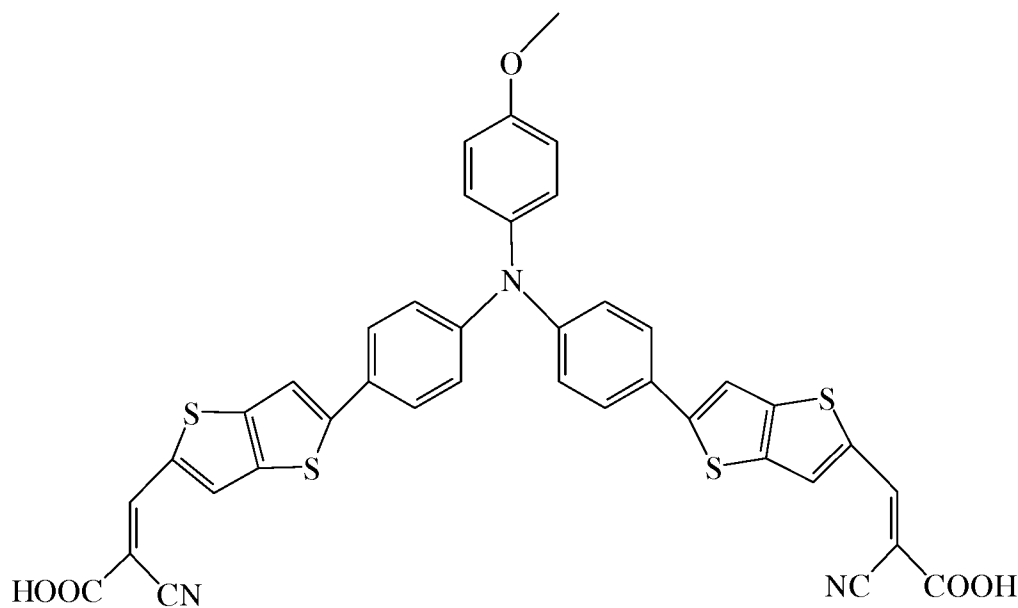
In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,44 g (0,80 mmoli) di *N,N*-bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)vin-2-il]fenil}-*p*-metossianilina (3), ottenuta come sopra descritto, e 30 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): alla soluzione ottenuta sono stati successivamente aggiunti 0,41 g (4,8 mmoli) di acido 2-cianoacetico. La miscela di reazione ottenuta è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e, quindi, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, una soluzione di piperidina (0,54 g, 6,4 mmoli) in 5 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 8 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente (25°C) e si è osservata la

formazione di un precipitato che è stato recuperato per filtrazione a pressione ridotta ottenendosi un solido rosso scuro che è stato successivamente sciolto in 20 ml di acqua e trattato con 10 ml di una soluzione di acido cloridrico al 10%: in questa fase si è osservata la formazione di un precipitato scuro che è stato a sua volta recuperato per  
 5 filtrazione a pressione ridotta, lavato con acqua (2 x 15 ml) ed essiccato sotto vuoto ottenendosi 0,25 g (resa 56%) del composto (F1) come solido viola.

Detto composto (F1) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  8,45 (2H, s), 7,94 (2 H, d,  $J$  4,0), 7,59 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,45 (2 H, d,  $J$  16,1), 7,41 (2 H, d,  $J$  4,0), 7,23 (2 H, d,  $J$  16,1),  
 10 7,12 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,00 (2 H, d,  $J$  9,1), 6,98 (4 H, d,  $J$  8,7), 3,78 (3H, s).

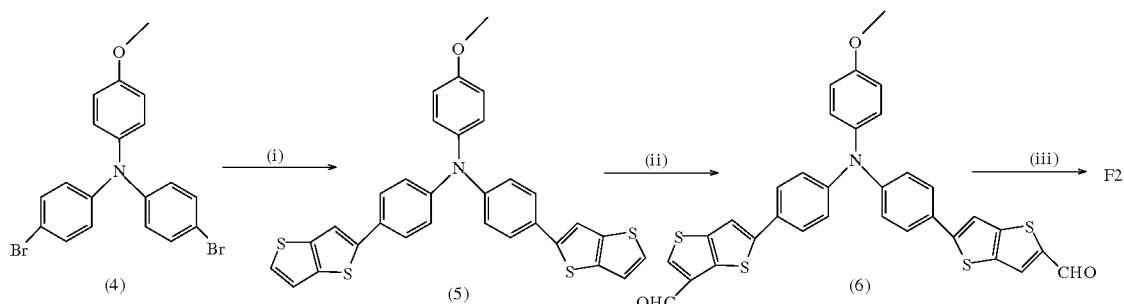
## ESEMPIO 2

### Preparazione del composto F2



(F2).

Il composto F2 è stato ottenuto secondo il seguente Schema 2:

Schema 2

in cui (i) indica 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)tieno[3,2-b]tiofene, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano  
 5 [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (ii) indica dimetilformammide (DMF), ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>), 1,2-dicloroetano; (iii) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

Sintesi della 4-metossi-N,N-bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (5)

In una provetta per microonde da 50 ml sono stati introdotti 6 ml di una miscela  
 10 metanolo (MeOH)/toluene 1:1 v/v, 0,33 g (0,75 mmoli) di 4-metossi-N,N-bis-(4-bromofenil)anilina (4) [ottenuta come descritto da Chang H.-W. e altri, in “*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*” (2009), Vol. 47, pg. 4037-4050], 0,60 g (2,3 mmoli) di 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene [ottenuto come descritto da Alesi S. e altri, in “*Green Chemistry*” (2008) Vol. 10, pg.  
 15 517-523], 0,12 g (0,15 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 1,06 g (8,3 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 20 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase  
 20 organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è

ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di n-esano/diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (1:1, v/v), ottenendosi 0,36 g (resa 87%) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (4), come solido giallo, avente una temperatura di fusione di 140°C - 141°C.

Detta 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (5) è stata caratterizzata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  7,77 (2 H, s), 7,65 (2 H, d,  $J$  5,3), 7,61 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,44 (2 H, d,  $J$  5,1), 7,13 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,04 (4 H, d,  $J$  8,7), 6,99 (2 H, d,  $J$  8,9), 3,80 (3 H, s).

#### 10 Sintesi della 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (6)

In un pallone da 50 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto ( $\text{N}_2$ ), sono stati introdotti 0,11 g (1,4 mmoli) di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di -10°C, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,22 g (1,4 mmoli) di ossicloruro di fosforo ( $\text{POCl}_3$ ): si è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e dopo 30 minuti, sono stati aggiunti 10 ml di 1,2-dicloroetano. Dopo la completa dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,36 g (0,65 mmoli) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (5), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 15 ml di 1,2 dicloroetano. La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a 70°C, per 4 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 20 ml di una soluzione acquosa satura di acetato di sodio ( $\text{AcONa}$ ) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente estratto con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si sono ottenuti 0,13 g (resa 34%) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina

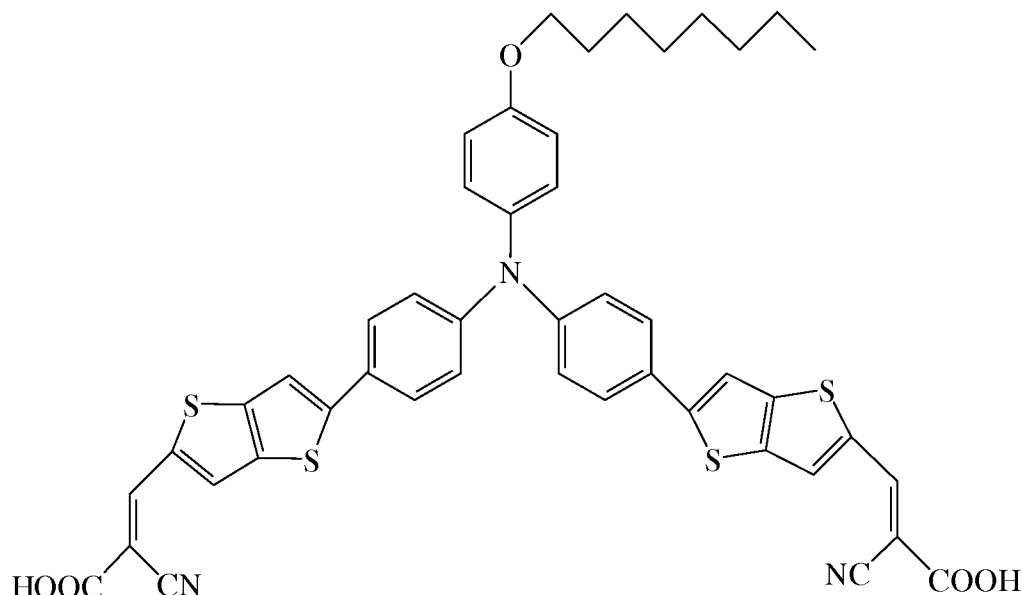
(6), come solido arancio scuro, avente una temperatura di fusione di 225°C - 226°C.

Detta 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (6) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,96 (2 H, s), 8,40 (2 H, s), 7,92 (2 H, s), 7,70 (4 H, d, *J* 8,5), 7,15 (2 H, d, *J* 8,6), 7,10 (4 H, d, *J* 8,5), 7,02 (2 H, d, *J* 8,6), 3,80 (3 H, s).

#### Sintesi del composto F2

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,13 g (0,22 mmoli) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (5) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): alla soluzione ottenuta sono stati successivamente aggiunti 0,19 g (2,2 mmoli) di acido 2-cianoacetico. La miscela di reazione è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e, quindi, è stata aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di piperidina (0,21 g, 2,5 mmoli) in 5 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 8 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente (25°C) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendosi un olio grezzo arancio scuro. L'olio grezzo ottenuto è stato, quindi, sciolto in 10 ml di acqua e trattato con 5 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico al 10%: in questa fase si è osservata la formazione di un precipitato scuro che è stato recuperato per filtrazione a pressione ridotta, lavato con acqua (2 x 15 ml) ed essiccato sotto vuoto, ottenendosi 0,07 g (resa 41%) del composto (F2) come solido viola avente una temperatura di fusione > 250°C.

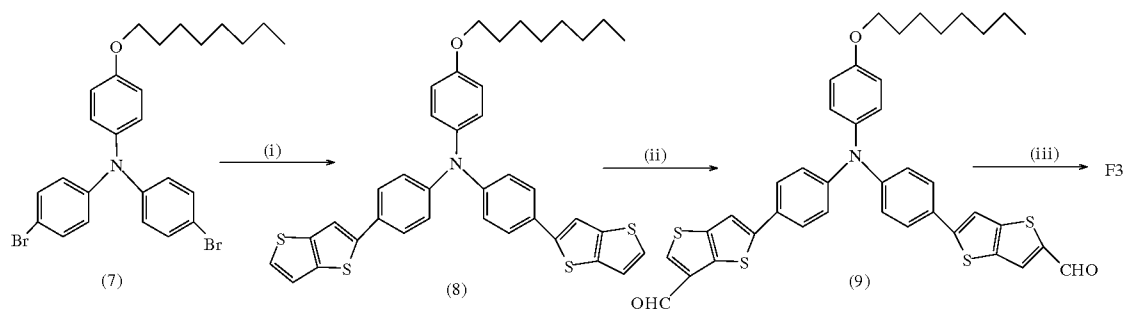
Detto composto (F2) è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendo il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 8,56 (2H, s), 8,31 (2H, s), 7,95 (2 H, s), 7,69 (4 H, d, *J* 8,6), 7,16 (2 H, d, *J* 8,8), 7,09 (4 H, d, *J* 8,7), 7,01 (2 H, d, *J* 8,8), 3,80 (3H, s).

ESEMPIO 3Preparazione del composto (F3)

(F3).

Il composto (F3) è stato ottenuto secondo il seguente Schema 3:

5

Schema 3

in cui: (i) indica 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano  
 10 [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (ii) indica dimetilformammide (DMF), ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>); (iii) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

Sintesi della 4-ottilossi-N,N-bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (8)

In una provetta per microonde da 50 ml sono stati introdotti 12 ml di una miscela di metanolo (MeOH)/toluene (1:1 v/v), 0,70 g (1,3 mmoli) di 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-bromofenil)anilina (7) [ottenuta come descritto da Blankenburg L. e altri, “*Journal of Applied Polymer Science*” (2009), Vol.111, pg. 1850-1861], 1,05 g (3,9 mmoli) di 5-  
5 (4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-*b*]tiofene [ottenuto come descritto da Alesi S. e altri, in “*Green Chemistry*” (2008) Vol. 10, pg. 517-523], 0,22 g (0,27 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 1,86 g (14,5 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 10  
10 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una acquosa soluzione satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo  
15 che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di n-esano/dietil etere (Et<sub>2</sub>O) (8:2, v/v), ottenendosi 0,71 g (resa 92%) di 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (8), come solido giallo.

Detta 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (8) è stata  
20 caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendo il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 7,77 (2 H, s), 7,65 (2 H, d, *J* 5,3), 7,61 (4 H, d, *J* 8,7), 7,44 (2 H, d, *J* 5,1), 7,13 (2 H, d, *J* 8,9), 7,04 (4 H, d, *J* 8,7), 6,99 (2 H, d, *J* 8,9), 3,98 (2 H, t, *J* 6,4), 1,73 (2 H, quintetto, *J* 7,0), 1,66 (2 H, quintetto, *J* 7,1), 1,37-1,22 (8 H, m), 0,88 (3 H, t, *J* 6,7).

Sintesi della 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (9)

25 In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso



di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti 0,28 g (3,9 mmoli) di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di -10°C, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,59 g (3,9 mmoli) di ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>): si è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e dopo 30 minuti sono stati  
5 aggiunti 10 ml di dimetilformammide (DMF). Dopo la completa dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,71 g (1,3 mmoli) di 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (8), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 25 ml di dimetilformammide. La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a 70°C, per 4 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 40 ml di una soluzione  
10 acquosa satura di acetato di sodio (AcONa) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante mediante “flash  
15 chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di *n*-esano/dietil etere (Et<sub>2</sub>O) (8:2, v/v), ottenendosi 0,20 g (resa 22%) di 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (9), come olio arancio scuro.

Detta 4-ottilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (9), è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il  
20 seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,87 (2 H, s), 8,39 (2 H, s), 7,92 (2 H, s), 7,69 (4 H, d, *J* 8,6), 7,14 (2 H, d, *J* 8,8), 7,08 (4 H, d, *J* 8,6), 7,00 (2 H, d, *J* 8,8), 3,98 (2 H, t, *J* 6,4), 1,73 (2 H, quintetto, *J* 7,0), 1,66 (2 H, quintetto, *J* 7,1), 1,37-1,22 (8 H, m), 0,88 (3 H, t, *J* 6,7).

