

CONFEDERAZIONE SVIZZERA
ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

(11) **CH** **698 762 A2**

(51) Int. Cl.: **C07D 207/323** (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)
C07D 409/04 (2006.01)

Domanda di brevetto per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) **DOMANDA DI BREVETTO**

(21) Numero della domanda: 00145/09

(71) Richiedente:
Everlight USA, Inc., 10570 Southern Loop Boulevard
Pineville, NC 26134 (US)

(22) Data di deposito: 30.01.2009

(72) Inventore/Inventori:
Jiann-T' suen Lin, Nangang District, Taipei City 115 (TW)
Yung-Sheng Yen, Nangang District, Taipei City 115 (TW)
Ying-Chan HSU, Nangang District, Taipei City 115 (TW)
Ta-Chung Yin,
Kuanyin Industrial Park, Taoyuan Hsien (TW)

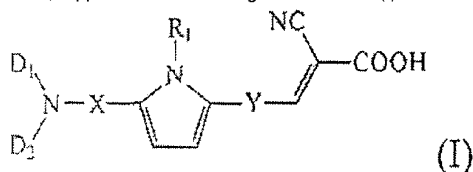
(43) Domanda pubblicata: 15.10.2009

(30) Priorità: 07.04.2008 TW 097112471

(74) Mandatario:
JACOBACCI & PARTNERS S.p.A., 2, Avenue de la Gare
des Eaux-Vives
1207 Genève (CH)

(54) **COMPOSTO COLORANTE.**

(57) La presente invenzione si riferisce ad un nuovo composto colorante, rappresentato dalla seguente formula (I):



in cui R_1 , D_1 , D_2 , X e Y hanno lo stesso significato come nella descrizione. Il composto colorante della presente invenzione è adatto per una cella solare sensibilizzata con colorante (DS-SC). Inoltre, il composto colorante della presente invenzione ha un alto coefficiente di assorbimento molare, in modo che la DS-SC prodotta con il composto colorante della presente invenzione possa avere buone caratteristiche fotoelettriche.

Descrizione

Fondo dell'invenzione

1. Campo dell'invenzione

[0001] La presente invenzione si riferisce ad un composto colorante e, più particolarmente, ad un composto colorante che viene usato per la cella solare sensibilizzata con colorante (DSSC).

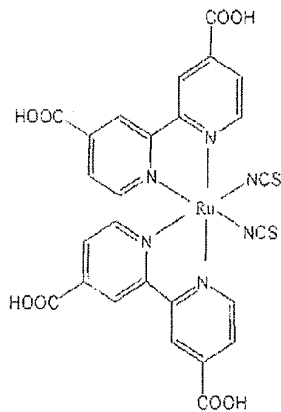
2. Descrizione della tecnica relativa

[0002] Con lo sviluppo della tecnologia industriale, i problemi gravi che il mondo intero sta affrontando oggi sono la crisi energetica e l'inquinamento ambientale. Per risolvere la crisi energetica globale e ridurre l'inquinamento ambientale, uno dei mezzi efficaci è la cella solare, che può convertire l'energia solare in elettricità. Poiché la cella solare sensibilizzata con colorante presenta i vantaggi di bassi costi di produzione, produzione su larga scala, grande flessibilità, trasmittanza della luce, ed è in grado di venire usata nell'edilizia, l'applicazione della cella solare sensibilizzata con colorante diventa sempre più interessante.

[0003] Attualmente, Grätzel et al. hanno divulgato una serie di pubblicazioni, per esempio O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737, che mostrano la realizzabilità della cella solare sensibilizzata con colorante. La struttura generale della cella solare sensibilizzata con colorante comprende un anodo, un catodo, uno strato nanoporoso di biossido di titanio, un colorante ed un elettrolita, in cui il colorante svolge un ruolo decisivo nell'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante. Il colorante adatto per la cella solare sensibilizzata con colorante deve avere caratteristiche come ampio spettro di assorbimento, alto coefficiente di assorbimento molare, stabilità termica e stabilità alla luce.

[0004] Il laboratorio di Grätzel ha descritto una serie di complessi di rutenio come coloranti per la cella solare sensibilizzata con colorante. Il laboratorio di Grätzel ha descritto, nel 1993, una cella solare sensibilizzata con colorante preparata con un colorante N3, e l'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante è del 10,0% sotto illuminazione di una luce stimolata a 1.5 AM. Il valore dell'efficienza di conversione da fotone incidente a corrente (IPCE) del colorante N3 è dell'80% nel campo da 400 a 600 nm. Nonostante siano stati sviluppati centinaia di complessi di coloranti, l'efficienza di conversione di questi complessi di coloranti non è valida come quella del colorante N3. La struttura del colorante N3 è rappresentata dalla seguente formula (a).

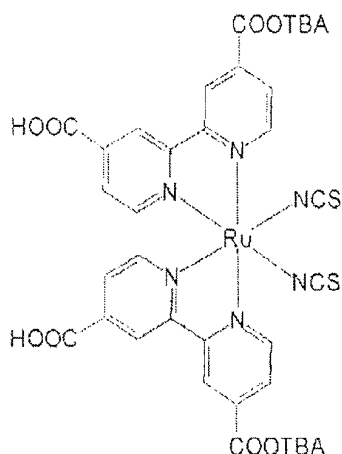
[0005]



(a)

[0006] Nel 2003, il laboratorio di Grätzel ha descritto una cella solare sensibilizzata con colorante preparata con un colorante N719, e l'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante è migliorata al 10,85% sotto illuminazione di una luce stimolata a 1.5 AM, in cui la struttura del colorante N719 è rappresentata dalla seguente formula (b).

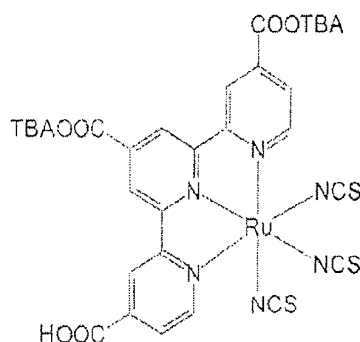
[0007]



(b)

[0008] Il laboratorio di Grätzel ha descritto inoltre, nel 2004, una cella solare sensibilizzata con colorante preparata con un colorante nero, e l'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante è dell'11,04% sotto illuminazione di una luce stimolata a 1.5 AM. Il colorante nero può migliorare la risposta spettrale nella regione del rosso e nella regione dell'infrarosso vicino, quindi l'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante può venire migliorata. La struttura del colorante nero è rappresentata dalla seguente formula (c).

[0009]



(c)

[0010] Oltre ai complessi di rutenio come il colorante N3, il colorante N719 ed il colorante nero, altri tipi di composti coloranti che possono venire usati nella cella solare sensibilizzata con colorante sono complessi di platino, complessi di o-smio, complessi di ferro e complessi di rame. Tuttavia, i risultati di varie ricerche mostrano che l'efficienza di conversione dei complessi di rutenio è ancora migliore di quella di altri tipi di composti coloranti.

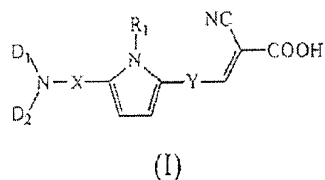
[0011] Oggigiorno, i complessi di rutenio sono i coloranti sensibilizzatori con l'efficienza di conversione più elevata. Tuttavia, il costo di produzione dei complessi di rutenio è elevato, e vi possono essere problemi di quantità insufficienti quando i complessi di rutenio vengono largamente usati. I sensibilizzatori organici usati per la cella solare sensibilizzata con colorante hanno il vantaggio di un alto coefficiente di assorbimento molare. Inoltre, è possibile produrre vari sensibilizzatori organici attraverso un progetto molecolare. Quindi, possono venire prodotte celle solari sensibilizzate con colorante con colori diversi per migliorare la flessibilità di applicazione delle celle solari sensibilizzate con colorante. In aggiunta, è anche possibile variare il colore della cella solare sensibilizzata con colorante per adattarsi ai colori degli oggetti. Attualmente, i derivati dei coloranti, come cumarina (Hara, K.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Sug, S. Chem. Commun., 2001, 569), indolina (Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. J. Aia. Chem. Soc, 2004, 126 (39), 12218) e mero-cianina (Otaka, H.; Kira, M.; Yano, K.; Ito, S.; Mitekura, H.; Ka-wata, T.; Matsui, F. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.; 2004, 164, 67), sono già stati utilizzati nella produzione di celle solari sensibilizzate con colorante.

