



CNR – ISMN

ISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI

PROGRAMMA SHORT TERM MOBILITY 2008

21 Settembre 2008 -12 Ottobre 2008

***“SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DYE SENSITIZERS FOR
APPLICATION IN SOLAR CELLS (DSSC)”***

Istituzione ospitante

Institute for Molecules and Materials

Radboud University Nijmegen

The Netherlands

Proponente

DOTT. GABRIEL MARIA INGO

Fruitore

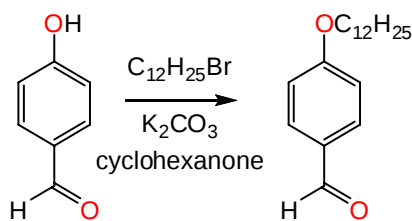
DOTT.SSA MARIA ANGELA CASTRICIANO

Come previsto da progetto, l'attività svolta presso l'Istituto per Molecole e Materiali (IMM) dell'Università di Nijmegen, Olanda, sotto la supervisione del Prof. A.E. Rowan, è stata rivolta allo sintesi di nuovi coloranti organici (porfirine) che verranno in seguito provate come sensibilizzatori per la titania nanostrutturata in celle (DSSC) di terza generazione. Accanto ai complessi di rutenio ancora ineguagliati in termini d'efficienza e stabilità la ricerca nel settore si sta muovendo verso l'uso di coloranti organici naturali e di sintesi. In questo contesto porfirine e loro derivati attraggono molto l'attenzione in virtù del ruolo da loro svolto nei sistemi antenna naturali, in cui tali molecole presentano delle specifiche organizzazioni su scala nanometrica. Queste classi di molecole presentano i) bande d'assorbimento con elevati coefficienti d'estinzione molare che coprono un esteso intervallo di lunghezze d'onda (visibile e vicino infrarosso); ii) uno stato eccitato di singoletto ($> 1\text{ ns}$); iii) una velocità di trasferimento elettronico dell'ordine dei femtosecondi. In virtù di queste proprietà chimico-fisiche i composti in questione sono oggetto di studio sia in campo scientifico (ricerca di base) che applicativo-industriale. La scelta del sostituito nella posizione dell'anello porfirinico è importante per favorire la comunicazione elettronica fra il colorante e la titania. Questo ultimo aspetto è di particolare rilievo, poiché determina l'alta l'efficienza di conversione fotonica (IPCE). Una proprietà ben nota per le porfirine è la capacità di auto-aggregazione per formare al minimo delle unità dimere. Tale proprietà dipende da un certo numero di fattori essenzialmente legati al grado di idrofobicità, alla presenza di una carica netta ed alla planarità delle molecole. Questo aspetto, estremamente interessante per la possibilità di accedere a sistemi organizzati con specifiche forme e dimensioni, diventa problematico nel caso dell'utilizzo di tali classe di molecole in DSSC poiché ne influenza le proprietà fotofisiche.

Pertanto, nell'ambito del progetto, è stata prevista la sintesi mirata di porfirine con specifici gruppi funzionali nella struttura del colorante che permettano sia un ancoraggio selettivo sulla superficie del semiconduttore atto a migliorarne la comunicazione elettronica con il *dye* sia ostacolare l'aggregazione.

In particolare, la sintesi è stata progettata in modo da ottenere dei coloranti che presentino sia gruppi benzoacidi in grado di interagire selettivamente sulla superficie della titania nanostrutturata utilizzata come semiconduttore sia gruppi arilici recanti lunghe catene alchiliche che conferiscano maggiore solubilità alla porfirina in solventi apolari e prevengano fenomeni di aggregazione fra i piani molecolari.