#### Sintesi del composto (F3)

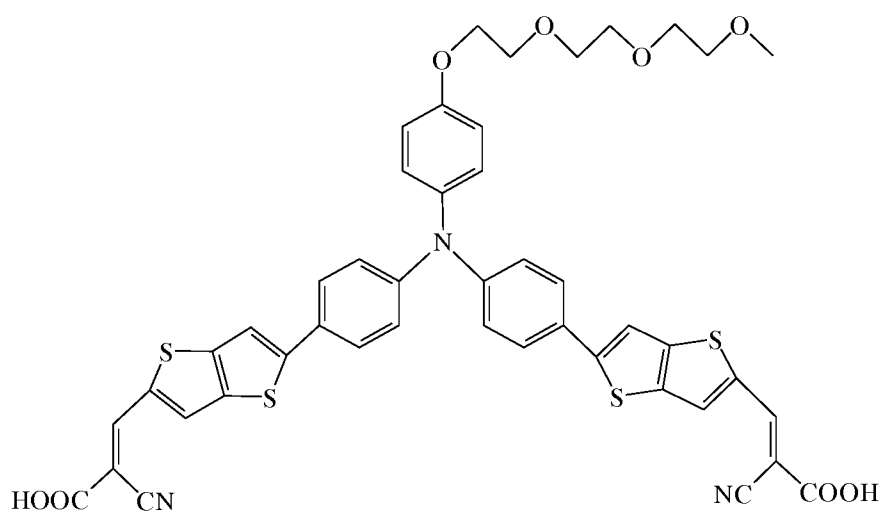
In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,20 g (0,28 mmoli) di 4-ottilossi-  
25 *N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (9) ottenuta come sopra

descritto e 10 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ): alla soluzione ottenuta sono stati successivamente aggiunti 0,24 g (2,8 mmoli) di acido 2-cianoacetico. La miscela di reazione è stata raffreddata a  $0^\circ\text{C}$  con un bagno di ghiaccio e, quindi, è stata aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di piperidina (0,25 g, 3,0 mmoli) in 5 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 16 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendosi un olio grezzo arancio scuro. L'olio grezzo ottenuto è stato, quindi, sciolto in 10 ml di acqua e trattato con 5 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico al 10%: in questa fase si è osservata la formazione di un precipitato scuro che è stato recuperato per filtrazione a pressione ridotta, lavato con acqua (2 x 15 ml) ed essiccato sotto vuoto ottenendosi 0,17 g (resa 71%) del composto (F3) come solido viola avente una temperatura di fusione  $> 250^\circ\text{C}$ .

Detto composto (F3) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  8,57 (2H, s), 8,32 (2H, s), 7,95 (2H, s), 7,69 (4H, d,  $J$  8,7), 7,14 (2H, d,  $J$  8,8), 7,08 (4H, d,  $J$  8,7), 6,99 (2H, d,  $J$  8,9), 3,98 (2H, t,  $J$  6,4), 1,73 (2H, quintetto,  $J$  7,0), 1,66 (2H, quintetto,  $J$  7,1), 1,37-1,22 (8H, m), 0,88 (3H, t,  $J$  6,7).

#### ESEMPIO 4

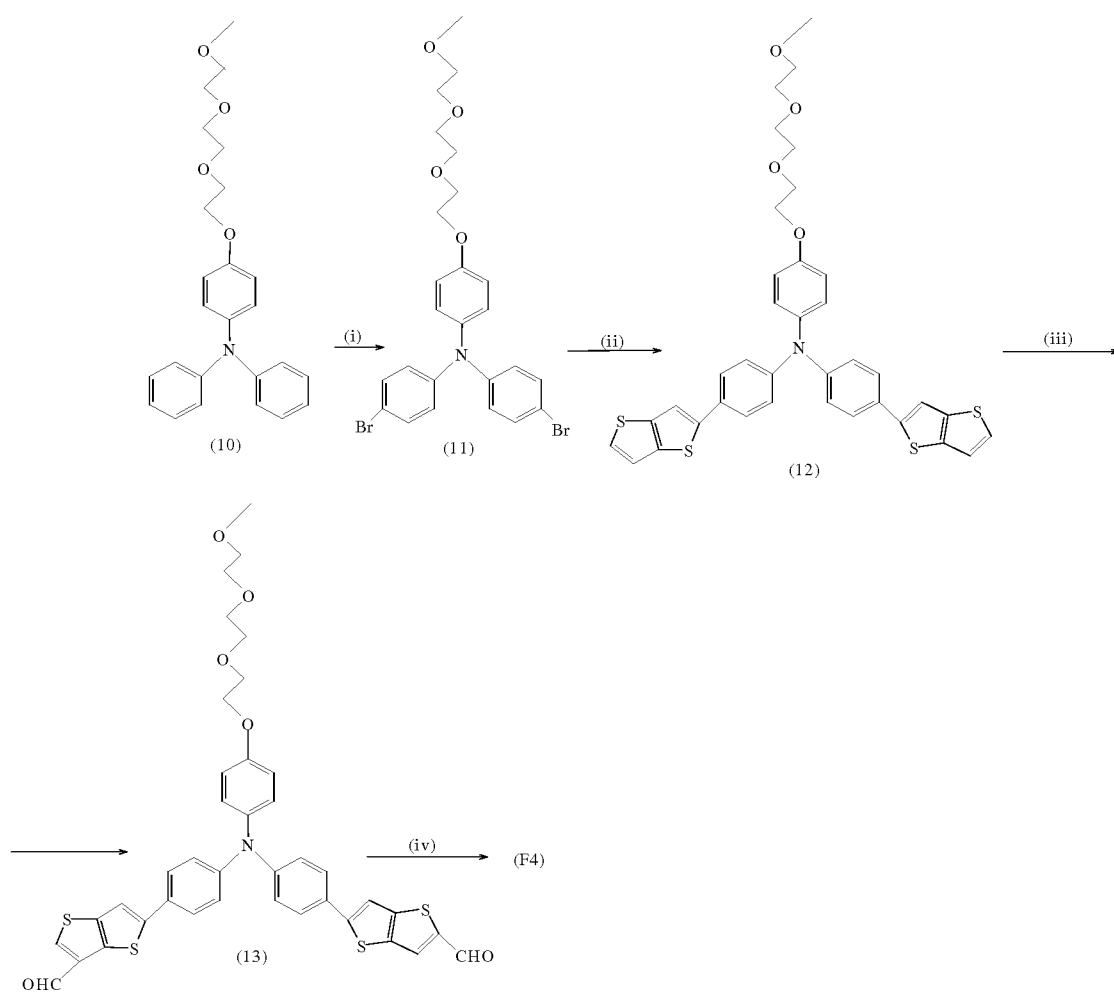
##### Preparazione del composto (F4)



(F4).

Il composto (F4) è stato ottenuto secondo il seguente Schema 4:

Schema 4



in cui: (i) indica N-bromosuccinimide (NBS), dimetilformammide (DMF); (ii) indica 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)tieno[3,2-b]tiofene, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (iii) indica 5 dimetilformammide (DMF), ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>); (iv) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

Sintesi della 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})-N,N-bis-(4-bromofenil)-anilina (11)

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,38 g (0,93 mmoli) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})-N,N-bis-(fenil)anilina (10) [ottenuta come descritto da Willinger K.e altri in “*Journal of Materials Chemistry*” (2009), Vol. 19, pg. 5364-5376] e 10 ml di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato la soluzione a 0°C con un bagno di ghiaccio, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento una soluzione di N-bromosuccinimide (NBS) (0,33 g, 1,9 mmoli) in 5 ml di dimetilformammide (DMF). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata a temperatura ambiente (25°C) e mantenuta, sotto agitazione, per 16 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata versata in una beuta da 250 ml contenente 75 ml di acqua e 20 ml di dietil etere (Et<sub>2</sub>O) ed è stata estratta con dietil etere (Et<sub>2</sub>O) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi 0,37 g (resa 71%) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})-N,N-bis-(4-bromofenil)anilina (11) come olio bruno.

Detta 4-(-1-{2-[2-(2-Metossietossi)etossi]etossi})-N,N-bis-(4-bromofenil)-anilina (11) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 7,29 (4 H, d, *J* 8,8), 7,00 (2 H, d, *J* 8,9), 6,87 (4 H,

d,  $J$  8,8), 6,85 (2 H, d,  $J$  8,9), 4,11 (2 H, t,  $J$  5,1), 3,85 (2 H, t,  $J$  4,7), 3,78-3,74 (2 H, m), 3,72-3,66 (4 H, m), 3,58-3,54 (2 H, s), 3,37 (3 H, s).

Sintesi della 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (12)

5 In una provetta per microonde da 50ml sono stati introdotti 12 ml di una miscela metanolo (MeOH)/toluene (1:1 v/v), 0,37 g (0,66 mmoli) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-bromofenil)anilina (11) ottenuta come sopra descritto, 0,53 g (0,66 mmoli) di 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene [ottenuto come descritto da Alesi S. e altri, in “*Green Chemistry*” (2008) Vol.  
10 10, pg. 517-523], 0,05 g (0,06 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 1,0 g (7,3 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 20 minuti. Successivamente, è stato aggiunto acetato di etile (AcOEt) (20 ml) ed il tutto è stato versato in una beuta da 100 ml contenente 40  
15 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) e successivamente estratto con acetato di etile (AcOEt) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di dietil etere  
20 (Et<sub>2</sub>O)/acetato di etile (AcOEt) (8:2, v/v), ottenendosi 0,32 g (resa 71%) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (12), come solido giallo.

Detta 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (12) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)  
25 ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  7,48 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,39 (2 H, s), 7,32 (2 H, d,  $J$

5,2), 7,23 (2 H, d,  $J$  5,2), 7,12 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,08 (4 H, d,  $J$  8,7), 6,90 (2 H, d,  $J$  8,9), 4,14 (2 H, t,  $J$  4,7), 3,87 (2 H, t,  $J$  4,7), 3,78-3,74 (2 H, m), 3,70-3,63 (4 H, m), 3,58-3,54 (2 H, s), 3,39 (3 H, s).

Sintesi della 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2- $b$ ]tien-5-il)fenil)anilina (13)

In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto ( $N_2$ ), sono stati introdotti 0,08 g (1,1 mmoli) di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di  $-10^\circ\text{C}$ , sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,17 g (1,1 mmoli) di ossicloruro di fosforo ( $\text{POCl}_3$ ): si è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e dopo 30 minuti sono stati aggiunti 5 ml di dimetilformammide (DMF). Dopo la completa dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,32 g (0,47 mmoli) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(tieno[3,2- $b$ ]tien-5-il)fenil)anilina (12), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 20 ml di dimetilformammide. La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a  $70^\circ\text{C}$ , per 4 ore. La reazione è stata quindi spenta in una soluzione acquosa satura di acetato di sodio ( $\text{AcONa}$ ) (40 ml) ed il tutto è stato lasciato sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente estratto con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (3 x 30 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 20 ml) e seccata su solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante "flash chromatography" su gel di silice utilizzando come eluente una miscela dietil etere ( $\text{Et}_2\text{O}$ )/diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (2:1 v/v) ottenendosi 0,17 g (resa 49%) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2- $b$ ]tien-5-il)fenil)-anilina (13), come solido arancio scuro.

Detta 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})- $N,N$ -bis-(4-(5'-formil-tieno-

[3,2-b]-tien-5-il)fenil)anilina (13) è stata caratterizzata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  9,96 (2 H, s), 8,38 (2 H, s), 7,90 (2 H, s), 7,67 (2 H, d,  $J$  8,7), 7,13 (4 H, d,  $J$  8,9), 7,07 (2 H, d,  $J$  8,7), 7,02 (4 H, d,  $J$  8,9), 4,12 (2 H, t,  $J$  4,7), 3,76 (2 H, t,  $J$  4,5), 3,62-3,58 (2 H, m), 3,57-3,50 (4 H, m), 3,46-3,42 (2 H, s), 3,25 (3 H, s).

#### Sintesi del composto (F4)

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,17 g (0,23 mmoli) di 4-(-1-{2-[2-(2-metossietossi)etossi]etossi})-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil) (13) (13) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ): alla soluzione ottenuta sono stati successivamente aggiunti 0,19 g (2,3 mmoli) di acido 2-cianoacetico. La miscela di reazione è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e, quindi, è stata aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di piperidina (0,22 g, 2,6 mmoli) in 5 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente riflusso, per 10 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente (25°C) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendosi un olio grezzo arancio scuro che è stato sciolto in 50 ml di acqua e trattato con 20 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico al 10%: in questa fase si è osservata la formazione di un precipitato scuro che è stato recuperato per filtrazione a pressione ridotta, lavato con acqua (2 x 15 ml) ed essiccato sotto vuoto ottenendosi 0,12 g (resa 61%) del composto (F4) come solido viola, avente una temperatura di fusione > 250°C.

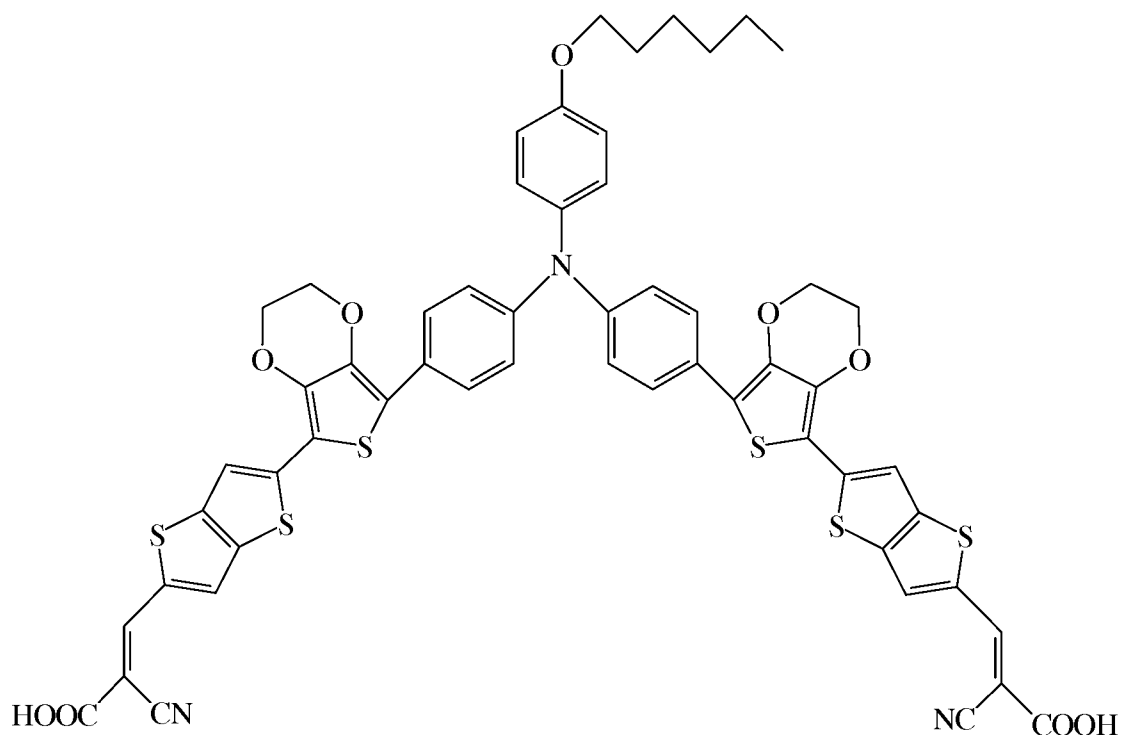
Detto composto (F4) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  8,50 (2 H, s), 8,27 (2 H, s), 7,93 (2 H, s), 7,67 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,14 (2 H, d,  $J$  9,0), 7,08 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,02 (2 H, d,  $J$

9,0), 4,12 (2 H, t,  $J$  4,7), 3,76 (2 H, t,  $J$  4,5), 3,62-3,58 (2 H, m), 3,56-3,50 (4 H, m), 3,46-3,42 (2 H, s), 3,25 (3 H, s).

Detto composto (F4) è stato inoltre caratterizzato mediante  $^{13}\text{C}$ -NMR (125,77 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{C}}$  164,16, 156,67, 152,22, 148,09, 147,50, 147,09, 139,04, 137,81, 137,23, 132,26, 128,58, 127,56, 123,01, 117,43, 116,43, 116,24, 71,78, 70,44, 70,31, 70,11, 69,43, 67,91, 58,55.