[0012] I coloranti per la cella solare sensibilizzata con colorante influenzano fortemente l'efficienza di conversione. Quindi, è desiderabile provvedere un composto colorante che possa migliorare l'efficienza di conversione della cella solare sensibilizzata con colorante.

Sommario dell'invenzione

[0013] La presente invenzione consiste nel provvedere un nuovo composto colorante, che viene usato per una cella solare sensibilizzata con colorante. Il composto colorante della presente invenzione ha un alto coefficiente di assorbimento molare. Quindi, la cella solare sensibilizzata con colorante che viene preparata con il nuovo colorante della presente invenzione ha un'eccellente proprietà fotoelettrica .

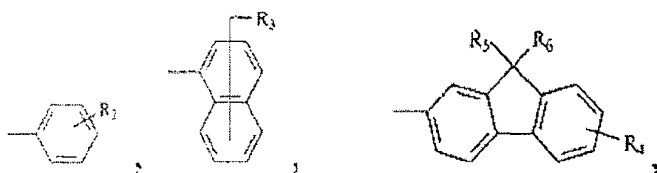
[0014] Il composto colorante della presente invenzione può venire rappresentato dalla seguente formula (I):



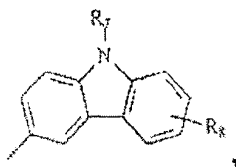
in cui

R₁ è C₁₋₆ alchile;

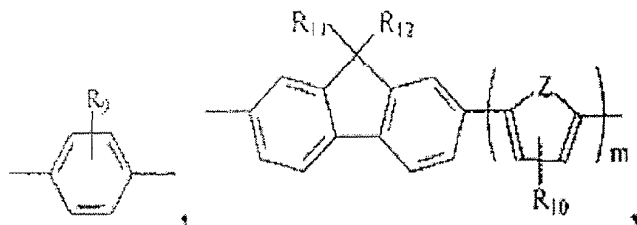
D₁ e D₂ sono ciascuno indipendentemente C₁₋₆ alchile,



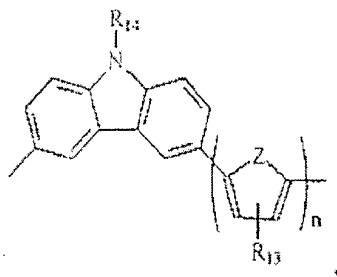
oppure



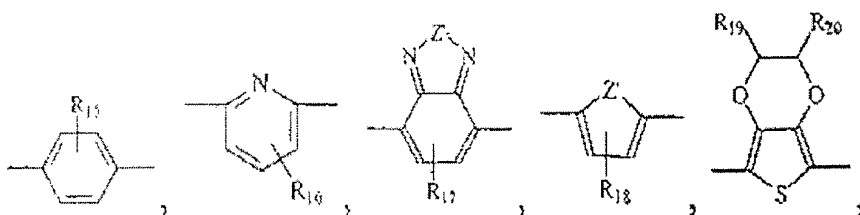
in cui R₂, R₃, R₄ e R₈ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile, ammino oppure alogeno, R₅ e R₆ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, e R₇ è H oppure C₁₋₆ alchile; X è



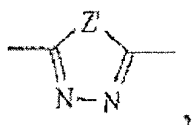
oppure



in cui R₉, R₁₁ e R₁₂ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₀, R₁₃ e R₁₄ sono ciascuno indipendentemente H, oppure C₁₋₆ alchile, Z è O, S oppure Se, m è 0 oppure 1 e n è 0 oppure 1;



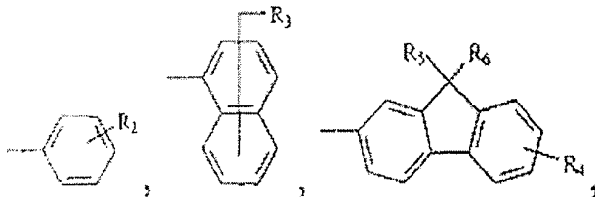
oppure



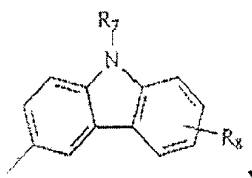
in cui R_{15} , R_{16} e R_{17} sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile, oppure alogeno, R_{18} , R_{19} e R_{20} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile e Z' è O, S oppure Se.

[0015] Nella formula (I) precedente, R_1 può essere C_{1-6} alchile. Preferibilmente, R_1 è $-CH_3$ oppure $-C_2H_5$. Più preferibilmente R_1 è $-CH_3$.

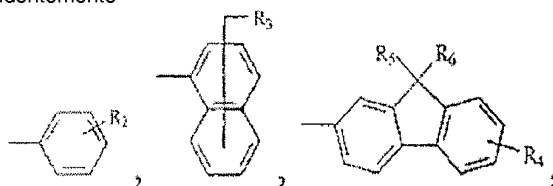
[0016] Nella formula (I) precedente, D_1 e D_2 possono essere ciascuno indipendentemente C_{1-6} alchile,



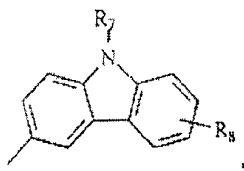
oppure



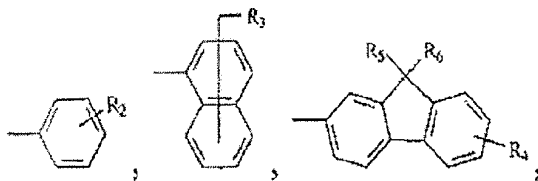
in cui R_2 , R_3 , R_4 e R_8 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile, ammino oppure alogeno, R_5 e R_6 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, e R_7 è H oppure C_{1-6} alchile. Preferibilmente, D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente



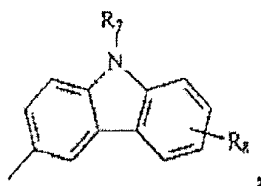
oppure



in cui R_2 , R_3 , R_4 e R_8 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile, ammino oppure alogeno, R_5 e R_6 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, e R_7 è H oppure C_{1-6} alchile. Più preferibilmente, D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente

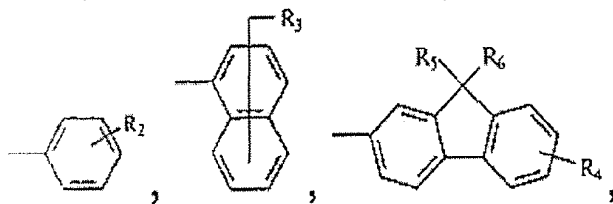


oppure

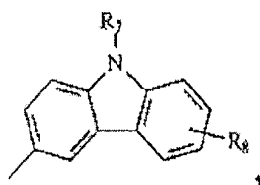


CH 698 762 A2

in cui R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_8 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure a-logeno, e R_7 è H oppure C_{1-6} alchile. Con la massima preferenza D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente

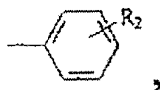


oppure

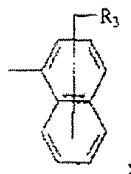


in cui R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 e R_8 sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile.

