



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Sintesi e caratterizzazione di un derivato porfirinico donatore-
accettore potenzialmente utile per celle solari organiche.

Relatore: Prof. Tommaso Carofiglio

Controrelatore: Prof. Antonino Morvillo

LAUREANDO: Nicola Dalle Carbonare

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

INDICE

Riassunto.	I
Abbreviazioni.	II
1. Introduzione	
1.1 Porfirine	
1.1.1 Definizione e nomenclatura.	1
1.1.2 Aromaticità delle porfirine.	2
1.1.3 Reattività delle porfirine.	3
1.1.4 Sintesi delle porfirine.	4
1.1.5 ¹ H-NMR delle porfirine.	8
1.1.6 Spettroscopia UV-Visibile delle porfirine.	10
1.1.7 Ruolo biologico ed applicazioni principali dei derivati porfirinici.	14
1.2 Porfirine e DSSC	
1.2.1 Descrizione di una DSSC.	16
1.2.2 Principio di funzionamento.	17
1.2.3 Parametri caratterizzanti di una DSSC.	18
1.2.4 Caratteristiche dei coloranti.	21
1.2.5 Sensibilizzatori organici.	22
1.2.6 Sensibilizzatori porfirinici.	24
1.2.7 Porfirina <i>target</i> .	28
2. Analisi retro sintetica.	31
2.1 Retro sintesi del nucleo porfirinico.	32
2.1.1 Condensazione mista pirrolo-aldeidi (via A).	33
2.1.2 Condensazione dipirrometano-aldeide (vie B e C).	34
2.1.3 Condensazione di derivati del dipirrometano (vie D-G).	36

2.2	Sintesi del nucleo porfirinico.	37
2.3	Sintesi del dipirrometano.	
2.3.1	Procedure di sintesi del dipirrometano.	38
2.3.2	Proprietà elettroniche e reattività del pirrolo.	40
2.3.3	Meccanismo di formazione del dipirrometano.	41
2.4	Introduzione del metallo nell'anello porfirinico	42
2.5	Funzionalizzazione del nucleo porfirinico.	
2.5.1	Possibili cammini retro sintetici.	42
2.5.2	Sequenza degli <i>step</i> sintetici.	46

3. Discussione dei risultati.

3.1	Risultati sperimentali.	
3.1.1	Sintesi dipirrometano (1).	49
3.1.2	Sintesi 5,15-bis-(3,5-di- <i>terz</i> -butilfenil)porfirina (2).	51
3.1.3	Sintesi [5,15-bis-(3,5-di- <i>terz</i> -butilfenil)porfirinato] Zinco (II) (3).	54
3.1.4	Sintesi [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di- <i>terz</i> butil fenil)porfirinato] Zinco (II) (4).	56
3.1.5	Sintesi [5,15-bis-(3,5-di- <i>terz</i> -butilfenil)-10,20-bis- (trimetilsililetinil)porfirinato] Zinco (II) (5).	58
3.1.6	Sintesi [5,15-bis-(3,5-di- <i>terz</i> -butilfenil)-10-(trifenil amminoetinil)-20-(4-carbossifeniletinil) porfirinato] Zinco(II).	60
3.2	Progetti futuri.	
3.2.1	Sintesi di porfirine <i>push-pull</i> su fase solida.	64
3.2.2	Studio cinetico della reazione di bromurazione della 5,15-bis-(3,5-di- <i>terz</i> -butilfenil)porfirina mediante un apparato microfluidico.	68

4. Conclusioni.

5. Parte sperimentale.

5.1 Solventi e reagenti commerciali. 77

5.2 Strumentazione. 79

5.3 Sintesi. 80

6. Bibliografia. 91

Appendice.

Riassunto.

In questo lavoro di tesi ho eseguito una serie di sintesi per ottenere una porfirina *push-pull*, classe di molecole particolarmente affascinante come coloranti organici in celle solari (DSSC). Dopo una preliminare analisi retro sintetica, indispensabile per valutare la migliore strategia di lavoro, ho deciso di costruire prima il macrociclo porfirinico e successivamente funzionalizzarlo nelle posizioni di interesse con un gruppo accettore (acido benzoico) ed uno donatore (trifenilammina) con uno spaziatore acetilenico. Ogni prodotto intermedio è stato purificato e caratterizzato. Le difficoltà incontrate nella purificazione dei prodotti finali ci hanno spinti a valutare delle strategie di sintesi alternative, ponendo le basi per progetti futuri particolarmente interessanti in una visione di produzione di queste porfirine su larga scala.

Abstract.

During my thesis I have tried to synthesized a *push-pull* porphyrin, one of the most promising classes of organic sensitizers in dye sensitized solar cells (DSSC). After a preliminary retro-synthetic analysis, needful to plan the correct synthesis path, I built up the porphyrin macrocycle first, and then I functionalized it with an acceptor group (benzoic acid) and a donor one (triphenylamine) both connected to the porphyrin ring with a methine bridge. Every intermediate was purified and then characterized. The difficulties encountered during the purification steps let me to evaluated alternative strategies of synthesis, laying the groundwork for future projects particularly interesting in a view of large-scale production of these porphyrins.

Abbreviazioni.

DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone
<i>p-chloranil</i>	Tetrachloro-1,4-benzoquinone
H₂(TPP)	meso-tetraphenylporphyrin
DSSC	Dye Sensitized Solar Cell
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
N3	<i>cis</i> -bis-(isothiocyanato)-bis-(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II)
N719	Di-tetrabutylammonium- <i>cis</i> -bis-(isothiocyanato)-bis-(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)
N749 (Black dye)	(tris-(isothiocyanato)-2,2',2''-terpyridil-4,4',4''-tricarboxylato) ruthenium(II).
Chl c2	chlorophyll c2
H₂(TCCP)	Tetrakis-(4-carboxyphenyl)porphyrin
Zn(TCCP)	[Tetrakis-(4-carboxyphenyl)porphyrinato]Zinco(II)
FbP2	5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-tris(4-pentylphenyl) porphyrin
ZnTXPSCA	4-(<i>trans</i> -2'-(2''-(5'',10'',15'',20''-tetraoxyl)porphyrinato Zinc(II))yl)ethen-1'-yl)-1-benzoic acid
Zn3	cyano-3-(2'-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrinato Zinc(II))yl)-acrylic acid
ZnD2	(2-Carboxy-5-(2'-(5',10',15',20'-tetra(4''-methylphenyl)porphyrinato Zinc(II))yl)penta-2,4-dienoic acid)
Y-D2	[5,15-bis-(3,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-10-(bis(4-hexylphenyl)amino)-20-(4-carboxyphenylethynyl) porphyrinato]Zinc(II)
LD-14	[5,15-bis-(2,6-dodecyloxyphenyl)-10-(4-N,N-dimethylamino phenyl ethynyl)-20-(4-carboxyphenylethynyl)porphyrinato] Zinc(II)
YD2-<i>o</i>-C8	[5,15-bis-(2,6-dioctoxyphenyl)-10-(bis(4-hexylphenyl)amino)-20-(4-carboxyphenylethynyl)porphyrinato]Zinc(II)

THF	Tetrahydrofuran
TBAF	Tetrabutylammonium fluoride

1. Introduzione.

1.1 Porfirine

1.1.1 Definizione e nomenclatura.

Le porfirine costituiscono una vasta classe di pigmenti cristallini fluorescenti di origine sintetica o naturale, caratterizzati da un'intensa colorazione rossa o viola. Esse sono accumulate da un sistema macrociclico aromatico contenenti 22 elettroni π , 18 dei quali delocalizzati nell'anello in accordo con la regola di Huckel $[4n+2]$ per l'aromaticità ($n = 4$), come discusso più in dettaglio nel paragrafo 1.1.2.

La struttura di base è chiamata porfina ed è formata da quattro anelli pirrolici legati da quattro carboni metinici a ponte (**Fig. 1.1**).

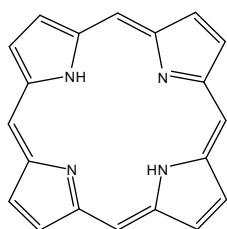


Fig. 1.1 Porfina

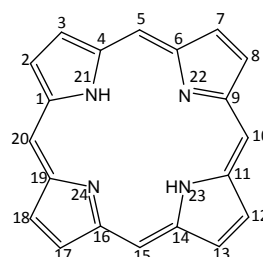


Fig. 1.2 Nomenclatura IUPAC dell'anello porfirinico.

La nomenclatura IUPAC^[1] prevede la numerazione di tutti i carboni dell'anello, compresi gli atomi di azoto, tali che i due azoti saturi ricevano i numeri 21 e 23 (**Fig. 1.2**). Le posizioni 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 e 19 sono indicate come α -pirroliche, le posizioni 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18 sono dette β -pirroliche e le posizioni 5, 10, 15 e 20 meso. Eventuali sostituenti formati da catene alchiliche vengono indicati assegnando a tutti gli atomi della catena il numero del carbonio porfirinico a cui sono legate con un apice che rappresenta il numero di legami di distanza dall'anello.

1.1.2 Aromaticità delle porfirine.

Analisi NMR,^[2] cristallografiche e studi teorici^[3] hanno dimostrato che le forme termodinamicamente più favorite per porfirine sostituite in modo simmetrico sono i due tautomeri degeneri trans NH. La migrazione dei protoni tra i due sembra procedere attraverso un meccanismo a stadi, passando per il tautomero cis meno favorito (**Fig. 1.3**).

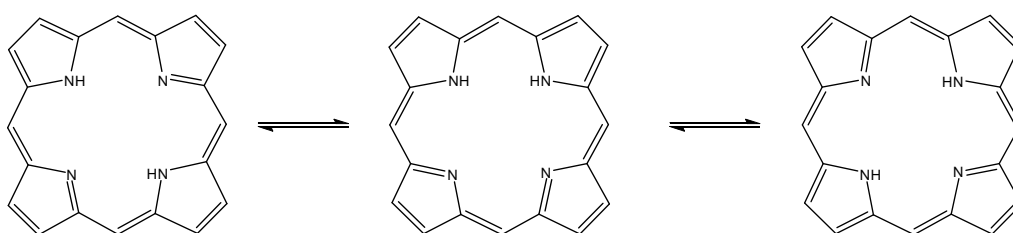


Fig. 1.3 Tautomeria dei derivati porfirinici.

Come risultato di questi studi e di altre evidenze sperimentali, la delocalizzazione dei 18 elettroni π per le porfirine è raggiunta come mostrato in **Fig. 1.4**.

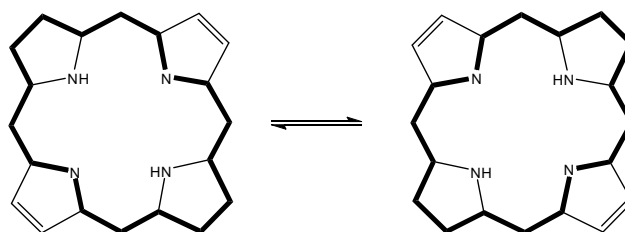


Fig. 1.4 Delocalizzazione del sistema π in porfirine simmetricamente sostituite.

Uno o due dei doppi legami periferici può subire quindi reazioni di addizione formando clorine (a) e batterioclorine (b) (**Fig. 1.5**) senza perdere l'aromaticità del macrociclo.

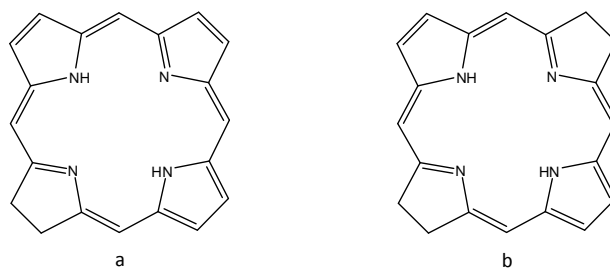


Fig. 1.5 Struttura della clorina (a) e della batterioclorina (b).

Per le metallo porfirine, invece, la delocalizzazione dei 18 elettroni π è mostrata in Fig. 1.6.

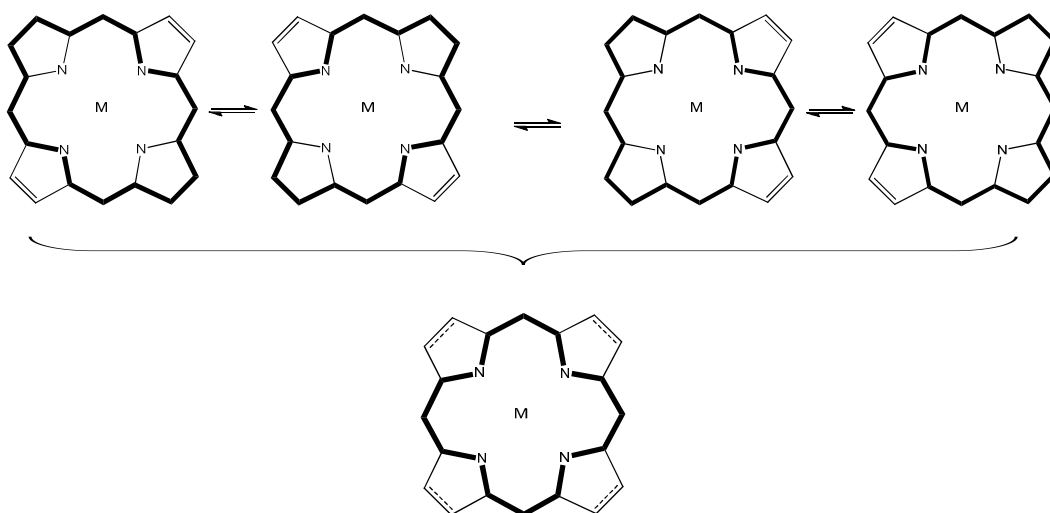


Fig. 1.6 Delocalizzazione del sistema π in metalloporfirine.

1.1.3 Reattività delle porfirine.

Una semplice generalizzazione della reattività delle porfirine venne proposta da Woodward nel 1962,^[4] predicendo uno spiccato carattere elettrofilo per i carboni in posizione meso rispetto a quelli β -pirrolici. La porfirina può essere immaginata come formata da due unità pirroleniche che tendono a mantenere il proprio setto aromatico di elettroni attirando densità elettronica dai carboni in meso adiacenti. Ciò li rende elettrone-deficienti rispetto ai carboni pirrolici disattivandoli nei confronti della sostituzione elettrofila.

L'ipotesi proposta da Woodward trovò conferme sia in vari studi teorici diversi anni dopo^[5,6] che nelle evidenze sperimentali raccolte. Le posizioni meso delle porfirine sono generalmente il sito di reazione preferenziale nelle sostituzioni elettrofile aromatiche, addizione nucleofila ed elettrofila, reazioni radicaliche, ossidazioni e riduzioni. Pur essendo elettronicamente più reattive, le posizioni meso sono stericamente meno accessibili, specialmente quando uno o due dei carboni β -pirrolici adiacenti sono sostituiti. Anche questi ultimi possono partecipare a reazioni di sostituzione e addizione.

Gli atomi di azoto imminici al centro del macrociclo possono venire attaccati da elettrofili o essere protonati per dare specie mono e dicationiche. I gruppi N-H sono invece leggermente acidi e vengono deprotonati in presenza di basi forti. Gli atomi di azoto centrali svolgono un importante ruolo nel trasferimento delle informazioni elettroniche dallo ione metallico e dai leganti in posizione assiale verso l'anello porfirinico.

Gli ioni metallici influiscono notevolmente sulla reattività delle porfirine a cui sono coordinati. La stabilità generalmente osservata è $\text{Fe(III)} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Ca}$.^[7] Metalli come Mg(II) e Zn(II) (configurazione d^0-d^{10} con un guscio elettronico esterno completo) si comportano come 'acidi soft' aumentando la densità elettronica nelle posizioni periferiche dell'anello e rendendo la sostituzione più facile nei carboni meso. Questi complessi vengono facilmente demetallati in condizioni mediamente acide. In maniera completamente opposta, metalli in configurazione d^1-d^5 come Sn(IV) e Fe(III) (generalmente metalli in alto stato di ossidazione) contengono orbitali d vuoti che possono fungere da accettori, riducendo la densità elettronica alla periferia della porfirina e facilitando di conseguenza le reazioni nelle posizioni β -pirroliche.

1.1.4 Sintesi delle porfirine.

Le più comuni metodologie di sintesi di porfirine meso e/o β -sostituite sono 1) la tetramerizzazione del pirrolo con aldeidi, 2) le

condensazioni [2+2], 3) le condensazioni [3+1] e 4) la chiusura d'anello di intermedi tetrapirrolici (biladieni e bileni).

La chimica delle porfirine meso sostituite ha la sua genesi con il lavoro di Rothemund del 1935^[8] che per primo investigò la sintesi della meso tetrametilporfirina dalla condensazione dell'acetaldeide e pirrolo in metanolo a differenti temperature. Nel 1941^[9] egli fornì una dettagliata procedura per la sintesi della meso tetrafenilporfirina che prevedeva il riscaldamento a 220°C per 48 ore in una fiala sigillata di una miscela di pirrolo e benzaldeide in piridina che portava alla formazione di cristalli porfirinici di colore blu con una resa del 7,5-9%. Elevate concentrazioni dei reagenti, elevate temperature ed assenza di agenti ossidanti sono le caratteristiche identificative del cosiddetto "metodo di Rothemund".

Un miglioramento in termini di rese venne apportato da Calvin^[10] che introducendo dello zinco acetato nella miscela ne raddoppiò il valore. Lo ione Zn^{2+} svolge un'azione templante nella formazione del macrociclo sotto forma di complesso del metallo.

A metà degli anni '60, Longo ed Adler riesaminarono la sintesi delle meso porfirine sviluppando un nuovo approccio in cui la condensazione avveniva in solvente acido a riflusso in aria in circa un'ora, con una concentrazione dei reagenti almeno dieci volte inferiore rispetto alla sintesi di Rothemund (da 3.6 M di pirrolo a 0.3-0.1 M di pirrolo ed aldeide equimolari).^[11] Per la reazione tra benzaldeide e pirrolo, tra gli acidi esaminati, quello propionico accelerava la reazione e seppure fornisse rese inferiori rispetto all'acido acetico, permetteva una più facile cristallizzazione della porfirina ottenendo un prodotto maggiormente puro. La scelta dell'acido doveva essere fatta considerando i suoi ruoli come solvente della reazione, catalizzatore e solvente di cristallizzazione. Condizioni anaerobiche fornivano rese inferiori (5% invece che 35-40% in acido acetico), mettendo in evidenza come un passaggio fondamentale della sintesi fosse l'ossidazione dell'intermedio porfirinogeno a carico dell'ossigeno atmosferico.^[12]

Nella prima metà degli ottanta il gruppo di Lindsey sviluppò una strategia di sintesi utilizzando un processo sequenziale di condensazione e ossidazione in condizioni di lavoro più blande, in maniera da ampliare il numero di aldeidi utilizzabili. L'idea prendeva spunto da alcune considerazioni preliminari:

- pirrolo e benzaldeide sono molecole reattive che non richiedono alte temperature per la condensazione. È noto infatti che la reazione tra aril aldeidi e nucleofili come la formazione acido catalizzata delle basi di Schiff e di acetali procedono in condizioni blande a temperatura ambiente;
- anche la biosintesi delle porfirine procede attraverso la formazione di un intermedio porfirinogeno, ossidato poi per formare il sistema aromatico porfirinico senza la necessità di usare condizioni drastiche;
- a sostegno di queste due osservazioni, l'acidificazione di una soluzione concentrata di pirrolo e acetone in etanolo forma l'ottametilporfirinogeno (precipitato bianco) con una resa del 76%.^[13]

L'approccio di Lindsey, noto come '*two-step one-flask room-temperature*', coinvolge in un primo *step* la condensazione di aldeide e pirrolo (10 mM) in diclorometano in presenza di acido trifluoroacetico o $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ per 30-60 minuti, a cui segue l'ossidazione con una quantità stechiometrica di DDQ o *p-chloranil* per formare la porfirina.^[14] La reazione è molto sensibile alla concentrazione dei reagenti e alla natura dell'acido utilizzato.^[15,16] Da un confronto tra i tre approcci descritti (**Tabella 1.1**) risulta come il metodo di Rothmund non presenti particolari vantaggi nella sintesi. D'altra parte, l'aspetto più attraente del metodo di Adler è la possibilità di ottenere cristalli di porfirina dal lento raffreddamento della miscela di reazione con diverse aril aldeidi (0.3 M) e rese attorno al 20%. Le maggiori limitazioni coinvolgono aldeidi con sostituenti che non sopravvivono in acido propionico a riflusso, diverse aldeidi alifatiche e 2,6-aril sostituite ed aldeidi

le cui porfirine non cristallizzano da acido propionico. Il metodo di Lindsey utilizza condizioni di lavoro blande ed è applicabile ad un'ampia varietà di aldeidi, tra cui quelle escluse nella sintesi di Adler, ottenendo inoltre rese generalmente più alte. Nei casi in cui entrambe le procedure siano applicabili, tra i vari fattori da considerare vi è anche la necessità di purificare il prodotto per cromatografia su colonna con il metodo di Lindsey.

Tabella 1.1 Confronto fra le tre diverse procedure di sintesi di porfirine meso sostituite.

	Metodi di sintesi		
	Rothemund ^a	Adler	Lindsey
Solvente	Piridina	Acido propionico Acido acetico	CH ₂ Cl ₂ CHCl ₃
Temperatura	220°C	141°C ^c	25°C
Catalizzatore	\	Solvente	TFA BF ₃ *OEt ₂ altri acidi ^d
Ossidante	\	O ₂	DDQ <i>p-chloranil</i>
Concentrazione	3.6 M ^b	0.3-0.1 M	0.1-0.001 M
Tempo di reazione	48 ore	1 ora	1 ora
Procedura	1 step	1 step	2 step
Work up	Separazione cristalli	Filtrazione cristalli	Cromatografia
Resa	<10%	~20%	>40%
Applicabilità	Molto ristretta	Modesta	Ampia

^a Metodo del 1941 per la sintesi della H₂(TPP).^[8]

^b Concentrazione del pirrolo.

^c In acido propionico.

^d Altri sistemi acidi analizzati includono acido metansolfonico in diclorometano^[14] ed una soluzione acquosa di HCl concentrato in toluene/etanolo 3:1.^[15]

I metodi fin qui descritti sono adatti alla sintesi di porfirine con quattro gruppi identici nelle quattro posizioni meso dell'anello porfirinico. Tuttavia, utilizzando miscele di aldeidi la reazione porta a prodotti di condensazione misti e perciò porfirine diversamente sostituite. Sia che si lavori seguendo la procedura di Lindsey o quella di Adler, per ottenere la porfirina asimmetrica desiderata è

necessario utilizzare i corretti rapporti stechiometrici delle aldeidi. In ogni caso, si ottiene una miscela di vari prodotti isomerici che richiede un gravoso lavoro di cromatografia per essere purificata.

Sintesi più razionali coinvolgono i dipirrometani, unità costituite da due anelli pirrolici uniti da un ponte metinico che permettono la sintesi di porfirine trans A_2 e trans A_2B_2 (**Fig. 1.7**) tramite condensazioni [2+2] con aldeide nelle medesime condizioni di lavoro del metodo di Lindsey. Queste strategie richiedono la sintesi di tali intermedi ed il controllo dello *scrambling* acido catalizzato, per evitare la formazione di isomeri indesiderati (vedi pag. 35).

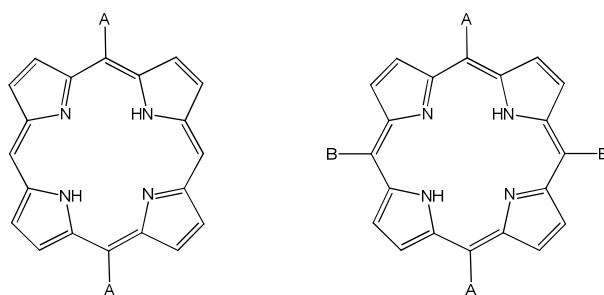


Fig. 1.7 Struttura di una porfirina trans A_2 (sinistra) e trans A_2B_2 (destra).

Dai dipirrometani è possibile ottenere intermedi tripirrolici, che partecipano alla condensazione [3+1] con una quarta unità monopirrolica, o intermedi tetrapirrolici (biladieni) utili anch'essi nella sintesi di porfirine asimmetriche attraverso condensazione intramolecolare.

1.1.5 $^1\text{H-NMR}$ delle porfirine.

La frequenza di risonanza dei protoni sull'anello porfirinico o vicini ad esso è influenzata dalla cosiddetta 'corrente diamagnetica d'anello'. Applicando un campo magnetico esterno, gli elettroni π delocalizzati sullo scheletro carbonioso della porfirina ruotano attorno all'anello generando una corrente circolare. Si forma così un campo magnetico indotto (proporzionale al

numero di elettroni in rotazione) che, all'interno della porfirina, si oppone al campo applicato, mentre lo rafforza all'esterno.^[17,18,19]

In riferimento allo spettro della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina registrato in laboratorio (**Fig. 1.8**), si nota come i protoni β -pirrolici e meso vengano deschermati da tale corrente risuonando a campi inferiori rispetto a protoni analoghi nella molecola di pirrolo (6.2 ppm.) e di benzene (7.3 ppm.).^[20] I protoni in posizione meso, essendo inoltre legati a carboni elettrone-deficienti, si trovano a campi più bassi dei β -pirrolici. I protoni centrali dell'anello vengono invece schermati e di conseguenza il loro segnale appare a campi molto più elevati rispetto al segnale N-H del pirrolo (8 ppm.).^[20]

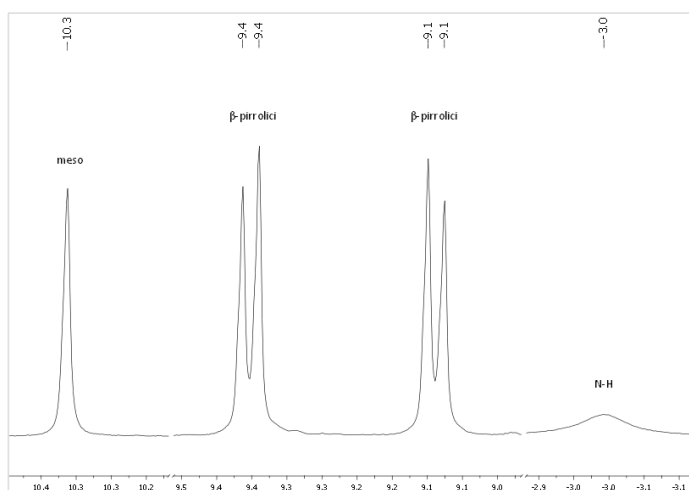


Fig. 1.8 Ingrandimento dello spettro H-NMR della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (vedi NDC_2 in Appendice).

L'effetto deschermante si manifesta anche nei confronti di eventuali sostituenti presenti sull'anello porfirinico, in maniera sempre meno intensa allontanandosi da esso. I protoni dell'anello fenilico risuonano a campi inferiori di 0,4-1 ppm. rispetto agli stessi del *m*-diterz-butilbenzene,^[20] mentre lo spostamento dei protoni *terz*-butilici è inferiore ai 0,2 ppm. (**Fig. 1.9**).

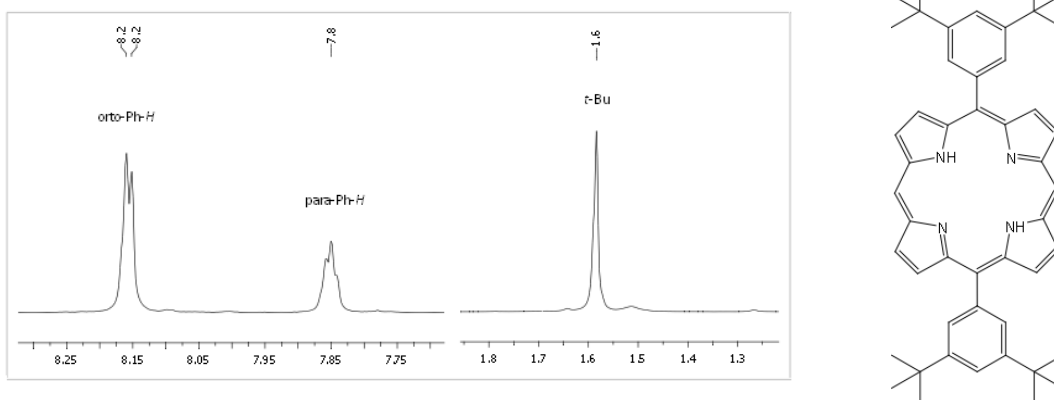


Fig. 1.9 Ingrandimento dello spettro H-NMR della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (NDC_2) (sinistra) e struttura della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (destra).