### ESEMPIO 5

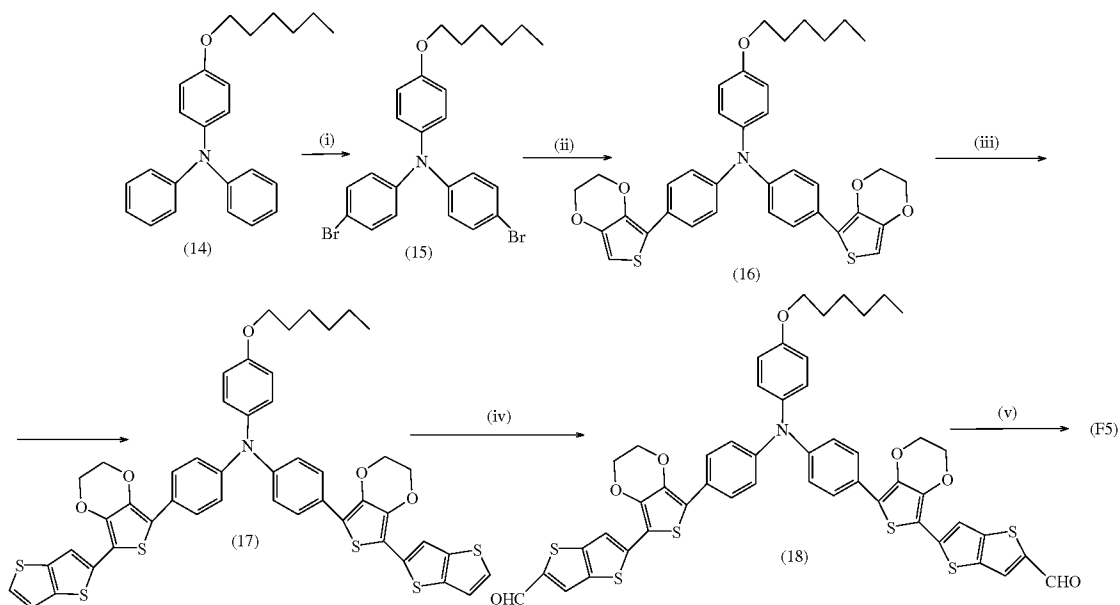
#### Preparazione del composto (F5)



(F5).

10 Il composto (F5) è stato preparato secondo il seguente Schema 5:



Schema 5

in cui: (i) indica N-bromosuccinimide (NBS), dimetilformamide (DMF); (ii) indica 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossina,

- 5 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (iii) indica N-bromosuccinimide (NBS), dimetilformamide (DMF), 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)-dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),  
 10 metanolo (MeOH), toluene; (iv) indica dimetilformamide (DMF), ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>); (v) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

Sintesi della 4-esilossi-N,N-bis-(4-bromofenil)anilina (15)

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,83 g (2,4 mmoli) di 4-esilossi-N,N-bis-(fenil)anilina (14) [ottenuta come descritto da Li Z. A. e altri, in "*Journal of*  
 15 *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*" (2011), Vol. 49, pg. 1977-1987] e 10 ml di dimetilformamide (DMF) (10 ml). La soluzione ottenuta è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e, successivamente, è stata aggiunta, mediante lento

gocciolamento, una soluzione di N-bromosuccinimide (NBS) (0,434 g, 2,4 mmoli) in 5 ml di dimetilformammide DMF. A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata a temperatura ambiente (25°C) e lasciata, sotto agitazione, per 16 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata versata in una beuta da 250 ml  
5 contenente 75 ml di acqua e 20 ml dietil etere (Et<sub>2</sub>O) ed estratta con dietil etere (Et<sub>2</sub>O) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendosi 1,10 g (resa 92%) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-bromofenil)anilina (15), come olio incolore.

Detta 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-bromofenil)anilina (15) è stata caratterizzata  
10 mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 7,30 (4 H, d, *J* 8,8), 7,01 (2 H, d, *J* 8,9), 6,89 (4 H, d, *J* 8,9), 6,84 (2 H, d, *J* 8,9), 3,94 (2 H, t, *J* 6,5), 1,82-1,74 (2 H, m), 1,50-1,42 (2 H, m), 1,38-1,32 (4 H, m), 0,91 (3 H, t, *J* 7,1).

#### Sintesi della 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(3,4-etilendiossitien-5-il)anilina (16)

15 In una provetta per microonde da 100 ml, precedentemente anidrificata e mantenuta sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti 30 ml di una miscela metanolo (MeOH)/toluene (1:1 v/v), 1,10 g (2,2 mmoli) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-bromofenil)anilina (14) ottenuta come sopra descritto, 2,30 g (8,7 mmoli) 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-2,3-diidrotieno-[3,4-*b*][1,4]diossina [ottenuto  
20 come descritto A. Zulauf A. e altri, in “*European Journal of Organic Chemistry*” (2008), Vol. 2008, pg. 2118-2129], 0,13 g (0,11 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 2,70 g (22 mmoli) carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 20 minuti. Successivamente,  
25 sono stati aggiunti 50 ml di acetato di etile (AcOEt) ed il tutto è stato versato in una

beuta da 250 ml contenente 100 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ed estratto con acetato di etile ( $\text{AcOEt}$ ) (3 x 30 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Si è ottenuto un olio grezzo che è stato  
5 purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice, utilizzando come eluente una miscela diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )/fosfato di etile (ETP) (6:4 v/v), ottenendosi 0,50 g (resa 36%) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(3,4-etilendiossiten-5-il)anilina (16), come solido giallo.

Detta 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(3,4-etilendiossiten-5-il)anilina (16) è stata  
10 caratterizzata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  7,54 (4 H, d,  $J$  8,8), 7,07 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,03 (4 H, d,  $J$  8,8), 6,83 (2 H, d,  $J$  8,9), 6,24 (2 H, s), 4,31-4,27 (4 H, m), 4,26-4,22 (4 H, m), 3,94 (2 H, t,  $J$  6,5), 1,82-1,74 (2 H, m), 1,50-1,42 (2 H, m), 1,38-1,32 (4 H, m), 0,91 (3 H, t,  $J$  7,1).

Sintesi della 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-((3,4-etilendiossiten-5-il)tieno[3,2-*b*]tien-5-il)-  
15 fenil)anilina (17)

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,50 g (0,80 mmoli) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(3,4-etilendiossiten-5-il)anilina (16) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di dimetilformammide (DMF). La soluzione ottenuta è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e, successivamente, è stata aggiunta, mediante lento gocciolamento,  
20 una soluzione di *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,28 g, 1,6 mmoli) in dimetilformammide (DMF) (5 ml). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata a temperatura ambiente (25°C) e lasciata sotto agitazione, per 30 minuti. Successivamente, la miscela di reazione è stata versata in acqua (75 ml) ottenendosi la precipitazione di un solido giallo che è stato recuperato per filtrazione a pressione  
25 ridotta ed immediatamente trasferito in una provetta per microonde da 50 ml,

precedentemente anidrificata e mantenuta sotto flusso di azoto ( $N_2$ ), nella quale sono stati successivamente aggiunti: 20 ml di una miscela metanolo (MeOH)/toluene (1:1 v/v), 0,86 g (3,2 mmoli) di 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene [ottenuto come descritto da Alesi S. e altri, in “*Green Chemistry*” (2008) Vol. 10, pg. 517-523], 0,092 g (0,08 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [ $Pd(dppf)Cl_2$ ] e 1,10 g (8,0 mmoli) di carbonato di potassio ( $K_2CO_3$ ). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 20 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) ed il tutto è stato versato in una beuta da 250 ml contenente 100 ml di una soluzione satura di cloruro di ammonio ( $NH_4Cl$ ) ed estratto con diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio ( $Na_2SO_4$ ) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice, utilizzando come eluente una miscela fosfato di etile (ETP)/diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) (95:5 v/v), ottenendosi 0,135 g (resa 19%) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-((3,4-etilendiossiten-5-il)teno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (17), come solido giallo.

Detta 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-((3,4-etilendiossiten-5-il)teno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (17) è stata caratterizzata mediante  $^1H$ -NMR (500 MHz;  $DMSO-d_6$ ;  $Me_4Si$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  7,63 (2 H, d,  $J$  5,2), 7,59 (4 H, d,  $J$  8,8), 7,59 (2 H, s), 7,42 (2 H, d,  $J$  5,2), 7,07 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,02 (4 H, d,  $J$  8,8), 6,96 (2 H, d,  $J$  8,9), 4,48-4,44 (4 H, m), 4,43-4,39 (4 H, m), 3,97 (2 H, t,  $J$  6,4), 1,76-1,69 (2 H, m), 1,47-1,40 (2 H, m), 1,36-1,30 (4 H, m), 0,90 (3 H, t,  $J$  7,1).

Sintesi della 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-(3,4-etilendiossiten-5-il)teno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (18)

In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti 0,076 g (1,0 mmoli) di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di -10°C, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,15 g (1,0 mmole) di ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>): si è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e, dopo 30 minuti sono stati aggiunti 5 ml di dimetilformammide (DMF). Dopo la completa dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,135 g (0,15 mmoli) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(3,4-etilendiossiten-5-il)tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (17), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 20 ml di dimetilformammide (DMF). La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a 70°C, per 4 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 40 ml di una soluzione acquosa satura di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora e successivamente estratto con acetato di etile (AcOEt) (3 x 30 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 20 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice, utilizzando come eluente una miscela diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/acetato di etile (AcOEt) (95:5 v/v), ottenendosi 0,13 g (resa 87%) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-(3,4-etilendiossiten-5-il)tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (18), come solido arancio scuro.

Detta 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-(3,4-etilendiossiten-5-il)tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (18) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,94 (2 H, s), 8,34 (2 H, s), 7,69 (2 H, s), 7,62 (4 H, d, *J* 8,8), 7,08 (2 H, d, *J* 8,9), 7,03 (4 H, d, *J* 8,8), 6,96 (2 H, d, *J* 8,9), 4,53-4,48 (4 H, m), 4,45-4,41 (4 H, m), 3,97 (2 H, t, *J* 6,4), 1,76-1,69 (2 H, m), 1,47-1,40 (2 H, m), 1,36-1,30 (4 H, m), 0,90 (3 H, t, *J* 7,1).

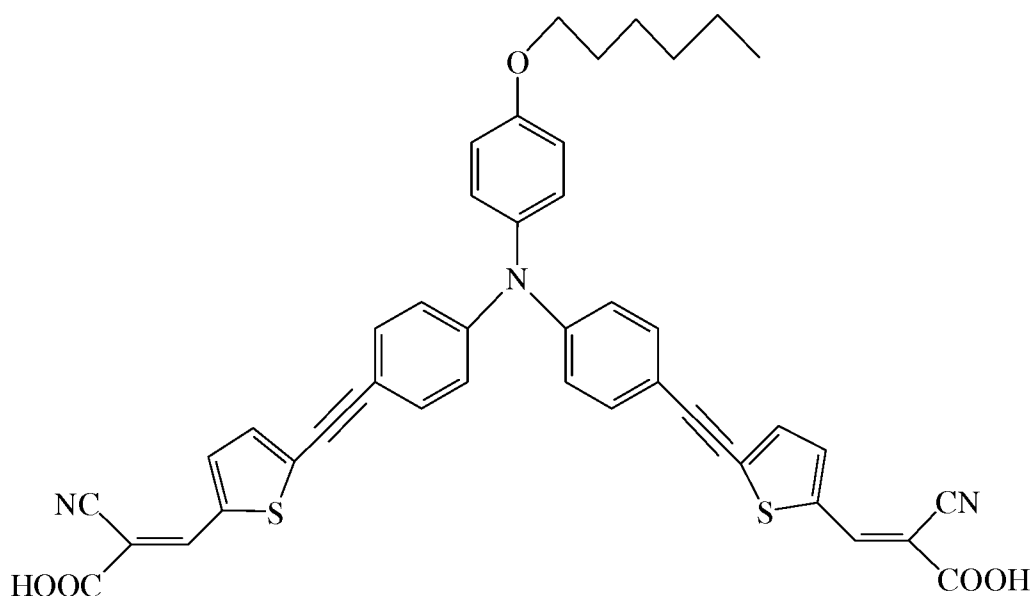
### Sintesi del composto F5

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,130 g (0,13 mmoli) di 4-esilossi-  
*N,N*-bis-(4-(5'-formil- (3,4-etilendiossiten-5-il)tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (18)  
ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): alla soluzione ottenuta  
5 sono stati successivamente aggiunti 0,11 g (1,3 mmoli) di acido 2-cianoacetico. La  
miscela di reazione è stata raffreddata a 0°C con un bagno di ghiaccio e quindi, è stata  
aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di piperidina (0,13 g, 1,5  
mmoli) in 5 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è  
stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 10 ore. Successivamente, la  
10 miscela di reazione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente (25°C) ed il  
solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi un olio  
grezzo arancio scuro che è stato sciolto in 50 ml di acqua e trattato con 20 ml di una  
soluzione acquosa di acido cloridrico al 10%: in questa fase si è osservata la  
formazione di un precipitato scuro che è stato recuperato per filtrazione a pressione  
15 ridotta, lavato con acqua (2 x 15 ml) ed essiccato sotto vuoto ottenendosi 0,07 g  
(resa 46%) del composto (F5) come solido viola, avente una temperatura di  
fusione > 250°C.

Detto composto (F5) è stato caratterizzato mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz;  
DMSO-*d*<sub>6</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 8,19 (2 H, s), 8,02 (2 H, s), 7,68  
20 (2 H, s), 7,62 (4 H, d, *J* 8,8), 7,08 (2 H, d, *J* 8,9), 7,03 (4 H, d, *J* 8,8), 6,97 (2 H, d, *J*  
8,9), 4,53-4,47 (4 H, m), 4,45-4,39 (4 H, m), 3,97 (2 H, t, *J* 6,4), 1,76-1,69 (2 H, m),  
1,47-1,40 (2 H, m), 1,36-1,30 (4 H, m), 0,90 (3 H, t, *J* 7,1).

### ESEMPIO 6

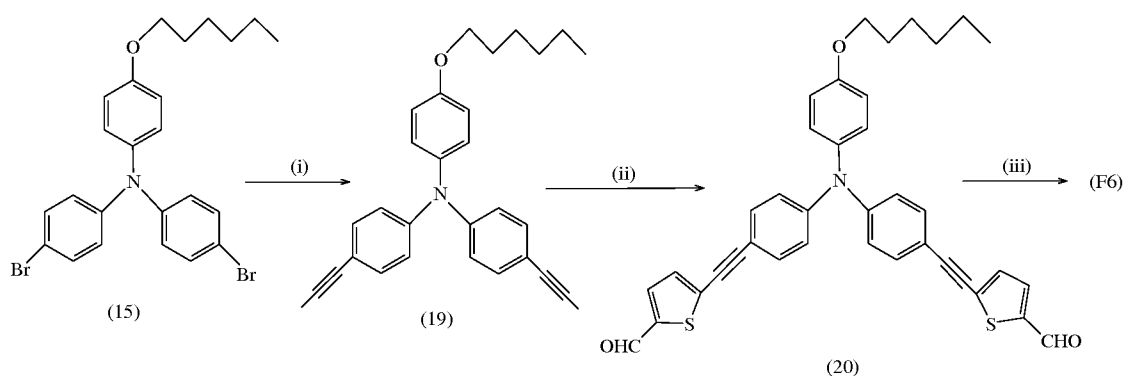
#### Preparazione del composto F6



(F6).