[0017] Inoltre, in un aspetto della presente invenzione, D_1 e D_2 nella formula (I) precedente possono essere ciascuno indipendentemente

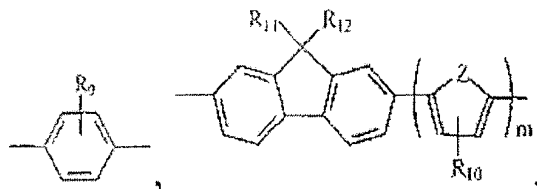


oppure

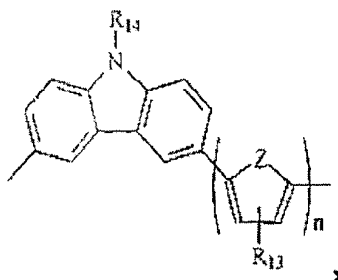


in cui R_2 e R_3 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile, ammino oppure alogeno. Preferibilmente, R_2 e R_3 in D_1 e D_2 sono H oppure C_{1-6} alchile. Più preferibilmente, R_2 e R_3 in D_1 e D_2 sono H.

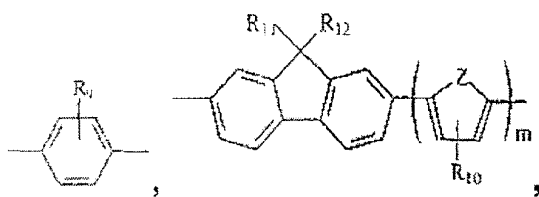
[0018] Nella formula (I) precedente, X può essere



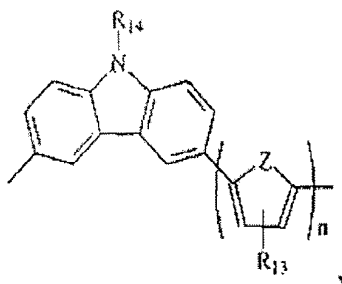
oppure



in cui R_9 , R_{11} e R_{12} sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, R_{10} , R_{13} e R_{14} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile, Z è O, S oppure Se, m è 0 oppure 1 e n è 0 oppure 1. Preferibilmente, X è

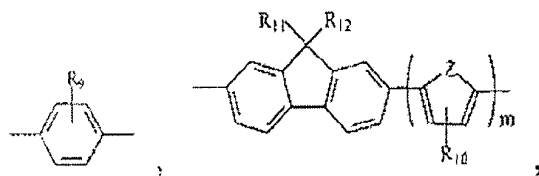


oppure

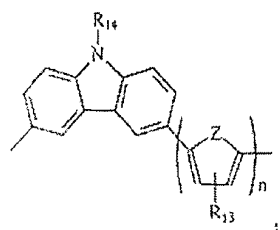


in cui R_9 , R_{11} e R_{12} sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, R_{10} , R_{13} e R_{14} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile, Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0 oppure

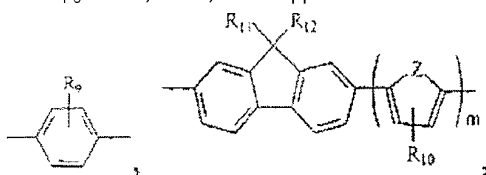
[0019] 1. Più preferibilmente, X è



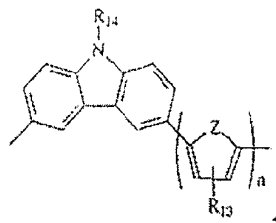
oppure



in cui R_9 , R_{11} e R_{12} sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, R_{10} , R_{13} e R_{14} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile, Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0. Con la massima preferenza, X è

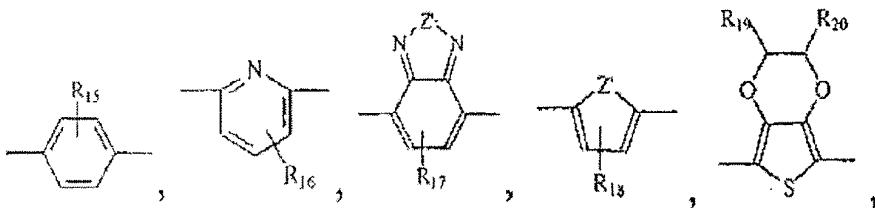


oppure

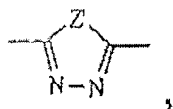


in cui R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} e R_{14} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile, Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0.

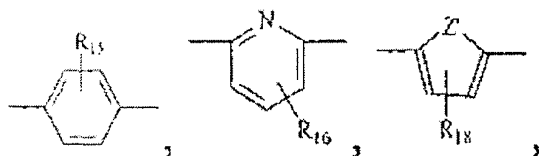
[0020] Nella formula (I) precedente, Y può essere



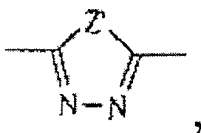
oppure



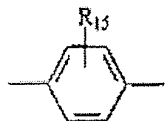
in cui R₁₅, R₁₆ e R₁₇ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₈, R₁₉ e R₂₀ sono ciascuno indipendentemente H oppure C₁₋₆ alchile, e Z' è O, S oppure Se. Preferibilmente, Y è



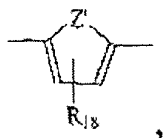
oppure



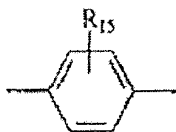
in cui R₁₅ e R₁₆ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₈ è H oppure C₁₋₆ alchile, e Z' è O, S oppure Se. Più preferibilmente, Y è



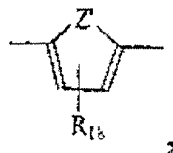
oppure



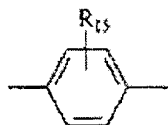
in cui R₁₅ è H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₈ è H oppure C₁₋₆ alchile, e Z' è O, S oppure Se. Con la massima preferenza, Y è



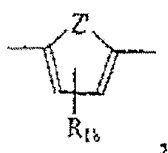
oppure



in cui R₁₅ è H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₈ è H oppure C₁₋₆ alchile e Z' è O oppure S. Con la massima preferenza, Y è

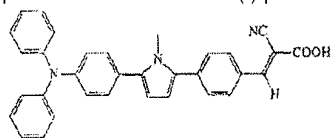


oppure

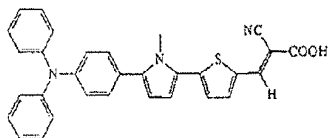


in cui R_{15} e R_{18} sono H, e Z è S.

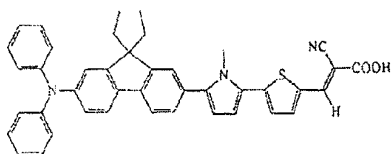
[0021] Gli esempi del composto colorante presentato dalla formula (I) precedente sono:



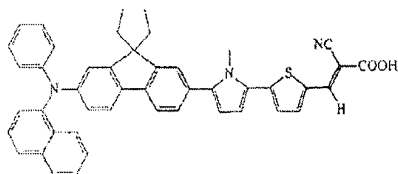
(15a)



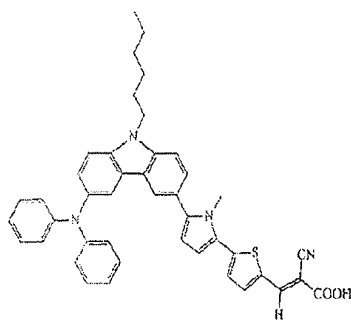
(15b)



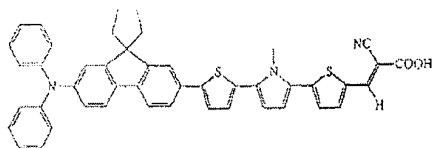
(26a)



(26b)



(36)



(46)

[0022] Nella presente invenzione, la molecola del composto colorante viene presentata in forma di a-cido libero. Tuttavia, la forma effettiva del composto colorante della presente invenzione può essere sale, e più probabilmente, può essere sale di metallo alcalino oppure sale di ammonio quaternario.