1.1.6 Spettroscopia UV-Visibile delle porfirine.

Una delle caratteristiche più peculiari delle porfirine è il loro spettro d'assorbimento UV-Vis, influenzato dal sistema elettronico aromatico π . Questi composti mostrano intense bande di assorbimento nel visibile tra 400 e 450 nm con una certa variabilità dovuta alla presenza di sostituenti nelle posizioni meso e β -pirroliche. Queste bande, chiamate B o di *Soret*, rappresentano transizioni attribuibili al secondo stato eccitato, $S_0 \rightarrow S_2$.

A lunghezze d'onda più elevate, circa 500 nm, si osservano delle bande denominate Q molto meno intense delle precedenti, in quanto identificative di transizioni elettroniche $S_0 \rightarrow S_1$ "semipermesse" dalle regole di selezione. Queste bande sono a loro volta divise in ulteriori due segnali dovuti alle transizioni vibroniche 0-0 e 0-1. Il numero e l'intensità relativa delle bande Q (classificate in ordine di λ crescenti come IV, III, II e I) sono diagnostiche per stabilire la simmetria di sostituzione della porfirina e, in particolare, il suo stato di metallazione. La presenza di un metallo al centro dell'anello cambia la simmetria della porfirina, da C_{2h} a D_{4h} se simmetricamente sostituita, portando ad una semplificazione dello spettro d'assorbimento. Per esempio, in seguito a metallazione con Zn(II) solo una banda Q è visibile (comunque suddivisa in due bande vibroniche α e β) poiché due transizioni diventano degeneri con le altre

due restanti, e le due componenti della riga spettrale associata alla *Soret* (*splitting* eccitonico) si ricompongono in una unica (**Fig. 1.10**).

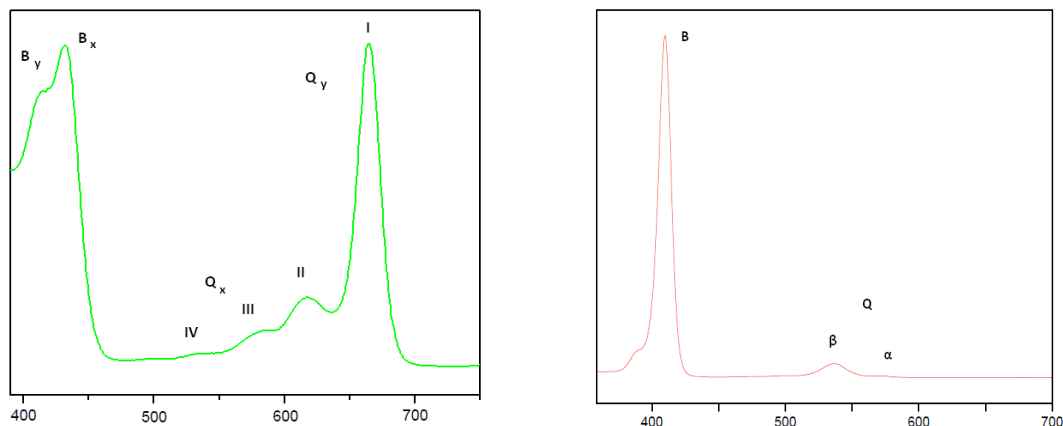


Fig. 1.10 Spettro di assorbimento della clorofilla α in EtOH (sinistra) e del [5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirinato] Zinco (II) (destra).

Le bande di *Soret* e Q derivano entrambe da transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ e la particolare conformazione dello spettro di assorbimento di porfirine non metallate viene spiegata col cosiddetto '*four orbital model*' ideato da Gouterman nel 1961.^[21] Questo modello utilizza gli orbitali di frontiera HOMO e LUMO generati dalla teoria di Hückel (che tiene in considerazione la forma del macrociclo porfirinico) nominandoli rispettivamente b_1 , b_2 (con quattro nodi ciascuno) e c_1 e c_2 (con cinque nodi) (**Fig. 1.11**). Il modello considera inoltre che gli HOMO siano sostanzialmente degeneri, così come i LUMO (vero soprattutto se l'anello è simmetricamente sostituito).

Si potrebbe immaginare quindi che questo generi due bande di assorbimento pressoché identiche, ma in realtà queste due transizioni vengono mescolate assieme da un processo noto come "interazione di configurazione" che produce uno spettro con bande profondamente diverse in termini di lunghezza d'onda e intensità. L'interazione di configurazione è un'operazione matematica che mescola funzioni d'onda di transizioni da orbitali occupati ad altri non occupati trovando un set di funzioni che meglio descrivono lo stato eccitato. In generale, due transizioni si mescolano tanto più profondamente quanto sono simili le loro energie e le variazioni di simmetria degli orbitali coinvolti.^[22]

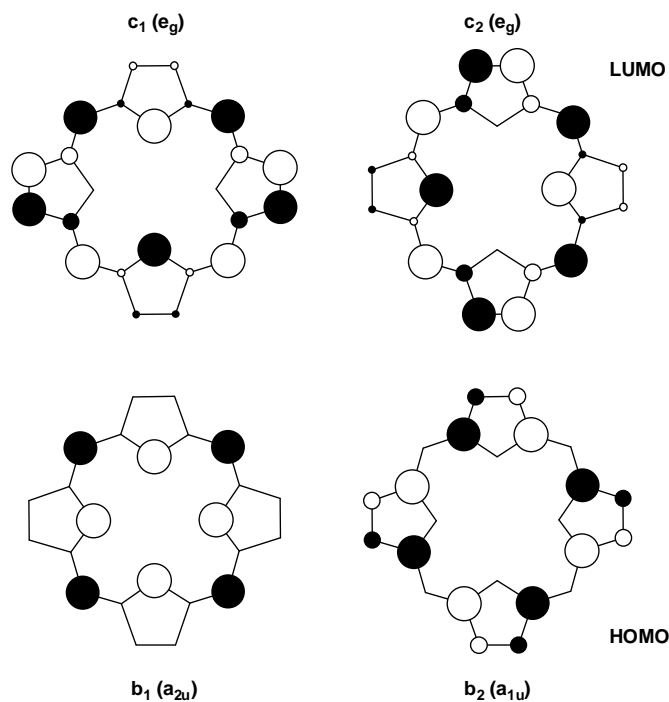


Fig. 1.11 Orbitali di frontiera HOMO e LUMO della porfirina con relativa notazione simmetrica: a_{1u} (orbitale b_1), a_{2u} (orbitale b_2) e gli e_g (orbitali c_1 e c_2).

Nel caso delle porfirine, se si indicano gli orbitali HOMO e HOMO-1 come ψ_1 e ψ_2 e gli orbitali LUMO e LUMO+1 come ψ_3 e ψ_4 , le transizioni $\psi_1 \rightarrow \psi_4$ e $\psi_2 \rightarrow \psi_3$ (polarizzate lungo gli stessi assi) hanno uguale energia e simmetria e perciò si mescolano tra loro. Data la notevole degenerazione delle transizioni, i coefficienti ottenuti dalle due interazioni di configurazione sono $\pm 2^{-1/2}$ in tutti i casi, seppure il segno dei coefficienti possa essere uguale od opposto. I quattro orbitali danno perciò origine a quattro differenti stati eccitati. B_y e Q_y rappresentano le due configurazioni

$$2^{-\frac{1}{2}}(\psi_1 \rightarrow \psi_4) \pm 2^{-\frac{1}{2}}(\psi_2 \rightarrow \psi_3)$$

mentre B_x e Q_x

$$2^{-\frac{1}{2}}(\psi_1 \rightarrow \psi_3) \pm 2^{-\frac{1}{2}}(\psi_2 \rightarrow \psi_4)$$

Le interazioni positive vengono chiamate B_x e B_y (a seconda della direzione di polarizzazione) mentre quelle negative Q_x e Q_y .

Si può notare che le transizioni Q risultano molto meno intense delle B in quanto le interazioni di configurazione sono sottrattive annullando quasi completamente la forza del dipolo (μ^2). Il risultato è che le due bande Q cadono alla stessa energia e sono molto meno intense rispetto alle due bande B (interazione costruttiva). In realtà, a causa di alcuni moti vibrazionali interni al macrociclo, la degenerazione degli stati b_1 e b_2 diminuisce e la differenza delle intensità per le due Q non è più nulla. La debolezza di queste due bande permette di mettere in evidenza la struttura fine vibrazionale.

Per la porfirina dicationica o metallata, le direzioni x e y sono equivalenti e originano due bande Q, mentre per la porfirina non metallata x e y sono differenti ed ognuna viene associata a due bande Q, per un totale di quattro bande.

La modificazione dello spettro con la variazione della simmetria della molecola è evidente, per esempio, nelle clorine e nelle batterioclorine, in cui, rispettivamente, uno e due dei quattro anelli pirrolici è parzialmente ridotto. Questo perturba la simmetria della molecola aumentando l'energia di ψ_2 e ψ_4 rispetto a ψ_1 e ψ_3 (**Fig. 1.12**).

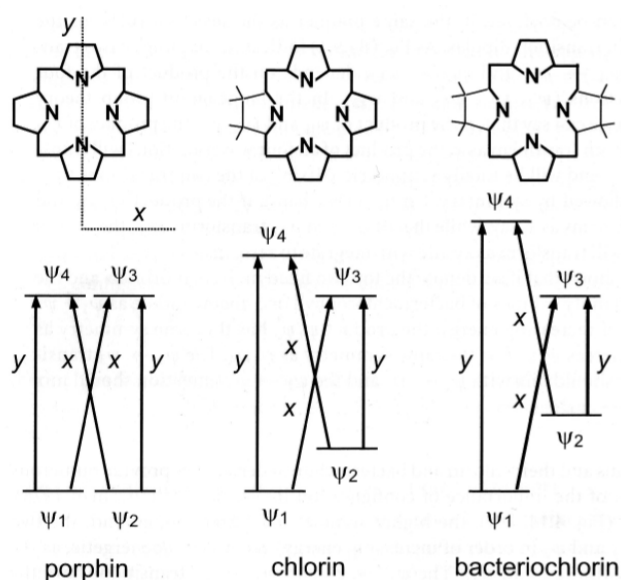


Fig. 1.12 [22] Strutture, diagrammi di energie e transizioni di porfirine, clorine e batterioclorine.

Di conseguenza, la banda a minore energia si sposta ad energie ancora inferiori aumentando la forza del dipolo, mentre la banda ad energia più alta si muove verso energie superiori, riducendola. (**Fig. 1.13**)

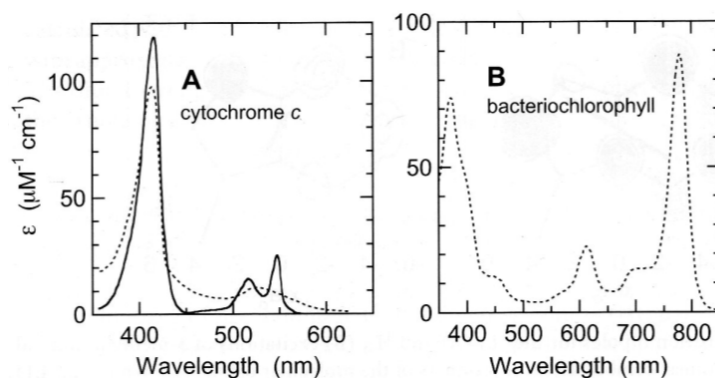


Fig. 1.13 [22] Spettro di assorbimento del citocromo *c* (A), una ferro porfirina simmetrica, e della batterio clorofilla *a* in metanolo (B). Il profilo punteggiato nella spettro A rappresenta il citocromo nella sua forma ossidato, la linea continua nella forma ridotta.

1.1.7 Ruolo biologico ed applicazioni principali dei derivati porfirinici.

Complessi porfirinici di magnesio, manganese, ferro, cobalto, nichel, rame, vanadio e zinco svolgono ruoli fondamentali in natura. Mioglobina ed emoglobina, proteine umane per il trasporto dell'ossigeno, contengono un gruppo prostetico *eme b* (**Fig. 1.14**), ovvero una ferro protoporfirina (IX), in cui il metallo agisce come sito di legame reversibile per l'ossigeno. Il citocromo *c* è una piccola proteina contenente un *eme c* (**Fig. 1.14**), essenziale componente nella catena di trasporto elettronico cellulare. Esso ha il ruolo di trasferire elettroni dalla citocromo *c* riduttasi (complesso III) alla citocromo *c* ossidasi (complesso IV) grazie alla facilità di ossido-riduzione dello ione ferro centrale.

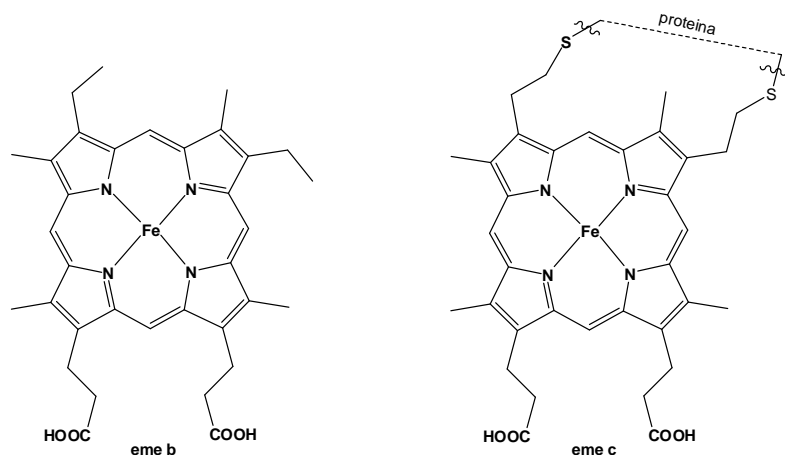


Fig. 1.14 Struttura dei gruppi prostetici *eme b* e *c*.

La clorofilla (**Fig.1.15**) è un pigmento verde presente nelle piante superiori, alghe e cianobatteri, responsabile dell'assorbimento della luce nella zona del rosso e del blu dello spettro del visibile. La struttura centrale è una magnesio clorina, con un pattern di sostituenti atti a migliorare le proprietà fotoassorbenti e permettere l'ancoraggio alla porzione proteica.

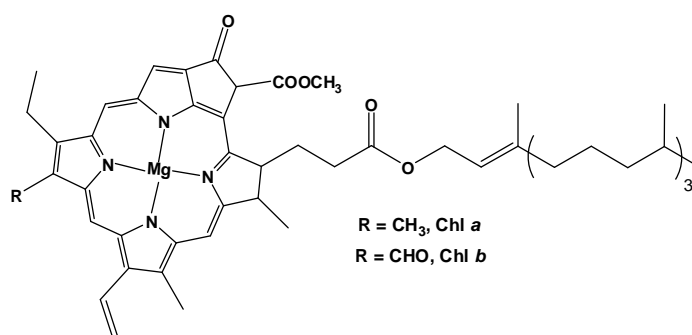


Fig. 1.15 Struttura della clorofilla *a* e *b*.

Porfirine e composti correlati sono ad oggi impiegati nel campo del fotovoltaico organico (OPV), come sensori molecolari,^[23] nell'ottica non lineare^[24] e nell'elettrocromismo.^[24] Inoltre, data la capacità di accumularsi nelle cellule tumorali e di funzionare da sensibilizzatori per la fotoproduzione di ossigeno di singoletto, estremamente citotossico, le porfirine sono utilizzate nelle terapie fotodinamiche (PDT).^[25]

Porfirine fossili, dette petroporfirine o geoporfirine, rappresentano la più vasta classe di porfirine presente sulla Terra, e si trovano all'interno di sedimenti petroliferi. Considerati 'fossili molecolari' derivanti dalla clorofilla, fungono da *marker* sull'origine e la formazione del giacimento.^[7]

1.2 Porfirine e DSSC.

1.2.1 Descrizione di una DSSC.

Il crescente consumo di combustibili fossili, causa primaria del surriscaldamento globale e dell'inquinamento ambientale, ha acceso un enorme interesse sulle possibilità di sfruttamento delle fonti energetiche rinnovabili. L'utilizzo di celle fotovoltaiche per convertire direttamente l'energia solare in corrente elettrica è sicuramente la tecnologia a oggi più promettente.

Le celle solari 'tradizionali' basate sul silicio, hanno efficienze di conversione dell'energia del 15% circa.^[26] La necessità di silicio ad elevata purezza e di avanzate tecniche di fabbricazione rendono il prezzo finale di questi dispositivi ancora troppo elevato per affermare il loro utilizzo nella vita quotidiana.^[38] In alternativa alle celle al silicio, le *dye-sensitized solar cells* (DSSC)^[27,28] hanno ricevuto una considerevole attenzione, merito delle loro elevate efficienze di conversione della luce solare in elettricità, del loro aspetto colorato e decorativo e dei loro bassi costi di produzione.

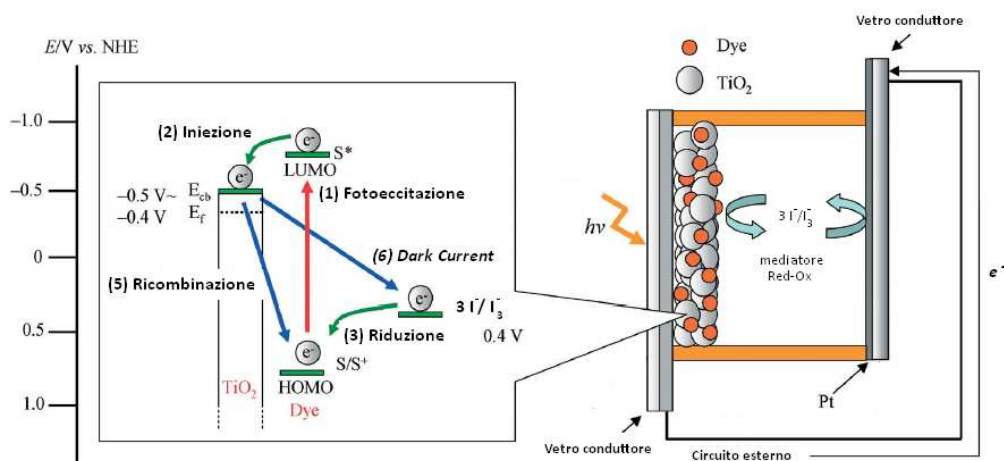


Fig. 1.16 Rappresentazione schematica dei componenti e del funzionamento di una DSSC.

Una DSSC si compone di due elettrodi (anodo e catodo) tra i quali è racchiusa una soluzione di un elettrolita (mediatore red-ox) (**Fig. 1.16**). L'elettrodo lavorante o fotoanodo è costituito da un substrato di vetro conduttore di ossido di stagno drogato con fluoro (FTO) su cui è depositato uno strato di titania mesoporosa (TiO_2) dello spessore di 5-10 μm . Si utilizza titania nanocristallina con particelle di diametro tra 10 e 30 nm che vengono sinterizzate ad alta temperatura per realizzare un *network* elettronico tale da permettere la conduzione elettrica. La titania ha un band gap di 4,2 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda di circa 300 nm. Non potendo perciò il semiconduttore da solo assorbire la luce visibile incidente, viene equipaggiato con un sensibilizzatore (colorante) in grado di assorbire in tale zona dello spettro. L'anodo viene perciò immerso in una soluzione del colorante per un periodo sufficiente da permetterne l'assorbimento sullo strato di titania.

Il controelettrodo (catodo) è costituito da un vetrino conduttore (FTO) platinato a contatto con il fotoanodo tramite una soluzione in solvente organico di un'opportuna coppia red-ox, generalmente I_3^-/I^- . Si utilizzano solventi in grado di sciogliere gli elettroliti, ma anche inerti nei confronti dei coloranti e dotati di bassa viscosità a bassa volatilità (nitrili e carbonati).

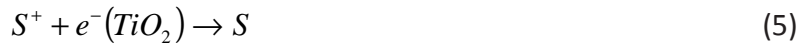
1.2.2 Principio di funzionamento.

L'assorbimento di un fotone da parte del sensibilizzatore ancorato sulla superficie della titania promuove un elettrone ad uno stato eccitato (S^*) [**Equazione (1)**] che viene trasferito nella banda di conduzione della titania (CB, -0,5 V vs. NHE) generando così una coppia elettrone-lacuna [**Equazione (2)**]. Il colorante ossidato (S^+) viene successivamente ridotto allo stato fondamentale grazie al trasferimento di elettroni dagli ioni I^- del mediatore red-ox [**Equazione (3)**]. Gli elettroni iniettati nella titania si muovono attraverso il network mesoporoso fino ad arrivare al vetro conduttore, dal quale vengono trasferiti attraverso il circuito esterno all'elettrodo platinato. Gli ioni I^- vengono qui

rigenerati dalla riduzione degli ioni I_3^- grazie agli elettroni in arrivo dal fotoanodo [Equazione (4)], chiudendo così il circuito e permettendo il passaggio di corrente. Si realizza in tal modo un dispositivo a composizione costante di tutte le specie presenti.



Durante questo moto direzionato di elettroni, vi sono alcuni processi indesiderati che limitano l'efficienza della cella, in particolare la ricombinazione elettrone-lacuna tra gli elettroni nella banda di conduzione della titania ed il colorante ossidato [Equazione (5)] e gli ioni triioduro sulla superficie dell'anodo (*dark current*) [Equazione (6)]. Affinché una DSSC funzioni in maniera efficiente è necessario quindi che tutti i cammini sfavorevoli siano cineticamente più lenti rispetto alle reazioni che permettono il flusso programmato di elettroni.



1.2.3 Parametri caratterizzanti di una DSSC.

La *performance* di una cella solare organica è caratterizzata da cinque parametri principali: *incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE)*, *open-circuit voltage (V_{oc})*, *short-circuit photocurrent density (J_{sc})*, *fill factor (ff)* e *solar energy-to-electricity conversion yield (η)*.

L'*IPCE* è definito come il numero di elettroni generati dalla radiazione luminosa incidente monocromatica rispetto al numero di fotoni incidenti (Fig.1.17). È un

fattore che dipende dalle proprietà assorbenti del colorante, dalla quantità di colorante assorbito sulla titania, dalla resa quantica di elettroni iniettati nella CB della titania dal colorante nello stato eccitato e dall'efficienza della raccolta degli elettroni dal circuito esterno. I valori massimi registrati per DSSCs sono dell'ordine del 80-85%.

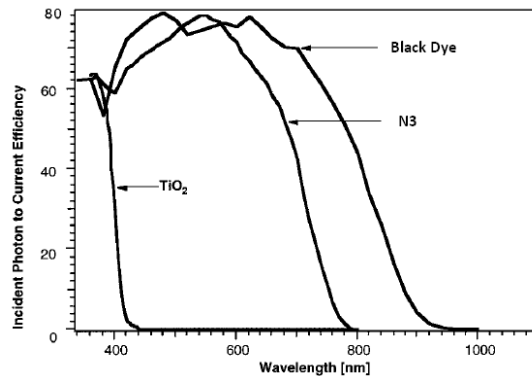


Fig. 1.17 Valori di IPCE plottati in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente per la TiO₂ e la TiO₂ dopata con il Black Dye e l'N3 [29].

La curva di polarizzazione di una cella solare (J/V) permette di ricavare i rimanenti quattro parametri caratterizzanti. Un esempio di curva J/V è rappresentato in **Fig. 1.18**.

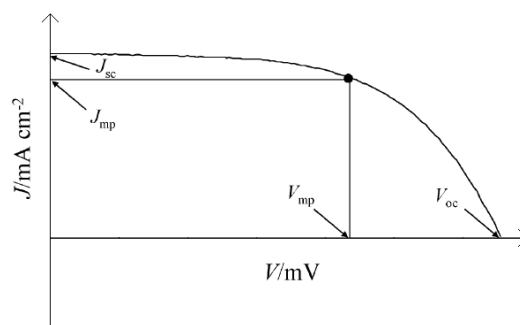


Fig. 1.18 Esempio di curva J/V .

Il potenziale di circuito aperto (V_{oc}) è la differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi della cella sotto illuminazione standard (AM 1.5^[30], 100 mW/cm²) in assenza di flusso di corrente al suo interno (misurata con un voltmetro che realizza resistenza molto alte).

Il massimo valore di V_{OC} ottenibile corrisponde alla differenza tra il potenziale del livello di Fermi della titania (da -0,5 a -0,4 V vs NHE) ed il potenziale red-ox (0,4 V) della coppia I_3^-/I^- , che è pari a circa 0,8-0,9 V (**Fig. 1.16**). I valori registrati sono tipicamente inferiori a causa dei processi di ricombinazione elettrone-lacuna precedentemente citati [**Equazione (5)** e (**6**)].

J_{SC} è la densità di corrente in cortocircuito. Misura la corrente per unità di area ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) sotto illuminazione standard in corto circuito, realizzato collegando gli elettrodi ad un carico esterno di resistenza nulla (amperometro). Alti valori di J_{SC} sono associati ad 1) un elevato assorbimento della luce in un'ampia regione dello spettro solare da parte del colorante e ad 2) un'efficiente iniezione degli elettroni dal colorante eccitato alla *CB* della titania [**Equazione (2)**] e rigenerazione del colorante ridotto [**Equazione (3)**].

Il *fill factor* (*ff*) di una cella solare è il rapporto tra la massima potenza erogata ($J_{mp}\cdot V_{mp}$) normalizzata su $J_{SC}\cdot V_{OC}$. La potenza massima sperimentale corrisponde graficamente al massimo valore dell'area sottesa dalla linea continua nel grafico J/V (**Fig. 1.18**).

Infine, η , ovvero l'efficienza di fotoconversione, è definita come il rapporto tra la massima potenza erogata dalla cella e la potenza della radiazione incidente in condizioni di illuminazione standard.

Si riportano di seguito a titolo di esempio i parametri record ottenuti nel 2001 da Grätzel per una cella sensibilizzata con il *Black Dye*.^[29]

Sensitizer	V_{OC} / mV	J_{SC} / $\text{mA}^* \text{cm}^{-2}$	Fill Factor	η (%)
Black Dye	720	20.53	0.7	10.4

1.2.4 Caratteristiche dei coloranti.

Affinché un colorante possa agire efficacemente da sensibilizzatore in una DSSC deve:

1. disporre di almeno un gruppo funzionale che permetta l'ancoraggio sulla superficie della titania (gruppi carbossilici, solforici, fosfonici). In particolare, il gruppo carbossilico può formare un legame estereo con la TiO_2 garantendo un saldo collegamento ed un'ottima comunicazione con il semiconduttore.^[31, 32]
2. avere uno spettro di assorbimento che copra quanto più possibile la regione del visibile (e preferibilmente anche il vicino infrarosso) con elevati coefficienti di estinzione molare;
3. l'energia del LUMO del colorante ossidato deve essere maggiore rispetto alla banda di conduzione della titania (potenziale più negativo) per garantire un'efficace iniezione degli elettroni;
4. l'energia dell'HOMO, viceversa, deve essere inferiore rispetto al potenziale red-ox della coppia I_3^-/I^- (e quindi avere un potenziale più positivo) per permettere la rigenerazione del colorante nella sua forma ridotta;
5. dopo la foto eccitazione, deve essere sufficientemente stabile da mantenere l'integrità del dispositivo nel tempo;
6. deve ricoprire in maniera omogenea la superficie del semiconduttore evitando di formare aggregati che porterebbero ad una diminuzione dell'efficienza della cella.