Il composto (F6) è stato sintetizzato secondo il seguente Schema 6:

Schema 6



- 5 in cui: (i) indica trimetilsililacetilene, bis(trifenilfosfina)palladio(II)dicloruro  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), ioduro di rame ( $\text{CuI}$ ), trietilammina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), metanolo ( $\text{MeOH}$ ); (ii) indica 5-bromo-2-tiofencarbaldeide, bis(trifenilfosfina)palladio(II)dicloruro  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), ioduro di rame ( $\text{CuI}$ ), trietilammina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), argon ( $\text{Ar}$ ); (iii)
- 10 indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ).

Sintesi della 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(etin-2-il)fenil)anilina (19)

In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso

di azoto ( $N_2$ ), sono stati introdotti 0,66 g (1,31 mmoli) 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-bromofenil)anilina (15) ottenuta come descritto nell'Esempio 5, 2,57 g (26,2 mmoli) di trimetilsililacetilene, 0,09 g (0,13 mmoli) di bis(trifenilfosfina)palladio(II)dicloruro [ $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ], 0,03 g (0,13 mmoli) di trifenilfosfina ( $PPh_3$ ), 0,025 g (0,13 mmoli) di ioduro di rame (CuI) e 10 ml di trietilammina ( $Et_3N$ ). La miscela di reazione è stata posta sotto agitazione e scaldata a  $75^\circ C$ , per 29 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 50 ml di dietil etere ( $Et_2O$ ) ed il tutto è stato versato in una beuta da 500 ml contenente 150 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio ( $NH_4Cl$ ). Il tutto è stato mantenuto, sotto agitazione magnetica, per 30 minuti, a temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ) e successivamente estratto con dietil etere ( $Et_2O$ ) (4 x 100 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio ( $Na_2SO_4$ ) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta, ottenendosi un liquido giallo intenso che è stato trattato con 100 ml di una soluzione satura di carbonato di potassio ( $K_2CO_3$ ) in metanolo ( $MeOH$ ): il tutto è stato mantenuto, sotto agitazione, a temperatura ambiente ( $25^\circ C$ ), per 24 ore e, successivamente, sottoposto a filtrazione. La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (4 x 200 ml) e seccata su solfato di sodio ( $Na_2SO_4$ ), ed il solvente è stato eliminato per evaporazione. Si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante "flash chromatography" su gel di silice, utilizzando come eluente una miscela fosfato di etile (ETP)/diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) (95:5 v/v), ottenendosi 0,075 g (resa 15%) di 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(etin-2-il)fenil)anilina (19), come olio incolore.

Detta 4-esilossi-*N,N*-bis-(4-(etin-2-il)fenil)anilina (19) è stata caratterizzata mediante  $^1H$ -NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ ;  $Me_4Si$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  7,33 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,04 (2 H, d,  $J$  8,9), 6,96 (4 H, d,  $J$  8,7), 6,85 (2 H, d,  $J$  8,9), 3,94 (2 H, t,  $J$  6,6), 3,02 (2 H, s), 1,82-1,75 (2 H, m), 1,51-1,43 (2 H, m), 1,37-1,32 (4 H, m), 0,91



(3 H, t,  $J$  7,0).

Sintesi della 4-esilossi- $N,N$ -bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)etin-2-il]fenil}anilina (20)

In una pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto ( $N_2$ ), sono stati introdotti 0,11 g (0,28 mmoli) di 4-esilossi- $N,N$ -bis-(4-(etin-2-il)fenil)anilina (20) ottenuta come sopra descritto, 0,57 g (5,60 mmoli) di 5-bromo-2-tiofencarbaldeide [ottenuta come descritto da Zhan H. e altri, in “*Macromolecules*” (2011), Vol. 44, pg. 5155-5167], 0,02 g (0,03 mmoli) di bis(trifenilfosfina)palladio(II)dicloruro [ $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ ], 0,007 g (0,03 mmoli) di trifenilfosfina ( $PPh_3$ ), 0,005 g (0,03 mmoli) di ioduro di rame (CuI) e 10 ml di trietilammina ( $Et_3N$ ): la miscela di reazione appariva di colore arancione ed è stata mantenuta, sotto agitazione, a temperatura ambiente (25°C), per 24 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 10 ml di acqua e, successivamente, 70 ml di dietil etere ( $Et_2O$ ) ed il tutto è stato versato in una beuta da 500 ml contenente 150 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio ( $NH_4Cl$ ): il tutto è stato mantenuto, sotto agitazione, a temperatura ambiente (25°C), per 24 ore e, successivamente, sottoposto a filtrazione. La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (4 x 200 ml) e seccata su solfato di sodio ( $Na_2SO_4$ ), ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta. Si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice, utilizzando come eluente una miscela fosfato di etile (ETP)/diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ) (1:9 v/v), ottenendosi 0,10 g (resa 57%) di 4-esilossi- $N,N$ -bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)etin-2-il]fenil}anilina (20) come olio arancione.

Detta 4-esilossi- $N,N$ -bis-{4-[(5-formiltieno-2-il)etin-2-il]fenil}anilina (20) è stata caratterizzata mediante  $^1H$ -NMR (500 MHz;  $CDCl_3$ ;  $Me_4Si$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  9,85 (2 H, s), 7,66 (2 H, d,  $J$  3,9), 7,39 (2 H, d,  $J$  8,8), 7,27 (2 H, d,  $J$  3,9), 7,07 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,03 (2 H, d,  $J$  8,8), 6,89 (2 H, d,  $J$  8,9), 3,95 (2 H, t,  $J$  6,7),

1,82-1,75 (2 H, m), 1,51-1,43 (2 H, m), 1,37-1,32 (4 H, m), 0,91 (3 H, t,  $J$  7,0).

#### Sintesi del composto (F6)

In un pallone da 50 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto ( $N_2$ ), sono stati introdotti, 0,10 g (0,16 mmoli) di 4-esilossi-*N,N*-bis-{4-[(5-  
5 formiltieno-2-il)etin-2-il]fenil}anilina (20) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio ( $CHCl_3$ ): alla soluzione risultante è stata successivamente aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di acido cianoacetico (0,28 g, 3,26 mmoli) e piperidina (0,03 g, 3,59 mmoli) in 5 ml di cloroformio ( $CHCl_3$ ). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del  
10 solvente, per 12 ore: in questa fase il colore della soluzione è passato da arancione chiaro a rosso intenso. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 1 ml di acqua ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi un solido rosso scuro che è stato successivamente sospeso in 10 ml di acqua. Dopo aver raffreddato la sospensione ottenuta a 0°C con un bagno di ghiaccio sono stati aggiunti  
15 10 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico (HCl) al 10%: il tutto è stato mantenuto a 0°C, sotto agitazione, per 1 ora. Successivamente, il solido formatosi è stato recuperato per filtrazione con un filtro Hirsh, lavato con acqua (3 x 10 ml) ed essiccato sotto vuoto, ottenendosi 0,08 g (resa 69%) del composto (F6), come solido viola scuro.

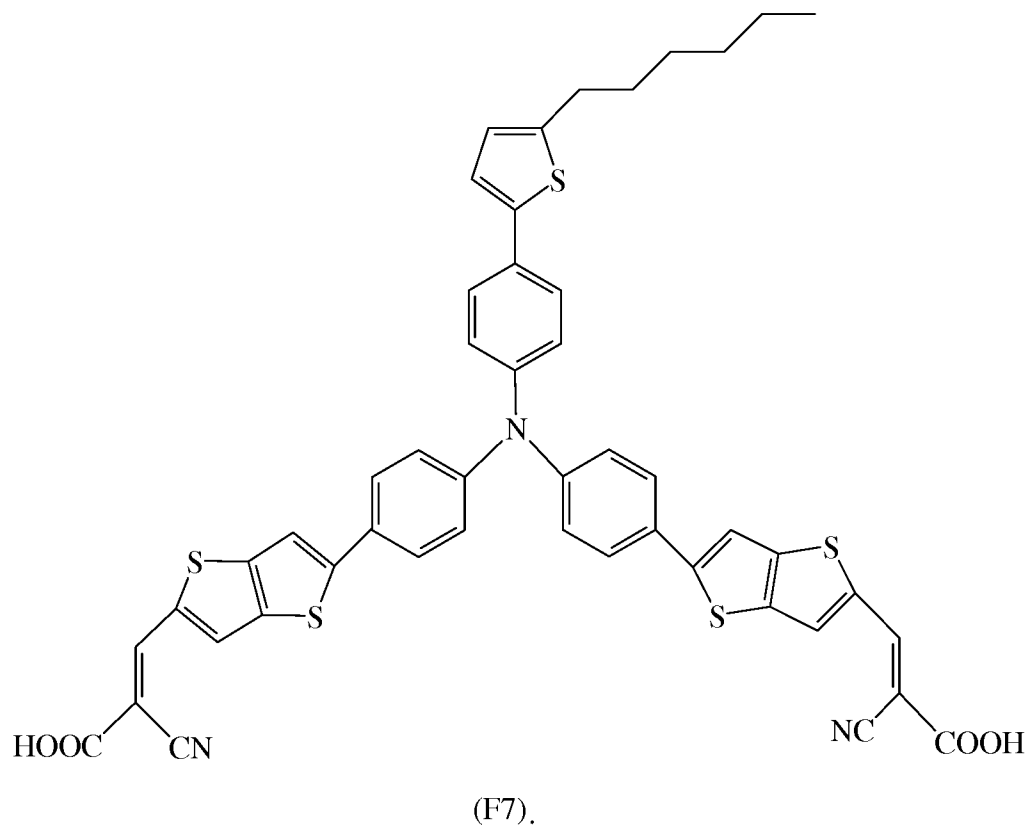
20 Detto composto (F6) è stato caratterizzato mediante  $^1H$ -NMR (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  8,45 (2 H, s), 7,95 (2 H, d,  $J$  3,9), 7,53 (2 H, d,  $J$  3,9), 7,52 (4 H, d,  $J$  8,9), 7,13 (2 H, d,  $J$  8,9), 7,04- 6,98 (6 H, m), 3,98 (2 H, t,  $J$  6,4), 1,77-1,67 (2 H, m), 1,47-1,37 (2 H, m), 1,34-1,29 (4 H, m), 0,89 (3 H, t,  $J$  = 7.1).

25 Detto composto (F6) è stato inoltre caratterizzato mediante  $^{13}C$ -NMR

ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_C$  (125,77 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) 138,25, 137,04, 133,36, 130,74, 129,17, 122,33, 117,23, 116,48, 114,52, 99,09, 82,22, 68,22, 31,46, 29,15, 25,66, 22,54, 14,37.

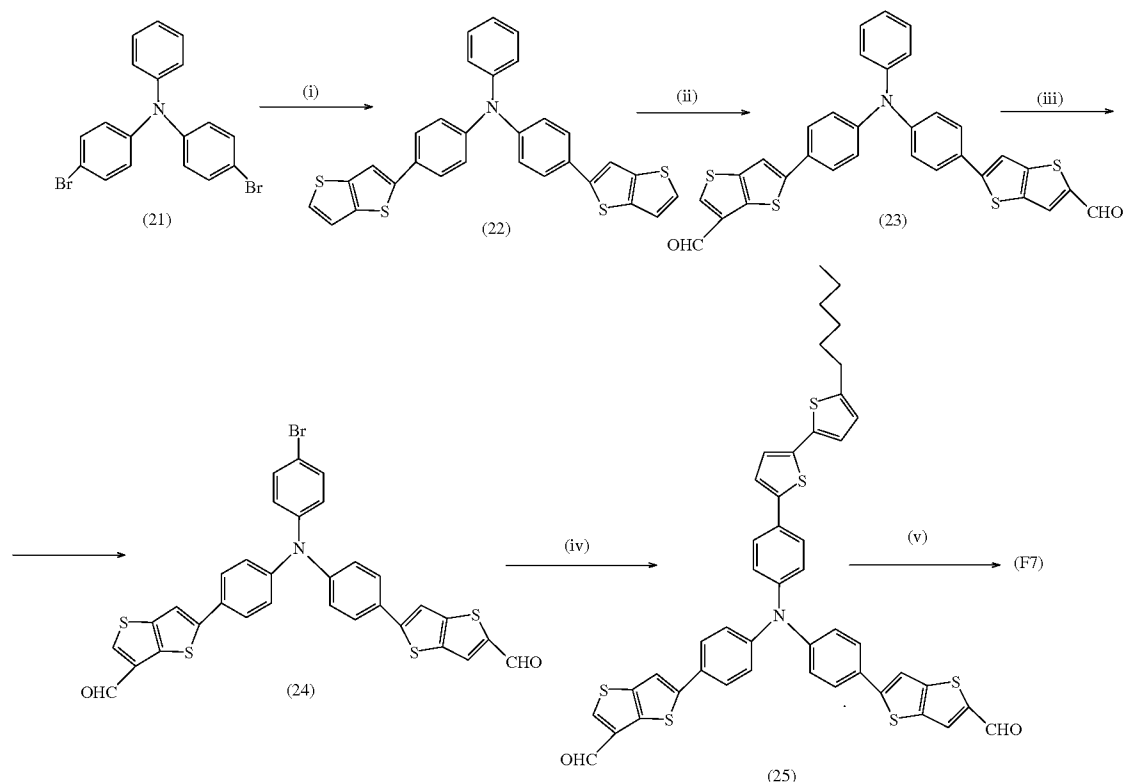
### ESEMPIO 7

#### 5 Preparazione del composto (F7)



Il composto (F7) è stato sintetizzato secondo il seguente Schema 7:

### Schema 7



in cui: (i) indica 5-(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)tieno[3,2-b]tiofene, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano  
 5 [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (ii) indica dimetilformammide (DMF), ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>); (iii) indica N-bromosuccinimide (NBS), dimetilformammide (DMF); (iv) 5-esil-2-tiofen acido boronico estere pinacolico, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo  
 10 (MeOH), toluene; (v) acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

#### Sintesi della N,N-bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (22)

In una provetta per microonde da 30 ml sono stati introdotti 6 ml di una miscela metanolo (MeOH)/toluene 1:1 v/v, 0,44 g (1,0 mmoli) di N,N-bis-(4-bromofenil)anilina (21) [ottenuta come descritto da D. Sahu e altri, in “*Journal of*  
 15 *Materials Chemistry*” (2012), Vol. 22, pg. 7945-7953], 0,67 g (2,5 mmoli) di 5-

(4,4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan)-tieno[3,2-b]tiofene [ottenuto come descritto da Alesi S. e altri, in “*Green Chemistry*” (2008) Vol. 10, pg. 517-523], 0,08 g (0,10 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 0,69 g (5,0 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

5 La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 40 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver  
10 eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di n-esano/diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (7:3, v/v), ottenendosi 0,20 g (resa 40%) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (22), come solido giallo.

15 Detta *N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (22) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 7,51 (4 H, d, *J* 8,6), 7,41 (2 H, s), 7,34 (2 H, d, *J* 5,2), 7,30 (1 H, t, *J* 8,0), 7,24 (2 H, d, *J* 5,2), 7,17 (2 H, t, *J* 8,3), 7,13 (4 H, d, *J* 8,6).