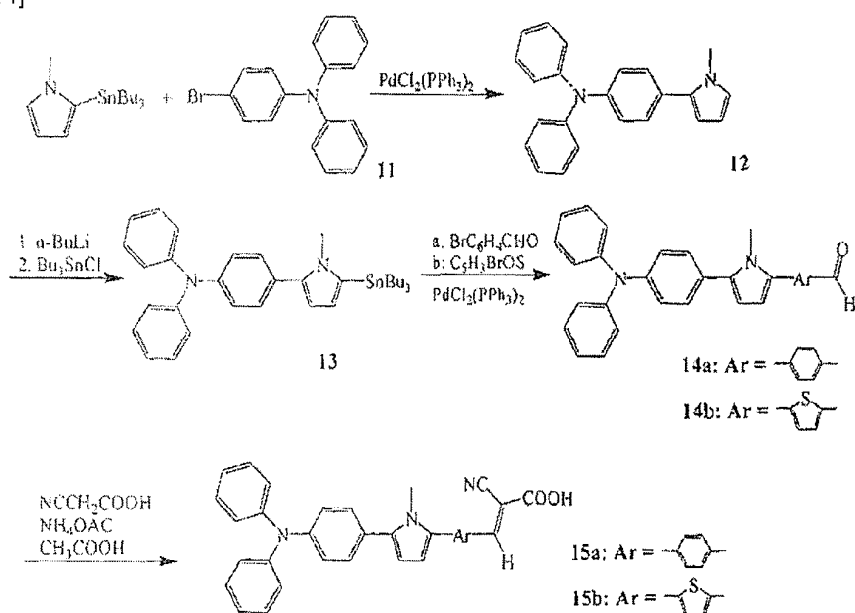
[0023] Inoltre, il composto colorante della presente invenzione può venire usato come colorante per una cella solare sensibilizzata con colorante.

[0024] Altri scopi, vantaggi e nuove caratteristiche dell'invenzione diventeranno più evidenti dalla seguente descrizione dettagliata.

Descrizione dettagliata della forma di realizzazione preferita

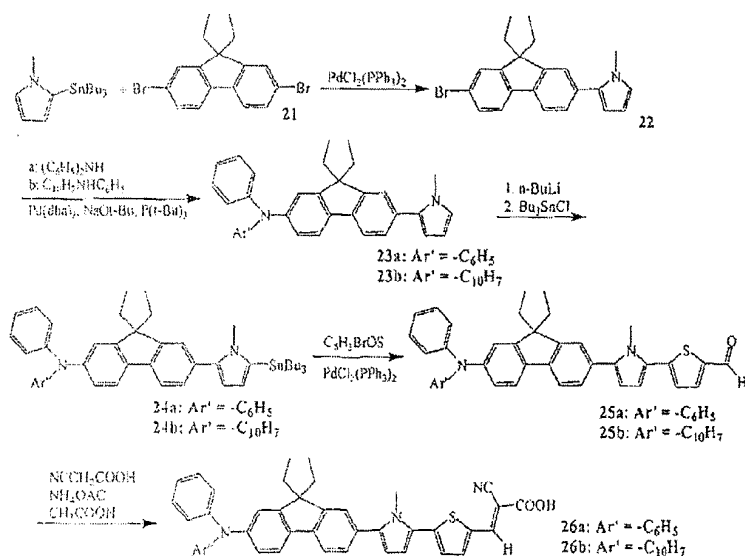
[0025] Un composto colorante della presente invenzione può venire preparato mediante i procedimenti mostrati negli schemi da 1 a 4.

[0026] [Schema 1]



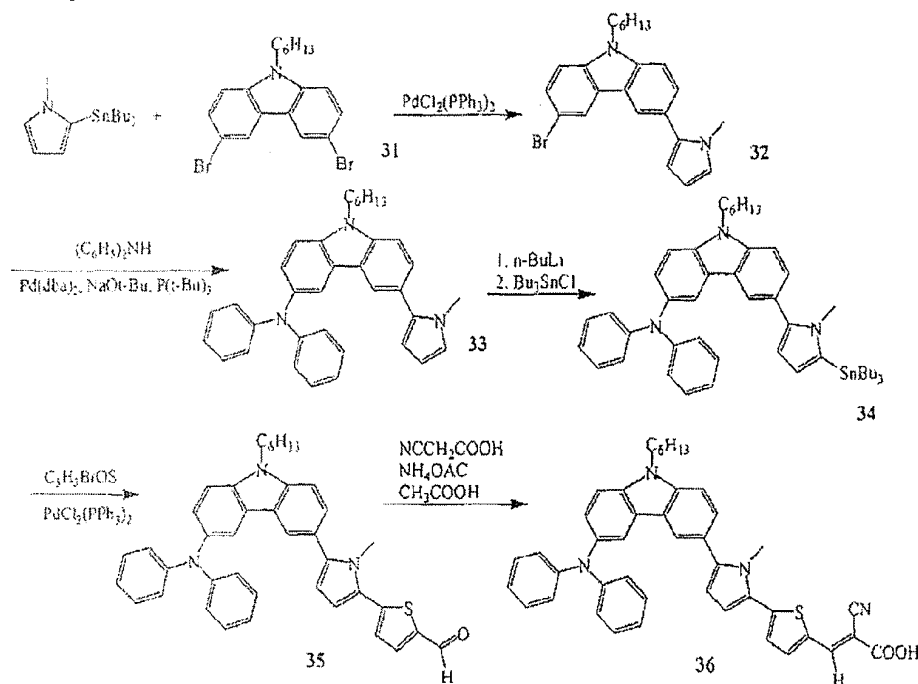
[0027] Come mostrato nello schema 1, 4-bromo-N,N-difenilammina (11) viene fatta reagire con 1-metil-2-(tributylstannil)-1H-pirrol-2-il) mediante la reazione di accoppiamento di Stille ottenendo 4-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilammina (12). n-butilitio viene fatto reagire con 4-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilammina (12), e quindi a questo viene aggiunto tributylstannilcloruro, ottenendo 4-(1-metil-5-(tributylstannil)-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilammina (13). 4-(1-metil-5-(tributylstannil)-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilammina (13) viene fatta reagire con 4-bromobenzaldeide mediante la reazione di accoppiamento di Stille ottenendo 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1A-pirrol-2-il)-benzaldeide (14a). Infine, 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1A-pirrol-2-il)-benzaldeide (14a) viene fatta reagire con acido cianoacetico in acido acetico usando acetato di ammonio come catalizzatore, e viene sintetizzato acido (E)-2-ciano-3-[4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)]fenil)acrilico (15a).

[0028] Schema 21



[0029] Come mostrato nello schema 2, 2,7-dibromo-9,9-diethyl-9H-fluorene (21) viene fatto reagire con 1-metil-2-(tributilstannil)-1H-pirrolo mediante la reazione di accoppiamento di Stille ottenendo 2-(7-bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)-1-metil-1H-pirrolo (22). Quindi, in presenza di *tert*-butossido di sodio, Pd(dba)₂ e tri-*tert*-butilfosfina, 2-(7-bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)-1-metil-1H-pirrolo (22) viene fatto reagire con difenilammina ottenendo 9,9-diethyl-7-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (23a). *n*-butil-litio viene fatto reagire con 9,9-diethyl-7-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (23a), ed a questo viene quindi aggiunto tributilstannilcloruro, ottenendo N-metil-2-(7-difenil-ammino-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)-5-tributilstannilpirrolo (24a). N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)-5-tributilstannilpirrolo (24a) viene fatto reagire con 5-bromo-2-tiofen-carbossaldeide mediante reazione di accoppiamento di Stille, ottenendo 5-[N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)pirrol-5-il]-tiofen-2-carbaldeide (25a). Infine, 5-[N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)pirrol-5-il]-tiofen-2-carbaldeide (25a) viene fatta reagire con acido cianoacetico in acido acetico usando acetato di ammonio come catalizzatore, e si ottiene acido (E)-2-cyano-3-[5-(N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-il)pirrol-5-il)tiofen-2-il]acrilico (26a).