I primi coloranti utilizzati come sensibilizzatori in DSSC sono stati i complessi bipyridilici trinucleari di rutenio (II)^[33] (**Fig. 1.19 (a)**), impiegati nel 1991 da Grätzel e O'Regan, che producono efficienze di conversione del 7,1-7,9%^[34]. Nel 1993 Grätzel riportò celle con valori di η del 10% utilizzando complessi mononucleari

di rutenio (II) con leganti bipyridinici e tiocianati.^[35,36] Il loro spettro di assorbimento, esteso all'intera regione del visibile fino a quasi 800 nm e una rapida iniezione elettronica nella banda di conduzione della titania sono le caratteristiche che rendono tutt'ora questi coloranti (N3 e N719) tra i più efficienti mai testati, tanto da venire utilizzati come standard di riferimento nella caratterizzazione di nuovi *dyes*. Un ulteriore passo avanti venne fatto dallo stesso Grätzel nel 1997,^[37] sensibilizzando celle con il *Black Dye* (N749), un complesso mononucleare di rutenio (II) con un legante tripiridilico e leganti tiocianati, e registrando efficienze del 10,4%, probabilmente grazie alla maggiore capacità del colorante di assorbire nel vicino IR, arrivando fino a 920 nm. (vedi **Fig. 1.17**).

A fronte delle eccellenti *performance* delle celle sensibilizzate con questi complessi di rutenio, l'utilizzo di un tale metallo raro, costoso e tossico, limita l'affermazione di questa tecnologia su larga scala. Questo fatto ha promosso la ricerca nel campo di sensibilizzatori completamente organici, che verrà discussa nel prossimo paragrafo.

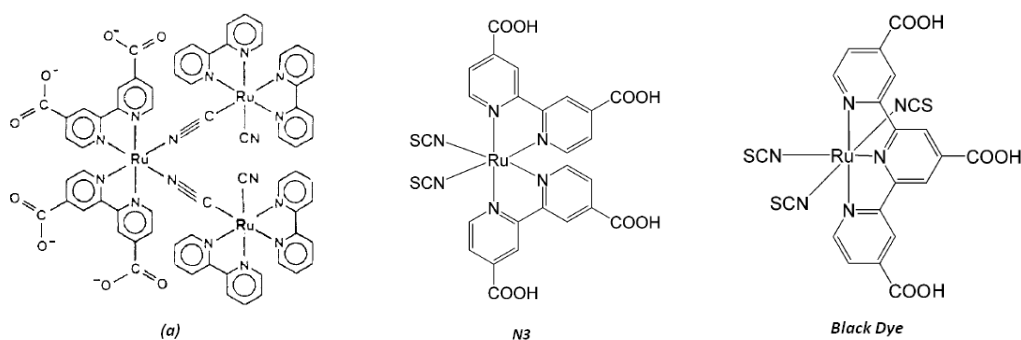


Fig. 1.19 Struttura dei sensibilizzatori $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO}^-)_2)_2$ (a), N3 e *Black dye*.

1.2.5 Sensibilizzatori organici.

I vantaggi che offrono i sensibilizzatori organici per l'utilizzo in celle solari sono i seguenti:

1. possono essere preparati e purificati in maniera semplice e a basso costo rispetto ai complessi dei metalli di transizione (2° e 3° serie);
2. hanno coefficienti di assorbimento generalmente maggiori rispetto ai complessi di rutenio;
3. la grande varietà di strutture e la loro facile modificazione permette di controllare e modulare le proprietà elettrochimiche e fotofisiche del colorante agendo *ad hoc* sulla struttura e sui sostituenti;
4. non vi sono limitazioni di risorse in quanto questi coloranti organici non contengono metalli rari come rutenio e platino.

Diversi coloranti sono stati sintetizzati e testati negli anni evidenziando buone *performance* come sensibilizzatori in DSSC. Essi includono cumarine, indoli, cianine, merocianine, perilene, squaraine e porfirine^[38]. Le efficienze rimangono però generalmente inferiori a quelle ottenute con i complessi di rutenio per alcuni svantaggi che si presentano utilizzando questi sistemi organici:

- non coprono l'intero spettro del visibile in quanto presentano strette bande di assorbimento limitando l'efficienza di raccolta della luce incidente;
- è diffusa la tendenza a formare aggregati sulla superficie della titania per interazioni π - π dei sistemi aromatici riducendo così la resa di iniezione degli elettroni nella *CB* del semiconduttore a causa di trasferimenti di energia intermolecolari tra le unità del colorante;
- la loro stabilità è generalmente più bassa dei complessi di rutenio per la formazione di radicali instabili sotto condizioni di intenso irraggiamento.

Risulta quindi necessario un lavoro di *design* di nuove molecole che contengano efficienti cromofori per svolgere la fondamentale funzione di cattura della luce e trasferimento di elettroni alla titania, con un *pattern* di sostituenti che permettano di ridurre le comuni problematiche riscontrate nell'utilizzo di questi coloranti come sensibilizzatori in DSSC.

1.2.6 Sensibilizzatori porfirinici.

L'idea di utilizzare porfirine come sensibilizzatori in DSSC nasce dal loro ruolo primario nei processi fotosintetici naturali e dallo sviluppo di metodologie di sintesi versatili che permettono di ottenere un'ampia varietà di derivati porfirinici. Queste molecole presentano due caratteristiche basilari funzionali al loro ruolo in celle solari: assorbimenti nel visibile intensi tra 400-450 nm (banda di *Soret*) e moderati tra 550-650 nm (banda Q) e una disposizione dei livelli energetici che bene si colloca tra i potenziali della banda di conduzione della titania e del mediatore red-ox standard (I_3^-/I^-).

Il primo passo verso l'affermazione delle porfirine in DSSC venne fatto nel 1993 da Grätzel e Kay,^[39] che lavorando su clorofille e relativi derivati porfirinici riportarono un valore di η del 2,6% per un elettrodo di TiO_2 sensibilizzato con Cu-mesoporfirina IX (**Fig. 1.20**). Più recentemente, una DSSC fabbricata da Wang a Koyama^[40] usando la Chl c_2 ha fatto registrare un'efficienza del 4,6%, mentre per celle fotovoltaiche con H_2TCCP costruite da Cherian e Wamser il valore ottenuto è del 3%.^[41]

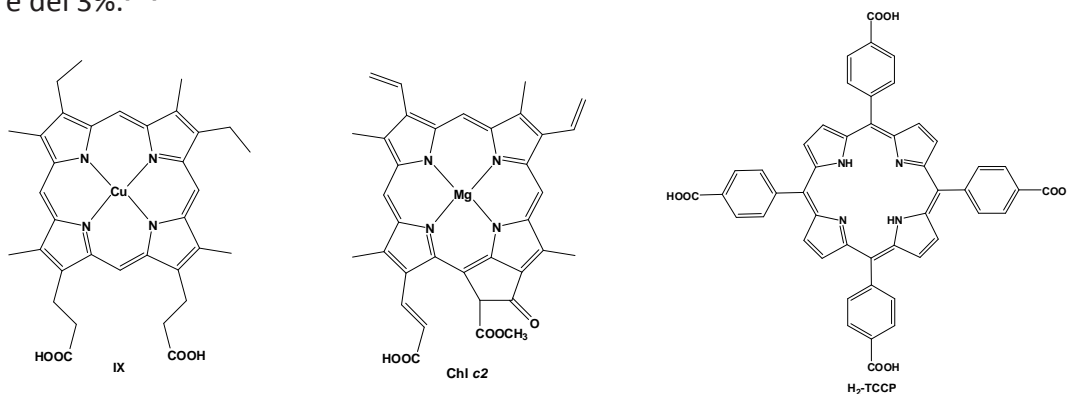


Fig. 1.20 Strutture della Cu-mesoporfirina IX, Chl c_2 e H_2TCCP .

Durant e collaboratori,^[42] per giustificare i bassi valori di efficienza registrati fino ad allora con i derivati porfirinici, hanno comparato le proprietà d'iniezione elettronica e di ricombinazione di carica dell'N3, H₂TCPP e Zn-TCPP verificando che, mentre la cinetica di questi due fenomeni è praticamente identica per i tre campioni, la diminuzione di efficienza delle due porfirine è dovuta all'aggregazione del *dye* sulla superficie della titania. Palomares^[43] dimostrò infatti che introducendo sostituenti alchil-idrofobici sulla meso-fenilporfirina (FbP2) (**Fig. 1.21**), veniva inibita non solo la formazione di aggregati molecolari ma anche la ricombinazione tra gli elettroni iniettati nella titania dal colorante e l'elettrolita. Mozer *et al.*,^[44] in un importante lavoro del 2012 in cui si valutano le cinetiche dei processi di ricombinazione elettronica al variare delle caratteristiche strutturali di un comune nucleo porfirinico, hanno infatti dimostrato che quando la posizione e le dimensioni dei sostituenti è appropriata per coprire lo spazio tra il colorante assorbito e la superficie del semiconduttore, il colorante agisce come ostacolo fisico all'avvicinamento dell'elettrolita evitando la ricombinazione.

Grätzel e Nazeeruddin riportano nel 2004^[45] un'efficienza del 4,8% per la ZnTXPSCA (**Fig. 1.22**). L'aumento della coniugazione del sistema π -porfirinico ottenuta inserendo l'olefina in posizione β -pirrolica è un modo efficace per aumentare la finestra di assorbimento della luce incidente. Mozer *et al.*^[44] hanno inoltre evidenziato come la posizione del *linker* olefinico (β -pirrolica o meso) non sia un fattore determinante sull'efficienze della cella, diversamente da quanto riportato precedentemente.

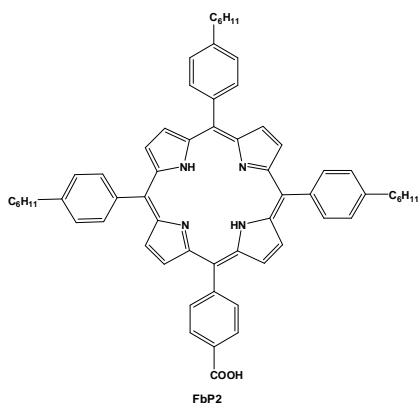


Fig. 1.21 Struttura della FbP2.

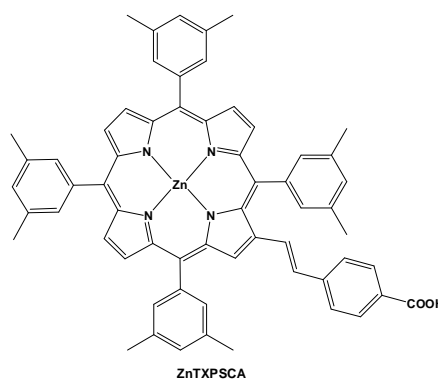


Fig. 1.22 Struttura della ZnTXPSCA.

Sempre Grätzel e Nazeeruddin^[46] hanno sintetizzato una serie di Zn-tetrafenilporfirine ognuna contenente una catena periferica coniugata recante ad un'estremità una funzione carbossilica di ancoraggio, e registrando efficienze fino al 5,2 % (Zn3) (**Fig. 1.23**). Per razionalizzare l'aumento di efficienza ottenuto, sono state sintetizzate delle meso-porfirine con aril-sostituenti variabili nelle posizioni meso ed un acido malonico legato in posizione β -pirrolica.^[47] I valori di η di questi derivati superano tutti il 5%, con un massimo del 7,1% per la ZnD2 (**Fig. 1.23**). Questi risultati superiori alle porfirine di Grätzel di 1-2 punti percentuali sono dovuti al ruolo di 'donatori' di elettroni svolto dai sostituenti arilici verso la porzione acida 'accettrice'.

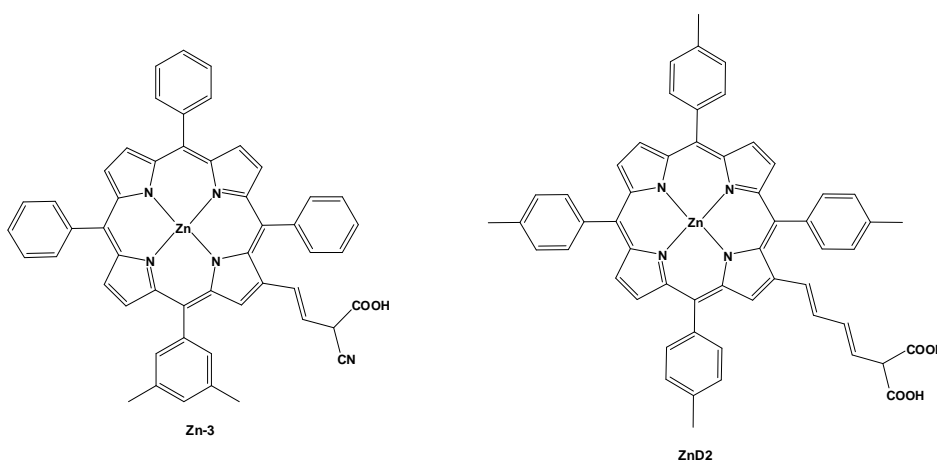


Fig. 1.23 Struttura della Zn-3 e della ZnD2.

Questi risultati spostarono l'attenzione verso lo studio e la sintesi delle porfirine *push-pull*, caratterizzate appunto dalla presenza di gruppo elettrone-donatore (D) e da un elettrone-accettore (A) collegati da un esteso sistema π coniugato. Grätzel e Nazeeruddin^[48] riportarono nel 2010 un'efficienza record dell'11%, paragonabile a quella ottenuta con complessi di rutenio, per una porfirina funzionalizzata con una diarilammina e un acido etinilbenzoico (YD-2) (**Fig. 1.24**). L'anno successivo, Diau *et. al.*^[49] progettaron una serie di porfirine simili, con un sistema π maggiormente esteso raggiungendo rese del 10,17% (LD-14) (**Fig. 1.25**), inferiori a quelle di Grätzel ma comunque eccezionalmente elevate per derivati porfirinici.

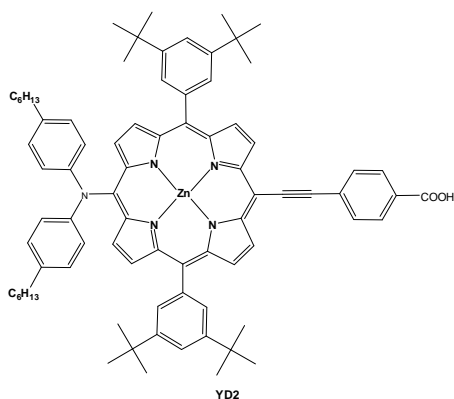


Fig. 1.24 Struttura della YD2.

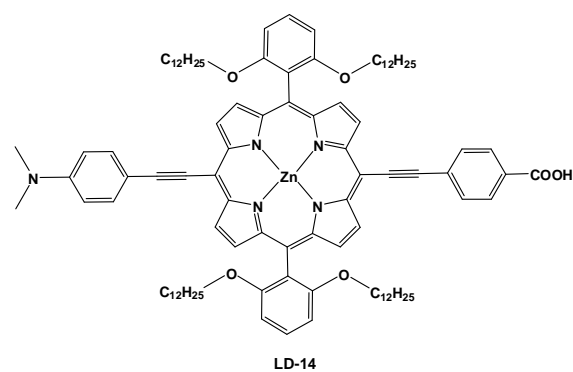


Fig. 1.25 Struttura della LD-14.

A fine 2011, Yella *et. al* hanno raggiunto un nuovo traguardo fondamentale registrando efficienze del 12,7% per celle sensibilizzate con YD2-*o*-C8 (Fig. 1.26) ed un elettrolita a base di complessi tris(bipiridilici) di Co(II/III).^[50]

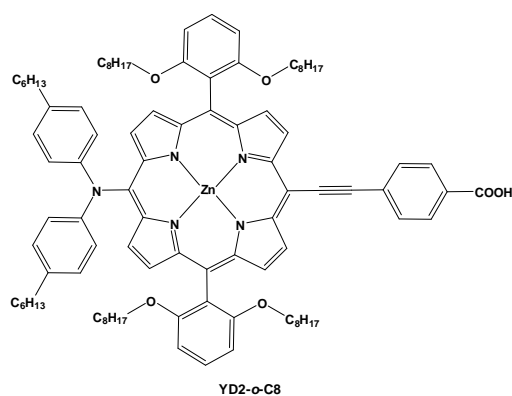


Fig. 1.26 Struttura della YD2-*o*-C8.

Le eccezionali proprietà fotoassorbenti dei sistemi Donor- π -Acceptor sono associate ad un trasferimento di carica intramolecolare nello stato eccitato del colorante dal gruppo donatore a quello accettore attraverso l'esteso sistema π , che garantiscono un efficiente trasferimento elettronico attraverso il gruppo accettore dal colorante eccitato alla CB della titania. La separazione di carica del colorante eccitato facilita l'iniezione di elettroni nel semiconduttore sfavorendo il processo inverso di ricombinazione, deleterio per la *performance* del dispositivo fotovoltaico. In diversi casi, infatti, la modellizzazione dei livelli energetici rileva un HOMO delocalizzato sul sistema π e centrato sulla porzione

donatrice ed un LUMO localizzato sulla porzione accettrice. Il momento di dipolo del colorante si trova così orientato verso la titania e di conseguenza l'unità accettrice deve possedere una funzione di ancoraggio sulla TiO_2 . Generalmente si utilizza un acido benzoico (A) ed un'alchil- o aril-ammina (D) con ponti acetilenici di collegamento al nucleo porfirinico.

1.2.7 Porfirina *target*.

Sulla base della progressiva comprensione sviluppata negli anni in riferimento al legame struttura-funzionalità delle porfirine per le DSSC, la molecola *target* di questa tesi (**Fig. 1.27**) presenta le seguenti caratteristiche:

- un nucleo porfirinico con al centro coordinato lo ione Zn^{2+} ;
- gruppi 3,5-di-*terz*-butilfenilici in due posizioni meso tra loro opposte;
- un acido benzoico ed una trifenilammina legate ai rimanenti carboni meso porfirinici attraverso ponti acetilenici.

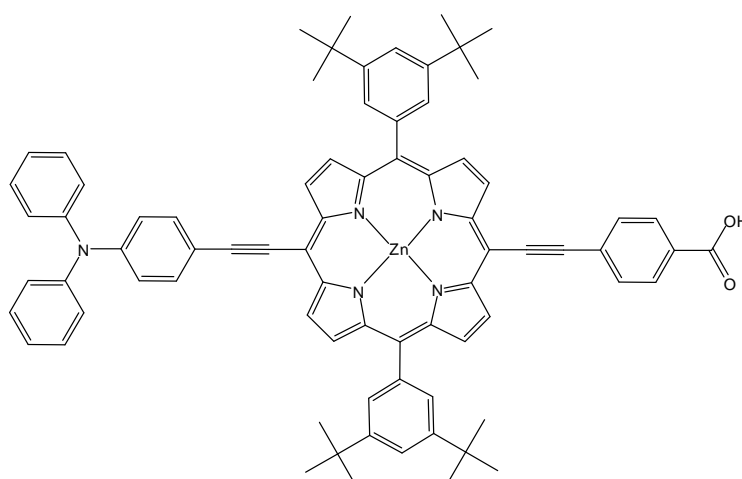


Fig. 1.27 Porfirina *target* del lavoro di tesi.

Si tratta quindi di una porfirina *push-pull* con un sistema π -coniugato esteso attraverso i ponti acetilenici legati ai sostituenti aromatici (acido benzoico e trifenilammina) e due gruppi stericamente ingombranti nelle rimanenti posizioni meso. La presenza di un metallo all'interno dell'anello porfirinico ha due giustificazioni. (i) Le metallo porfirine mostrano valori più elevati di J_{sc} rispetto ad analoghi non metallati, come dimostrato da Mozer *et al.*^[44] Ciò è dovuto alla minore energia dello stato eccitato delle porfirine non metallate che causa un minore *overlap* tra il LUMO del colorante eccitato e la CB della titania. Questo è stato confermato osservando che entrambe le porfirine, metallata e non, hanno HOMO di uguale energia ma la porfirina non metallata ha un minore *band gap*. (ii) La presenza del metallo coordinato riduce la ricombinazione tra gli elettroni della titania con l'elettrolita [**Equazione (6)**]. La parziale carica positiva dell'atomo di zinco, non completamente schermata dall'anello porfirinico, mantiene lo ione triioduro in prossimità, allontanandolo dalla superficie della titania ed ostacolando così la ricombinazione. Nazeeruddin *et al.*^[45] hanno inoltre dimostrato che le *performance* delle zinco(II) porfirine sono maggiori rispetto alle stesse con rame(II).

Il cammino retro sintetico proposto si compone di due fasi principali. Una prima fase di costruzione del nucleo porfirinico ed introduzione del metallo all'interno dell'anello ed una seconda fase di funzionalizzazione delle posizioni meso attraverso reazioni di *cross-coupling* di Sonogashira.

2.1 Retro sintesi del nucleo porfirinico.

La porfirina 5,15-di-sostituita necessita di una trattazione retro sintetica dedicata. Sono infatti sette le possibili strade principali per ottenerla, come indicato in **Fig. 2.2**.

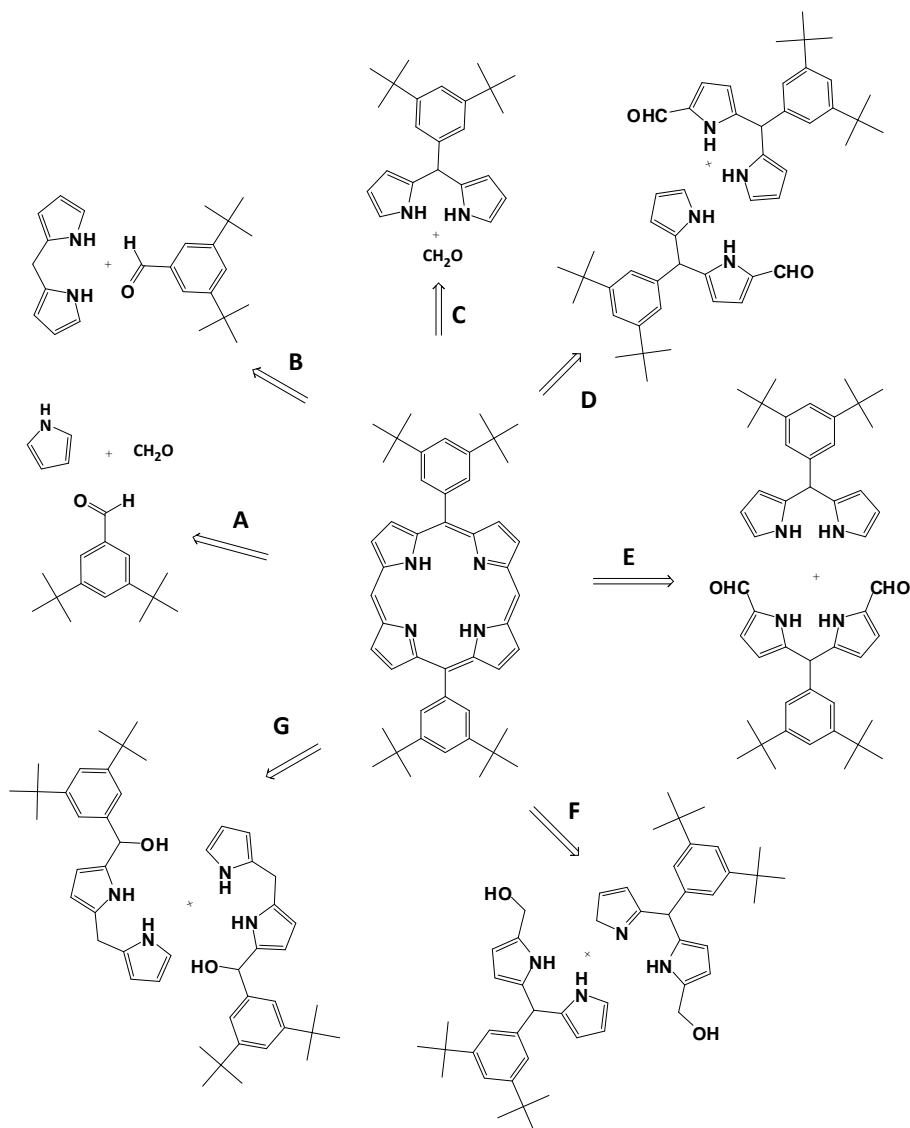


Fig. 2.2 Possibili sintesi della 5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina.

2.1.1 Condensazione mista pirrolo-aldeidi (via A).

Per la sintesi di porfirine la procedura più diffusa è la 'two-step one-flask room-temperature' sviluppata da Lindsey a cavallo tra il 1979 e il 1986 (vedi pg.6). La reazione tra pirrolo e due aldeidi in concentrazione equimolare (**Fig. 2.2 (A)**) porta in principio alla formazione di sei porfirine (ipotizzando un'identica reattività delle due aldeidi), la cui resa percentuale è data dalla distribuzione binomiale, come indicato in **Fig. 2.3**. Tale approccio, semplice dal punto di vista sintetico, è inevitabilmente accompagnato da una laboriosa purificazione cromatografica, resa più o meno difficoltosa dalla differenza di polarità tra le due aldeidi.

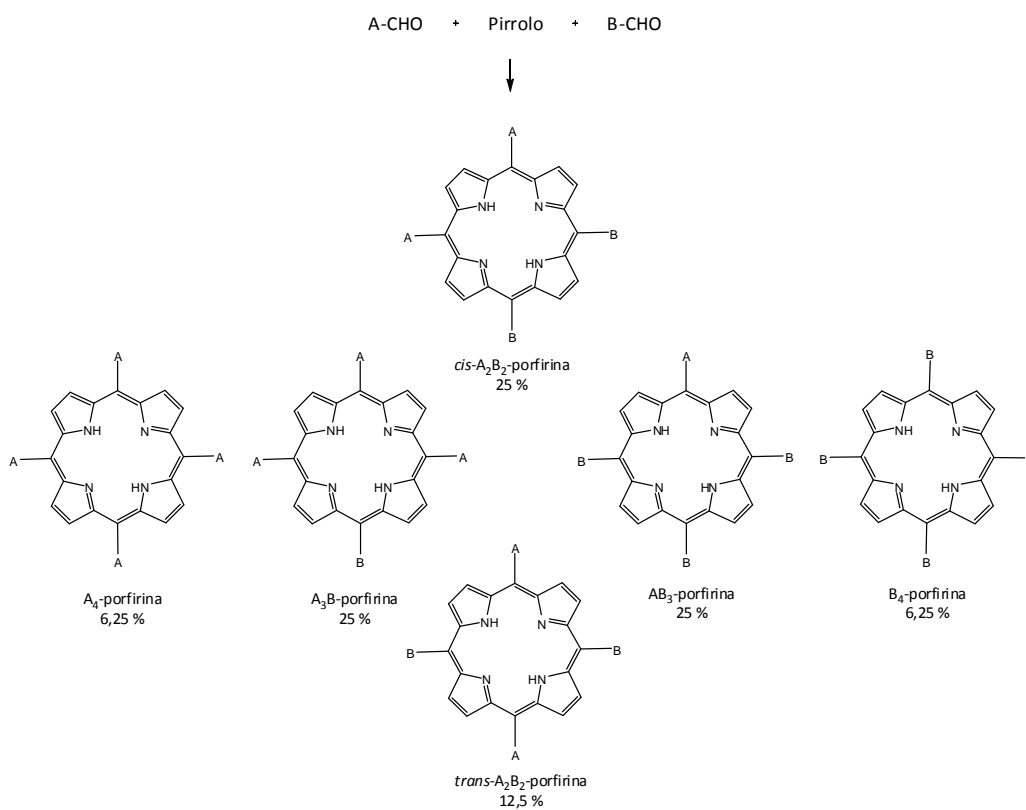


Fig. 2.3 Distribuzione statistica dei prodotti di condensazione mista tra pirrolo e due aldeidi.