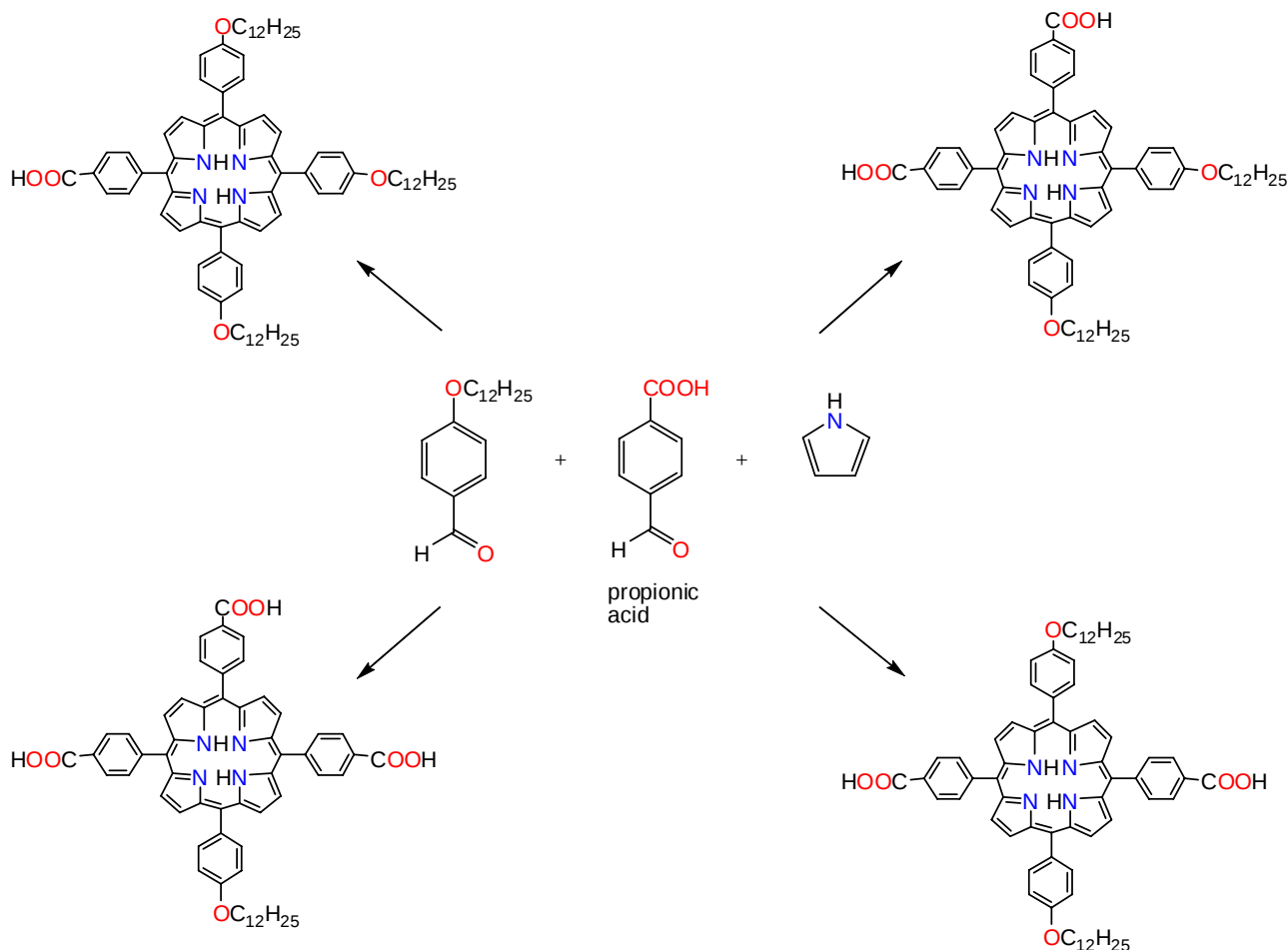
La sintesi dell'aldeide recante una catena alchilica con 12 atomi di carbonio è riportata di seguito



Schema 1

Una volta ottenuta e purificata l'aldeide l'approccio sintetico utilizzato per le porfirine segue la procedura riportata in letteratura da Adler e Longo.[A.D. Adler, F.R. Longo, W.J. Shergalis, J. Am. Chem. Soc., 86, 3145, 1964] che partendo da aldeidi opportunamente scelette permette di ottenere una miscela di porfirine con i diversi sostituenti, variamente combinati, nelle posizioni *meso* dell'anello aromatico.

Lo schema seguente mostra la strategia di sintesi adottata



Schema 2

La sintesi è stata effettuata lasciando a refluxo sotto agitazione per circa 3h una miscela 1:1:2 di aldeide con gruppi alchilici terminali (schema 1), carbossibenaldeide e pirrolo in acido propionico. A causa della polarità della miscela di reazione la purificazione attraverso l'uso di

colonna cromatografica su silica è stata parecchio difficile. Per una completa separazione dei vari componenti è stato necessario operare attraverso diverse separazioni cromatografiche su silica utilizzando come sistema eluente una miscela $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ con polarità crescente in funzione della frazione da purificare.

La natura delle porfirine presenti nelle diverse frazioni, una volta purificate è stata inequivocabilmente assegnata tramite l'individuazione del picco molecolare ottenuto attraverso spettrometria Maldi. L'analisi degli spettri ^1H NMR ha inoltre permesso di distinguere gli isomeri *cis* e *trans*. La caratterizzazione spettroscopica delle diverse molecole sintetizzate e l'efficienza come sensibilizzatori per la titania in funzione dei gruppi alchilici e benzoici presenti sul colorante sarà oggetto di studio futuro che prevede ulteriore collaborazione fra il gruppo di ricerca del CNR-ISMN ed il gruppo di ricerca dell'Università di Nijmegen.