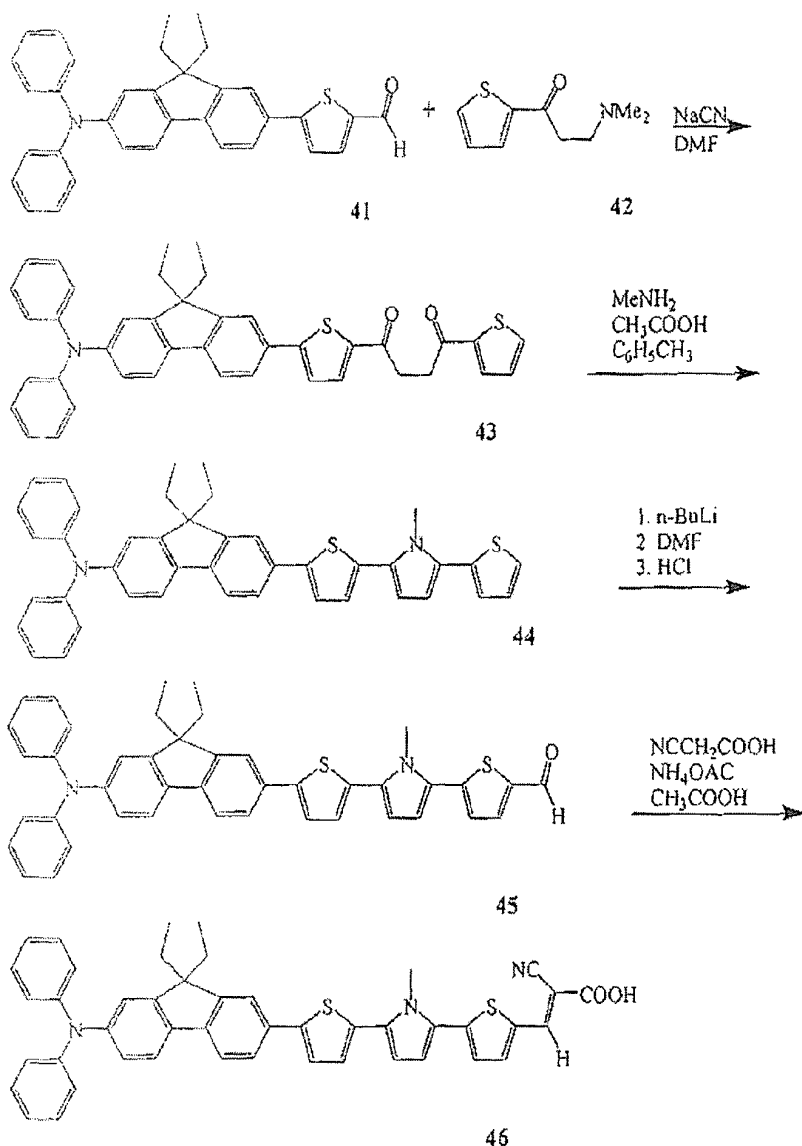
[0030] [Schema 3]



[0031] Come mostrato nello schema 3, 3,6-dibromo-9-ethyl-9H-carbazolo (31) viene fatto reagire con 1-metil-2-(tributilstannil)-1H-pirrolo mediante reazione di accoppiamento di Stille ottenendo N-metil-2-(3-bromo-9-ethyl-9H-carbazol-6-il)pirrolo (32).

[0032] Quindi, in presenza di terz-butossido di sodio, Pd(dba)₂ e tri-terz-butilfosfina, N-metil-2-(3-bromo-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (32) viene fatto reagire con difenilammina ottenendo N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (33). n-butill-litio viene fatto reagire con N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (33), ed a questo viene quindi aggiunto tributilstannil-cloruro ottenendo N-metil-2-(3-dif enilammino-9-e-sil-9H-carbazol-6-il)-5-tributilstannilpirrolo (34). N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)-5-tributilstannilpirrolo (34) viene fatto reagire con 5-bromo-2-tiofen-carbaldeide mediante reazione di accoppiamento di Stille ottenendo 5- N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)-pirrol-5-il]tiofen-2-carbaldeide (35). Infine, 5-N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrol-5-il]tiofen-2-carbaldeide (35) viene fatta reagire con acido cianoacetico in acido acetico usando acetato di ammonio come catalizzatore, e si ottiene acido (E)-2-ciano-3-[5-(N-metil-2-(3-dif enilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrol-5-il)-tiofen-2-il] acrilico (36).

[0033] [Schema 4]



[0034] Come mostrato nello schema 4, in presenza di cialiuoro di sodio, 5-(7-dif enilammino-9, 9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofen-2-carbaldeide (41) viene fatta reagire con 3-dimetilammino-1-(2-tienil)-1-propanone (42) ottenendo 1-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-4-(tiofen-2-il)-1,4-butandione (43). Quindi, in presenza di acido acetico, 1-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-4-(tiofen-2-il)-1,4-butandione (43) viene fatto reagire con metilammina ottenendo 9,9-dietil-7-(5-(N-metil-5-(tiofen-2-il)-pirrol-2-il)-tiofen-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (44). n-butill-litio viene fatto reagire con 9,9-dietil-7-(5-(N-metil-5-(tiofen-2-il)-pirrol-2-il)-tiofen-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (44), e quindi a questo viene aggiunta DMF ottenendo 5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-N-metil-pirrol-2-il) tiofen-2-carbaldeide (45). Infine, 5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-N-metil-pirrol-2-il) tiofen-2-carbaldeide (45) viene fatta reagire con acido cianoacetico in acido acetico u-sando acetato di ammonio come

catalizzatore, e acido (E)-2-ciano-3-(5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-W-metil-pirrol-2-il)-tiofen-2-il)acrilico (46).

[0035] I seguenti esempi hanno scopo di illustrazione della presente invenzione. Tuttavia, il campo della presente invenzione deve venire definito dalle rivendicazioni allegate, e gli esempi seguenti non sono costruiti per limitare in alcun modo del campo della presente invenzione. Nella presente invenzione, la molecola del composto colorante viene presentata in forma di acido libero. Ciononostante, la forma effettiva del composto colorante della presente invenzione può essere sale, e più probabilmente può essere sale di metallo alcalino oppure sale di ammonio quaternario. Senza spiegazioni specifiche, l'unità delle parti e le percentuali usate negli esempi sono calcolate in peso e la temperatura viene rappresentata in gradi Celsius (°C).

[0036] Di seguito, viene illustrato in dettaglio il procedimento per la preparazione del composto colorante della presente invenzione, facendo riferimento ai precedenti schemi da 1 a 4.

Esempio 1

[0037] Sintesi di 4-(1-metil-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilaniilina (12).

[0038] Sotto atmosfera di azoto, 3,24 parti di 4-bromo-N,N-difenilaniilina (11), 4,00 parti di 1-metil-2-(tributilstannil)-1H-pirrololo, che è stato sintetizzato secondo il procedimento illustrato in Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 52, e 0,07 parti di PdCl₂(PPh₃)₂ sono state aggiunte in dimetilformammide anidra sotto agitazione ottenendo una miscela, che è stata quindi riscaldata a 100°C e fatta reagire per 16 ore. Dopo che la miscela è stata raffreddata, è stata usata una soluzione acquosa di KF per interrompere la reazione. La miscela è stata estratta mediante dietilere, lavata con una soluzione salina concentrata e quindi disidratata mediante solfato di magnesio. Dopo aver allontanato il solvente, il prodotto è stato purificato mediante diclorometano/esano in una colonna di silicagel ottenendo il composto (12) del presente esempio.