Le condensazioni con pirroli non sostituiti inoltre danno rese generalmente scarse, questo perché l'assenza di gruppi in posizioni pirroliche 3 e 4 (o comunque la presenza di sostituenti poco ingombranti) sembra favorire la continua polimerizzazione rispetto alla formazione del porfirinogeno. Costruendo

infatti il modello a catena aperta di un intermedio tetrapirrolico con un estremità legata all'aldeide, si vede come raggiunte le quattro unità pirroliche la 'testa' della catena si trovi vicina alla 'coda' (**Fig. 2.4**). Questo è particolarmente vero se il pirrolo precursore ha sostituenti ingombranti in posizione 3 e 4 in quando questi inducono una geometria ad elica, piuttosto che lineare, dell'intermedio.^[51]

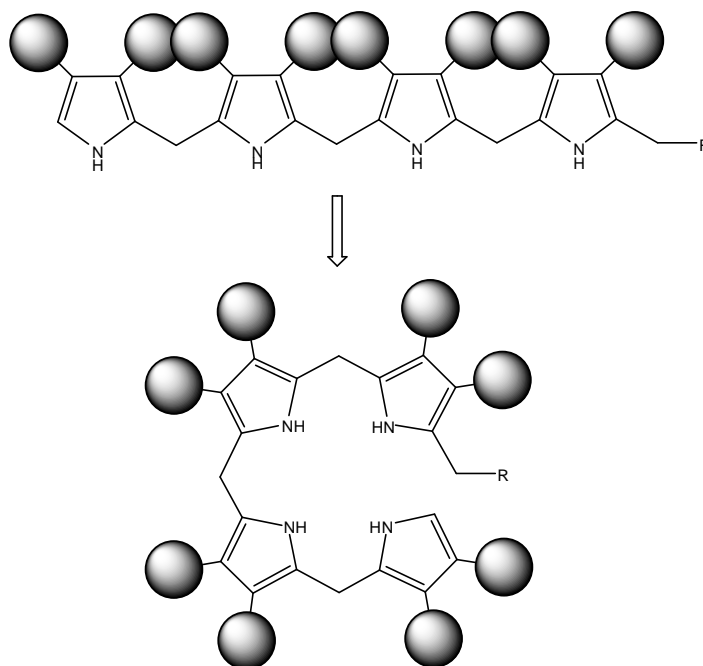


Fig. 2.4 Modelli di in un intermedio tetrapirrolico con sostituenti ingombranti in posizioni β pirroliche.

2.1.2 Condensazione dipirrometano-aldeide (vie B e C).

L'approccio più idoneo alla sintesi di questo tipo di porfirine diversamente sostituite in posizioni meso è il cosiddetto approccio [2+2] proposto da MacDonald già nel 1960.^[52] Il metodo di Lindsey è applicabile oltre che alla condensazione diretta pirrolo-aldeide anche alla condensazione dipirrometano-aldeide (**Fig. 2.2 (B e C)**). Utilizzando infatti come *starting material* il dipirrometano, la sintesi è univoca se la condensazione avviene con una singola aldeide. Ciò necessita ovviamente la previa sintesi di tale intermedio, che allunga quindi il cammino sintetico. Questo potrebbe sembrare scoraggiante da un

punto di vista lavorativo, in quanto la sintesi di un dipirrometano richiede almeno una giornata di lavoro. Considerando però l'oramai facile sintesi di tali intermedi, accompagnata in particolare dall'implementazione di *work-up* rapidi e privi di colonne cromatografiche, e il guadagno in termini di resa finale di porfirina, tale via è sicuramente preferibile alla condensazione aldeide-pirrolo per la sintesi di porfirine trans-sostituite.

Tuttavia l'approccio [2+2] di MacDonald presenta un problema intrinseco che deriva dalla possibilità di ottenere oltre alla porfirina trans- A_2B_2 anche l'isomero cis. Questa interconversione, chiamata *scrambling*, è dovuta alla frammentazione acido catalizzata dell'intermedio tetra-pirrolico in un frammento tri-pirrolico ed azafulvenico (Fig. 2.5). La ricombinazione di questi due ultimi composti porta alla formazione di un nuovo intermedio tetra-pirrolico altrimenti non ottenibile per diretta condensazione aldeide-dipirrometano, che dopo introduzione della seconda aldeide conduce inevitabilmente all'isomero cis.

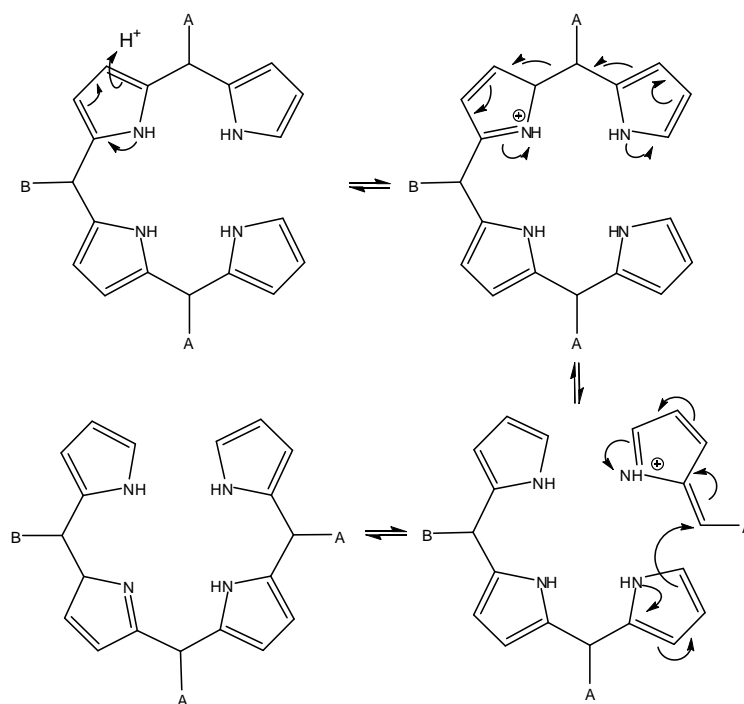


Fig. 2.5 Meccanismo di *scrambling* acido catalizzato.

Risulta quindi necessario lavorare in condizioni che minimizzino lo *scrambling*, sia per non avere diminuzione della resa e sia per non dover incorrere in una separazione critica di prodotti tra loro molto simili. Sempre Lindsey^[53,54,55] ha investigato le condizioni sperimentali che riducono lo *scrambling* dopo identificazione e caratterizzazione dei prodotti in miscela dovuti appunto a tale fenomeno. Sembra che un fattore importante sia la posizione del sostituente più ingombrante: quando esso è sul dipirrometano non si osserva *scrambling*, diversamente da quanto accade se incorporato invece sull'aldeide. Un grande vantaggio nella sintesi di porfirine utilizzando il dipirrometano (non sostituito in posizioni β e meso) è quindi l'assenza di prodotti secondari indesiderati dovuti proprio allo *scrambling* acido catalizzato, evidenziati utilizzando dipirrometani meso-sostituiti. Come visto questo 'scambio' richiede la formazione reversibile di un carbocatione pirrolico. Nella sintesi di porfirine partendo dal dipirrometano tale frammentazione non avviene poiché non ci sono gruppi in grado di stabilizzare il carbocatione.

Per tale motivo la via B è preferibile alla via C. Quest'ultima infatti non viene mai riportata in letteratura nelle sintesi di porfirine 5,15-di-sostituite. È Dolphin nel 1998 a condurre la sintesi della 5,15-difenilporfirina con tale metodo, ottenendo una resa inferiore alla metà rispetto alla sintesi dello stesso prodotto con la via B.^[56]

2.1.3 Condensazione di derivati del dipirrometano (vie D-G).

Le vie D-G differiscono dagli altri approcci in quanto coinvolgono la condensazione di sistemi di-pirrolici che possiedono il carbonio meso o in un'unità idrossimetilica (**Fig 2.2 (F e G)**) o come gruppo formile (**Fig 2.2 (D e E)**). Questi percorsi sintetici, utili nella sintesi di porfirine ABCD-sostituite, se confrontati con le vie B e C presentano lo svantaggio intrinseco di richiedere un maggior numero di *step* sintetici. A questo si aggiunge la nota instabilità degli intermedi idrossimetilici (**Fig 2.2 (F e G)**), ottenuti per riduzione dei rispettivi

precursori carbonilici. Per tali motivi, e soprattutto per le rese scarse che si ottengono con tali approcci nella sintesi di porfirine di-sostituite (dovute all'instabilità in ambiente acido dei precursori), queste vie non rappresentano una valida alternativa nella sintesi della porfirina *target*. Le condensazioni di unità idrossimetil-dipirrometaniche risultano invece utili qualora la corrispondente reazione tra aldeide e dipirrometano presenti un livello alto di *scrambling*. L'elevata reattività dell'idrossimetil-dipirrometano consente infatti di condurre la condensazione in condizioni acide molto blande, evitando la possibilità di avere *scrambling*.^[57] Come detto questo non è comunque un problema che si presenta nel nostro caso specifico seguendo la via B.

2.2 Sintesi del nucleo porfirinico.

Dopo avere valutato i possibili cammini sintetici per ottenere la 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina si è deciso di seguire la via B (**Fig. 2.2**). A questo scopo, dipirrometano e 3,5-di-*terz*-butilbenzaldeide vengono mescolati a temperatura ambiente in una miscela di diclorometano e acido trifluoroacetico. Al termine si aggiunge DDQ per ossidare il porfirinogeno a porfirina.

La reattività del dipirrometano nei confronti di elettrofili è simile a quella del pirrolo (vedi pag. 41). L'aldeide viene protonata sul carbonio carbonilico e va ad attaccare il dipirrometano in posizione 2 e 2' per due volte successive unendo così due dipirrometani. La condensazione di due aldeidi e due dipirrometani porta alla formazione dell'anello porfirinogeno (**Fig. 2.6**). Il DDQ è un agente ossidante a 2 e⁻, 2 H⁺ mentre il porfirinogeno è una esa-idroporfirina. L'ossidazione coinvolge i quattro protoni in posizione meso più due protoni legati agli atomi di azoto, ottenendo così il sistema aromatico porfirinico. È quindi necessario utilizzare almeno tre equivalenti di DDQ rispetto al porfirinogeno (**Fig. 2.7**).

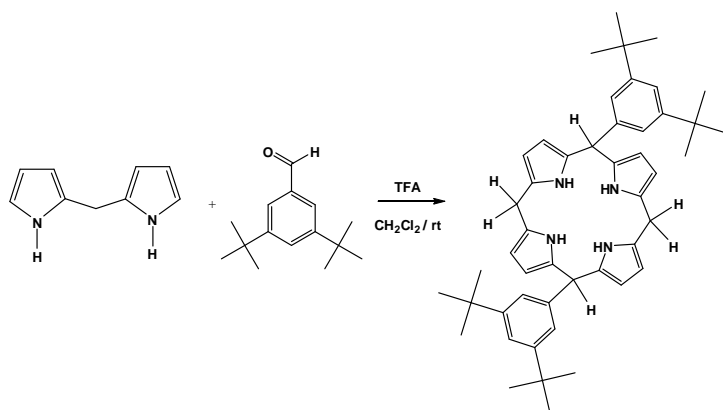


Fig. 2.6 Formazione del porfirinogeno per condensazione acido-catalizzata dipirrometano-aldeide.

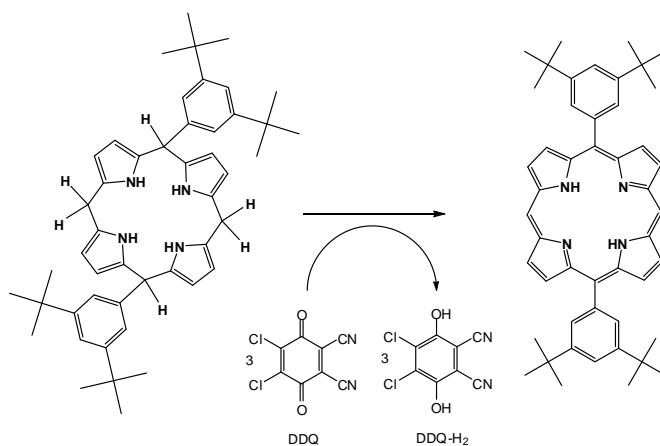


Fig. 2.7 Ossidazione del porfirinogeno a porfirina con DDQ.

2.3 Sintesi del dipirrometano.

2.3.1 Procedure di sintesi del dipirrometano.

Prima di procedere alla sintesi della porfirina è necessario sintetizzare il dipirrometano. La 3,5-di-*terz*-butilbenzaldeide è un reagente invece commercialmente disponibile. I dipirrometani sono interessanti in chimica organica non solo in quanto *starting material* nella sintesi di porfirine meso-sostituite, ma, per esempio, sono il punto di partenza nella sintesi dei BODIPY (Fig. 2.8).^[58,59]

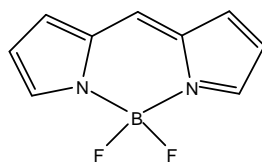


Fig. 2.8 Struttura del BODIPY.

Tra le varie sintesi di dipirrometani meso-sostituiti la procedura più efficiente e nel contempo più semplice è la *'one-flask synthesis'* proposta da Lindsey a metà anni '90, in cui si lavora a temperatura ambiente con pirrolo in eccesso rispetto all'aldeide, senza alcun solvente e con una quantità catalitica di acido di Lewis.^[60] Aldeidi e pirroli in quantità equimolari condensano rapidamente in ambiente acido a temperatura ambiente formando diversi oligomeri lineari e l'anello porfirinogeno. Lavorando con un largo eccesso di pirrolo rispetto all'aldeide (70-100 volte) si deprime l'oligomerizzazione in favore della formazione del dipirrometano.

L'attenzione verso il dipirrometano stesso (non sostituito nelle posizioni meso e β) è stata inizialmente limitata, tanto che fino a metà anni '90 la sua chimica faceva ancora riferimento al lavoro di Clezy pubblicato nel 1969, in cui si utilizzava una sintesi a tre stadi partendo da pirrolo e tiofosgene (**Fig. 2.9**).^[61,62] Seppur la resa globale del 40% fosse discreta vista la necessità di tre passaggi sintetici, l'esigenza di isolare un intermedio come il tiochetone rendeva tale sintesi poco praticabile per la sintesi di routine.

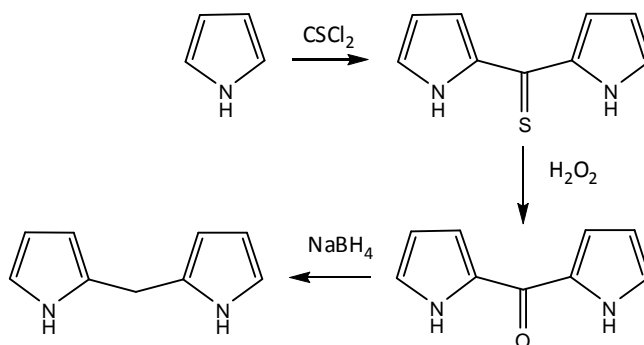


Fig. 2.9 Sintesi del dipirrometano di Clezy.

Negli anni successivi il metodo *'one-flask synthesis'* fu implementato anche per la sintesi del dipirrometano, utilizzando paraformaldeide come fonte del carbonio in posizione meso. Nel 1995 Bruce^[63] propose una variante lavorando in metanolo ed acido acetico ed ottenendo una resa del 41%. Fu poi lo stesso Lindsey^[64] ad adattare la sua procedura, lavorando sempre senza solvente ma scaldando la miscela per facilitare la solubilizzazione della paraformaldeide ed ottenendo rese confrontabili con quelle di Bruce. In una terza variante si utilizza il dietilacetale della formaldeide come fonte di carbonio e $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ come catalizzatore acido, ottenendo però rese inferiori a quelle sopra riportate (14%).^[65] Tale approccio risulta particolarmente utile nella sintesi di dipirrometani contenenti altri eteroatomi oltre l'azoto.

In questo lavoro di tesi si è sintetizzato il dipirrometano seguendo la procedure proposta da Bruce.^[63] Le due vie di sintesi sopra elencate (Bruce e Lindsey) sono simili in termini di rese, equivalenti di pirrolo e paraformaldeide e tipo di *work-up*. Si è deciso di procedere in tale modo vista la pronta disponibilità dei reagenti in laboratorio.

2.3.2 Proprietà elettroniche e reattività del pirrolo.

Il pirrolo è un eterociclo penta atomico contenente un atomo di azoto, con struttura simile all'anione ciclopentadienile. Possiede due doppi legami ed un atomo di azoto con un doppietto elettronico libero. I cinque orbitali *p* che si mescolano formano cinque nuovi orbitali, tre di legame e due di antilegame. Gli elettroni a disposizione per questi orbitali sono sei: ogni orbitale *p* dei doppi legami contribuisce con un elettrone mentre l'azoto utilizza il suo *lone-pair*. Questi sei elettroni generano così un sestetto aromatico.^[66]

Il pirrolo è una base debole. La sua $\text{p}K_{\text{aH}}$ in soluzione acquosa di acido solforico è -3,8.^[67] La protonazione distrugge infatti il sistema aromatico ed avviene più facilmente al carbonio che all'azoto in quanto la carica positiva può essere delocalizzata sull'anello, in ogni modo non più aromatico.^[68]

L'anello del pirrolo è elettron-ricco e subisce facilmente reazioni di sostituzione elettrofila. Esso delocalizza la carica negativa su tutti i gli atomi di carbonio dell'anello (**Fig. 2.10**).

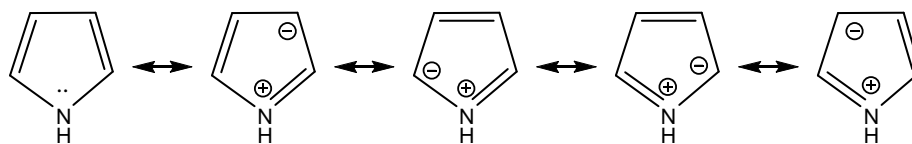


Fig. 2.10 Forme di risonanza del pirrolo.

La reazione avviene sul carbonio 2 piuttosto che sul carbonio 3 poiché il catione è stabilizzato per risonanza (**Fig. 2.11**).

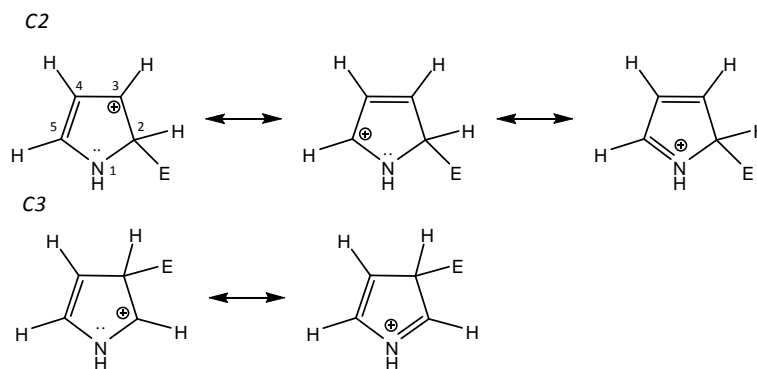


Fig.2.11 Possibili forme di risonanza del catione dopo attacco elettrofilo sui carboni 2 e 3.

2.3.3 Meccanismo di formazione del dipirrometano.

Pirrolo e paraformaldeide vengono mescolati in presenza di acido acetico e metanolo in atmosfera di azoto per 20 ore. La reazione di condensazione procede secondo il meccanismo riportato (**Fig.2.12**). La paraformaldeide solubilizzata funge da sorgente di formaldeide che in presenza di acido si protona generando il carbonio elettrofilico che attacca l'anello pirrolico in posizione 2 o 5. Il gruppo ossidrilico esce come H₂O ed il carbonio aldeidico, carico positivamente, attacca una seconda unità pirrolica generando il dipirrometano.

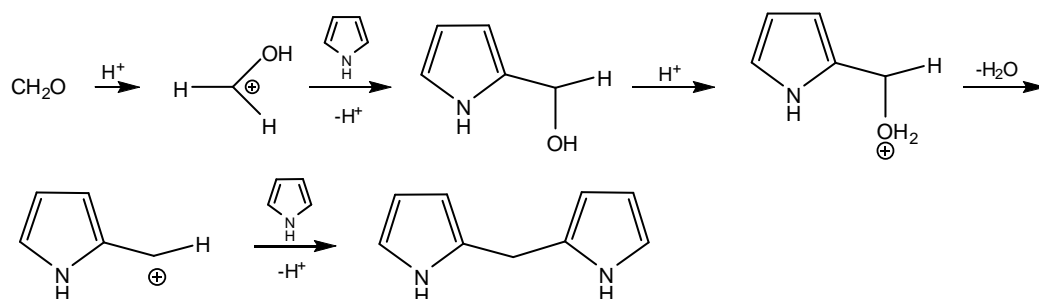


Fig.2.12 Meccanismo della condensazione aldeide-pirrolo.

2.4 Introduzione del metallo nell'anello porfirinico.

Prima di procedere alla funzionalizzazione della porfirina è necessario introdurre lo zinco all'interno dell'anello, utilizzando $Zn(OAc)_2$ in cloroformio a refluxo. L'inserzione di un ione metallico è una reazione facile e quantitativa e metallo-porfirine sono note praticamente per tutti i metalli di transizione, i lantanidi e diversi attinidi.^[7]

Si conducono i *coupling* sulla zinco-porfirina per due motivi. Primo, perché la porfirina non metallata è instabile in presenza di forti basi di Lewis,^[69] e secondo perché è stato riportato che la deprotezione dell'alchino conduce ad un prodotto insolubile che non permette successivi trattamenti se è assente lo ione metallico.^[70]

2.5 Funzionalizzazione del nucleo porfirico.

2.5.1 Possibili cammini retro sintetici.

Costruito l'anello porfirinico, la seconda fase della sintesi prevede la funzionalizzazione delle posizioni meso non sostituite. L'approccio sintetico più diffuso nella sintesi di porfirine *push-pull* consiste in due successivi *coupling* di Sonogashira per introdurre prima il ponte acetilenico e successivamente i due diversi sostituenti.^[71,72,73,74,75] Per fare ciò è necessario preventivamente

bromurare la porfirina nelle due posizioni meso. Si presentano a questo punto due diverse possibilità nella pianificazione della sintesi.

Una prima strada (**Fig. 2.13**) prevede 3 passaggi sintetici. Si inizia con la bromurazione contemporanea dei due carboni meso sui quali vengono introdotti i due alchini protetti (questo per evitare di avere prodotti di omo-*coupling* tra porfirine). Dopo de-protezione, si conduce un secondo *coupling* misto con entrambi i sostituenti (A e D in **Fig. 2.13**) ottenendo una miscela di tre prodotti, tra cui la porfirina target.

Una seconda possibilità (**Fig. 2.14**) consiste nel bromurare un singolo carbonio meso e su questo legare prima l'alchino protetto e poi un sostituito. La medesima sequenza di reazioni viene poi ripetuta sull'altro carbonio meso introducendo il secondo sostituito.

L'evidente differenza in numero degli *step* sintetici tra le due vie proposte (3 vs 6) rende il secondo approccio estremamente laborioso, sia in termini di tempo che di materiali, soprattutto se si considera la necessità di dover purificare mediante colonna cromatografica non solo i prodotti di *coupling* ma anche la porfirina mono bromurata. Infatti, mentre si riescono a bromurare le due posizioni meso della porfirina in maniera pulita, senza avere cioè prodotto mono bromurato, non è altrettanto possibile bromurare selettivamente un unico carbonio meso. Anche lavorando con un equivalente di agente bromurante (NBS nel nostro caso) si ottiene sempre una quantità non trascurabile di di-bromo porfirina.

Uno svantaggio invece del primo approccio (**Fig. 2.13**) è l'ottenimento di una miscela di prodotti dall'ultimo *coupling*, con una distribuzione che dipende dalla reattività dei reagenti. Ciò abbassa inevitabilmente la resa finale della porfirina target. Considerando questi fattori, in questo lavoro di tesi si è proceduto seguendo il cammino sintetico rappresentato in **Fig. 2.13**.

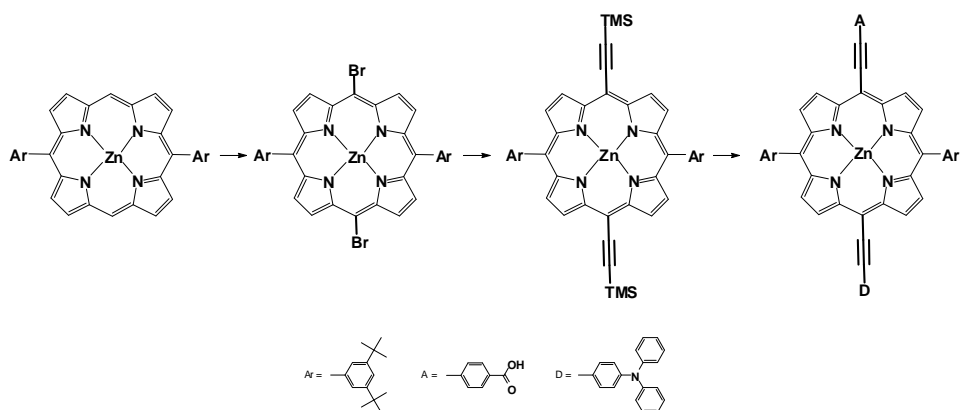


Fig. 2.13 Funzionalizzazione contemporanea dei due carboni meso non sostituiti.

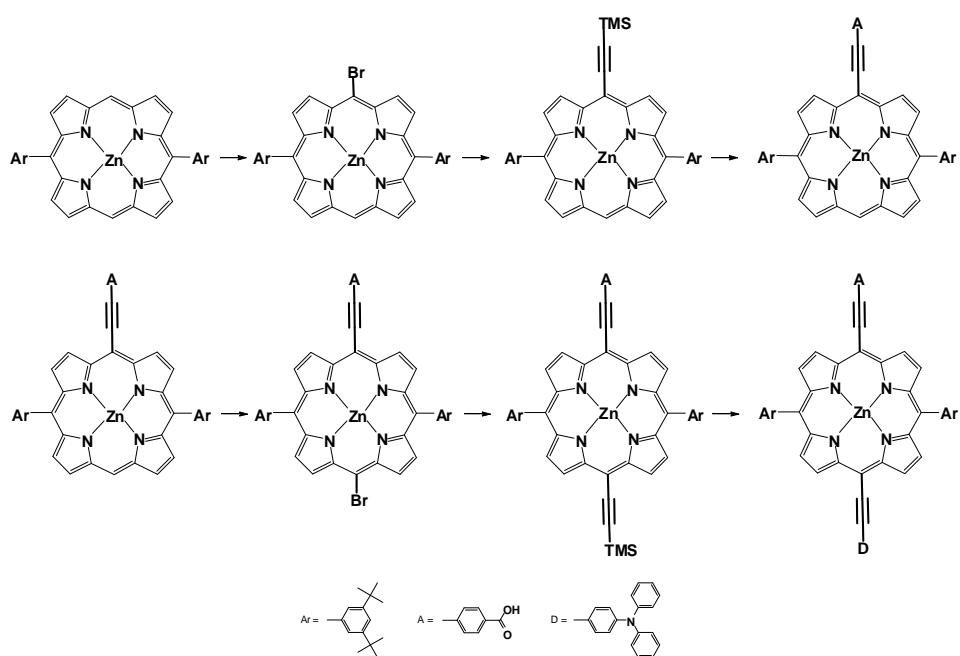


Fig. 2.14 Funzionalizzazione successiva dei due carboni meso non sostituiti.

L'analisi retro-sintetica evidenzia comunque diverse possibili strategie per ottenere la porfirina *target*, tutte riportate in letteratura. Essendo questo il primo approccio verso la sintesi di porfirine *push-pull*, si è deciso di seguire questa metodologia di sintesi in quanto nettamente la più diffusa nella produzione di queste particolari molecole.

Una strada del tutto simile a quella sopra riportata, per esempio, prevede la funzionalizzazione tramite *cross-coupling* con etinil-fenil derivati ^[76] (Fig. 2.15).