#### Sintesi della *N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (23)

20 In un pallone da 100 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti 0,07 g (0,90 mmoli) di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato alla temperatura di -10°C, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento, 0,14 g (0,90 mmoli) di ossicloruro di fosforo (POCl<sub>3</sub>): si è osservata la formazione di un solido bianco vetroso e dopo 30 minuti,  
25 sono stati aggiunti 10 ml di dimetilformammide (DMF). Dopo la completa

dissoluzione della miscela di reazione, sono stati aggiunti 0,20 g (0,39 mmoli) di *N,N*-bis-(4-(tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (22), ottenuta come sopra descritto, disciolti in 15 ml di dimetilformammide (DMF). La miscela di reazione è stata lasciata, sotto agitazione, a 70°C, per 4 ore. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 20 ml di una soluzione acquosa satura di acetato di sodio (AcONa) ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, per 1 ora, e successivamente estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si sono ottenuti 0,16 g (resa 72%) di 4-metossi-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (23), come solido arancio scuro. Detta *N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (23) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,97 (2 H, s), 8,39 (2 H, s), 7,94 (2 H, s), 7,76 (1 H, t, *J* 8,5), 7,72 (4 H, d, *J* 8,7), 7,42 (2 H, t, *J* 8,1), 7,18 (2 H, d, *J* 7,5), 7,13 (4 H, d, *J* 8,7).

Sintesi della 4-bromo-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (24)

In un pallone da 50 ml sono stati introdotti 0,16 g (0,28 mmoli) di *N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (23) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di dimetilformammide (DMF) e, successivamente, dopo aver raffreddato la soluzione a 0°C con un bagno di ghiaccio, sono stati aggiunti, mediante lento gocciolamento una soluzione di *N*-bromosuccinimide (NBS) (0,10 g; 0,56 mmoli) in 5 ml di dimetilformammide (DMF). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata a temperatura ambiente (25°C) e mantenuta, sotto agitazione, per 16 ore. Successivamente, la miscela di reazione è stata versata in una beuta da 250 ml contenente 75 ml di acqua e 20 ml di dietil etere (Et<sub>2</sub>O) ed è stata estratta con dietil etere (Et<sub>2</sub>O) (3 x 15 ml). La fase organica ottenuta è stata seccata su solfato di sodio

(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi 0,14 g (resa 84%) di 4-bromo-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (24) come solido bruno.

Detta 4-bromo-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (24) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,95 (2 H, s), 7,91 (2 H, s), 7,56 (4 H, d, *J* 8,2), 7,47 (2 H, s), 7,44 (2 H, d, *J* 8,6), 7,15 (4 H, d, *J* 8,5), 7,06 (2 H, d, *J* 8,7).

Sintesi della 4-(5-esil-2-tieno)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (25)

In una provetta per microonde da 50 ml sono stati introdotti 6 ml di una miscela metanolo (MeOH)/toluene 1:1 v/v, 0,10 g (0,15 mmoli) di 4-bromo-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (24) ottenuta come sopra descritto, 0,09 g (0,30 mmoli) di 5-esil-2-tiofen acido boronico estere pinacolico, 0,03 g (0,03 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 0,11 g (0,80 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 40 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante "flash chromatography" su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ottenendosi 0,05 g (resa 46%) di 4-(5-esil-2-tieno)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (25) come solido arancio.

Detta 4-(5-esil-2-tieno)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (25) è stata caratterizzata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  9,94 (2 H, s), 7,84 (2 H, s), 7,56 (4 H, d,  $J$  8,6), 7,52 (2 H, d,  $J$  8,5), 7,46 (2 H, s), 7,18 (4 H, d,  $J$  8,6), 7,15 (2 H, d,  $J$  8,5), 7,09 (1 H, d,  $J$  3,5), 6,74 (1 H, d,  $J$  3,0), 2,82 (2 H, t,  $J$  7,6), 1,70 (2 H, quintetto,  $J$  7,5), 1,39 (2 H, quintetto,  $J$  6,3), 1,35-1,30 (4 H, m), 0,90 (3 H, t,  $J$  6,7).

#### Sintesi del composto (F7)

In un pallone da 50 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto ( $\text{N}_2$ ), sono stati introdotti, 0,05 g (0,07 mmoli) di 4-(5-esil-2-tieno)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (25) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ): alla soluzione risultante è stata successivamente aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di acido cianoacetico (0,06 g, 0,70 mmoli) e piperidina (0,07 g, 0,80 mmoli) in 5 ml di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 12 ore: in questa fase il colore della soluzione è passato da arancione chiaro a rosso intenso. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 1 ml di acqua ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi un solido rosso scuro che è stato successivamente sospeso in 10 ml di acqua. Dopo aver raffreddato la sospensione ottenuta a  $0^\circ\text{C}$  con un bagno di ghiaccio sono stati aggiunti 10 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) al 10%: il tutto è stato mantenuto a  $0^\circ\text{C}$ , sotto agitazione, per 1 ora. Successivamente, il solido formatosi è stato recuperato per filtrazione con un filtro Hirsh, lavato con acqua (3 x 10 ml) ed essiccato sotto vuoto, ottenendosi 0,04 g (resa 65%) del composto (F7), come solido viola scuro.

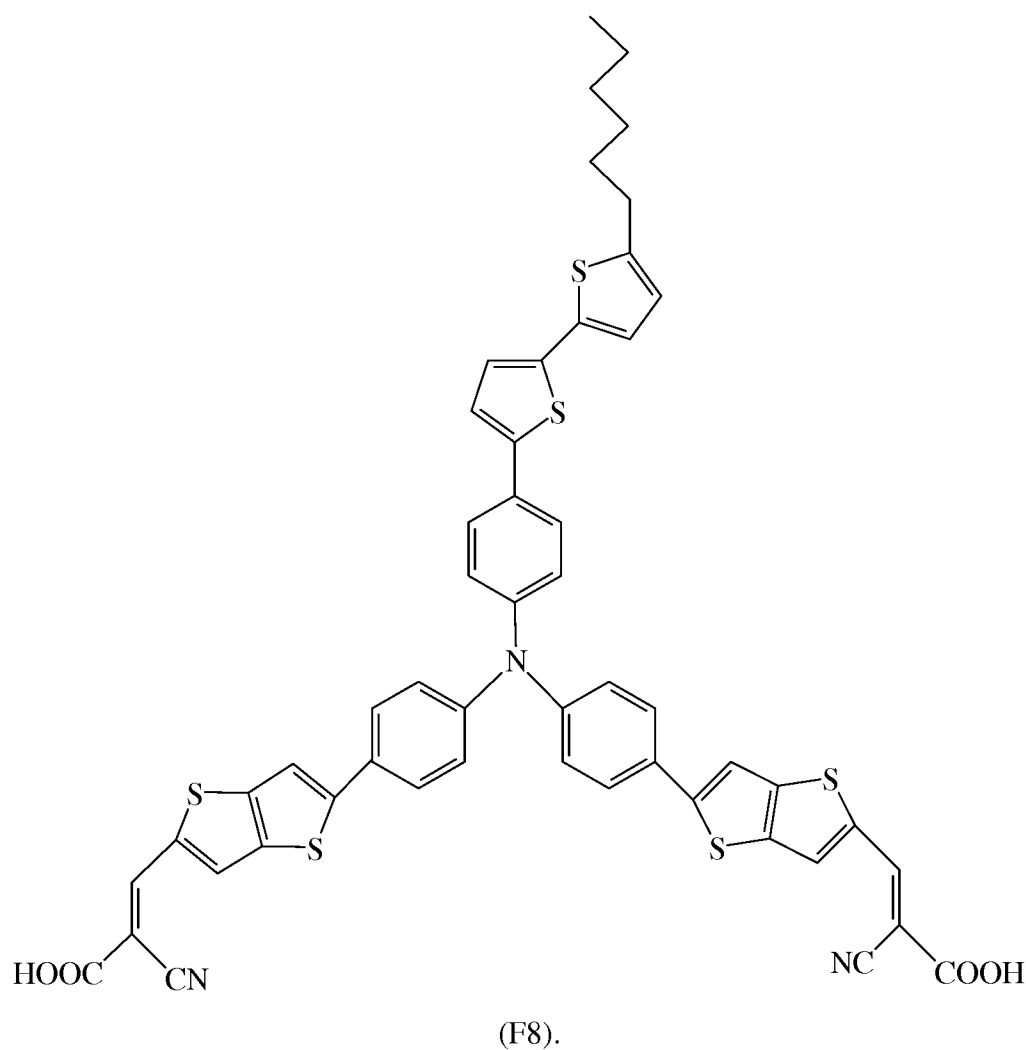
Detto composto (F7) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz;



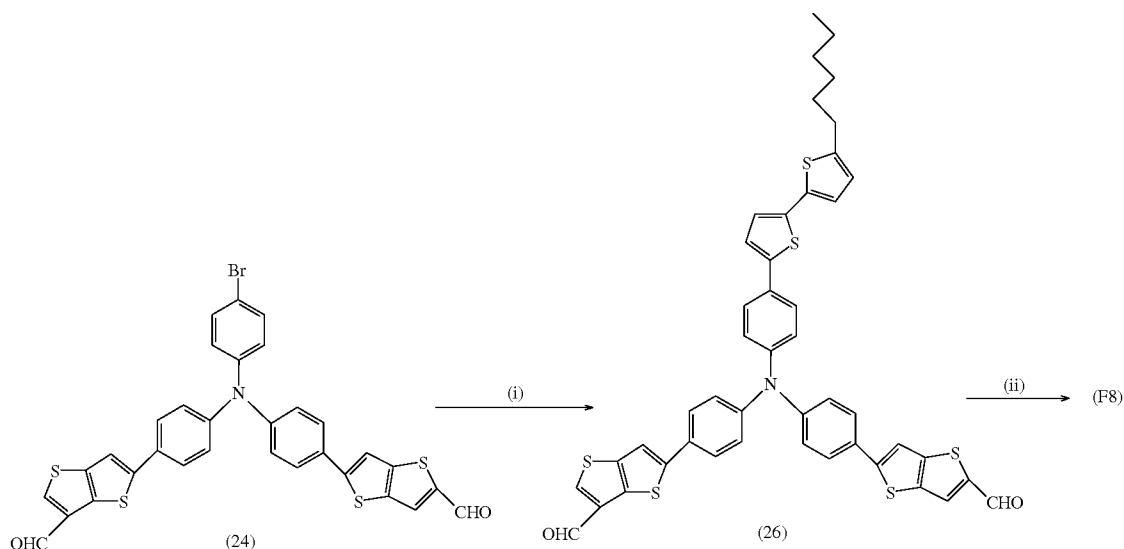
DMSO- $d_6$ ; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_H$  8,47 (2 H, s), 8,25 (2 H, s), 7,97 (2 H, s), 7,72 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,59 (2 H, d,  $J$  8,6), 7,27 (1 H, d,  $J$  3,5), 7,16 (4 H, d,  $J$  8,7), 7,15 (2 H, d,  $J$  8,5), 6,84 (1 H, d,  $J$  3,5), 2,79 (2 H, t,  $J$  7,5), 1,65 (2 H, quintetto,  $J$  7,5), 1,35 (2 H, quintetto,  $J$  6,3), 1,32-1,28 (4 H, m), 0,87 (3 H, t,  $J$  6,7).

## 5 ESEMPIO 8

### Preparazione del composto (F8)



Il composto (F8) è stato sintetizzato secondo il seguente Schema 8:

Schema 8

in cui: (i) indica 5'-esil-2,2'-bitiofen-5-acido boronico estere pinacolico, 1,1'-(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>],  
 5 carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (ii) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

Sintesi della 4-(5'-esil-2,2'-bitien-5-il)-N,N-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (26)

In una provetta per microonde da 50 ml sono stati introdotti 6 ml di una miscela  
 10 metanolo (MeOH)/toluene 1:1 v/v, 0,05 g (0,08 mmoli) di 4-bromo-N,N-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (24) ottenuta come descritto nell'Esempio 7, 0,07 g (0,30 mmoli) di 5'-esil-2,2'-bitiofen-5-acido boronico estere pinacolico, 0,01 g (0,01 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 0,05 g (0,40 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).  
 15 La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 40 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio

(NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando  
5 come eluente una miscela di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ottenendosi 0,03 g (resa 50%) di 4-(5'-esil-2,2'-bitien-5-il)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (26) come solido arancio scuro.

Detta 4-(5'-esil-2,2'-bitien-5-il)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)-fenil)anilina (26) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)  
10 ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,95 (2 H, s), 7,90 (2 H, s), 7,57 (4 H, d, *J* 8,7), 7,54 (2 H, d, *J* 8,7), 7,47 (2 H, s), 7,19 (4 H, d, *J* 8,7), 7,16 (1 H, d, *J* 3,7), 7,15 (2 H, d, *J* 8,7), 7,06 (1 H, d, *J* 3,6), 7,00 (1 H, d, *J* 3,5), 6,69 (1 H, d, *J* 3,5), 2,79 (2 H, t, *J* 7,6), 1,69 (2 H, quintetto, *J* 7,5), 1,42-1,36 (2 H, m), 1,34-1,29 (4 H, m), 0,89 (3 H, t, *J* 7,0).

#### Sintesi del composto (F8)

15 In un pallone da 50 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti, 0,03 g (0,04 mmoli) di 4-(5'-esil-2,2'-bitien-5-il)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (26) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): alla soluzione risultante è stata successivamente  
aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di acido cianoacetico (0,03 g,  
20 0,40 mmoli) e piperidina (0,04 g, 0,50 mmoli) in 5 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 12 ore: in questa fase il colore della soluzione è passato da arancione  
chiaro a rosso intenso. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 1 ml di acqua ed  
il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi un solido  
25 rosso scuro che è stato successivamente sospeso in 10 ml di acqua. Dopo aver

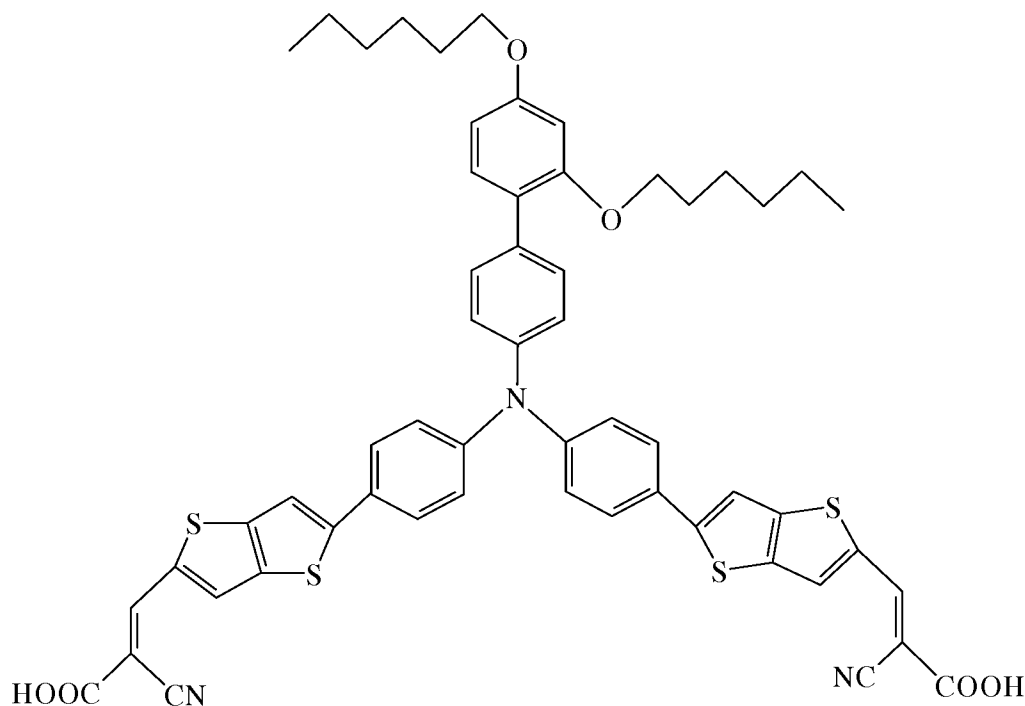
raffreddato la sospensione ottenuta a 0°C con un bagno di ghiaccio sono stati aggiunti 10 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico (HCl) al 10%: il tutto è stato mantenuto a 0°C, sotto agitazione, per 1 ora. Successivamente, il solido formatosi è stato recuperato per filtrazione con un filtro Hirsh, lavato con acqua (3 x 10 ml) ed  
 5 essiccato sotto vuoto, ottenendosi 0,03 g (resa 65%) del composto (F8), come solido viola scuro.