Esempio 2

[0039] Sintesi di 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-benzaldeide (14a)

[0040] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 1, tranne per il fatto che sono state usate 1,85 parti di 4-bromo-benzaldeide per sostituire 4-bromo-N,N-difenilaniilina, e 6,63 parti di 4-(1-metil-5-(tributilstannil)-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilaniilina (13) sono state usate per sostituire 1-metil-2-(tributilstannil)-1H-pirrololo, in cui 4-(1-metil-5-(tributilstannil)-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilaniilina (13) è stata sintetizzata secondo il procedimento illustrato in Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 52.

Esempio 3

[0041] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-[4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)]fenil)acrilico (15a)

[0042] 0,80 parti di 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-benzaldeide (14a), 0,21 parti di acido cianoacetico e 0,04 parti di acetato di ammonio sono state aggiunte in 10 parti di acido acetico sotto agitazione ottenendo una miscela, la quale è stata quindi riscaldata a 120°C e fatta reagire per 8 ore. Dopo che la miscela è stata raffreddata a 25°C, il solido risultante è stato estratto, lavato con acqua, dietilere e metanolo in successione ottenendo un solido marrone scuro. Infine, il solido marrone scuro è stato purificato in una colonna di silicagel ottenendo il composto (15a) del presente esempio.

Esempio 4

[0043] Sintesi di 5-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-tiofen-2-carbaldeide (14b)

[0044] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 2, tranne per il fatto che sono state usate 1,91 parti di 5-bromo-2-tiofencarbossaldeide per sostituire 4-bromo-benzaldeide.

Esempio 5

[0045] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-(5-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-tiofen-2-il)acrilico (15b)

[0046] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 3, tranne per il fatto che sono state usate 0,81 parti di 5-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-tiofen-2-carbaldeide (14b) per sostituire 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)benzaldeide (14a).

Esempio 6

[0047] Sintesi di 2-(7-bromo-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-1-metil-1H-pirrololo (22)

[0048] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 1, tranne per il fatto che sono state usate 3,80 parti di 2,7-dibromo-9,9-dietil-9H-fluorene (21) per sostituire 4-bromo-N,N-difenilaniilina.

Esempio 7

[0049] Sintesi di 9,9-dietil-7-(1-metil-1H-pirrol-2-il) -N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (23a)

[0050] 3,00 parti di 2-(7-bromo-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-1-metil-1H-pirrolo (22), 1,54 parti di difenilammina, 1,14 parti di *tert*-butossido di sodio, 0,09 parti di Pd(dba)₂ e 0,065 parti di tri-*tert*-butilfostina sono state aggiunte in 50 parti di toluene sotto agitazione ottenendo una miscela, che è stata quindi riscaldata a 80°C e fatta reagire per 8 ore. Dopo che la reazione è stata interrotta mediante acqua, il prodotto è stato estratto mediante dietilere e quindi disidratato mediante solfato di magnesio. Dopo che il solvente è stato allontanato, il prodotto è stato purificato mediante diclorometano/esano in una colonna di silicagel ottenendo il composto (23a) del presente esempio.

Esempio 8

[0051] Sintesi di 5-[N-metil-2-(7-difenilammino-9, 9-dietil-9H-fluoren-2-il) pirrol-5-il] -tiofen-2-carbaldeide (25a)

[0052] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 4, tranne per il fatto che sono state usate 8,18 parti di N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (24a) per sostituire 4-(1-metil-5-(tributilstannil)-1H-pirrol-2-il)-N,N-difenilammina, in cui N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (24a) è stato sintetizzato secondo il procedimento illustrato in Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 52.

Esempio 9

[0053] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-[5-(N-metil-2-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)pirrol-5-il)tiofen-2-il]acrilico (26a)

[0054] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 3, tranne per il fatto che sono state usate 1,08 parti di 5-[W-metil-2-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-pirrol-5-il]tiofen-2-carbaldeide (25a) per sostituire 4-(5-(4-(difenilammino) fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)-benzaldeide (14a).

Esempio 10

[0055] Sintesi di N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-pirrolo (23b)

[0056] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 7, tranne per il fatto che sono state usate 2,0 parti di N-fenil-1-naftilammina per sostituire difenilammina.

Esempio 11

[0057] Sintesi di 5-[N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)pirrol-5-il]-tiofen-2-carbaldeide (25b)

[0058] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 4, tranne per il fatto che sono state usate 8,72 parti di N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (24b) per sostituire 4-(1-metil-5-(tributilstannil)-1H-pirrol-2-il) -N,N-difenilammina, in cui N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9, 9-dietil-9H-fluoren-2-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (24b) è stato sintetizzato secondo il procedimento illustrato in Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 52.

Esempio 12

[0059] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-[5-(N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il) -pirrol-5-il)tiofen-2-il]acrilico (26b)

[0060] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 3, tranne per il fatto che sono state usate 1,17 parti di 5-[N-metil-2-(7-(N-fenil-1-naftilammino)-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-pirrol-5-il]-tiofen-2-carbaldeide (25b) per sostituire 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)benzaldeide.

Esempio 13

[0061] Sintesi di N-metil-2-(3-bromo-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (32)

[0062] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 1, tranne per il fatto che sono state usate 4,09 parti di 3, 6-dibromo-9-esil-9H -carbazolo (31) per sostituire 4-bromo-N,N-difenilammina.

Esempio 14

[0063] Sintesi di N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (33).

[0064] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 7, tranne per il fatto che sono state usate 3,23 parti di N-metil-2-(3-bromo-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrolo (32) per sostituire 2-(7-bromo-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-1-metil-1H-pirrolo.

Esempio 15

[0065] Sintesi di 5-[N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)-pirrol-5-il]-tiofen-2-carbaldeide (35)

[0066] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 4, tranne per il fatto che sono state usate 8,50 parti di N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (34) per sostituire 4-(1-metil-5-(tributilstannil)-1H-pirrol-2-il)-W,A7-difenilanilina, in cui N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)-5-tributil-stannil-pirrolo (34) è stato sintetizzato secondo il procedimento illustrato in Armaroli, N.; Balzani, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 52.

Esempio 16

[0067] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-[5-(N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrol-5-il)-tiofen-2-il]acrilico (36)

[0068] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 3, tranne per il fatto che sono state usate 1,13 parti di 5-[N-metil-2-(3-difenilammino-9-esil-9H-carbazol-6-il)pirrol-5-il]tiofen-2-carbaldeide (35) per sostituire 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)benzaldeide.

Esempio 17

[0069] Sintesi di 1-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-4-(tiofen-2-il)-1,4-butandione (43)

[0070] Sotto atmosfera di azoto, 0,12 parti di cianuro di sodio macinato sono state miscelate con 1,00 parti di dimetilformammide, e quindi a questo sono state aggiunte 1,20 parti di 5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)tiofen-2-carbaldeide (41) disciolte in 5,00 parti di dimetilformammide, ottenendo una miscela. Dopo aver agitato per 10 minuti, 0,44 parti di 3-dimetilammino-1-(2-tienil)-1-propanone (42) disciolte in 5,00 parti di dimetilformammide sono state aggiunte alla miscela lentamente in 10 minuti. Dopo che la miscela di colore rosso scuro è stata fatta reagire per 16 ore, questa è stata aggiunta in 100 parti di acqua e quindi estratta con diclorometano. La soluzione di estrazione combinata è stata lavata, in successione, con 40 parti di HC1 al 10%, 40 parti di NaHCO₃ acquoso saturo e 50 parti di acqua, e quindi disidratata mediante solfato di magnesio. Dopo aver allontanato il solvente, il prodotto è stato purificato mediante diclorometano/esano in una colonna di silicagel ottenendo il composto (43) del presente esempio.