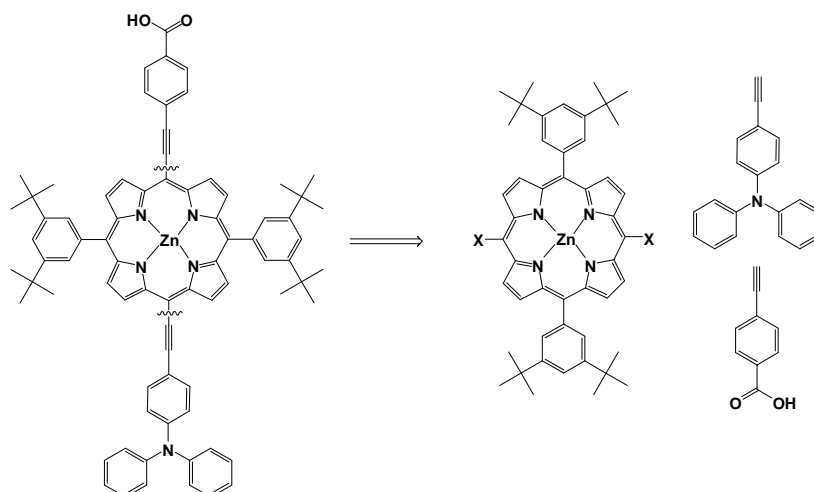


Fig. 2.15 Funzionalizzazione con etinil-fenil derivati.

Un approccio completamente diverso invece coinvolge la costruzione di un nucleo porfirinico contenente già due funzioni acetileniche in posizioni meso (tra loro opposte), sulle quali condurre poi un unico *coupling* per introdurre i sostituenti fenilici. Tale procedura, sviluppata da Anderson,^[77] interessa la reazione tra il trimetilsililpropinale ed un dipirrometano meso-sostituito (o pirrolo nel caso si volesse una tetra-alchin-porfirina) in acido *p*-toluen solfonico (Fig. 2.16). La reazione permette di ridurre gli *step* sintetici fornendo un substrato pronto per la funzionalizzazione finale con i sostituenti aromatici. Inoltre le sintesi di dipirrometani meso sostituiti sono ad oggi reazioni facilmente accessibili, condotte con varie aldeidi alchil- ed aril-sostituite con rese comprese tra 47-86%.^[60,64] Tutto ciò comporta un aumento della resa finale di porfirina ed una notevole semplificazione operativa. Tale metodologia è però poco conveniente a causa dell'elevato costo dell'aldeide protetta,^[69] un aspetto di particolare importanza in un ottica di produzione su larga scala di *dye* porfirinici. Seguendo l'idea alla base della sintesi di Anderson, sono state riportate porfirine trans-A₂B₂ ottenute per diretta condensazione tra dipirrometani meso sostituiti ed aldeidi fenilpropargiliche.^[79]

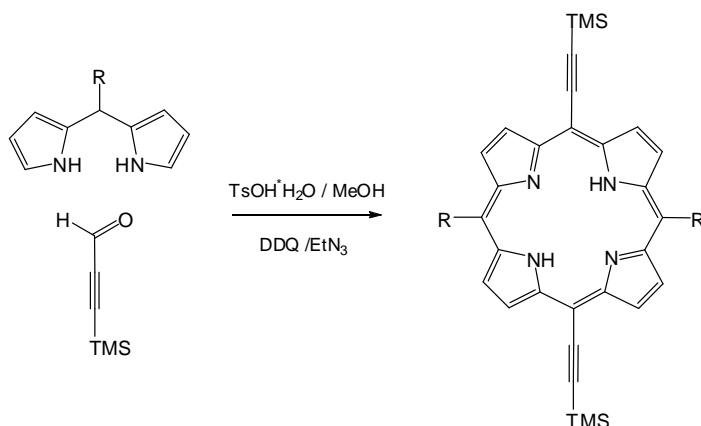


Fig. 2.16 Sintesi di una porfirina con due sostituenti acetilenici in posizioni *meso*. [29]

2.5.2 Sequenza degli *step* sintetici.

La bromurazione delle posizioni meso non sostituite si ottiene con NBS in cloroformio. In tali condizioni, l'alogenazione è selettiva e non vengono riportati prodotti di bromurazione in posizioni β .^[80,78,81] Porfirine non metallate e porfirine contenenti metalli acidi (e.g. Fe(III), Sn (IV)) tendono a favorire la sostituzione nelle posizioni β -pirroliche, mentre metalli divalenti favoriscono la sostituzione in posizione meso.^[7]

Le porfirine possono subire diverse reazioni di sostituzione elettrofila aromatica nelle posizioni periferiche β -pirroliche e meso con concomitante perdita di un protone. In diversi casi, questi prodotti di sostituzione non si formano effettivamente a seguito di una sostituzione elettrofila aromatica (con la formazione cioè di intermedio carbocationico) ma con meccanismi alternativi, come addizioni seguite da eliminazioni o attraverso ossidazioni con la formazione di un radicale cationico. Quest'ultimo sembra essere l'effettivo meccanismo attraverso cui la reazione di bromurazione procede utilizzando NBS, seppure vi siano ancora alcune controversie su quale sia la vera specie che attacca la porfirina, se il radicale succinimidico o l'atomo di bromo (**Fig. 2.18**).^[82]

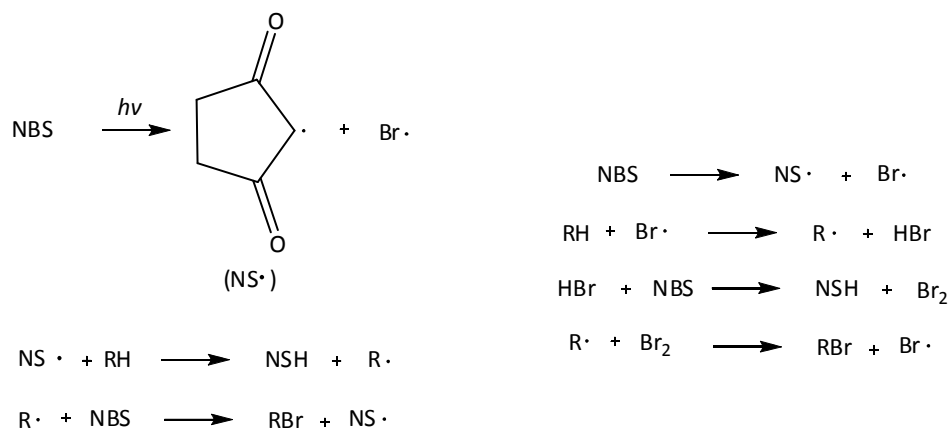


Fig. 2.18 Possibili meccanismi della sostituzione alogena della N-bromosuccinimide.

L'alternativa di introdurre invece che bromo iodio potrebbe facilitare il successivo *coupling* con l'alchino protetto, in quanto il legame carbonio-iodio, più debole del corrispettivo legame carbonio-bromo, faciliterebbe l'addizione ossidativa sul palladio. L'introduzione sulla porfirina di atomi di iodio risulta però problematica, probabilmente a causa di un suo maggiore ingombro sterico. Per esempio, trattando la 5,15-difenilporfirina con iodio-bis(trifluoroacetossi)benzene (o meno efficientemente con N-iodiosuccinimide) si ottiene la mono-iodio porfirina come prodotto principale e come prodotto minoritario la di-iodio porfirina, in cui però il secondo atomo di iodio occupa una posizione β -pirrolica piuttosto che il secondo carbonio in meso.^[83]

Le bromo porfirine partecipano a reazioni di *cross-coupling* catalizzate da palladio per dare alchil-, vinil-, aril-, piridil- ed alchin-porfirine non solo come monomeri, ma anche in dimeri, trimeri e oligomeri.^[7]

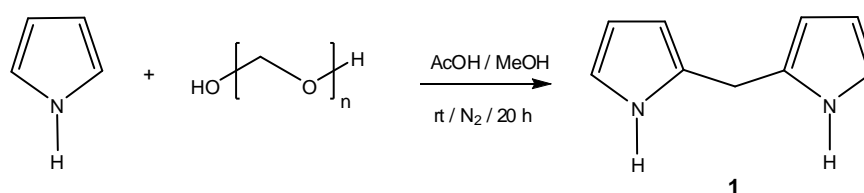
L'ultimo passaggio sintetico consiste nella funzionalizzazione della di-bromo porfirina, attraverso due successivi *coupling* di Sonogashira,^[84] il primo per introdurre l'acetilene protetto ed il secondo misto per legare all'alchino i due sostituenti aromatici. Il TMS-acetilene permette di introdurre un ponte acetilenico senza incorrere in eventuali *omo-coupling* tra porfirine. La sua successiva deprotezione con TBAF (fonte di ione fluoruro che si legano al silicio sostituendosi all'alchino) fornisce un secondo carbonio *sp* disponibile a partecipare a *cross-coupling* con un alogeno derivato.

3. Discussione dei risultati.

3.1 Risultati sperimentali.

3.1.1 Sintesi dipirrometano (1).

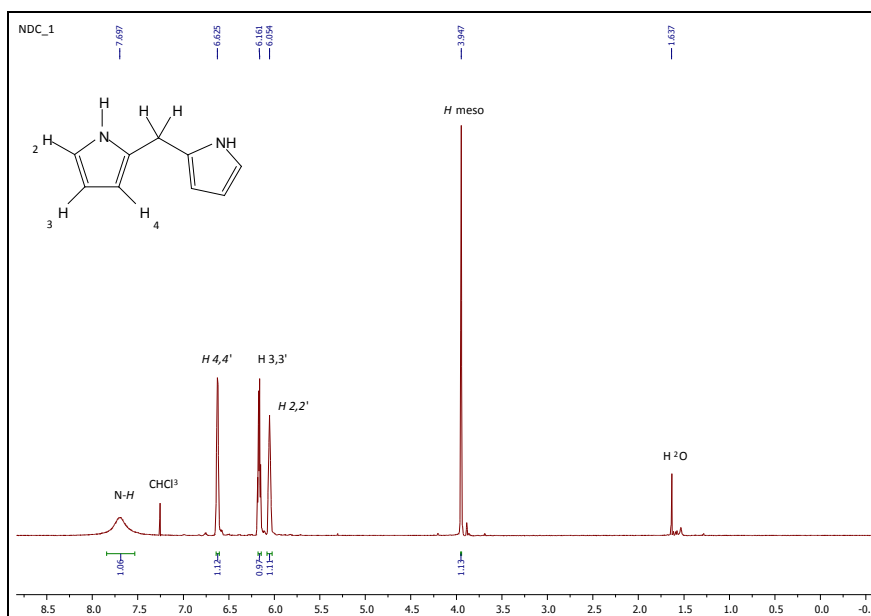
Pirrolo e paraformaldeide vengono mescolati in presenza di acido acetico e metanolo in atmosfera di azoto per 20 ore al riparo dalla luce.



Il pirrolo, a contatto con l'aria e la luce forma nel tempo prodotti polimerici (polipirroli) che gli conferiscono una colorazione bruna. Esso viene solitamente purificato per distillazione (131°C) su CaH₂.^[85] Un metodo alternativo e più rapido consiste nel filtrare il pirrolo su allumina. Dalla colonna esce il pirrolo incolore, mentre sul solido in colonna rimangono i vari prodotti polimerici di colore bruno. Si utilizzano 40 equivalenti di pirrolo rispetto alla paraformaldeide, che di media si compone di otto unità monomeriche. L'utilizzo di MeOH come co-solvente risponde alla necessità di aumentare la solubilità della paraformaldeide, molto scarsa in pirrolo. Al termine della reazione comunque persiste della paraformaldeide sciolta come corpo di fondo. Ciò potrebbe essere dovuto al reagente stesso, che essendo sensibile all'umidità può essersi deteriorato nel tempo. Probabilmente questo è il fattore che maggiormente limita la resa della reazione, pari al 13% (in letteratura 41%^[63]). Un tentativo per facilitare la solubilizzazione della paraformaldeide è stato fatto sonicando la paraformaldeide in MeOH per qualche minuto prima di introdurla nel pallone di reazione. La reazione però ha portato alla formazione di un prodotto non identificato. Un'alternativa potrebbe essere quella di scaldare la soluzione prima dell'aggiunta dell'acido acetico, oppure utilizzare il reagente cristallino piuttosto che polveroso.

Il pirrolo in eccesso viene recuperato per distillazione sotto vuoto dopo lavaggio della miscela con KOH per terminare la reazione. Ciò risulta utile a fronte dell'elevata quantità iniziale di pirrolo necessaria, essendo esso il solvente della reazione. Si ottiene un olio di colore nero che viene purificato per cromatografia su colonna. Si utilizza un eluente leggermente basico (1% di trietilammina) in modo da evitare la decomposizione del prodotto sulla silice acida. Il dipirrometano (**1**) viene identificato tramite TLC in base all' R_f riportato in letteratura,^[63] che trova perfetto riscontro nelle nostre analisi.

Il prodotto si presenta come solido di colore giallo pallido e viene conservato a 0°C al riparo dalla luce come indicato in letteratura. Il composto è stato caratterizzato con analisi $^1\text{H-NMR}$ (**NDC_1**).



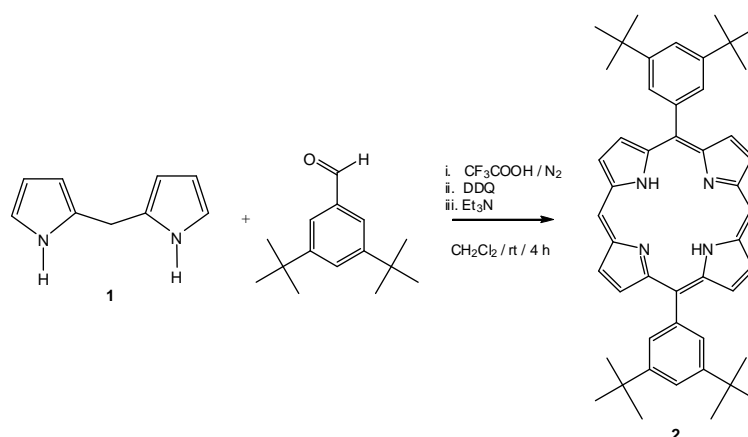
NDC_1 Spettro H-NMR di 1.

Lo spettro presenta i segnali ai corretti valori di *chemical shift* riportati in letteratura^[71]. I segnali dei protoni β pirrolici appaiono in multipletti non risolti, non permettendo perciò di estrapolare le costanti di accoppiamento. L'intenso singoletto a 3,95 ppm. è il segnale dei due protoni in posizione meso, e questo, assieme al multipletto a 6,05 ppm. dei protoni 2 e 2', sono i segnali non comuni allo spettro NMR protonico del pirrolo, diagnostici quindi del prodotto della

reazione. Il protone dell'azoto appare infine come singoletto allargato a 7,7 ppm. Il rapporto tra gli integrali dei segnali è correttamente uno, essendo tutti riferiti a coppie di protoni equivalenti.

3.1.2 Sintesi 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (2).

Per la sintesi della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (2) è stata seguita la procedura di Lindsey modificata come segue.^[86] Dipirrometano (1) e 3,5-di-*terz*-butilbenzaldeide (10 mM) sono stati mescolati a temperatura ambiente e in atmosfera di azoto in diclorometano per circa 30', al termine dei quali è stato aggiunto l'acido trifluoroacetico (1 mM). La soluzione diventa in pochi minuti violacea per la formazione del porfirinogeno. Dopo 3 ore è stato aggiunto DDQ (20 mM) e attesi altri 15' prima di aggiungere la trietilammina per terminare la reazione.



Il prodotto della reazione è stato purificato mediante cromatografia flash su colonna. Si è ricercata la miscela eluente nella quale la porfirina (identificata da una macchia color fucsia) avesse un R_f di circa 0,3.^[87] Tale miscela è CH₂Cl₂:etere di petrolio:Et₃N 15:80:0,95. (Tabella3.1)

Tabella 3.1 Diverse miscele eluenti per la 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina.

PROVA	mLCH ₂ Cl ₂	mL etere di petrolio	R _f
1	1	1	0,13
2	1	5	0,23
3	2	5	0,48
4	2	6	0,41
5	1	4	0,40
6	2	9	0,16
7	1,5	8	0,30

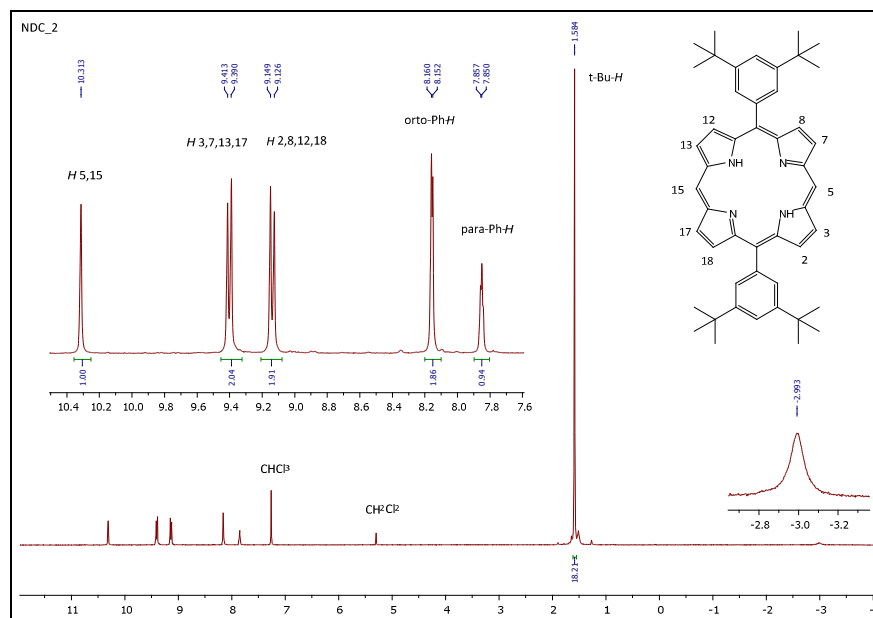
Nelle analisi TLC effettuate dopo l'aggiunta del DDQ oltre alla macchia fucsia si notava un secondo spot con R_f uguale a quello dell'aldeide, mentre non sembravano esserci macchie in corrispondenza di **1** (rilevabile in KMnO₄). La porfirina in colonna corre come una banda di color fucsia. Il prodotto raccolto è stato successivamente ri-cristallizzato in MeOH ottenendo cristalli color viola.

La resa della reazione calcolata su **1** è del 34%. Il valore è in linea con quanto riportato in letteratura (31%^[86]), ma comunque abbastanza bassa rispetto ad altre sintesi dello stesso prodotto^[71] e di porfirine simili.^[7] Uno dei vari fattori da cui dipende la resa della porfirina è l'acido scelto come catalizzatore e la sua concentrazione. Gli abbinamenti migliori sono 1 mM di BF₃·OEt₂ e 10-25 mM di TFA.^[15] Utilizzando come nel nostro caso una concentrazione di TFA notevolmente inferiore (1 mM) è minore la concentrazione di porfirinogeno formatosi al momento dell'ossidazione con DDQ e di conseguenza la quantità di porfirina finale.

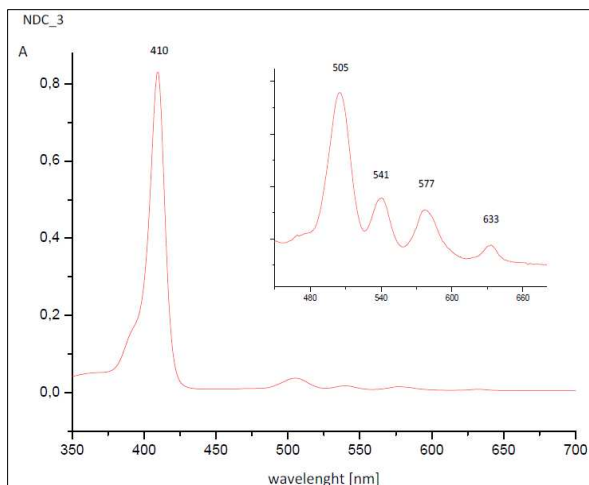
Lo spettro MALDI-TOF (**NDC_4**) presenta un unico intenso segnale a 686,4294 *m/z*, che corrisponde al valore atteso calcolato (686,4348 *m/z*).

Anche lo spettro ¹H-NMR (**NDC_2**) non mostra altri segnali oltre a quelli associabili al prodotto. Essi presentano la molteplicità attesa e sono ben risolti, risuonano ai corretti *chemical shift*^[71] e si ottengono valori coerenti dalla loro integrazione. L'intenso singoletto a 1,58 ppm. è il segnale relativo ai 36 protoni *terz*-butilici. Nella zona aromatica si ritrovano il protone in para e i due in orto (rispetto al carbonio legato all'anello porfirinico) dei sostituenti fenilici. Il

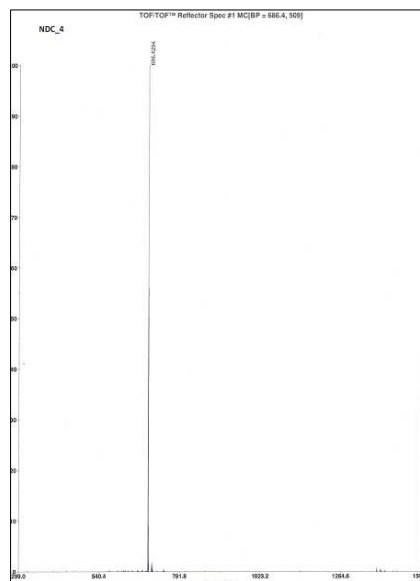
secondo segnale integra correttamente il doppio rispetto al primo. Sono entrambi due tripletti, in quanto ogni protone accoppia con gli altri due e i valori delle costanti di accoppiamento (1,4 e 1,6 Hz) corrispondono ai valori tipici di 4J in anelli fenilici. I protoni β -pirrolici risuonano in due doppietti con costante di accoppiamento di 4,6 Hz. La simmetria della molecola fa sì che questi otto protoni formino due gruppi di quattro protoni tra loro equivalenti. Ogni protone accoppia con quello posizionato sulla stessa unità pirrolica. I carboni in meso non sostituiti sono carboni elettroneficienti, che deschermano i protoni adiacenti facendoli risuonare a campi più elevati. I due protoni interni all'anello legati agli atomi di azoto risuonano a *chemical shift* negativi (rispetto al TMS), in un singoletto molto debole ed allargato a -3 ppm. La 'corrente diamagnetica d'anello' (vedi pag. 8) scherma i protoni interni all'anello mentre descherma quelli esterni (β -pirrolici e meso). Il singoletto dei due protoni in posizione meso (tra loro equivalenti) risuona infatti oltre i 10 ppm.



NDC_2 Spettro H-NMR di 2.



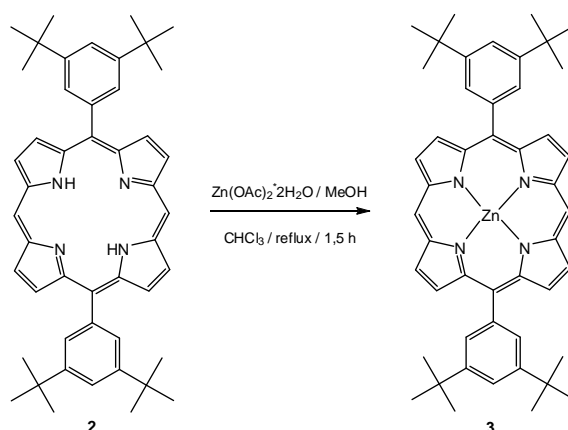
NDC_3 Spettro UV-Vis di 2.



NDC_3 Spettro MALDI/TOF di 2.

3.1.3 Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (3).

La 5,15-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirina (**2**) è stata messa a riflusso in CHCl_3 con una sospensione in MeOH di $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per 1 ½ ora. Il colore della soluzione passa rapidamente da viola a fucsia. Al termine il prodotto viene filtrato su silice, ottenendo un solido cristallino di colore rosso. La resa di **3** è del 95%.



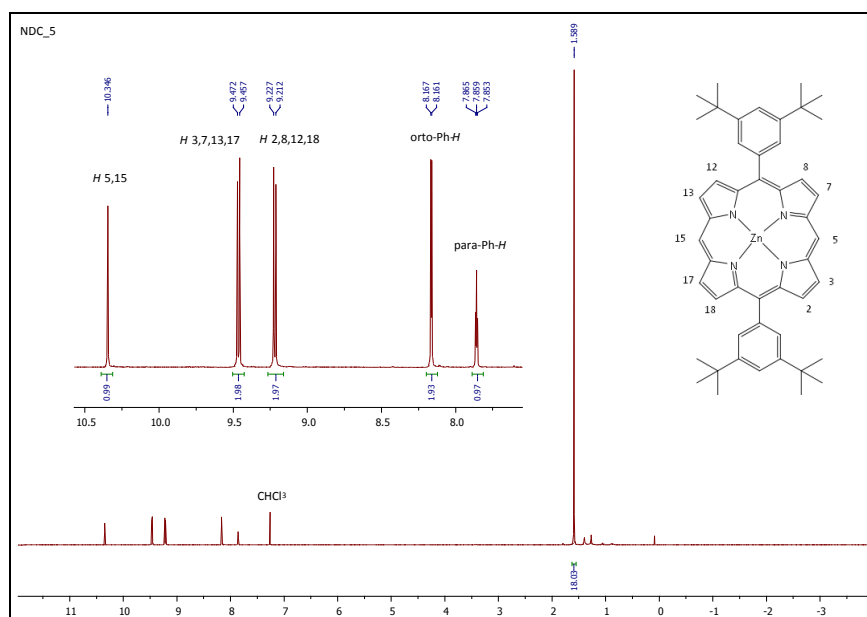
Un metodo rapido ed efficace per monitorare il decorso della reazione è registrare lo spettro d'assorbimento UV-Vis della miscela di reazione.

L'introduzione di un metallo all'interno dell'anello porfirinico semplifica lo spettro dimezzando il numero delle bande Q (vedi pag. 10).

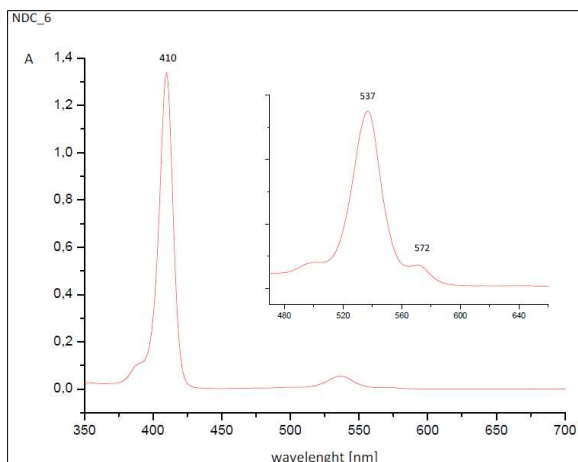
Lo spettro MALDI-TOF (**NDC_7**) presenta un unico intenso segnale a 748,2897 m/z , che corrisponde al valore atteso calcolato, 748,3483 m/z .

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ (**NDC_5**) riporta gli stessi segnali di **2**, con l'unica importante differenza che non compare il segnale a -3 ppm. dei protoni interni all'anello, sostituiti dallo ione Zn^{2+} . *Chemical shift* e valori delle costanti di accoppiamento sono uguali per i due spettri.

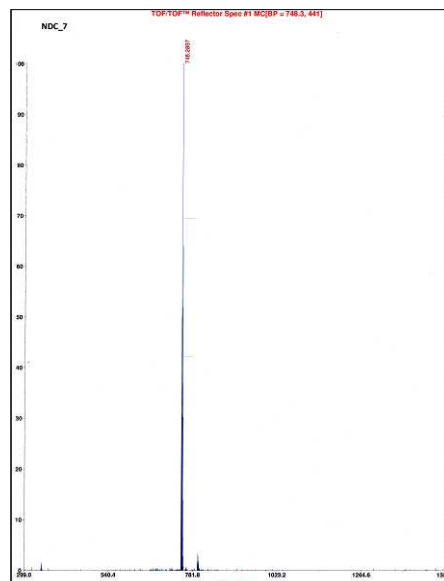
Lo spettro UV-Vis (**NDC_6**), come detto, presenta un numero di bande dimezzato rispetto a quello di **2**. Questo è evidente nella zona delle bande Q. Il massimo di assorbimento della *Soret* non varia rispetto a **2**.