Detto composto (F8) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  8,56 (2 H, s), 8,31 (2 H, s), 7,99 (2 H, s), 7,74 (4 H, d,  $J$  8,6), 7,66 (2 H, d,  $J$  8,6), 7,42 (1 H, d,  $J$  3,7), 7,22 (1 H, d,  $J$  3,7), 7,20-7,12 (7 H, m), 6,82 (1 H, d,  $J$  3,4), 2,79 (2 H, t,  $J$  7,5), 1,65 (2 H, quintetto,  $J$  7,5), 1,35 (2 H, quintetto,  $J$  6,3), 1,32-1,28 (4 H, m), 0,87 (3 H, t,  $J$  6,7).

10

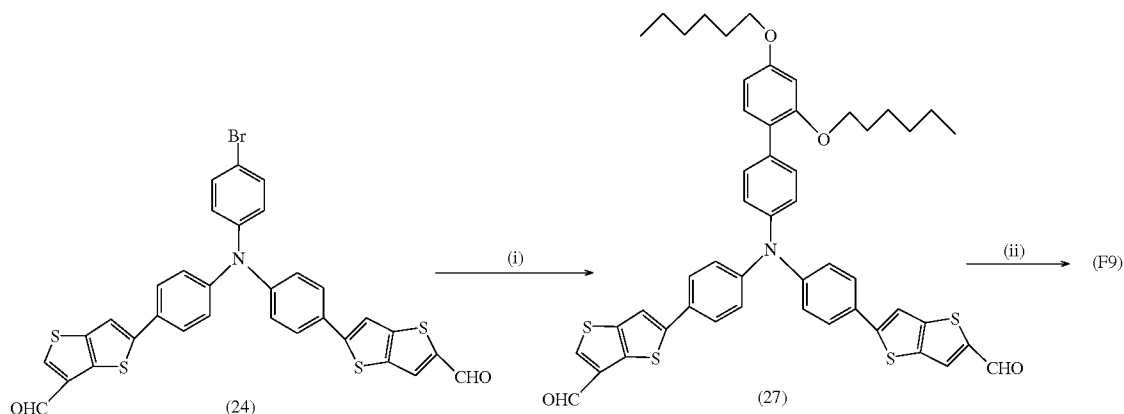
### ESEMPIO 9

#### Sintesi del composto (F9)



(F9).

Il composto (F9) è stato sintetizzato secondo il seguente Schema 9:



in cui: (i) indica 4,4,5,5-tetrametil-2-(2,4-diesilossifenil)-1,3,2-diossaborolano, 1,1'-bis(difenil-fosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>], carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), metanolo (MeOH), toluene; (ii) indica acido 2-cianoacetico, piperidina, cloroformio (CHCl<sub>3</sub>).

#### Sintesi della 4-(2',4'-diesilossifenil)-N,N-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (27)

In una provetta per microonde da 50 ml sono stati introdotti 6 ml di una miscela  
 10 metanolo (MeOH)/toluene 1:1 v/v, 0,10 g (0,15 mmoli) di 4-bromo-N,N-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-b]tien-5-il)fenil)anilina (24) ottenuta come descritto nell'Esempio 7, 0,12 g (0,30 mmoli) di 4,4,5,5-tetrametil-2-(2,4-diesilossifenil)-1,3,2-diossaborolano [ottenuta come descritto da Tsao H. N. e altri, in "ChemSusChem" (2011), Vol. 4, pg. 591-594], 0,03 g (0,03 mmoli) di 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrocene-palladio(II)dicloruro  
 15 complesso con diclorometano [Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>] e 0,11 g (0,80 mmoli) di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). La provetta è stata quindi sigillata e scaldata a microonde, a 70°C, 50 W, per 40 minuti. Successivamente, sono stati aggiunti 20 ml di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ed il tutto è stato versato in 50 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio (NH<sub>4</sub>Cl) ed estratto con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (3 x 20 ml). La fase  
 20 organica ottenuta è stata lavata con acqua (2 x 15 ml) e seccata su solfato di sodio

(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si è ottenuto un olio grezzo che è stato purificato mediante “flash chromatography” su gel di silice utilizzando come eluente una miscela di diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), ottenendosi 0,09 g (resa 66%) di 4-(2',4'-diesilossifenil)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (27) come solido arancio scuro.

Detta 4-(2',4'-diesilossifenil)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (31) è stata caratterizzata mediante <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si) ottenendosi il seguente spettro: δ<sub>H</sub> 9,95 (2 H, s), 7,90 (2 H, s), 7,56 (4 H, d, *J* 8,7), 7,52 (2 H, d, *J* 8,6), 7,47 (2 H, s), 7,28 (1 H, s), 7,21 (4 H, d, *J* 8,7), 7,18 (2 H, d, *J* 8,6), 6,58-6,54 (2 H, m), 4,02-3,95 (4 H, m), 1,81 (2 H, quintetto, *J* 7,9), 1,76 (2 H, quintetto, *J* 7,9), 1,52-1,45 (2 H, m), 1,52-1,45 (2 H, m), 1,44-1,39 (2 H, m), 1,38-1,34 (4 H, m), 1,33-1,28 (4 H, m), 0,92 (3 H, t, *J* 6,9), 0,88 (3 H, t, *J* 7,0).

#### Sintesi del composto (F9)

In un pallone da 50 ml, precedentemente anidrificato e mantenuto sotto flusso di azoto (N<sub>2</sub>), sono stati introdotti, 0,09 g (0,10 mmoli) di 4-(2',4'-diesilossifenil)-*N,N*-bis-(4-(5'-formil-tieno[3,2-*b*]tien-5-il)fenil)anilina (27) ottenuta come sopra descritto e 10 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): alla soluzione risultante è stata successivamente aggiunta, mediante lento gocciolamento, una soluzione di acido cianoacetico (0,09 g, 1,0 mmoli) e piperidina (0,09 g, 1,1 mmoli) in 5 ml di cloroformio (CHCl<sub>3</sub>). A fine gocciolamento, la miscela di reazione è stata scaldata alla temperatura di riflusso del solvente, per 12 ore: in questa fase il colore della soluzione è passato da arancione chiaro a rosso intenso. La reazione è stata quindi spenta aggiungendo 1 ml di acqua ed il solvente è stato eliminato per evaporazione a pressione ridotta ottenendosi un solido rosso scuro che è stato successivamente sospeso in 10 ml di acqua. Dopo aver raffreddato la sospensione ottenuta a 0°C con un bagno di ghiaccio sono stati aggiunti

10 ml di una soluzione acquosa di acido cloridrico (HCl) al 10%: il tutto è stato mantenuto a 0°C, sotto agitazione, per 1 ora. Successivamente, il solido formatosi è stato recuperato per filtrazione con un filtro Hirsh, lavato con acqua (3 x 10 ml) ed essiccato sotto vuoto, ottenendosi 0,06 g (resa 59%) del composto (F9), come solido  
5 viola scuro.

Detto composto (F9) è stato caratterizzato mediante  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz; DMSO- $d_6$ ; Me $_4$ Si) ottenendosi il seguente spettro:  $\delta_{\text{H}}$  8,46 (2 H, s), 8,23 (2 H, s), 7,95 (2 H, s), 7,69 (4 H, d,  $J$  8,5), 7,49 (2 H, d,  $J$  8,4), 7,23 (1 H, d,  $J$  8,2), 7,16-7,08 (7 H, m), 6,56-6,48 (1 H, m), 4,02-3,95 (4 H, m), 1,81 (2 H, quintetto,  $J$  7,9), 1,76 (2 H, quintetto,  $J$  7,9), 1,52-1,45 (2 H, m), 1,52-1,45 (2 H, m), 1,44-1,39 (2 H, m), 1,38-1,34 (4 H, m), 1,33-1,28 (4 H, m), 0,92 (3 H, t,  $J$  6,9), 0,88 (3 H, t,  $J$  7,0).

10

#### ESEMPIO 10

#### Preparazione di una cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC)

15 Gli elettrodi di biossido di titanio (TiO $_2$ ) sono stati preparati mediante deposizione (tecnica "doctor blade") di una pasta colloidale contenente biossido di titanio (TiO $_2$ ) con dimensione 20 nm (pasta di TiO $_2$  DSL 18NR-T - Dyesol) su un vetro conduttivo FTO (Hartford Glass Co., TEC 8, avente uno spessore di 2,3 mm ed una "sheet resistance" di 6  $\Omega/\text{cm}^2$  - 9  $\Omega/\text{cm}^2$ ), precedentemente ripulito con acqua ed  
20 etanolo, trattato con un "plasma cleaner", a 100 W, per 10 minuti, immerso in soluzione acquosa preparata di fresco di titanio tetracloruro (TiCl $_4$ ) (4,5 x 10 $^{-2}$  M), a 70°C, per 30 minuti, ed infine lavato con etanolo.

Dopo un primo essiccamento a 125°C, per 15 minuti, uno strato riflettente di diffusione contenente particelle di biossido di titanio (TiO $_2$ ) con dimensioni >100 nm  
25 (Ti-Nanoxide R/SP - Solaronix), è stato depositato (tecnica "doctor blade") sul primo

strato di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) e sinterizzato fino a  $500^\circ\text{C}$ , per 30 minuti. Il vetro ricoperto con il film di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è stato raffreddato a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e nuovamente immerso in una soluzione acquosa preparata di fresco di tetracloruro di titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) ( $4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), a  $70^\circ\text{C}$ , per 30 minuti, infine lavato con etanolo e nuovamente sinterizzato a  $500^\circ\text{C}$ , per 30 minuti, ottenendo uno spessore finale dell'elettrodo compreso tra  $8 \mu\text{m}$  e  $12 \mu\text{m}$ .

Dopo sinterizzazione, il vetro rivestito con il film di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) è stato raffreddato a circa  $80^\circ\text{C}$  -  $100^\circ\text{C}$  ed immediatamente immerso in una soluzione in diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) del composto F(1) ottenuto come descritto nell'Esempio 1, a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), per 24 ore. Il vetro ricoperto di titania colorata è stato lavato con etanolo ed essiccato a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), sotto flusso di azoto ( $\text{N}_2$ ).

Uno spaziatore Surlyn di spessore  $50 \mu\text{m}$  (TPS 065093-50 - Dyesol) è stato utilizzato per sigillare il fotoanodo ottenuto come sopra descritto ed il contro-elettrodo costituito da un vetro FTO platinizzato (Hartford Glass Co., TEC 8, avente uno spessore di  $2,3 \text{ mm}$  ed una "sheet resistance" di  $6 \Omega/\text{cm}^2$  -  $9 \Omega/\text{cm}^2$ ). Successivamente, la cella è stata riempita, attraverso un foro precedentemente praticato nel vetro FTO platinizzato, con la soluzione di elettrolita avente la seguente composizione: N-metil-N-butylimidazolio ioduro ( $0,6 \text{ M}$ ), iodio ( $0,04 \text{ M}$ ), ioduro di litio ( $\text{LiI}$ ) ( $0,025 \text{ M}$ ), guanidinio-tiocianato ( $0,05 \text{ M}$ ) e tert-butilpiridina ( $0,28 \text{ M}$ ), in una miscela 15:85 (v/v) di valeronitrile ed acetonitrile.

L'area attiva della cella, calcolata per mezzo di una microfotografia, era  $0,1435 \text{ cm}^2$ .

La prestazione fotovoltaica della cella è stata misurata con un simulatore solare (Abet 2000) equipaggiato con una sorgente di luce allo xenon di  $300 \text{ W}$ , l'intensità



della luce è stata tarata con una cella solare standard al silicio (“VLSI Standard” SRC-1000-RTD-KGS), le caratteristiche corrente-tensione sono state ottenute applicando una tensione esterna alla cella e misurando la fotocorrente generata con multimetro digitale “Keithley 2602A” (3A DC, 10A Pulse). Sono stati ottenuti i seguenti risultati:

- 5    -     $V_{oc}$  (fotovoltaggio a circuito aperto) = 0,62 V;
- FF (“Fill Factor” - fattore di riempimento) = 71,9%;
- $J_{sc}$  (densità di corrente in corto-circuito) = 14,7 mA/cm<sup>2</sup>;
- $\eta$  (efficienza di trasformazione fotoelettrica): 6,5%.

#### ESEMPI 11 - 18

#### 10    Preparazione di celle solare sensibilizzate da colorante (“Dye Sensitized Solar Cells” - DSSCs)

Seguendo la procedura descritta nell'Esempio 10, sono state realizzate celle solari sensibilizzate da colorante utilizzando come coloranti i composti (F2), (F3), (F4), (F5), (F6), (F7), (F8) ed (F9) preparati secondo quanto riportato negli Esempi 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9, rispettivamente. Su ciascuna cella così ottenuta sono state misurate le prestazioni fotovoltaiche così come descritto nell'Esempio 10. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2.

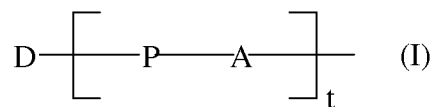
In Tabella 2 vengono riportati, nell'ordine: il numero dell'esempio (Esempio), il numero che fa riferimento alla formula del colorante impiegato, l'area attiva della cella,  $V_{oc}$  (fotovoltaggio a circuito aperto), FF (“Fill Factor” - fattore di riempimento),  $J_{sc}$  (densità di corrente in corto-circuito) e  $\eta$  (efficienza di trasformazione fotoelettrica).