Esempio 18

[0071] Sintesi di 9,9-dietil-7-(5-(A7-metil-5-(tiofen-2-il)pirrol-2-il)tiofen-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (44)

[0072] Sotto atmosfera di azoto, una soluzione in miscela comprendente 0,94 parti di 1-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)-tiofenil-2-il)-4-(tiofen-2-il)-1,4-butandione (43), 0,27 parti di una soluzione acquosa di metilammina al 40%, 0,20 parti di acido acetico glaciale e 30 parti di toluene è stata aggiunta in un pallone di reazione dotato di una trappola di Dean Stark, ed è stata eseguita una reazione al ricadere per 48 ore. La soluzione in miscela è stata lavata con acqua e quindi 10 strato organico è stato concentrato sotto vuoto ottenendo un residuo. Il residuo è stato disciolto mediante diclorometano, lavato in successione con NaHCO₃ acquoso saturo, acqua ed una soluzione salina concentrata e quindi disidratato mediante solfato di magnesio. Dopo aver allontanato il solvente, 11 prodotto è stato purificato mediante diclorometano/esano in una colonna di silicagel ottenendo il composto (44) del presente esempio.

Esempio 19

[0073] Sintesi di 5-(5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)tiofenil-2-il)-N-metil-pirrol-2-il)-tiofen-2-carbaldeide (45)

[0074] Sotto atmosfera di azoto, una soluzione in miscela comprendente 0,40 parti di 9,9-dietil-7-(5-(N-metil-5-(tiofen-2-il)pirrol-2-il)-tiofen-2-il)-N,N-difenil-9H-fluoren-2-ammina (44) e tetraidrofurano (THF) sono stati raffreddati a -78°C usando un bagno di N₂ liquido-acetone. 0,40 parti di una soluzione in esano di n-butillitio (1,6 M) sono state aggiunte nella soluzione in miscela goccia a goccia in 10 minuti sotto forte agitazione. La soluzione è stata riscaldata a 0°C in 1 ora e quindi mantenuta a 0°C per 1 ora, dopodiché è stata raffreddata a -78°C, ed è stato aggiunto diclorometano. La temperatura della miscela è stata riportata a 25°C, e la miscela è stata agitata per 16 ore. La reazione è stata interrotta usando HC1 IN, e quindi è stato estratto il prodotto mediante dietilere, e la soluzione di estrazione combinata è stata disidratata mediante solfato di magnesio. Dopo aver allontanato il solvente, il prodotto è stato purificato mediante diclorometano/esano in una colonna di silicagel ottenendo il composto (45) del presente esempi.

Esempio 20

[0075] Sintesi di acido (E)-2-ciano-3-(5-(5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)tiofenil-2-il)-N-metil-pirrol-2-il)tiofen-2-il)acrilico (46)

[0076] Il composto del presente esempio è stato sintetizzato mediante lo stesso procedimento descritto nell'esempio 3, tranne per il fatto che sono state usate 1,23 parti di 5-(5-(5-(7-difenilammino-9,9-dietil-9H-fluoren-2-il)tiofenil-2-il)-N-metil-pirrol-2-il)-tiofen-2-carbaldeide (45) per sostituire 4-(5-(4-(difenilammino)fenil)-1-metil-1H-pirrol-2-il)benzaldeide.

Procedimenti e risultati della prova**[0077]** Spettro UV-Visibile

[0078] Usando dimetilformammide come solvente, i composti coloranti sintetizzati nell'esempio 3, esempio 5, esempio 9, esempio 12 ed esempio 20 della presente invenzione sono stati formulati, nelle soluzioni coloranti, in una concentrazione di $1,0 \times 10^{-5}M$. Inoltre, usando dimetilformammide come solvente, il composto colorante sintetizzato nell'esempio 16 della presente invenzione ed il colorante N719 sono stati formulati, nelle soluzioni coloranti, in una concentrazione di $2,0 \times 10^{-5}M$. Quindi, sono stati misurati gli spettri UV-Visibile delle soluzioni coloranti summenzionate.

[0079] Produzione e prova della cella solare sensibilizzata con colorante

[0080] Un elettrodo preparato mediante particelle na-nanocristalline di TiO_2 è stato imbevuto in una soluzione comprendente il composto colorante della presente invenzione per un periodo di tempo, ed il composto colorante ha aderito alle particelle nano-cristalline di TiO_2 dell'elettrodo. L'elettrodo con le particelle nanocristalline di TiO_2 è stato e-stratto, lavato leggermente con un solvente ed asciugato, e quindi è stato rivestito con un contro-elettrodo e sigillato. Dopodiché, a questo è stato aggiunto un elettrolita (soluzione in acetonitrile di t-butilpiridina 0,05M $I_2/0,5M$ LiI/0,5M), e l'apertura per l'introduzione è stata sigillata ottenendo la cella solare sensibilizzata con colorante con un'area efficace di $0,25 \text{ cm}^2$. Sono stati misurati la corrente di cortocircuito (J_{sc}), la tensione a vuoto (V_{oc}), l'efficienza di conversione fotoelettrica (#), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza di conversione da fotone incidente a corrente (IPCE) della cella solare sensibilizzata con colorante risultante.

Esempio comparativo

[0081] Una cella solare sensibilizzata con colorante preparata con il colorante N719 è stata prodotta con lo stesso procedimento descritto in precedenza. Inoltre, sono stati anche misurati, sotto illuminazione di luce stimolata a 1.5 AM, la corrente di cortocircuito (J_{sc}), la tensione a vuoto (V_{oc}), l'efficienza di conversione fotoelettrica (#), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza di conversione da fotone incidente a corrente (IPCE) della cella solare sensibilizzata con colorante con il colorante N719.

[0082] I risultati della prova sono mostrati nella seguente tabella 1:

[0083] Tabella 1

Risultati della prova del colorante e della cella solare sensibilizzata con colorante

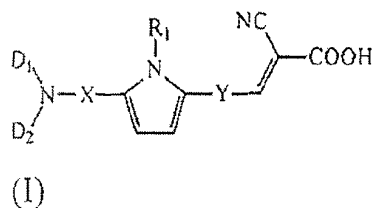
	colorante	Coefficiente di assorbimento molare della lunghezza d'onda di assorbimento massima ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	# (%)
Esempio 3	15a	53 900	13.47	0.60	0.59	4.77
Esempio 5	15b	45 600	14.20	0.57	0.60	4.79
Esempio 9	26a	70 900	18.14	0.61	0.56	6.16
Esempio 12	26b	73 800	16.79	0.64	0.58	6.18
Esempio 16	36	27 100	12.93	0.58	0.64	4.80
Esempio 20	46	97 000	13.54	0.60	0.64	5.25
Esempio comparativo	N719	12 600	16.08	0.72	0.63	7.19

[0084] I risultati della prova della tabella 1 mostrano che il coefficiente di assorbimento molare della lunghezza d'onda massima di assorbimento dei composti coloranti della presente invenzione è superiore al coefficiente di assorbimento molare della lunghezza d'onda massima di assorbimento del colorante M719. Questo significa che i composti coloranti della presente invenzione possono raggiungere la stessa efficienza di assorbimento del colorante N719 con minori quantità di utilizzo.

[0085] In conclusione, la presente invenzione differisce dalle tecniche precedenti in diversi modi, come negli scopi, nei procedimenti e nell'efficienza, oppure anche nella tecnologia, ricerca e progetto. Sebbene la presente invenzione sia stata descritta con riferimento alle sue forme di realizzazione preferite, si deve comprendere che possono venire effettuate molte altre possibili modifiche e variazioni senza distaccarsi dal campo dell'invenzione come rivendicato di seguito. Quindi, il campo della presente invenzione viene definito secondo le rivendicazioni allegate alla presente, ed i precedenti esempi non devono essere intesi come limitativi in alcun modo del campo della presente invenzione.