NDC_5 Spettro H-NMR di **3**.



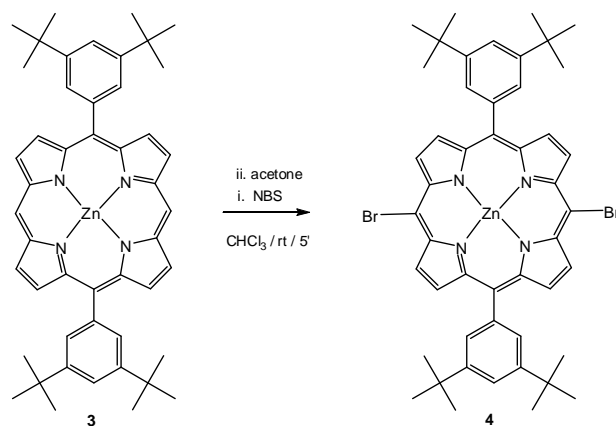
NDC_6 Spettro UV-Vis di 3.



NDC_7 Spettro MALDI/TOF di 3.

3.1.4 Sintesi [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (4).

Al [5,15-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (3) viene aggiunto NBS in diclorometano. La soluzione viene mantenuta in agitazione per 5', quindi si aggiunge acetone per terminare la reazione. Il prodotto, filtrato e lavato con MeOH, si presenta di colore viola scuro e dopo analisi risulta sufficientemente puro da non dover richiedere ulteriori trattamenti. La resa di 4 è del 76%.



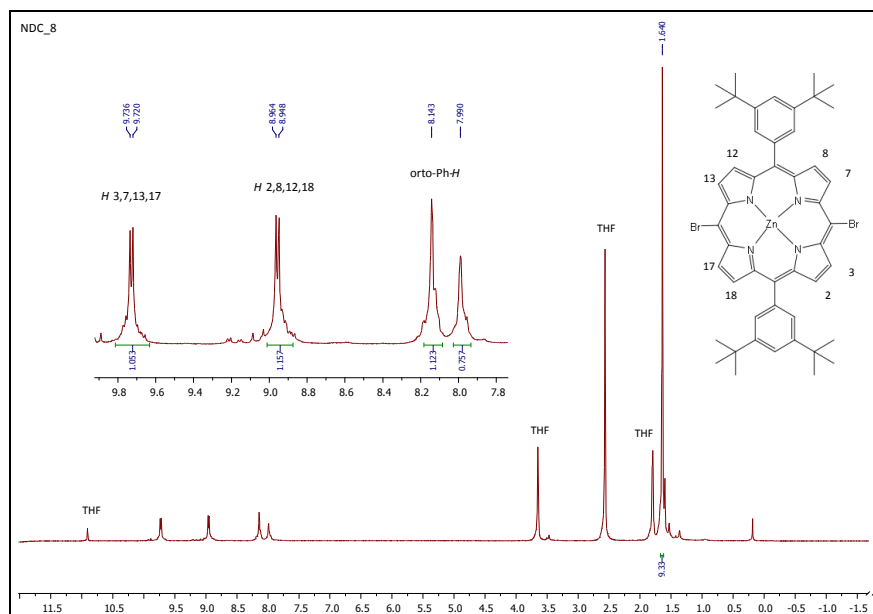
Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ (**NDC_8**) di **4** è simile allo spettro di **3** (**NDC_5**). Entrambe le strutture sono simmetriche in quanto ugualmente sostituite nelle posizioni meso. La differenza è ovviamente l'assenza del singoletto intorno ai 10 ppm. dei protoni in posizioni 5 e 15, in quanto occupate ora dai due atomi di Br. L'assenza di tale segnale è una prova sia dell'avvenuta bromurazione in posizione meso (e non in altre zone della porfirina, per esempio i carboni β -pirrolici) e sia dell'assenza del prodotto mono-bromurato. Questo infatti, visto la sua minore simmetria dovuta alla presenza di un unico atomo di bromo, avrebbe un maggior numero di segnali riferiti ai protoni β -pirrolici (quattro invece che due), che non si osservano nello spettro. Rispetto allo spettro di **3**, i quattro protoni β -pirrolici adiacenti agli atomi di bromo risuonano a campi più elevati (0,3 ppm.), in quanto maggiormente deschermati per la presenza dell'alogeno elettronegativo. L'attribuzione dei segnali del THF è stata fatta dopo aver registrato lo spettro del solo solvente deuterato.

Il [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (**4**) è molto poco solubile sia in cloroformio che in diclorometano. Presenta invece una buona solubilità in THF.

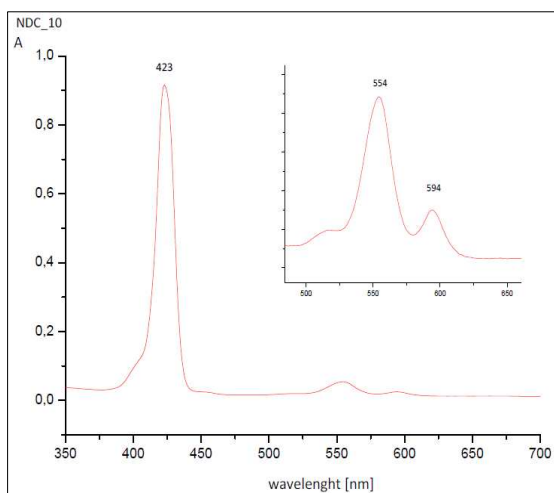
La procedura seguita^[81] è molto semplice dal punto di vista operativo rispetto ad altre sintesi analoghe che richiedono di lavorare con piridina^[88] (*scavenger* di protoni) o a basse temperature con bagni refrigeranti.^[69]

Lo spettro MALDI-TOF (**NDC_9**) presenta un unico picco intenso a 906,0318 m/z , dato che corrisponde al valore calcolato, 906,1673 m/z . Non si notano segnali a circa 830 m/z , valore del prodotto monosostituito.

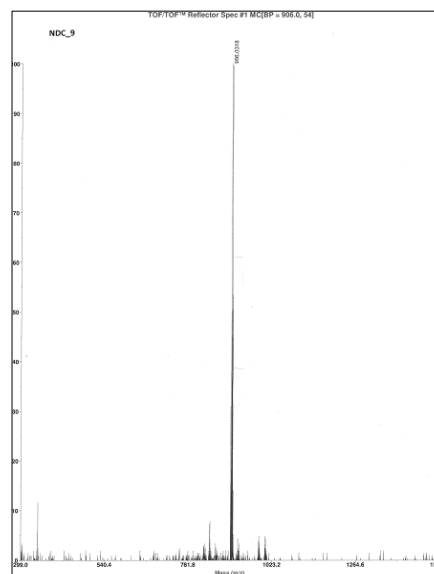
Lo spettro U.V.-Vis (**NDC_10**) presenta tutti e tre i segnali spostati a lunghezze d'onda maggiori rispetto a **3**. Per esempio, la banda di *Soret* passa da 410 a 423 nm. Questo spostamento viene indicato come effetto batocromico (o *red-shift*). Esso può essere attribuito alla presenza degli atomi di bromo che con i loro doppietti di *lone-pair* introducono orbitali n di non legame e l'energia delle transizioni HOMO-LUMO cala in quanto interessa ora questi nuovi orbitali n .



NDC_8 Spettro 1H-NMR di 4.



NDC_10 Spettro UV-Vis di 4.

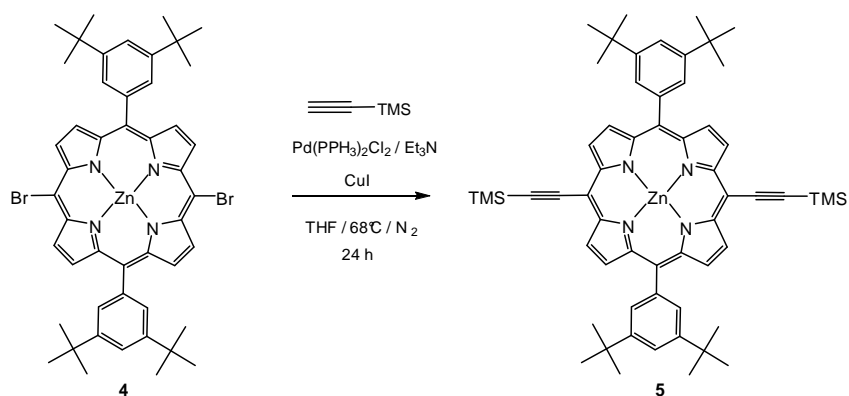


NDC_9 Spettro MALDI-TOF di 4.

3.1.5 Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)-10,20-bis-(trimetilsililetinil) porfirinato]Zinco(II) (5).

Per la reazione di *cross-coupling* con il trimetilsililacetilene si è utilizzato un tubo di Schlenk lavorando in atmosfera di azoto. Diversamente da quanto riportato in letteratura,^[75] si è mantenuta una temperatura di 68°C

invece che di 80°C per evitare l'evaporazione del solvente a causa di un apparato non ermetico (il THF bolle infatti a 65°C). Dopo aver introdotto **4** e l'alchino protetto assieme alla trietilammina (distillata in precedenza), si è atteso qualche minuto e si è aggiunto il catalizzatore di palladio e lo ioduro di rame. La soluzione nera presenta sulla superficie riflessi di colore verde. Dopo *work-up*, l'analisi TLC rilevava una macchia con tonalità verde in testa alla lastrina, identificativa del prodotto, assieme alla macchia di **4**, il reagente. Si è cercato di aumentare la separazione tra le due macchie variando la miscela eluente per procedere ad una successiva purificazione cromatografica, senza però riuscirci. Si è perciò deciso di procedere con il prodotto grezzo non purificato.



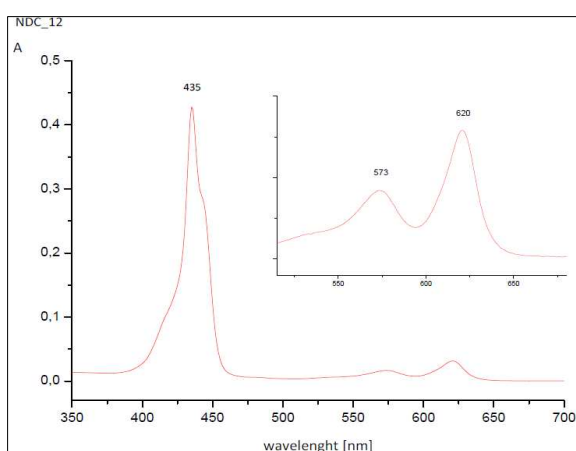
Lo spettro MALDI (**NDC_11**) presenta un unico segnale a 940,2552 m/z , che corrisponde al valore calcolato del prodotto desiderato, 940,4274 m/z .

Lo spettro UV-Vis (**NDC_12**) presenta la banda di *Soret* e le due bande Q. Si nota un evidente spalla laterale alla *Soret* a circa 440 nm. Esso conferma la presenza del prodotto, in quanto il massimo della *Soret* coincide esattamente con il valore riportato in letteratura per il [5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)-10,20-bis-trimetilsililetinilporfirinato]Zinco(II).^[71] Si nota anche in questo caso uno spostamento di tale segnale a lunghezza d'onda superiore rispetto a **4** (**NDC_10**) di 22 nm. Tale *red-shift* è dovuto all'estensione della coniugazione- π per la presenza dei due alchini sostituenti in posizioni opposte tra loro.

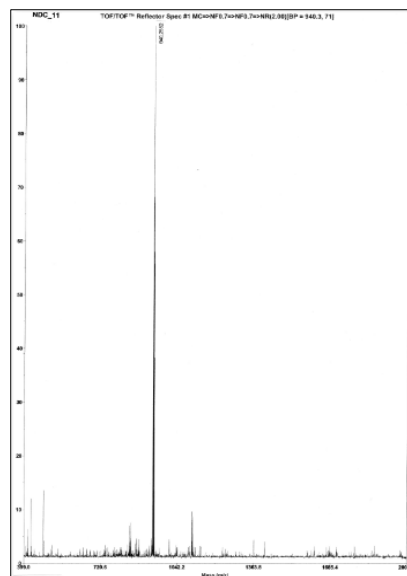
Lo spettro NMR risulta invece di scarsa utilità e perciò non viene riportato. Si ritrovano i segnali dei protoni β -pirrolici in numero tale da indicare una struttura

porfirinica simmetrica, mentre la zona alchilica è confusa da un gran numero di picchi, che impedisce di riconoscere i protoni acetilenici caratteristici del prodotto.

Le analisi condotte sul grezzo di reazione evidenziano quindi la presenza del prodotto ricercato. Si è perciò deciso di proseguire nella sintesi con tale campione.



NDC_12 Spettro UV-Vis di 5.



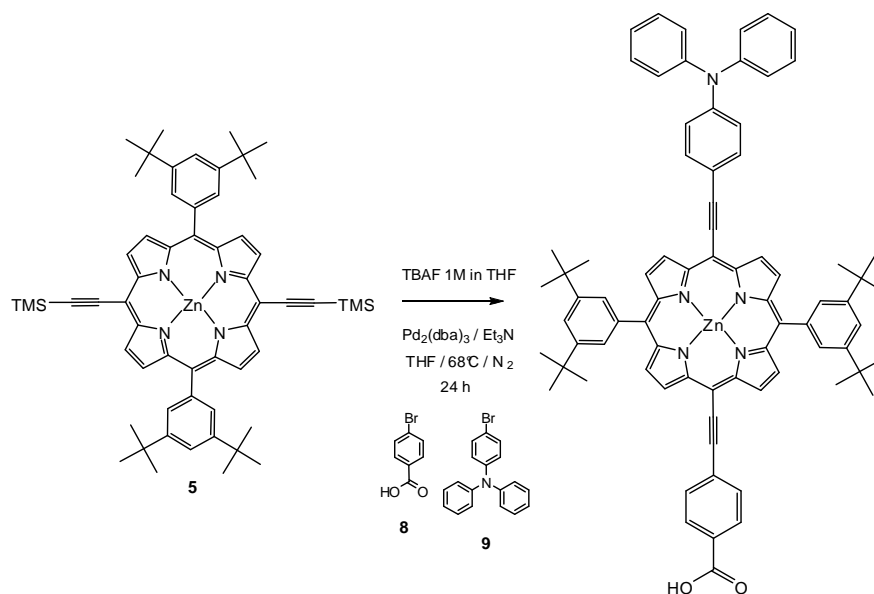
NDC_11 Spettro MALDI-TOF di 5.

3.1.6 Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)-10-(trifenilamminoetil)-20-(4-carbossifeniletinil) porfirinato]Zinco(II).

Il prodotto **5** non purificato viene trattato in THF con una soluzione di TBAF 1 M in THF. Dopo *work-up*, il prodotto non viene caratterizzato ma direttamente utilizzato per l'ultima reazione. I parametri sperimentali del secondo *cross-coupling* sono uguali a quello precedente, così come l'ordine di inserimento dei reagenti.

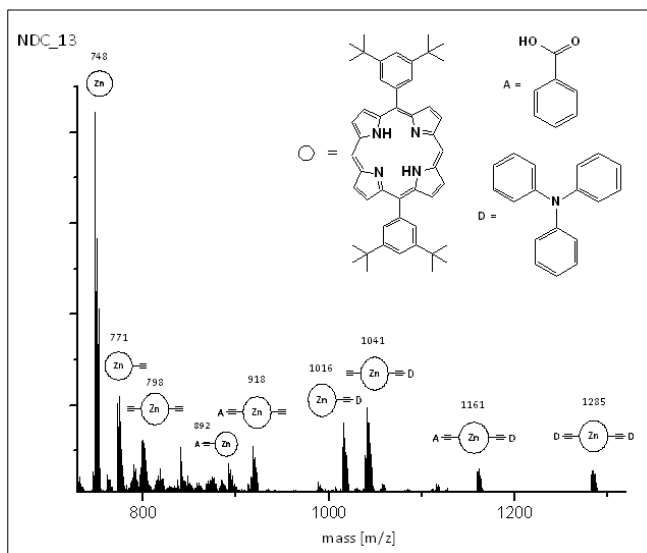
Alcune differenze rispetto alle procedure riportate sono state adottate. Innanzitutto, non si sono utilizzati l'acido 4-iodio benzoico e la 4-iodio trifenilammina ma **8** e **9**. Entrambi i reagenti erano presenti in laboratorio, e anche se l'acido 4-iodio-benzoico è un prodotto commerciale, l'ammina non è

disponibile e perciò sarebbe stato necessario sintetizzarla. Per lo stesso motivo, si è utilizzato come legante del palladio trifenilfosfina e non trifenilarsenina, caratterizzata inoltre da acuta tossicità (GHS06).

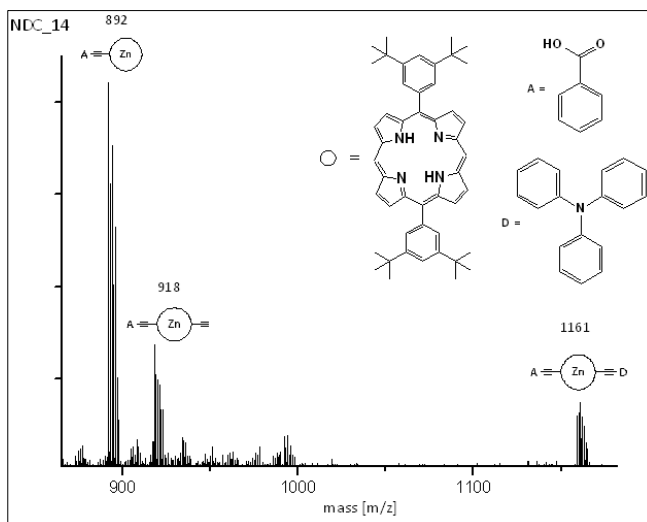


L'analisi MALDI/TOF della miscela di reazione (**NDC_13**) mostra vari segnali di diversa intensità, che trovano tutti corrispondenza con i possibili prodotti della reazione anche con substrati che le precedenti analisi non avevano rilevato. Si individuano infatti le porfirine funzionalizzate in un'unica posizione meso con il carbonio opposto non sostituito, derivanti quindi dal [5-bromo-10,20-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) e prodotti con un'unica funzione acetilenica reagita. Infine, a bassi valori di m/z è presente un segnale associabile a **3**. Il segnale a 1161 m/z , riferito alla porfirina *target*, è di debole intensità. Considerando la presenza di una funzione carbossilica nella porfirina *target*, una prima purificazione è stata fatta eluendo una lastra TLC preparativa (20X20 cm) con CH₂Cl₂:MeOH 20:1. Un eluente così polare dovrebbe far correre in testa i prodotti non contenenti il gruppo acido, in quanto interagiscono meno con la silice. Effettivamente si nota una separazione tra il fronte del solvente, che porta con sé diversi prodotti e la metà inferiore della lastra, che presenta alcune macchie di colore verde non separate tra loro. La successiva analisi MALDI/TOF di queste sostanze (**NDC_14**) ha rilevato la presenza di soli prodotti contenenti

l'acido benzoico, escluso il prodotto con due acidi sostituenti, praticamente immobile sulla silice. Anche da questa analisi risulta che la concentrazione della porfirina target sia la più bassa dei prodotti rilevati.



NDC_13 Spettro MALDI/TOF del grezzo di reazione.



NDC_14 Spettro MALDI/TOF dopo TLC preparativa.

Considerando ciò, e la difficoltà riscontrata nel separare i diversi prodotti, non si è proceduto ad ulteriori caratterizzazioni e purificazioni. Risulta evidente dal gran numero di prodotti rilevati inizialmente dal MALDI che non sia possibile prescindere in tale cammino sintetico da purificazioni cromatografiche di tutti gli

intermedi sintetizzati. La mancata purificazione dei prodotti di bromurazione e del primo *coupling* con l'alchino protetto complica enormemente il lavoro proseguendo nelle reazioni, rendendo impossibile isolare la porfirina *target*. Considerando infatti che già tali sintesi, qualora vengano svolte tutte con prodotti analiticamente puri, portano a rese comunque basse di porfirina *push-pull* (20%,^[75] 21%,^[73] calcolate sulla porfirina 5,15-di-sostituita, senza considerare quindi la resa delle reazioni di sintesi del dipirrometano e della porfirina) è evidente che lavorare con prodotti non purificati non permetta di raggiungere lo scopo finale. Non avendo separato e quantificato i prodotti risulta impossibile inoltre fare eventuali considerazioni sulle condizioni sperimentali, diverse da quanto riportato in letteratura, in particolare in relazione ai reagenti utilizzati (**8 e 9**).

Sulla base di questa esperienza, la preparazione di porfirine *push-pull* richiede un cammino sintetico lungo e laborioso, con rese globali di prodotto finale molto esigue. Questo fatto costituisce senz'altro un ostacolo all'applicazione e all'affermazione di DSSC contenenti *dye* porfirinici perché la loro produzione su larga scala è molto difficile, se non impossibile. Nei paragrafi successivi, vengono riportate due strategie che potrebbero aiutare a mitigare le difficoltà incontrate nella sintesi di tale classe di composti.

3.2 Progetti futuri.

3.2.1 Sintesi di porfirine *push-pull* su fase solida.

La sintesi organica su fase solida offre la possibilità, attraverso l'utilizzo di supporti solidi, di semplificare notevolmente la purificazione ed in generale il *work-up* di una sintesi e di spingere a completezza le reazioni tramite utilizzo di un largo eccesso di reagenti.

La sintesi e la funzionalizzazione di porfirine su fase solida è un'alternativa che finora non sembra aver stimolato l'interesse dei chimici organici. Sono infatti pochissimi gli esempi riportati in letteratura.

La prima sintesi su polimeri insolubili di una porfirina meso sostituita del tipo A₃B venne riportata nel 1978 da Leznoff e Svirskaya^[89] ottenendo però rese basse. È Bhoan^[90] quasi trent'anni dopo, nel 2005, a modificare la procedura utilizzando un supporto solido solubile in modo da poter registrare spettri ¹H-NMR del prodotto attaccato alla matrice e ottenendo una resa del 30%.

Schore nel 2003 esegue una sintesi con l'approccio [2+2] di MacDonald ancorando un aldeide ed introducendo successivamente un dipirrometano ed una seconda aldeide ed ottenendo porfirine con rese del 15-20%.^[91]

Infine Boyle^[92] ha lavorato sulla funzionalizzazione di porfirine ancorate ad una matrice polimerica, generando da un'unica di-bromo porfirina una libreria di aril derivati tramite *coupling* di Suzuki, con una purezza confrontabile a quella ottenuta in fase omogenea con lo stesso numero di *step* sintetici, ma con anche un ugual numero di purificazioni tramite colonne cromatografiche.^[93]

Va detto che se l'attenzione della comunità non si è concentrata su tale campo è perché negli ultimi quindici anni la sintesi razionale di porfirine ha subito un forte sviluppo, in particolare con l'approccio [2+2] utilizzando dipirrometani e loro derivati. Le elevate rese raggiunte e la minimizzazione di separazioni cromatografiche sono ottimi motivi per continuare la ricerca sulla sintesi in fase omogenea.

Vi sono comunque in linea teorica casi in cui la sintesi su fase solida potrebbe risultare utile. Si potrebbe generalmente dire che, qualora la sintesi in fase

omogenea porti inevitabilmente ad una miscela di prodotti, lavorare ancorati ad un supporto possa evitare complicazioni nelle successive separazioni di prodotti magari tra loro simili. È possibile decidere la 'direzione' della sintesi scegliendo il primo elemento da ancorare alla resina su cui costruire la porfirina. Qualunque altro prodotto formatosi in soluzione viene poi eliminato per semplice filtrazione e lavaggio della resina stessa. Ovviamente, una evidente limitazione è la necessità di particolari funzionalità sui sostituenti per reagire ancorandosi al supporto.

Diversamente dalla sintesi in fase omogenea, la funzionalizzazione di un substrato ancorato ad un supporto solido presenta diversi elementi che potrebbe renderla un interessante strumento di lavoro. Questi elementi, a mio avviso, potrebbero essere applicati nella sintesi di porfirine. Come visto in precedenza, l'approccio più diffuso per la sintesi di porfirine *push-pull* consiste nel funzionalizzare successivamente le due posizioni meso del macrociclo porfirinico introducendo prima l'alchino e poi il sostituente aromatico, attraverso *cross-coupling* di Sonogashira. Le strade sono due, entrambe aventi controindicazioni, seppure il forte elemento discriminante sia la notevole differenza in numero di *step* sintetici (vedi pag. 43). Lavorando su fase solida, questo fattore potrebbe non essere più così determinante. Sebbene il numero di passaggi sintetici non diminuisca, si presenta il grande vantaggio di condurre in sequenza le reazioni, semplicemente lavando e filtrando la resina tra uno *step* e l'altro, eliminando il laborioso *work-up* indispensabile in fase omogenea.

Si riportano perciò di seguito alcune considerazioni basilari per un ipotetico futuro progetto di sintesi di porfirine *push-pull* su fase solida. Vi sono due elementi incoraggianti. (i) La porfirina *target* contiene un gruppo carbossilico che può essere usato come punto di attacco alla resina. L'ancoraggio di acidi (aromatici, alifatici, acrilici) su resine è una reazione relativamente semplice, e prevede la formazione reversibile di un estere,^[94,95,96] il che permette di riottenere l'acido al termine del lavoro attraverso catalisi acida o basica. In commercio vi sono varie resine economiche, solitamente costituite da una matrice polistirenica e con un gruppo idrossile terminale (**Fig. 3.1**).

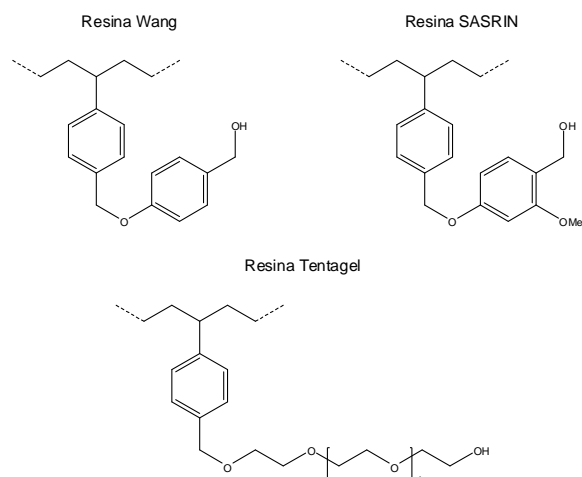
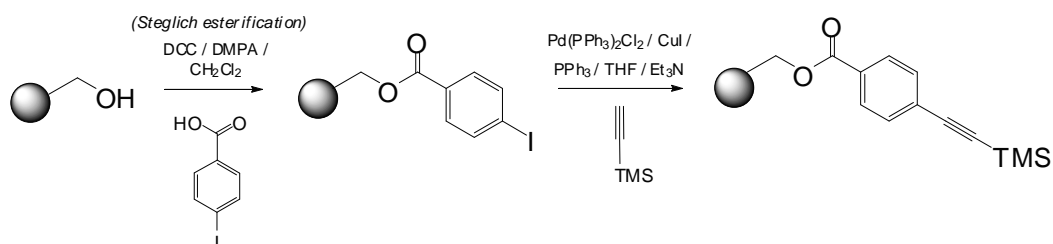


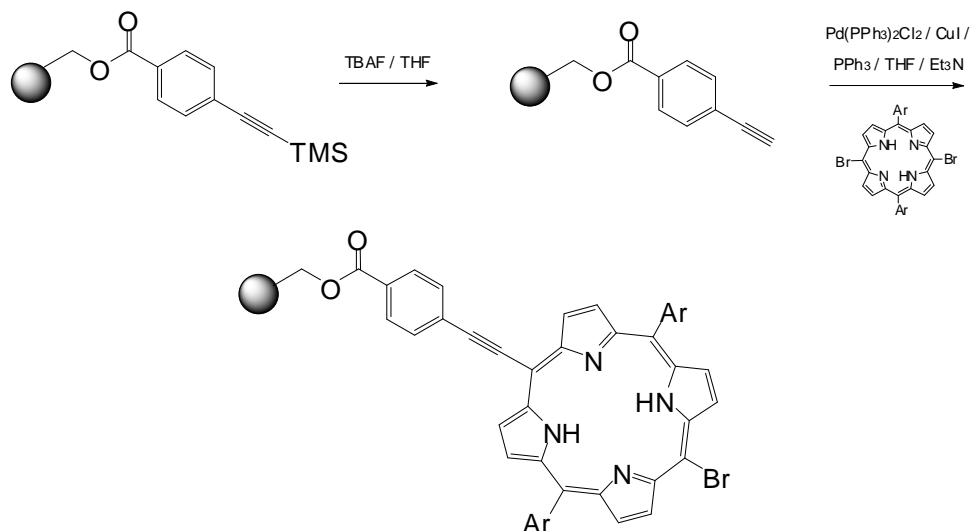
Fig. 3.1. Resine comuni per l'ancoraggio di acidi carbossilici.