Tabella 2

| Esempio | Colorante | Area<br>(cm <sup>2</sup> ) | Voc<br>(V) | FF<br>(%) | Jsc<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $\eta$<br>(%) |
|---------|-----------|----------------------------|------------|-----------|------------------------------|---------------|
| 11      | (F2)      | 0,1646                     | 0,59       | 69,4      | 12,3                         | 5,1           |
| 12      | (F3)      | 0,1231                     | 0,69       | 73,0      | 14,9                         | 7,5           |
| 13      | (F4)      | 0,1135                     | 0,69       | 70,4      | 19,5                         | 9,4           |
| 14      | (F5)      | 0,1286                     | 0,62       | 64,3      | 16,8                         | 6,7           |
| 15      | (F6)      | 0,1027                     | 0,63       | 70,0      | 10,5                         | 4,6           |
| 16      | (F7)      | 0,1127                     | 0,68       | 71,1      | 18,1                         | 8,7           |
| 17      | (F8)      | 0,1179                     | 0,66       | 71,4      | 14,5                         | 6,8           |
| 18      | (F9)      | 0,1115                     | 0,65       | 70,4      | 15,5                         | 7,1           |

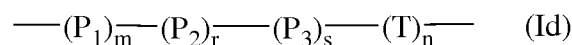
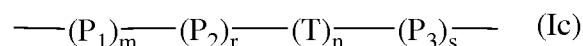
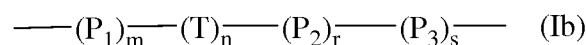
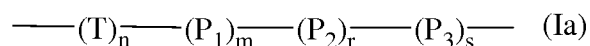
RIVENDICAZIONI

1. Colorante organico avente formula generale (I):



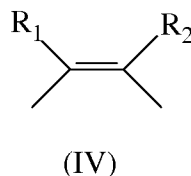
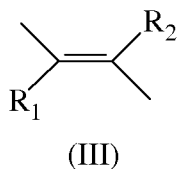
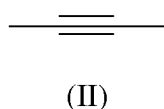
in cui:

- 5 - P rappresenta una delle seguenti formule generali (Ia), (Ib), (Ic), (Id):



in cui:

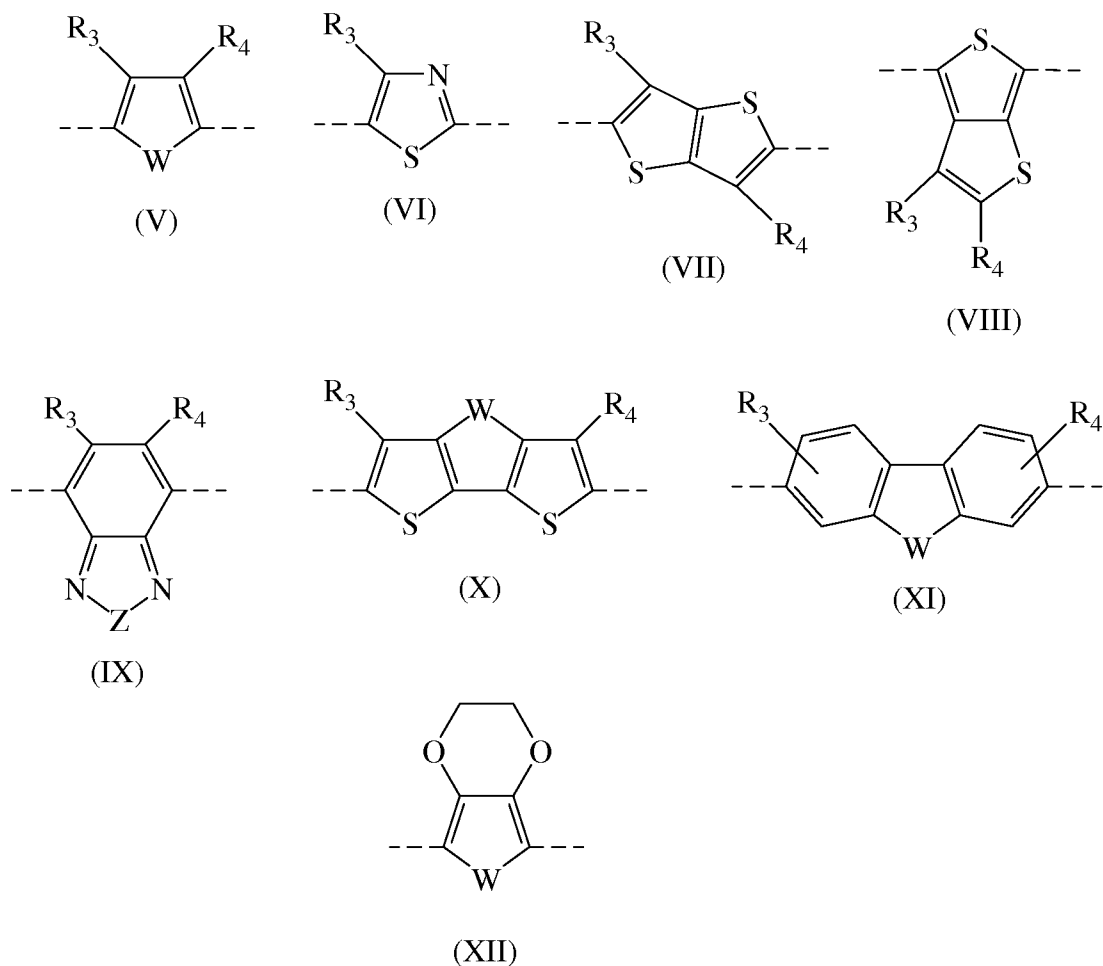
- T rappresenta un triplo legame carbonio-carbonio avente formula  
(II), oppure un doppio legame carbonio-carbonio avente formula  
generale (III) o (IV):



in cui R<sub>1</sub> ed R<sub>2</sub>, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure sono scelti tra gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti;

- n è un numero intero compreso tra 0 e 5;

- $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi eteroarilici bivalenti aventi le seguenti formule generali (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII):



5

in cui:

- $R_3$  ed  $R_4$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure rappresentano un atomo di alogeno quale fluoro, cloro o bromo; oppure sono scelti tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici

10

opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano;

- Z rappresenta un eteroatomo quale ossigeno, zolfo, selenio, tellurio; oppure è scelto tra gruppi aventi formula generale  $X(R_5)$  oppure tra gruppi aventi formula generale  $Y(R_6R_7)$ , in cui  $R_5$ ,  $R_6$  ed  $R_7$ , hanno i significati sotto riportati, X rappresenta un eteroatomo quale azoto, fosforo, arsenico, boro, Y rappresenta un atomo di carbonio, di silicio, o di germanio;

- W rappresenta un eteroatomo quale ossigeno, zolfo, selenio, tellurio; oppure è scelto tra gruppi aventi formula generale  $Y(R_6R_7)$  in cui  $R_6$  ed  $R_7$ , hanno i significati sotto riportati, Y rappresenta un atomo di carbonio, di silicio, o di germanio;

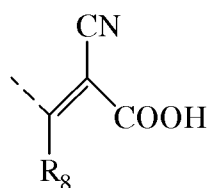
-  $R_5$  rappresenta un atomo di idrogeno; oppure è scelto tra gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti;

-  $R_6$  ed  $R_7$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente

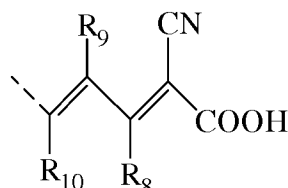
sostituiti, gruppi alcossilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti;

- oppure  $R_3$  ed  $R_4$ , nelle formule generali (V), (VIII), o (IX), possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli altri atomi a cui sono legati, un ciclo contenente da 1 a 12 atomi di carbonio, saturo, insaturo, od aromatico, opzionalmente sostituito con gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano, detto ciclo opzionalmente contenente eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;

- m, r ed s, uguali o diversi tra loro, sono un numero intero compreso tra 0 e 5, a condizione che almeno uno tra m, r ed s, sia diverso da 0;
- A rappresenta un gruppo  $-COOH$ ; un gruppo fosfonico avente formula  $-PO(OH)_2$  oppure  $-PO(OH)(R)$  in cui R è scelto tra gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$  lineari o ramificati; un gruppo carbossicianovinilenico avente formula generale (XIII) o (XIV):



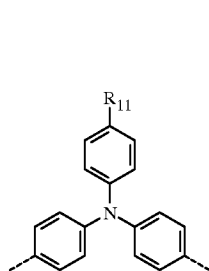
(XIII)



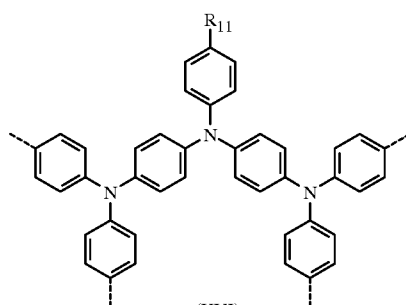
(XIV)

in cui  $R_8$ ,  $R_9$  ed  $R_{10}$ , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure rappresentano un atomo di alogeno quale fluoro, cloro o bromo; oppure sono scelti tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi ciano, gruppi nitro;

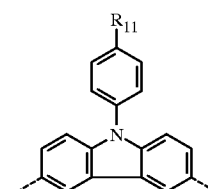
- $t$  è un numero intero compreso tra 2 e 6;
- $D$  rappresenta un gruppo triarilamminico avente le seguenti formule generali (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), (XXIII), (XXIV):



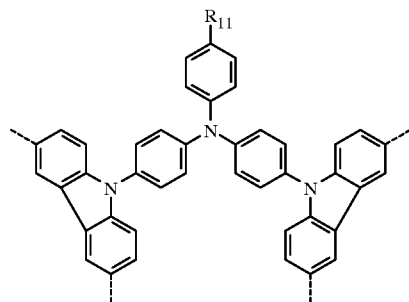
(XV)



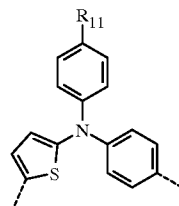
(XVI)



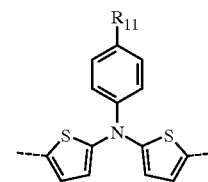
(XVII)



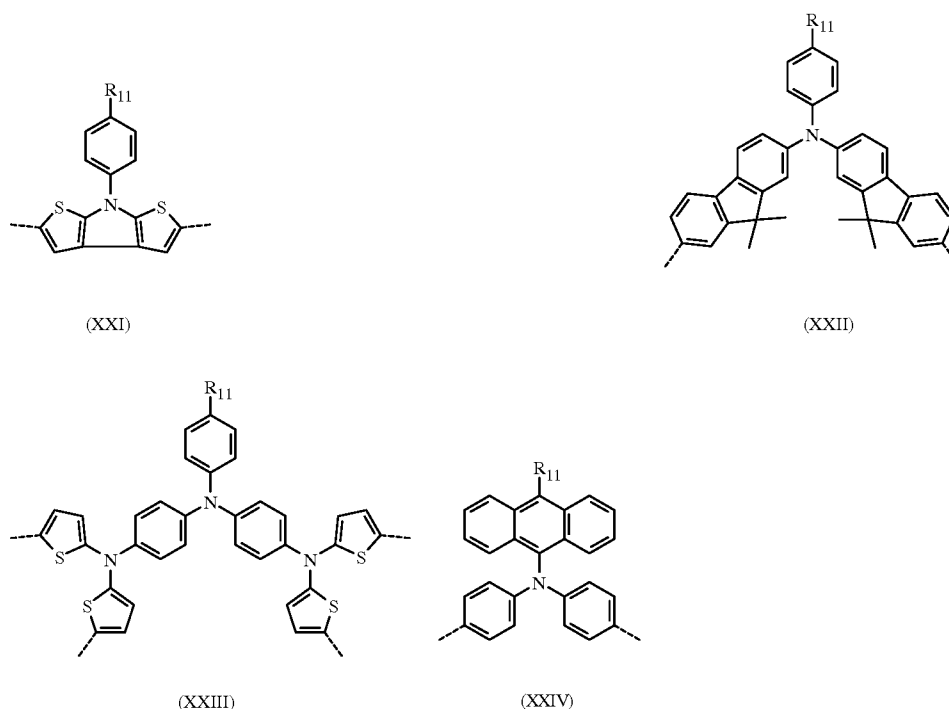
(XVIII)



(XIX)



(XX)

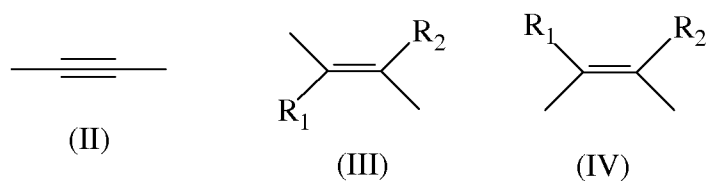


in cui  $R_{11}$  è scelto tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi polietilenossilici aventi formula  $R'-O-[-CH_2-CH_2-O]_m-$  in cui  $R'$  rappresenta un atomo di idrogeno, oppure è scelto tra gruppi alchilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, ed  $m$  è un numero intero compreso tra 1 e 20, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi eteroarilici opzionalmente sostituiti, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi eterociclici opzionalmente sostituiti, gruppi trialchil- o triaril-sililici, gruppi dialchil- o diaril-amminici, gruppi dialchil- o diaril-fosfinici, gruppi alcossilici  $C_1$ - $C_{20}$  lineari o ramificati, saturi o insaturi, gruppi arilossilici opzionalmente sostituiti, gruppi tioalcossilici o tioarilossilici opzionalmente sostituiti.

2. Colorante organico secondo la rivendicazione 1, in cui in detta formula generale (I):



- P rappresenta la formula generale (Ia) in cui:
  - T rappresenta un triplo legame carbonio-carbonio avente formula (II), oppure un doppio legame carbonio-carbonio avente formula generale (III) o (IV):

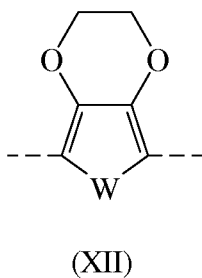
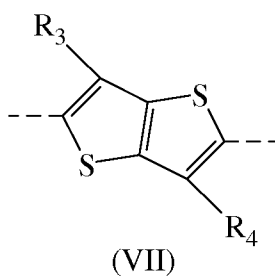
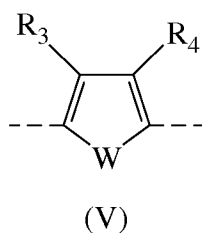


5

in cui  $R_1$  ed  $R_2$ , uguali o tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno;

- n è 0 oppure 1;
- $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra gruppi eteroarilici bivalenti aventi le seguenti formule generali (V), (VII), (XII):

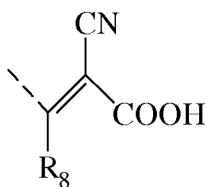
10



in cui:

- $R_3$  ed  $R_4$ , uguali tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno;
  - W rappresenta zolfo;
  - m, r ed s, uguali o diversi tra loro, rappresentano 0 o 1, a
- condizione che almeno uno sia diverso da 0;

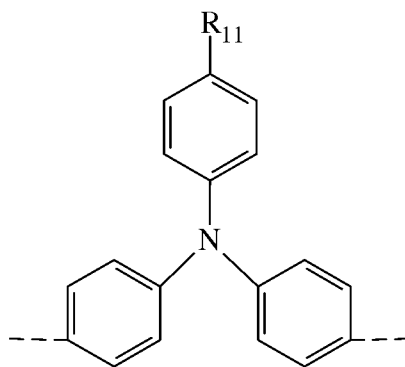
- A rappresenta un gruppo carbossicianovinilenico avente formula generale (XIII):



(XIII)

in cui  $R_8$  rappresenta un atomo di idrogeno;

- t è 2;
- D rappresenta un gruppo triarilamminico avente formula generale (XV):



(XV)

in cui  $R_{11}$  è scelto tra gruppi alcossilici  $C_1-C_{20}$ ; oppure è scelto tra gruppi polietilenossilici aventi formula  $R'-O-[-CH_2-CH_2-O]_m-$  in cui  $R'$  rappresenta un atomo di idrogeno oppure è scelto tra gruppi alchilici  $C_1-C_{20}$ , lineari o ramificati, ed m è un numero intero compreso tra 1 e 20;

oppure R' è un gruppo arilico opzionalmente sostituito con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>, gruppi polietilenossilici, gruppi ammino, gruppi mono- o di-  
5 alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>; oppure R' è un gruppo eteroarilico contenente da 1 a 4, eteroatomi scelti tra azoto, ossigeno, zolfo, silicio, selenio, fosforo, opzionalmente sostituito con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra gruppi alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi alcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tioalcossilici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, gruppi tri-alchilsililici C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>, gruppi  
10 polietilenossilici, gruppi ammino, gruppi mono- o di-alchilamminici C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>.