Rivendicazioni

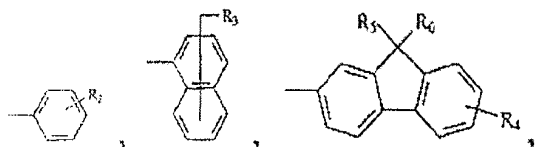
1. Composto colorante che viene rappresentato dalla seguente formula (I):



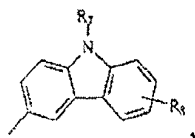
in cui

R₁ è C₁₋₆ alchile;

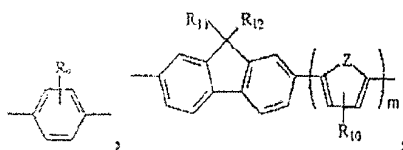
D₁ e D₂ sono ciascuno indipendentemente C₁₋₆ alchile,



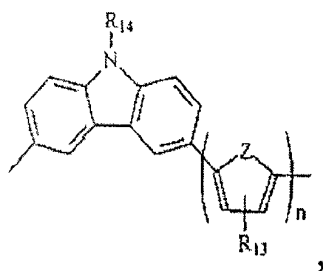
oppure



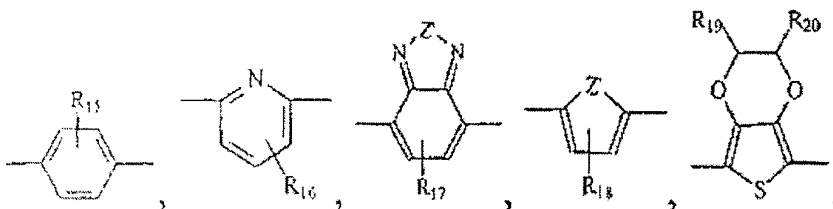
in cui R₂, R₃, R₄ e R₈ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile, ammino oppure alogeno, R₅ e R₆ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, e R₇ è H oppure C₁₋₆ alchile; X è



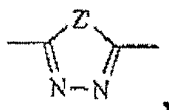
oppure



in cui R₉, R₁₁ e R₁₂ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure alogeno, R₁₀, R₁₃ e R₁₄ sono ciascuno indipendentemente H oppure C₁₋₆ alchile, Z è O, S oppure Se, m è 0 oppure 1, e n è 0 oppure 1; Y è



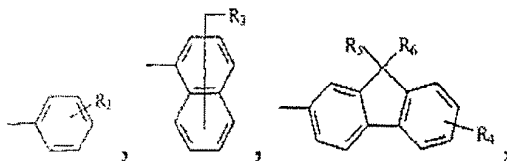
oppure



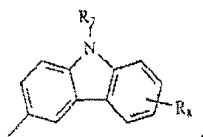
CH 698 762 A2

in cui R_{15} , R_{16} e R_{17} sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, R_{18} , R_{19} e R_{20} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile, e Z' è O, S oppure Se.

2. Composto colorante secondo la rivendicazione 1, in cui D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente

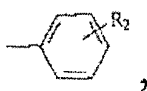


oppure

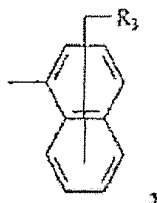


in cui R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_8 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, e R_7 è C_{1-6} alchile.

3. Composto colorante secondo la rivendicazione 1, in cui D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente

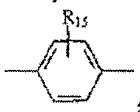


oppure

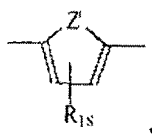


in cui R_2 e R_3 sono ciascuno indipendentemente H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile, ammino oppure alogeno.

4. Composto colorante secondo la rivendicazione 3, in cui R_2 e R_3 sono H.
 5. Composto colorante secondo la rivendicazione 1, in cui Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0.
 6. Composto colorante secondo la rivendicazione 5, in cui R_9 , R_{11} , R_{12} e R_{14} sono ciascuno indipendentemente H oppure C_{1-6} alchile.
 7. Composto colorante secondo la rivendicazione 6, in cui R_{10} è H.
 8. Composto colorante secondo la rivendicazione 1, in cui y è

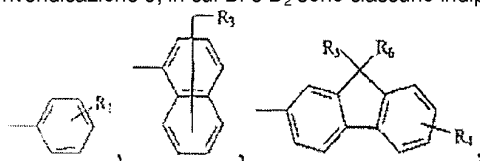


oppure



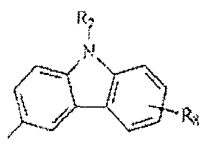
in cui R_{15} è H, C_{1-6} alchile, C_{1-6} alcossile oppure alogeno, R_{18} è H, C_{1-6} alchile e Z' è O, S oppure Se.

9. Composto colorante secondo la rivendicazione 8, in cui Z' è S.
 10. Composto colorante secondo la rivendicazione 9, in cui D_1 e D_2 sono ciascuno indipendentemente



oppure

CH 698 762 A2

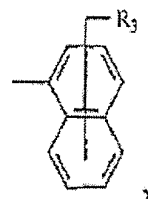


in cui R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile oppure a-logeno, e R₇ è C₁₋₆ alchile.

11. Composto colorante secondo la rivendicazione 10, in cui Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0.
12. Composto colorante secondo la rivendicazione 11, in cui R₁₅ e R₁₈ sono H.
13. Composto colorante secondo la rivendicazione 9, in cui D₁ e D₂ sono ciascuno indipendentemente

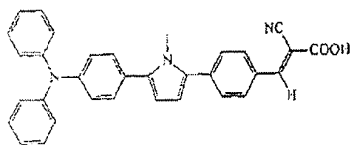


oppure

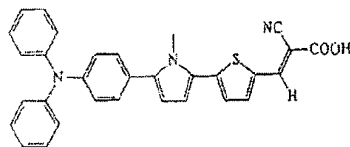


in cui R₂ e R₃ sono ciascuno indipendentemente H, C₁₋₆ alchile, C₁₋₆ alcossile, animino oppure alogeno.

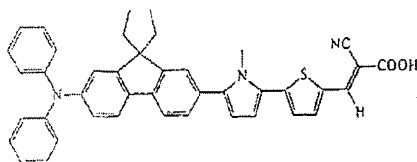
14. Composto colorante secondo la rivendicazione 13, in cui R₂ e R₃ sono H.
15. Composto colorante secondo la rivendicazione 14, in cui Z è S, m è 0 oppure 1 e n è 0.
16. Composto colorante secondo la rivendicazione 15, in cui R₁₅ e R₁₈ sono H.
17. Composto colorante secondo la rivendicazione 1, in cui il composto colorante viene usato come colorante per una cella solare sensibilizzata con colorante.
18. Composto colorante che è rappresentato dalle seguenti formule (15a), (15b), (26a), (26b), (36) oppure (46):



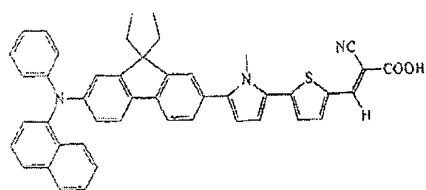
(15a)



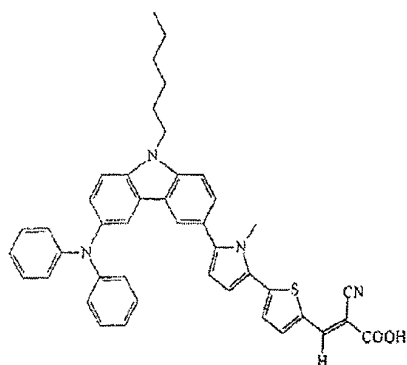
(15b)



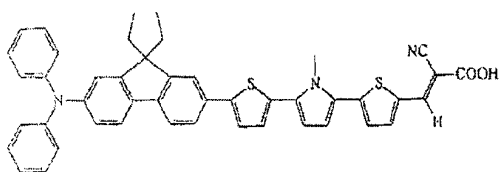
(26a)



(26b)



(36)



(46)

19. Composto colorante secondo la rivendicazione 18, in cui il composto colorante viene usato come colorante per una cella solare sensibilizzata con colorante.