(ii) In letteratura sono numerose le reazioni di formazione di legami carbonio-carbonio attraverso *cross-coupling* palladio-catalizzati condotte su fase solida con rese paragonabili a quelle in fase omogenea e livelli di purezza altrettanto elevati (Heck,^[97,98] Suzuki,^[92,99] Stille,^[100,101] Sonogashira^[93, 102]).

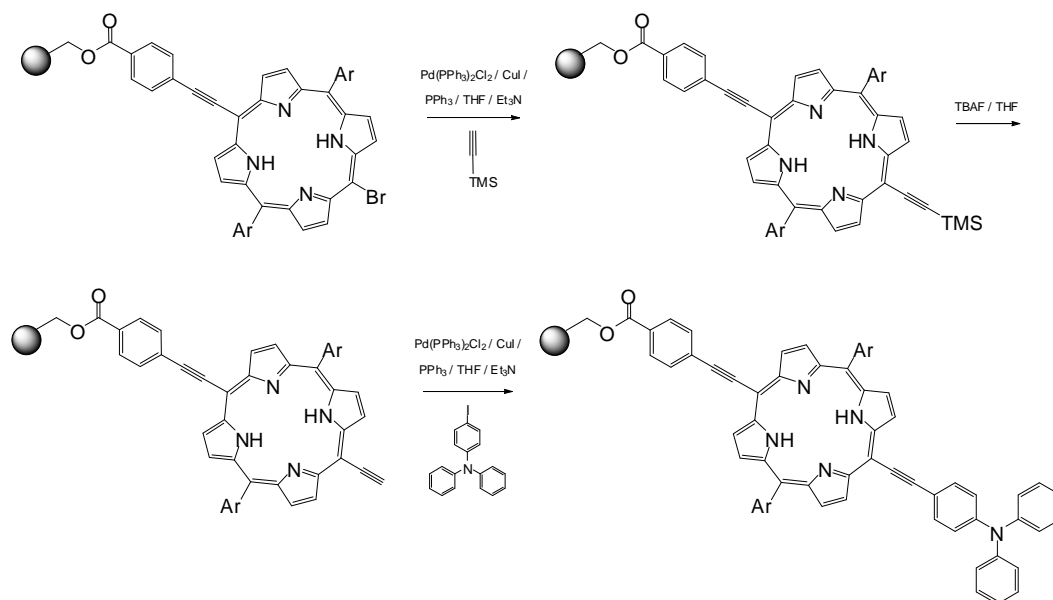
Si potrebbe quindi pensare di supportare su una resina l'acido 4-iodobenzoico e su di esso condurre un primo *coupling* con l'acetilene protetto.



Dopo deprotezione ed introduzione della 5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirina, tramite un secondo *coupling* di Sonogashira si formerebbe il legame tra il carbonio terminale dell'alchino e quello in meso della porfirina.



Ora, la porfirina ancorata presenta un unico sito su cui condurre i successivi *coupling* in ordine inverso, con l'alchino prima e con la 4-iodio trifenilammina poi. Al termine della reazione, dopo filtrazione e lavaggio della resina si stacca il prodotto con TFA o NaOH, ristabilendo la funzione terminale acida.



Potrebbe quindi risultare interessante verificare la possibilità di effettuare i singoli passaggi sintetici, valutando come e quanto le reazioni procedono e se la mancata purificazione degli intermedi permetta di ottenere un prodotto di

elevata purezza. Seppure il numero di *step* sintetici rimanga elevato, se l'intera sintesi potesse essere condotta mantenendo il substrato ancorato alla matrice solida, il risparmio in termini di tempo, lavoro e denaro sarebbe significativo. Inoltre si eviterebbero eventuali problemi operativi dovuti, per esempio, alla scarsa separazione degli intermedi. Non penso che, almeno in una prima fase, valga la pena di interessarsi ad uno studio analogo per la sintesi di **2**, vista la relativa facilità con cui è possibile ottenerla, *work-up* compreso.

3.2.2 Studio cinetico della reazione di bromurazione della 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina mediante un apparato microfluidico.

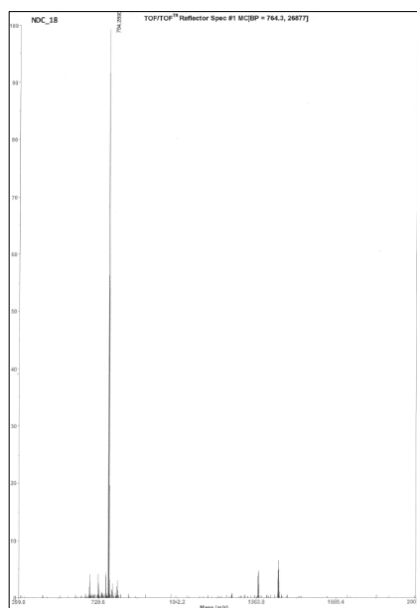
Un secondo spunto per un progetto futuro viene dalla reazione di bromurazione di **2** nelle posizioni meso 10 e 20 non sostituite. La reazione di bromurazione su porfirine viene solitamente catalogata come sostituzione elettrofila aromatica, seppure, come detto in precedenza, l'NBS sia un agente bromurante radicalico (foto attivato). Il vero meccanismo della reazione quindi non sembra passare attraverso un intermedio carbocationico, ma attraverso un radicale π -cationico (vedi pag. 46). Tutt'ora non è chiaro quale sia la specie che per prima attacchi l'anello porfirinico, se l'atomo di bromo o il radicale succinimide. In letteratura non sono presenti studi meccanicistici dedicati a tale reazione su substrati porfirinici.

L'interesse nell'investigare la cinetica di formazione dei due possibili prodotti di tale reazione per una porfirina 5,15-disostituita nasce dal ruolo che queste specie rivestono nel cammino di sintesi di porfirine *push-pull*. Come visto in precedenza, la retro sintesi di queste porfirine permette due diversi approcci sintetici. È possibile bromurare entrambe le posizioni meso libere lavorando poi contemporaneamente su di esse, con la necessità di eseguire un'ultima reazione di *cross-coupling* misto, oppure, partendo dalla porfirina mono bromurata, si funzionalizzano le due posizioni separatamente in momenti successivi, raddoppiando così il numero di *step* sintetici.

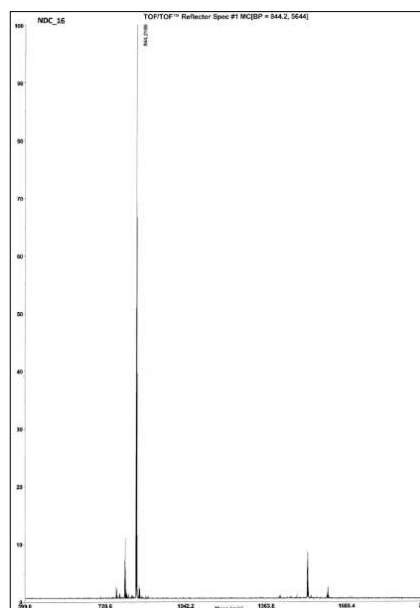
Entrambe le vie richiedono quindi la necessità di ottenere uno *starting material* puro, per evitare di intraprendere contemporaneamente i due cammini sintetici. Per il prodotto di bromurato, vi sono procedure che ne permettono la sintesi. Noi stessi, seguendo un lavoro di Plater,^[71] abbiamo sintetizzato un prodotto che dalle successive analisi risultava essere [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (**4**) senza evidenti tracce di porfirina mono bromurata. Diversamente, la sintesi del prodotto con un'unica posizione occupata dal bromo non può prescindere dalla necessità di dover purificare la miscela contenente entrambi i prodotti di bromurazione. È lo stesso Di Magno a riportare che *“even when less than 1 equivalent of N-bromosuccinimide is used in the reaction, traces of dibrominated porphyrins (two isomers) are always present. The resulting mixture may be purified by flash chromatography”*.^[69]

Uno studio cinetico quindi di tale reazione risulterebbe estremamente utile per valutare quali siano le condizioni che permettano una sintesi selettiva (se possibile) dei due prodotti. Visto l'oramai consolidata esperienza del gruppo in cui è stata svolta questa tesi nel campo della microfluidica, l'idea si basa sull'implementazione di un semplice sistema in flusso per monitorare il decorso della reazione. L'apparato consiste semplicemente in un tubicino di teflon, due pompe a siringa contenenti rispettivamente la soluzione di porfirina e quella di NBS e un elemento per il mescolamento di queste. La peculiarità di un tale sistema in flusso consiste nella possibilità di variare il tempo di reazione semplicemente modificando la lunghezza del tubo. Nota la velocità di flusso al suo interno impostata dalle pompe e la portata del tubo, è possibile conoscere in ogni punto da quanto tempo i due reagenti siano a contatto tra loro. Quindi, semplicemente accorciando il tubo, si possono ottenere campioni a tempi di raccolta sempre inferiori.

A tale sistema è necessario associare un metodo analitico per quantificare la concentrazione dei campioni raccolti. Un metodo HPLC con rilevazione spettrofotometrica è sicuramente il più idoneo a tale scopo. Sono essenzialmente due le operazioni preliminari per implementare un corretto metodo HPLC. Individuare la migliore miscela eluente che permetta di separare



NDC_18 Spettro MALDI/TOF di **6**.

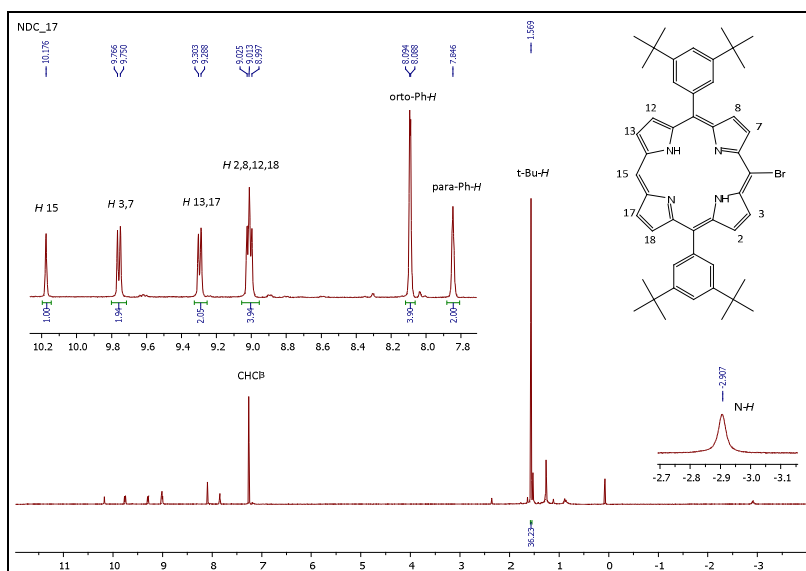


NDC_16 Spettro MALDI/TOF di **7**.

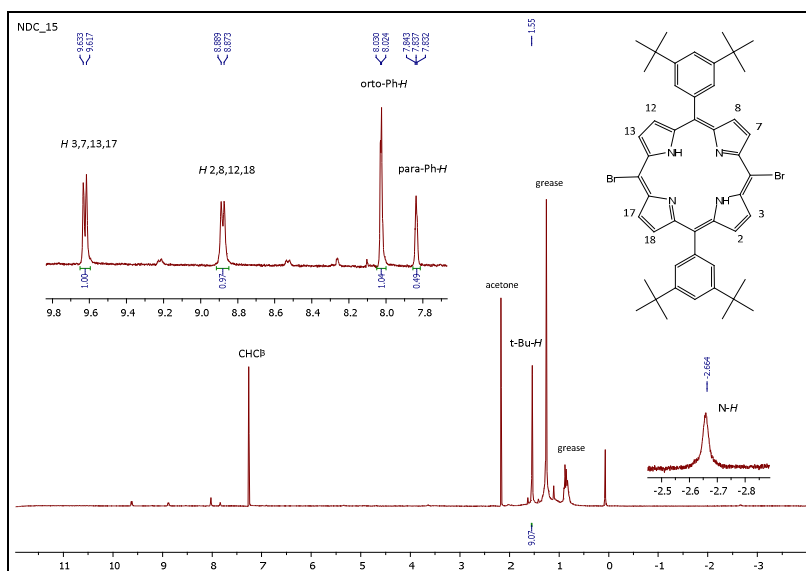
Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ di **6** (**NDC_17**) presenta un numero maggiore di segnali riferiti ai protoni β -pirrolici, due invece di quattro, rispetto allo spettro di **2** riportato a pag. 52 (**NDC_2**). La presenza di un solo atomo di Br sull'anello porfirinico riduce la simmetria della molecola riducendo di conseguenza il numero di protoni tra loro equivalenti. Il segnale a 9,01 ppm. viene riportato in letteratura come costituito da due doppietti. L'integrale calcolato vale circa 4, coerente in quanto riferito a due coppie di protoni. Penso quindi che l'aspetto di tripletto del segnale sia dovuto ad una parziale sovrapposizione di due doppietti. Infine, il segnale a 10,18 ppm. si riferisce all'unico protone in posizione meso ed integra correttamente la metà dei segnali dei protoni β -pirrolici.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ di **7** (**NDC_15**) è simile a quello di **2** (**NDC_2**) in quanto entrambe strutture simmetricamente sostituite in posizioni meso. La differenza è ovviamente l'assenza dei segnali dei protoni legati ai carboni 5 e 15, in quanto posizioni occupate dai due atomi di Br. Inoltre, i protoni 3, 7, 13 e 17 risentono dell'effetto deschermante dell'atomo di Br e risuonano a campi più elevati. Appaiono dei segnali di debole intensità nella zona evidenziata che non vengono assegnati. Lo spettro risente di una minore risoluzione rispetto ai precedenti per

la bassa concentrazione del campione analizzato, a causa della scarsissima solubilità di questa porfirina in cloroformio. La caratterizzazione eseguita non solo rivela l'identità dei due prodotti ma testimonia anche la loro buona purezza.



NDC_17 Spettro 1H-NMR di 6.



NDC_15 Spettro 1H-NMR di 7.

Sono stati quindi calcolati i coefficienti di estinzione molare di **2**, **6** e **7**.

2 : (CHCl₃) λ (log ε): 410 (5.72), 505 (4.38), 541, 577, 633.

6 : (CHCl₃) λ (log ε): 418 (5.56), 514 (4.25), 550, 589, 645.

7 : (CHCl₃) λ (log ϵ): 423 (5.34), 523 (4.05), 559, 602, 660.

All'aumentare del numero degli atomi di bromo cala il valore del coefficiente di estinzione molare in corrispondenza dei massimi d'assorbimento delle bande di *Soret* e Q. Qualitativamente, il colore delle soluzioni delle tre porfirine rispecchia tale andamento, in quanto pareva netta la diminuzione della loro intensità cromatica, in particolare per le soluzioni di **2** e **6**, aventi la stessa concentrazione. Come in precedenza osservato, inoltre, anche qui è netto lo spostamento dei picchi di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori all'aumentare del grado di sostituzione del bromo (effetto batocromico o *red-shift*) (**Fig. 3.2**).

Nella registrazione degli spettri di assorbimento si è cercato di rimanere sempre sotto l'unità di assorbanza in riferimento al massimo della banda di *Soret*. Ciò impedisce di riconoscere chiaramente i picchi delle bande Q meno intense e perciò la determinazione dei coefficienti di estinzione molare è stata fatta solo per i massimi di assorbimento delle bande di *Soret* e Q.

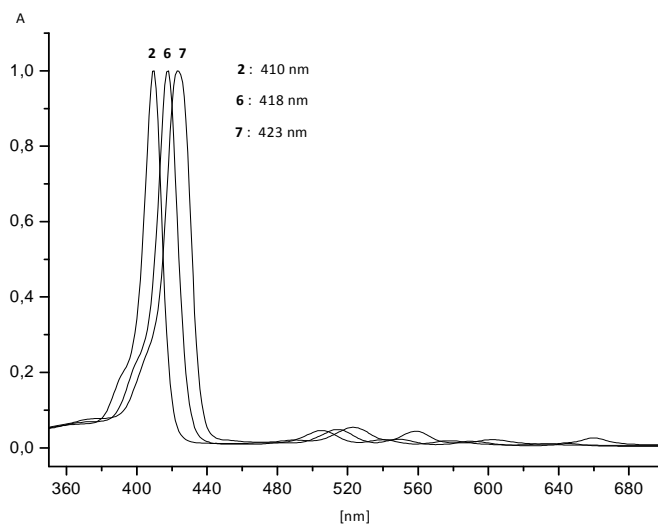


Fig. 3.2 Spettri d'assorbimento delle tre porfirine normalizzati sul massimo della banda di *Soret*.

4. Conclusioni.

In questo lavoro di tesi è stata tentata la sintesi di una nuova porfirina di tipo *push-pull* di potenziale interesse nel campo delle celle solari a sensibilizzatore organico (DSSC). La procedura sintetica utilizzata è stata pianificata mediante la strategia moderna di retro sintesi. Lo schema generale di sintesi ha previsto la preparazione dei quattro composti qui elencati: dipirrometano (**1**), 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**2**), [5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (**3**), [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (**4**). Tutti i composti intermedi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-Vis, ¹H-NMR e spettrometria di massa MALDI/TOF. Il derivato porfirinico finale, invece, non è stato isolato in forma pura perché la reazione porta alla formazione di composti isomerici di difficile separazione cromatografica.

Questi risultati hanno dimostrato la difficoltà di preparazione di questa classe di composti se non in quantità di qualche milligrammo e solo con un massiccio impiego di tecniche cromatografiche. Questo fatto, unito alle rese scarse che generalmente si ottengono lavorando con porfirine, rappresenta un grosso ostacolo nell'applicazione concreta di derivati porfirinici in celle solari. Una delle caratteristiche fondamentali dei coloranti per l'affermazione di tale tecnologia deve essere, tra le varie, un costo di produzione contenuto. Ad oggi, le porfirine più performanti non presentano tale caratteristica.

È perciò indispensabile sviluppare nuove tecniche di sintesi per permettere di ottenere porfirine efficienti in elevate quantità a costi moderati. Ciò renderebbe possibile non solo una più intensa ricerca tecnologica del dispositivo, ma anche una pianificazione per una sua realizzazione industriale.

Per apportare questi miglioramenti in campo sintetico, penso che lo studio della sintesi di porfirine *push-pull* su fase solida possa essere una strategia promettente, in quanto i vantaggi da essa offerti rispondono proprio alla necessità di accorciare i tempi di lavoro e semplificare le operazioni di *work-up*, sostituendo le procedure cromatografiche con semplici operazioni di filtrazione e lavaggio delle resine.

5. Parte sperimentale.

5.1 Solventi e reagenti commerciali.

Tutti i solventi ed i reagenti utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati acquistati da Sigma Aldrich Co. LLC. salvo diversa indicazione, ed utilizzati senza ulteriori purificazioni, eccezion fatta per la Et₃N, distillata prima dell'uso.

Reagente	M.W. [g/mole]	d @ 25°C [g/mL]	B.P. [°C]	CAS	FraSI R	FraSI S
Pirrolo	67.09	0.967	131	109-97-7	10-20-25-41	26-37/39-45
Paraformaldeide	30.03			30525-89-4	20/22-37/38-40-41-43	26-36/37/39-45
Acido acetico glaciale	60.05	1.049	117-118	64-19-7	10-35	23-26-45
Metanolo	32.04	0.791	64.7	67-56-1	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
3,5-di-terz-butilbenzaldeide	218.33			17610-00-3		22-24/25
CF ₃ OOH	114.02	1.489	72	76-05-1	20-35-52/53	9-26-27-28-45-61
DDQ	227.00			84-58-2	25-29	22-24/25-37-45
Et ₃ N	101.19	0.726	89	121-44-8	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	219.51			5970-45-6	22-36-50/53	26-60-61
NBS	177.98			128-08-5	22-34	26-36/37/39-45
Piridina	79.10	0.978	155	110-86-1	11-20/21/22	26/28
Etiniltrimetilsilano o trimetilsililacetilene	98.22	0.695	53	1066-54-2	11-36/37/38	16-26-36

Reagente	M.W. [g/mole]	d @ 25°C [g/mL]	B.P. [°C]	CAS	Frasi R	Frasi S
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	701.90			13965-03-2		
CuI	190.45			7681-65-4	22-36/37/38-50/53	22-24/25-26-61
TBAF in THF 1 M				429-41-4	11-19-34	16-26-36/37/39-45
Acido 4-bromobenzoico	201.04			586-76-5	22-36/37/38	26-36
4-bromo-trifenilammina	324.21			36809-26-4	22-36/37/38-43	26-36/37
Pd ₂ (dba) ₃	915.70			51364-51-3		
PPh ₃	262.29			603-35-0	22-43-53	36/37-60

Solvente	d @ 25°C [g/mL]	B.P. [°C]	CAS	Frasi R	Frasi S
CHCl ₃	1.48	60.5-61.5	67-66-33	22-38-40-48/20/22	36/37
CH ₂ Cl ₂	1.325	39.8-40.0	75-09-2	40	23-25/25-36/37
Etere di petrolio	0.65	40-60	101316-46-5	11-38-48/20-51/53-62-65-67	26-61-62
Acetone	0.791	56	67-64-1	11-36-66-67	9-16-26
<i>n</i> -esano	0.659	69	110-54-3	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Toluene	0.865	110-111	108-88-3	63-11-38-48/20-65-67	36/37-46-62
THF	0.889	65-67	109-99-9	11-19-36/37	16-29-33

Solvente deuterato	d @ 25°C [g/mL]	B.P. [°C]	CAS	Frasi R	Frasi S
CDCl ₃	1.5	60.9	865-49-6	22-38-40-48/20/22	36/37
THF-d ₈	0.985	65-66	1693-74-9	11-19-36/37	16-29-33

Silice	Dimensione particelle	Fornitore
Silica 60 M, 0.04–0.063 mm	230–400 mesh	Marcherey-Nagel
Silica 60, 0.063–0.2 mm	70–230 mesh	Marcherey-Nagel

5.2 Strumentazione.

I composti ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ¹H-NMR, spettroscopia UV-Vis e spettrometria di massa MALDI/TOF.

Gli spettri ¹H-NMR sono stati raccolti con gli spettrometri Bruker DPX 200 operante a 200 MHz, Bruker AC 250 operante a 250 MHz e Bruker Avance 300 operante a 300 MHz. I *chemical shift* dei picchi sono riportati usando come riferimento il segnale caratteristico della frazione non deuterata del solvente (CDCl₃, THF-d₈).

Gli spettri UV-Vis sono stati raccolti nella regione 350÷700 nm con gli spettrofotometri Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR e Varian Cary 100.

La spettrometria di massa è stata eseguita con lo spettrometro 4800 Plus MALDI/TOF/TOF+ Analyzer, AB Sciex, senza l'utilizzo di alcuna matrice.

5.3 Sintesi.

Sintesi dipirrometano (1).^[63] In un pallone da 500 mL a tre colli munito di ancoretta magnetica e conservato in stufa a 130°C per diverse ore, sono stati inseriti sotto flusso di N₂ nell'ordine 41 mL di pirrolo (591 mmoli), 0,45 g di paraformaldeide (15 mmoli), 61,5 mL di acido acetico glaciale e 20,5 mL di MeOH. Attivata l'agitazione si è mantenuto un flusso costante di N₂ direttamente in soluzione per 20' al termine dei quali il gorgogliamento del gas è stato interrotto ed il pallone coperto con un foglio di alluminio. La miscela si presenta color giallo paglierino.

Dopo 20 h l'agitazione è stata interrotta, la miscela di reazione diluita con 82 mL di CH₂Cl₂ e trasferita in un imbuto separatore dove sono stati eseguiti diversi lavaggi, rispettivamente con H₂O (2x 41mL), KOH 0,1 N (3x41 mL) e nuovamente H₂O (2x41 mL). Al termine di ogni lavaggio si raccoglieva la fase organica depositata sul fondo dell'imbuto separatore, si svuotava lo stesso dalla porzione acquosa e sulla fase organica recuperata e reintrodotta nell'imbuto si eseguiva il successivo lavaggio. Al termine la frazione organica è stata anidrificata con Na₂SO₄ ed il solvente allontanato all'evaporatore rotante, ottenendo una miscela di colore nero con evidenti riflessi verdi.

Il rimanente pirrolo presente nella miscela di reazione è stato distillato sotto vuoto utilizzando il Kogelrohr. La caldaia è stata mantenuta a 50°C per velocizzare l'evaporazione e la camera di recupero raffreddata con ghiaccio secco e acetone. Dopo quasi 2 h si recuperano circa 25 mL di pirrolo.

Il prodotto è stato purificato mediante colonna cromatografica (silice flash 40-63 µm, h= 30 cm, d= 3,5 cm, miscela eluente CH₂Cl₂:EtN₃ 100:1). L'uscita dei prodotti dalla colonna è stata seguita con TLC (Silica Gel 60 F₂₅₄ Merck) rilevate in KMnO₄. Il dipirrometano è identificato da una macchia con R_f = 0,49. Dopo aver riunito le frazioni contenenti solo tale prodotto ed allontanato il solvente si è ottenuto un olio di colore giallo che cristallizza a pressione atmosferica. Sono stati recuperati 420 mg di solido color giallo chiaro. Il dipirrometano è stato conservato in freezer fino al suo successivo utilizzo.

Resa: 19% calcolata sulla paraformaldeide (monomero).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , ppm): δ = 3,95 (s, 2 H, meso-*H*); 6,05 (m, 2 H, 2, 2'-*H*); 6,16 (m, 2 H, 3, 3'-*H*); 6,63 (m, 2 H, 4, 4'-*H*); 7,70 (bs, 2 H, N-*H*). (NDC_1)

Il pirrolo commerciale è stato purificato filtrandolo su allumina, il prodotto inizialmente giallo-bruno esce dalla colonna incolore. La paraformaldeide commerciale è stata polverizzata subito prima dell'uso con pestello e mortaio.

Sintesi 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (2).^[86] In un pallone da 500 mL a tre colli munito di ancoretta magnetica e conservato in stufa a 130°C per diverse ore, sono stati inseriti 420 mg di **1** (2,87 mmoli), 628 mg di 3,5-di-*terz*-butilbenzaldeide (2,88 mmoli) e 290 mL di CH_2Cl_2 . Dopo 30' durante i quali è stato mantenuto un costante flusso di N_2 all'interno della soluzione in agitazione, sono stati aggiunti 22 μL di CF_3COOH (0,287 mmoli) e si è coperto il pallone con un foglio di alluminio. Dopo 30' il flusso di N_2 è stato interrotto. La soluzione inizialmente color giallo molto chiaro diventa arancione ramata all'aggiunta dell'acido trifluoroacetico assumendo infine un'intensa tonalità rosso-violacea dopo alcuni minuti.

Dopo 3 h sono stati aggiunti alla soluzione 1,3 g di DDQ (5,7 mmoli) e l'agitazione è stata mantenuta con il pallone non tappato per 45' al termine dei quali sono stati addizionati 1,4 mL di Et_3N per bloccare la reazione. All'aggiunta del benzochinone la miscela diventa nera.