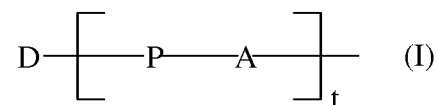
3. Elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante, comprendente almeno un colorante organico avente formula generale (I) di cui alla rivendicazione 1 o 2, detto elemento di trasformazione fotoelettrica  
15 sensibilizzato da colorante essendo supportato su particelle di un ossido semiconduttore.
4. Cella solare sensibilizzata da colorante ("Dye Sensitized Solar Cell" - DSSC) comprendente l'elemento di trasformazione fotoelettrica sensibilizzato da colorante di cui alla rivendicazione 3.

20

Barzanò &amp; Zanardo Milano S.p.A.

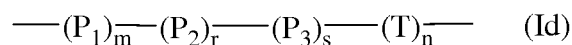
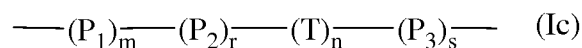
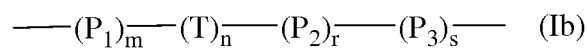
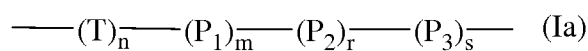
CLAIMS

1. An organic dye having general formula (I):



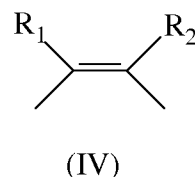
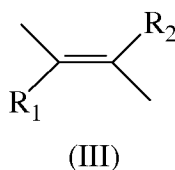
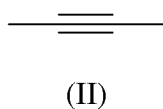
wherein:

- 5        - P represents one of the following general formulae (Ia), (Ib), (Ic), (Id):



wherein:

- 10        - T represents a triple carbon-carbon bond having formula (II), or a double carbon-carbon bond having general formula (III) or (IV):

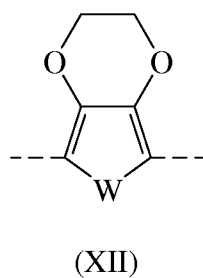
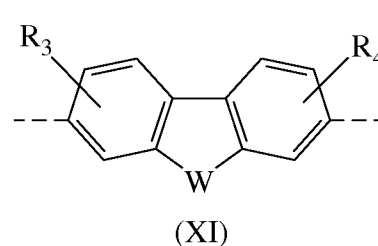
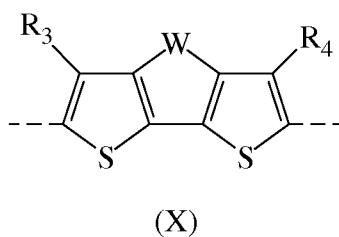
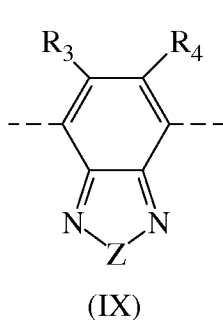
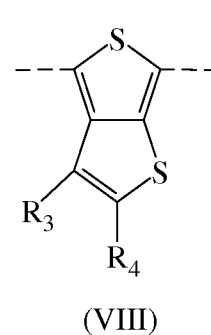
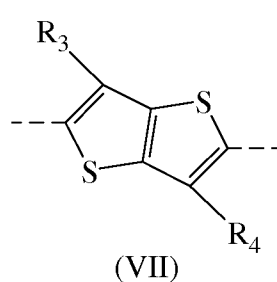
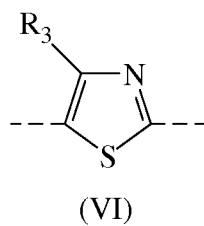
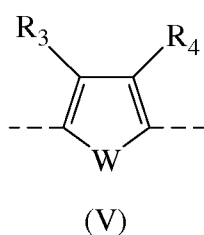


- 15        wherein  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$ , the same or different, represent a hydrogen atom; or they are selected from linear or branched  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted, heteroaryl groups optionally substi-

tuted, cycloalkyl groups optionally substituted;

- n is an integer ranging from 0 to 5;

- P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> and P<sub>3</sub>, the same or different, are selected from bivalent heteroaryl groups having the following general formulae (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII):



wherein:

- R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub>, the same or different, represent a hydrogen atom; or they represent a halogen atom such as fluorine, chlorine or bromine; or they are selected

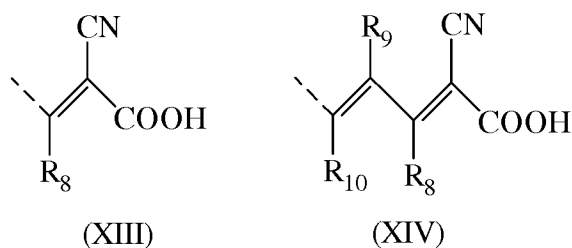
- from linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted, heteroaryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally substituted, heterocyclic groups optionally substituted, trialkyl- or triaryl-silyl groups, dialkyl- or diaryl-amine groups, dialkyl- or diaryl phosphinic groups, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxy groups, saturated or unsaturated, aryloxy groups optionally substituted, thioalkoxy or thioaryloxy groups optionally substituted, cyano groups;
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- Z represents a heteroatom such as oxygen, sulfur, selenium, tellurium; or it is selected from groups having general formula X(R<sub>5</sub>) or from groups having general formula Y(R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>), wherein R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, have the meanings specified hereunder, X represents a heteroatom such as nitrogen, phosphorous, arsenic, boron, Y represents a carbon, silicon or germanium atom;
  - W represents a heteroatom such as oxygen, sulfur, selenium, tellurium; or it is selected from groups having general formula Y(R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>) wherein R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, have the meanings specified hereunder, Y represents a carbon, silicon or germanium atom;
  - R<sub>5</sub> represents a hydrogen atom; or it is selected

from linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally substituted;

- 5       - R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>, the same or different, are selected from linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally substituted, linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>
- 10       alkoxyl groups, saturated or unsaturated, aryloxyl groups optionally substituted, thioalkoxyl or thioaryloxyl groups optionally substituted;
- 15       - or R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub>, in general formulae (V), (VIII), or (IX), can be possibly bound to each other so as to form, together with the other atoms to which they are bound, a cycle containing from 1 to 12 carbon atoms, saturated, unsaturated, or aromatic, optionally substituted with linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted,
- 20       heteroaryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally substituted, heterocyclic groups optionally substituted, trialkyl- or triaryl groups, dialkyl- or diaryl-amine groups, dialkyl- or diaryl phosphinic groups, linear or branched
- 25

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxy groups, saturated or unsaturated, aryloxy groups optionally substituted, thioalkoxy or thioaryloxy groups optionally substituted, cyano groups, said cycle optionally containing heteroatoms such as oxygen, sulfur, nitrogen, silicon, phosphorous, selenium;

- m, r and s, the same or different, are an integer ranging from 0 to 5, with the proviso that at least one of m, r and s is different from 0;
- A represents a group -COOH; a phosphonic group having formula -PO(OH)<sub>2</sub> or -PO(OH)(R), wherein R is selected from linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups; a carboxycyanovinylene group having general formula (XIII) or (XIV):



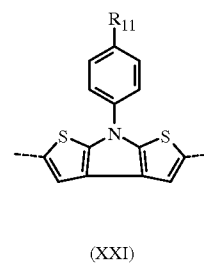
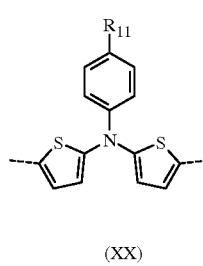
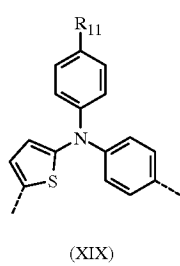
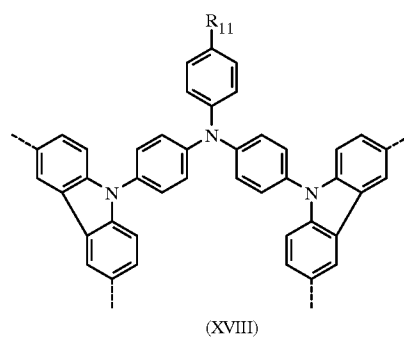
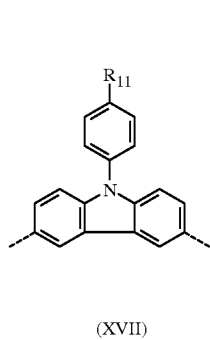
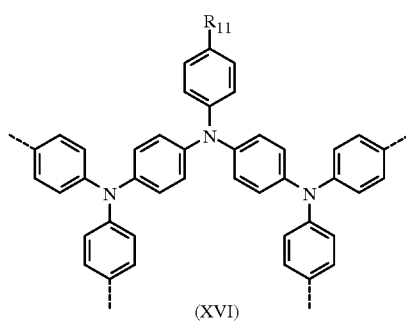
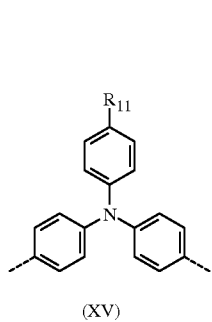
wherein R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> and R<sub>10</sub>, the same or different, represent a hydrogen atom; or they represent a halogen atom such as fluorine, chlorine or bromine; or they are selected from linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, aryl groups optionally substituted, heteroaryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally

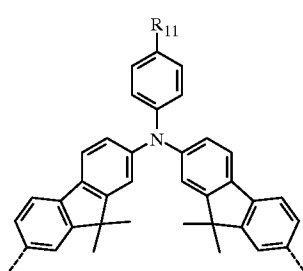


substituted, cyano groups, nitro groups;

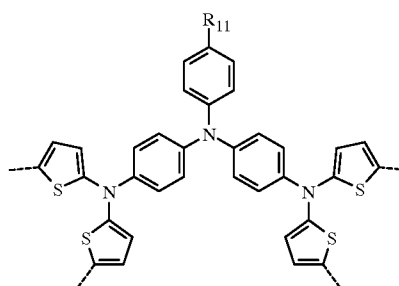
- t is an integer ranging from 2 to 6;

- D represents a triarylamine group having the following general formulae (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), (XXIII), (XXIV):

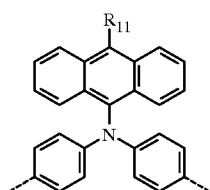




(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

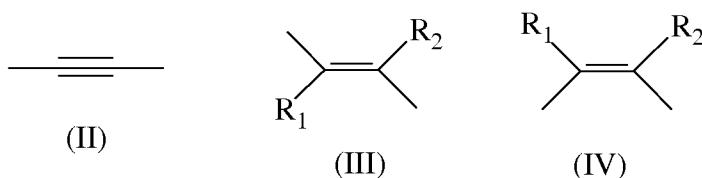
wherein  $R_{11}$  is selected from linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl groups, saturated or unsaturated, optionally containing heteroatoms, linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$  alkoxy groups, saturated or unsaturated, polyethylenoxy groups having formula  $R'-O-[-CH_2-CH_2-O]_m-$  wherein  $R'$  represents a hydrogen atom; or it is selected from linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl groups, and  $m$  is an integer ranging from 1 to 20, aryl groups optionally substituted, heteroaryl groups optionally substituted, cycloalkyl groups optionally substituted, heterocyclic groups optionally substituted, trialkyl- or triaryl groups, dialkyl- or diaryl-amine groups, dialkyl- or diaryl phosphinic groups, linear or branched  $C_1$ - $C_{20}$  alkoxy groups, saturated or unsaturated, aryloxy groups optionally substituted,

thioalkoxyl or thioaryloxyl groups optionally substituted.

2. The organic dye according to claim 1, wherein in said general formula (I):

5        - P represents general formula (Ia) wherein:

- T represents a triple carbon-carbon bond having formula (II), or a double carbon-carbon bond having general formula (III) or (IV):

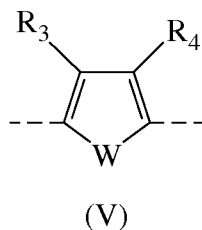


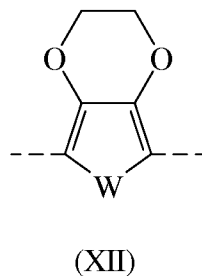
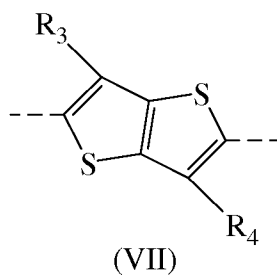
10        wherein  $R_1$  and  $R_2$ , the same or different, represent a hydrogen atom;

-  $n$  is 0 or 1;

-  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_3$ , the same or different, are selected from bivalent heteroaryl groups having the following

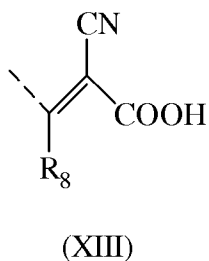
15        general formulae (V), (VII), (XII):





wherein:

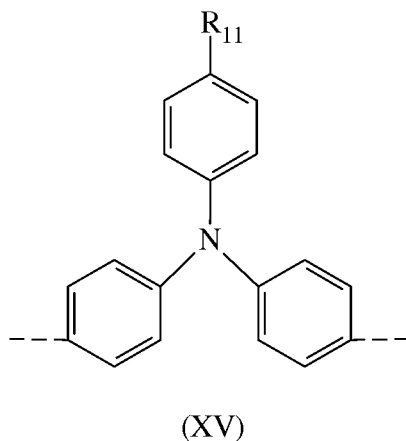
- $R_3$  and  $R_4$ , the same as each other, represent a hydro-  
5 gen atom;
- W represents sulfur;
- m, r and s, the same or different, represent 0 or 1,  
with the proviso that at least one is different from  
0;
- A represents a carboxycyanovinylene group having  
10 general formula (XIII):



wherein  $R_8$  represents a hydrogen atom;

- t is 2;

- D represents a triarylamine group having general formula (XV):



wherein  $R_{11}$  is selected from  $C_1$ - $C_{20}$  alkoxy groups; or  
 5 it is selected from polyethyleneoxy groups having  
 formula  $R'-O-[-CH_2-CH_2-O]_m-$  wherein  $R'$  represents a hy-  
 drogen atom; or it is selected from linear or branched  
 $C_1$ - $C_{20}$  alkyl groups, and  $m$  is an integer ranging from 1  
 to 20; or  $R'$  is an aryl group optionally substituted  
 10 with one or more groups, the same or different, se-  
 lected from:  $C_1$ - $C_{16}$  alkyl groups,  $C_1$ - $C_{16}$  alkoxy groups,  
 $C_1$ - $C_{16}$  thioalkoxy groups,  $C_3$ - $C_{24}$  tri-alkylsilyl groups,  
 polyethyleneoxy groups, amino groups,  $C_1$ - $C_{16}$  mono- or  
 di-alkylamine groups; or  $R'$  is a heteroaryl group con-  
 15 taining from 1 to 4 heteroatoms selected from nitro-  
 gen, oxygen, sulfur, silicon, selenium, phosphorous,  
 optionally substituted with one or more groups, the  
 same or different, selected from  $C_1$ - $C_{16}$  alkyl groups,  
 $C_1$ - $C_{16}$  alkoxy groups,  $C_1$ - $C_{16}$  thioalkoxy groups,  $C_3$ - $C_{24}$

tri-alkylsilyl groups, polyethyleneoxyl groups, amino groups, C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> mono- or di-alkylamine groups.

3. A dye-sensitized photoelectric transformation element, comprising at least one organic dye having  
5 general formula (I) according to claim 1 or 2, said dye-sensitized photoelectric transformation element being supported on particles of a semiconductor oxide.
4. A dye-sensitized solar cell (DSSC) comprising the  
10 dye-sensitized photoelectric transformation element according to claim 3.