Il prodotto è stato purificato mediante colonna cromatografica (silice flash 40-63 μm , h = 30 cm, d = 5 cm, miscela eluente CH_2Cl_2 :etere di petrolio: Et_3N 80:15:0,95). Il solido nero con sfumature violacee ottenuto dopo evaporazione del solvente dalla miscela di reazione è stato ridisciolti in diclorometano e fatto adsorbire su silice non flash all'evaporatore rotante, circa il doppio in peso rispetto al grezzo. La silice così ottenuta è stata depositata in testa alla colonna già condizionata e si è proceduto all'eluizione. La porfirina in colonna è facilmente individuabile da una banda color fucsia.

Tutte le frazioni contenenti il prodotto desiderato sono state raccolte e la porfirina è stata ricristallizzata aggiungendo MeOH: già dopo le prime gocce di alcool aggiunto si forma in soluzione un fine precipitato. Dopo filtrazione su gooch e diversi lavaggi con MeOH sono stati recuperati 333 mg (0,48 mmoli) di solido cristallino color viola.

Resa: 34% calcolata sul dipirrometano (**1**).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm): δ = -2,99 (s, N-H); 1,58 (s, 36 H, t-Bu-H); 7,85 (t, 2 H, J= 1,4 Hz, para-Ph-H); 8,16 (d, 4 H, J= 1,6 Hz, orto-Ph-H); 9,14 (d, 4 H, J= 4,6 Hz, β-pirrolici-H); 9,40 (d, 4 H, J= 4,6 Hz, β-pirrolici-H); 10,31 (s, 2 H, meso-H).

(NDC_2)

UV-Vis (CHCl₃) λ (nm): 410; 505; 541; 577; 633. (NDC_3)

MALDI-TOF: *m/z* osservata 686,4294; *m/z* calcolata 686,4348 (C₄₈H₅₄N₄, 100%).

(NDC_4)

La 3,5-di-*terz*-butilbenzaldeide è un prodotto commerciale. Si presenta come solido cristallino di colore bianco.

Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (3**).** In un pallone da 50 mL munito di ancoretta magnetica sono stati inseriti 77 mg di **2** (0,112 mmoli), 13 mL di CHCl₃ e 3 mL di una sospensione di Zn(OAc)₂·2H₂O (220 mg) in MeOH. Dopo aver montato sul pallone un refrigerante a bolle la soluzione è stata portata a riflusso: in pochi minuti si nota una netta variazione del colore della soluzione da viola a fucsia. La reazione è stata monitorata all'UV-Vis: la riduzione in numero delle *Q bands* da quattro a due testimonia la coordinazione dello Zn²⁺ all'interno dell'anello porfirinico.

Dopo 1,5 h il riflusso è stato interrotto ed il solvente allontanato all'evaporatore rotante. Il solido è stato ridisciolti in CHCl₃ e filtrato su silice. Si ottengono 80 mg di prodotto cristallino rosso.

Resa: 95 % calcolata sulla 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**2**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1,59$ (s, 36 H, t-Bu-H); 7,86 (t, 2 H, $J = 1,8$ Hz, para-Ph-H); 8,17 (d, 4 H, $J = 2,1$ Hz, orto-Ph-H); 9,22 (d, 4 H, $J = 4,5$ Hz, β -pirrolici-H); 9,46 (d, 4 H, $J = 4,5$ Hz, β -pirrolici-H); 10,35 (s, 2 H, meso-H). (NDC_5)

UV-Vis (CHCl_3) λ (nm): 410; 537; 572. (NDC_6)

MALDI-TOF: m/z osservata 748,2897; m/z calcolata 748,3483 ($\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zn}$, 100%). (NDC_7)

Sintesi [5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirinato]Zinco(II)

(4).^[71] In un pallone da 50 mL munito di ancoretta magnetica sono stati inseriti 80 mg di **3** (0,107 mmoli) in 10 mL di CH_2Cl_2 . Attesa la completa solubilizzazione della porfirina, sono stati aggiunti alla soluzione 38 mg di NBS (0,214 mmoli): la soluzione da fucsia diventa subito nera. Si segue il decorso della reazione tramite TLC eluendo in toluene:n-esano 1:3 e rilevando con lampada a 254 nm.

Dopo 5' sono stati aggiunti 2 mL di acetone per arrestare la reazione e 4 mL di MeOH. Il volume della soluzione è stato quindi ridotto a pochi millilitri all'evaporatore rotante e la sospensione risultante è stata filtrata su gooch e lavata con diverse porzioni di MeOH. Sono stati ottenuti 73,6 mg di prodotto solido viola scuro.

Resa: 76% calcolata sul [5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirinato]Zinco(II) (**3**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, THF-d_8 , ppm): $\delta = 1,64$ (s, 36 H, t-Bu-H); 7,99 (s, 2 H, para-Ph-H); 8,14 (s, 4 H, orto-Ph-H); 8,96 (d, 4 H, $J = 4,8$ Hz, β -pirrolici-H); 9,74 (d, 4 H, $J = 4,8$ Hz, β -pirrolici-H). (NDC_8)

MALDI-TOF: m/z osservata 906,0318; m/z calcolata 906,1673 ($\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Zn}$, 100%). (NDC_9).

UV-Vis (CHCl_3) λ (nm): 423; 554; 594. (NDC_10)

L'NBS si presenta di colore giallo ocra a causa della formazione di Br_2 . Si utilizza quindi NBS ricristallizzato in acqua calda (solido bianco) e conservato in frigorifero.

Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)-10,20-bis-trimetilsililetinilporfirinato]

Zinco(II) (5).^[75] All'interno di un pallone da 25 mL a due colli contenente 7,5 mL di THF e 400 μ L di Et₃N è stato mantenuto un flusso di azoto per 10 minuti. Montato sotto cappa un tubo di Schlenk munito di ancoretta magnetica e conservato in stufa a 130°C per diverse ore, sono stati eseguiti 10 cicli vuoto-azoto. Al termine, sotto flusso di N₂ sono stati inseriti 28 mg di **4** (0,031 mmoli), 9,2 μ L di etiniltrimetilsilano (0,065 mmoli), 5 mL della soluzione THF-Et₃N (1,80 mmoli di Et₃N), 4,82 mg di Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6,87 μ mol) e 4,19 mg di CuI (0,022 mmoli). Utilizzando un bagno di olio di vaselina si è mantenuto un riscaldamento costante a 68°C per 24 ore. La soluzione appare di colore nero con evidenti riflessi verdi.

Interrotto il riscaldamento, la soluzione è stata diluita con CH₂Cl₂ e lavata con H₂O deionizzata (10 mL) e con una soluzione satura di NH₄Cl (2 X 10 mL). Le fasi acquose sono state estratte con CH₂Cl₂ (3 X 30 mL) e le fasi organiche riunite e anidificate con MgSO₄.

Il prodotto ottenuto dopo evaporazione del solvente non è stato purificato. Di conseguenza non è possibile calcolare la resa della reazione.

MALDI-TOF: *m/z* osservata 940,2552; *m/z* calcolata 940,4274 (C₅₈H₆₈N₄Si₂Zn, 100%). (NDC_11).

UV-Vis (CHCl₃) λ (nm): 435; 573; 620. (NDC_12)

La Et₃N viene distillata prima dell'uso su CaH₂.

Sintesi [5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)-10-(trifenilamminoetil)-20-(4-carbossifeniletinil)porfirinato]Zinco(II).^[75]

In un pallone da 25 mL contenente 5 mL di THF è stato inserito il composto **5** e 265 μ L di una soluzione 1 M di TBAF in THF. Dopo aver mantenuto l'agitazione attiva per 1 ora sono stati aggiunti 5 mL di H₂O deionizzata e la fase organica è stata estratta con CH₂Cl₂. Quest'ultima è stata anidificata con Na₂SO₄ ed il solvente allontanato.

Montato sotto cappa un tubo di Schlenk munito di ancoretta magnetica e conservato in stufa a 130°C per diverse ore, sono stati eseguiti 10 cicli vuoto-

azoto. Al termine, sotto flusso di N₂ sono stati inseriti nell'ordine: 7 mL di THF, 1,2 mL di Et₃N, il prodotto ottenuto dalla reazione con TBAF, 5,5 mg di acido 4-bromobenzoico (0,027 mmoli) e 8,8 mg di 4-bromo-trifenilammina (0,027 mmoli). Dopo 5' durante i quali la soluzione è stata mantenuta in agitazione, sono stati aggiunti 1,88 mg di Pd₂(dba)₃ (2,0 μmoli) e 15,8 mg di PPh₃ (0,060 mmoli). Tramite un bagno di olio di vaselina si mantiene un riscaldamento costante a 68°C per 24 ore.

Al termine il solvente è stato allontanato e si è analizzato il prodotto grezzo tramite MALDI/TOF (NDC_13). Il prodotto è stato successivamente eluito in CH₂Cl₂:MeOH 20:1 su una lastra TLC preparativa 20X20 cm e si è analizzata tramite MALDI/TOF la porzione inferiore della lastra (NDC_14). Non si è proceduto ad ulteriori caratterizzazioni e purificazioni.

Sintesi 5-bromo-10,20-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina (6) e 5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina (7).^[88] In un pallone da 250 mL munito di ancoretta magnetica sono stati inseriti 29,4 mg di **2** (0,043 mmoli) in 80 mL di CH₂Cl₂ e 3,6 μL di piridina (0,045 mmoli). La soluzione è stata lasciata raffreddare in un bagno di ghiaccio e raggiunti gli 0°C sono stati aggiunti 19,2 mg di NBS (0,108 mmoli): la soluzione da fucsia diventa subito nera. La reazione viene monitorata con TLC eluendo in etere di petrolio:CH₂Cl₂ 4:1. Già dopo pochi minuti l'analisi mostra la comparsa di due macchie oltre la porfirina di partenza ben separate tra loro.

Dopo 45' sono stati aggiunti 15 mL di acetone per bloccare la reazione e dopo aver ridotto il volume della soluzione all'evaporatore rotante la sospensione ottenuta è stata filtrata su gooch e lavata con diverse porzioni di MeOH e CH₂Cl₂. I due prodotti sono stati separati per cromatografia su colonna (silice da gravità 63-200 μm, *h*= 28 cm, *d*= 5 cm, miscela eluente n-esano:toluene 4:1). In colonna si notano due bande ben separate tra loro, entrambe di colore viola, di cui la prima decisamente più scura. Da questa si recuperano 5,2 mg di prodotto e dalla seconda 10,6 mg. Le analisi ¹H-NMR e MALDI/TOF rivelano che il primo prodotto

in uscita dalla colonna è la 5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-bis-*terz*-butilfenil)porfirina (**7**).

5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**7**).

Resa: 14 % calcolata sulla 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**2**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -2,66$ (s, N-H); 1,55 (s, 36 H, t-Bu-H); 7,83 (t, 2 H, $J = 1,8$ Hz, para-Ph-H); 8,03 (d, 4 H, $J = 1,8$ Hz, orto-Ph-H); 8,88 (d, 4 H, $J = 4,8$ Hz, β -pirrolici-H); 9,62 (d, 4 H, $J = 4,8$ Hz, β -pirrolici-H). (NDC_15)

MALDI-TOF: m/z osservata 844,2169; m/z calcolata 844,2538 ($\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{N}_4$, 100%). (NDC_16)

5-bromo-10,20-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**6**).

Resa: 32 % calcolata sulla 5,15-bis-(3,5-di-*terz*-butilfenil)porfirina (**2**).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = -2,91$ (s, N-H); 1,57 (s, 36 H, t-Bu-H); 7,85 (t, 2 H, $J = 1,8$ Hz, para-Ph-H); 8,09 (d, 4 H, $J = 1,8$ Hz, orto-Ph-H); 9,00 (2 d, 4 H, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 4,5$ Hz, β -pirrolici-H); 9,30 (d, 2 H, $J = 4,5$ Hz, β -pirrolici-H); 9,76 (d, 2 H, $J = 4,8$ Hz, β -pirrolici-H); 10,18 (s, 1 H, meso-H). (NDC_17)

MALDI-TOF: m/z osservata 764,2890; m/z calcolata 764,3454 ($\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{BrN}_4$, 100%). (NDC_18)

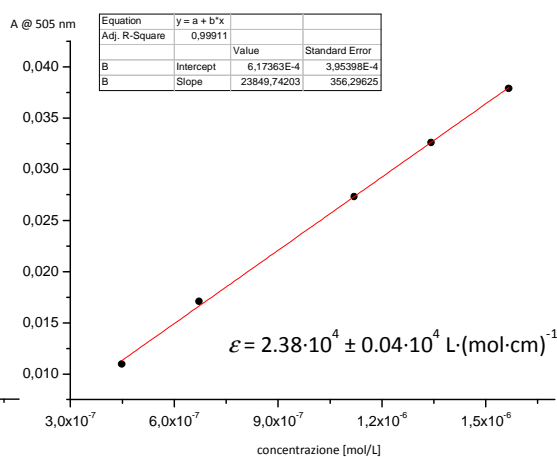
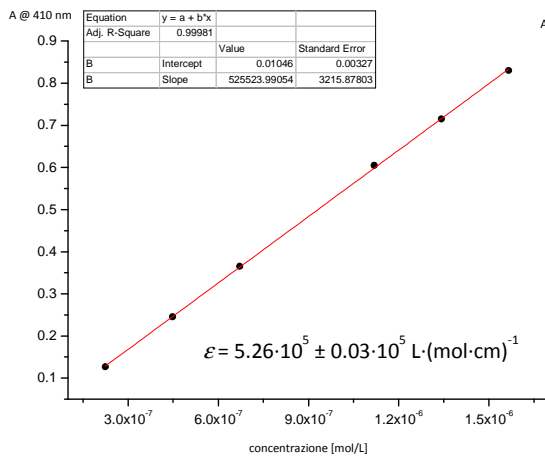
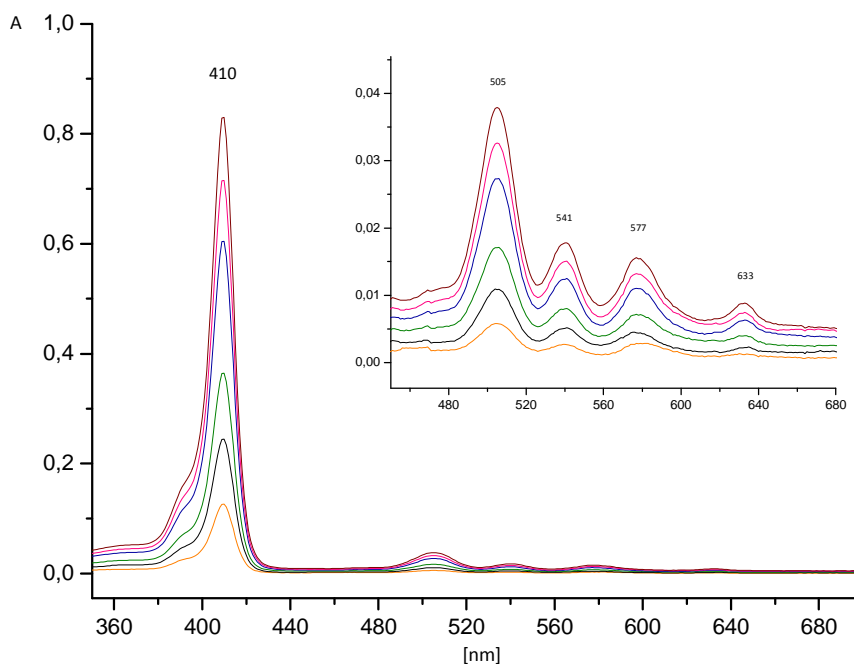
Sono stati determinati i coefficienti di estinzione molare ai massimi di assorbimento delle bande di *Soret* e Q di **2**, **6** e **7**. I dati sperimentali sono riportati nelle pagine seguenti e la parte operativa di seguito. Sono state preparate delle soluzioni a concentrazione nota dei tre campioni in CHCl_3 . In una cuvetta contenente 3 mL di CHCl_3 , dopo aver registrato il bianco, si aggiungevano aliquote da 1 o 2 μL di soluzione tramite una siringa Hamilton da 1 μL e dopo aver mescolato per alcuni secondi si registrava la spettro di assorbimento. Considerando che ad ogni aggiunta in cuvetta aumentava sia il numero di moli del campione che il volume della soluzione, sono state calcolate le diverse concentrazioni ottenute in cuvetta. Noto il suo spessore ($l = 1$ cm), dalla legge di *Lambert-Beer* si è ricavato il coefficiente di estinzione molare riportando in

grafico l'assorbanza (y) contro la concentrazione della soluzione (x). Si è registrato un unico spettro di assorbimento per ogni diversa concentrazione. I dati non vengono perciò trattati statisticamente. Il valore dell'errore sul coefficiente di estinzione molare viene fornito direttamente dal programma di elaborazione dati (OriginPro8®). Nel trattamento dei dati per **2** e **6** non si sono considerati i valori di assorbanza della banda Q a concentrazione minore, in quanto non si era in grado di identificare esattamente il massimo di assorbimento.

5,15-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina (2).

m [mg]	M.W. [g/mole]	V soluzione [mL]	M [moli/L]
2.31	686.97	5	$6.73 \cdot 10^{-4}$

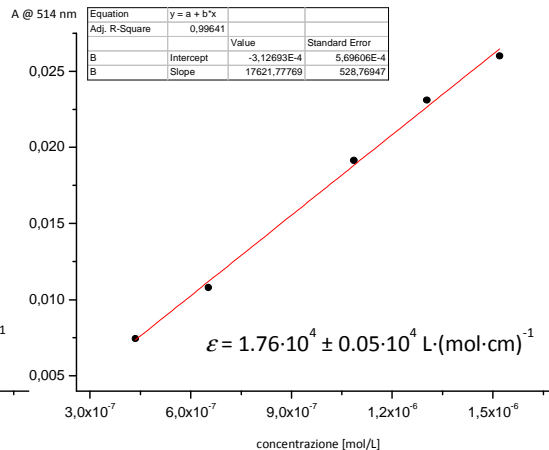
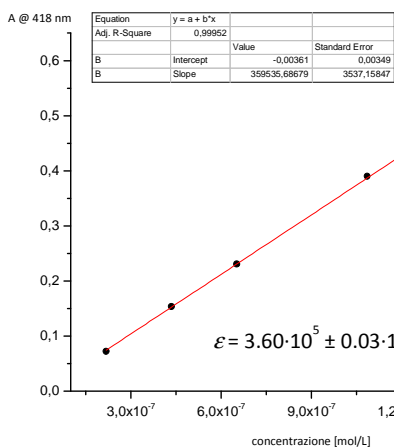
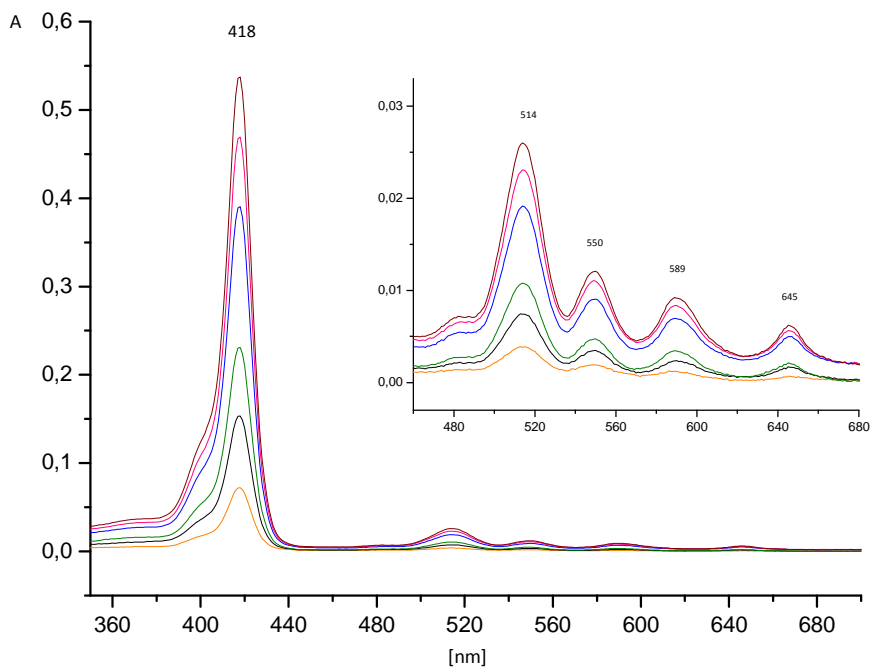
aggiunta	V aggiunto [μ L]	V totale [mL]	M [mol/L]	A @ 410 nm	A @ 505 nm
1	1	3.001	$2.24 \cdot 10^{-7}$	0,12626	/
2	1	3.002	$4.48 \cdot 10^{-7}$	0,24508	0,01095
3	1	3.003	$6.72 \cdot 10^{-7}$	0,36478	0,01708
4	2	3.005	$1.12 \cdot 10^{-6}$	0,60466	0,02733
5	1	3.006	$1.34 \cdot 10^{-6}$	0,71484	0,03260
6	1	3.007	$1.57 \cdot 10^{-6}$	0,82980	0,03788



5-bromo-10,20-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina (6).

m [mg]	M.W. [g/mole]	V soluzione [mL]	M [moli/L]
2.50	765.87	5	$6.53 \cdot 10^{-4}$

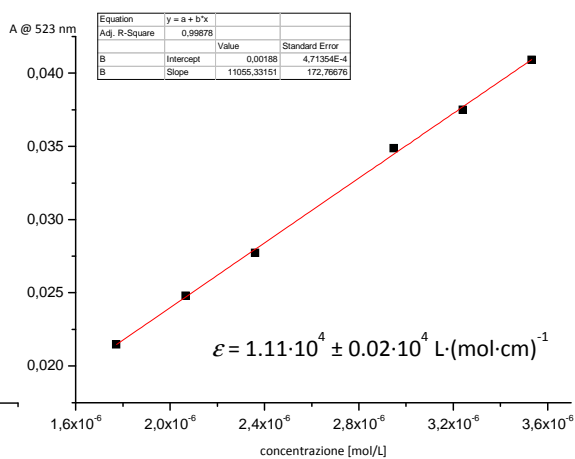
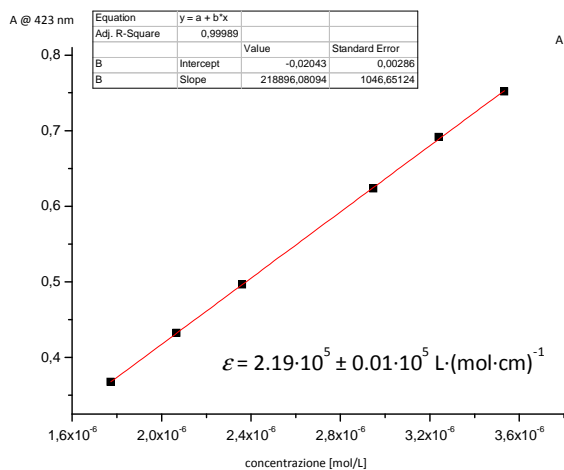
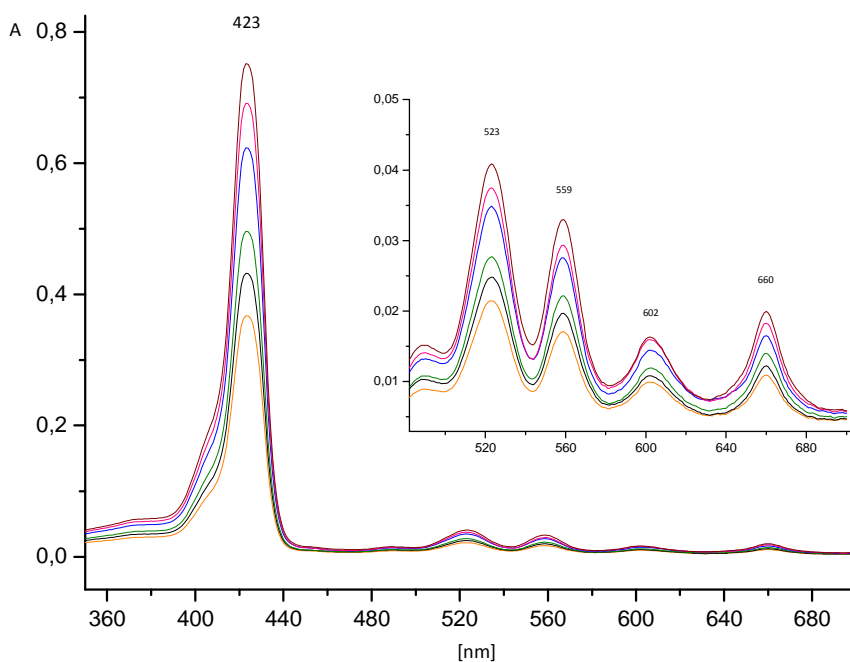
aggiunta	V aggiunto [μ L]	V totale [mL]	M [mol/L]	A @ 418 nm	A @ 514 nm
1	1	3.001	$2.18 \cdot 10^{-7}$	0,07221	/
2	1	3.002	$4.35 \cdot 10^{-7}$	0,15352	0,00744
3	1	3.003	$6.52 \cdot 10^{-7}$	0,23077	0,01080
4	2	3.005	$1.09 \cdot 10^{-6}$	0,39032	0,01914
5	1	3.006	$1.30 \cdot 10^{-6}$	0,46879	0,02310
6	1	3.007	$1.52 \cdot 10^{-6}$	0,53720	0,02600



5,15-bis-bromo-10,20-bis-(3,5-di-terz-butilfenil)porfirina (7).

m [mg]	M.W. [g/mole]	V soluzione [mL]	M [moli/L]
3.76	844.76	5	$4.45 \cdot 10^{-4}$

aggiunta	V aggiunto [μ L]	V totale [mL]	M [mol/L]	A @ 423 nm	A @ 523 nm
1	12	3.012	$1.77 \cdot 10^{-6}$	0,36757	0,02148
2	2	3.014	$2.07 \cdot 10^{-6}$	0,43224	0,02481
3	2	3.016	$2.36 \cdot 10^{-6}$	0,49627	0,02772
4	4	3.020	$2.95 \cdot 10^{-6}$	0,62354	0,03488
5	2	3.022	$3.24 \cdot 10^{-6}$	0,69144	0,03749
6	2	3.024	$3.53 \cdot 10^{-6}$	0,75162	0,04090



6. Bibliografia.

- [1] Moss, G. P. *Pure & Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779.
- [2] Braun, J.; Limbach, H.-H.; Williams, P. G.; Morimoto, H.; Wemmer, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7231.
- [3] Reimers, J. R.; Lu, T. X.; Crossley, M. J.; Hush, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2855.
- [4] Woodward, R. B. *Ind. Chim. Belge* **1962**, *11*, 1293.
- [5] Almlöf, J.; Fischer, T. H.; Gassman, P. G.; Ghosh, A.; Haser, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10964.
- [6] Jones, D. H.; Hinman, A. S.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2092.
- [7] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook, Volume 1*, Academic Press, San Diego, CA (**2000**).
- [8] Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- [9] Rothmund, P.; Menotti, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267.
- [10] Ball, R. H.; Dorough, G. D.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2278.
- [11] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
- [12] Adler, A. D.; Sklar, L.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Finarelli, M. G. *J. Heterocyclic Chem.* **1968**, *5*, 669.
- [13] Rothmund, P.; Cage, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3340.
- [14] Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969.
- [15] Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- [16] Lindsey, J. S.; MacCrum, K. A.; Tyhonas, J. S.; Chuang, Y.-Y. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 579.
- [17] Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, *14*, 1111.
- [18] Waugh, J. S.; Fessenden, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *78*, 846.
- [19] Becker, E. D.; Bradley, R. B.; Watson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3743.
- [20] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
Consultato il 2 Settembre 2012.
- [21] Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.

- [22] Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*, Springer, Berlin (2007).
- [23] Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook, Volume 6*, Academic Press, San Diego, CA (2000).
- [24] Chemla, D. S.; Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, Orlando (1987).
- [25] Vicente, M. G. H. *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents* **2001**, *1*, 175.
- [26] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [27] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [28] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- [29] Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover, V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.
- [30] Air Mass (AM) è il rapporto tra il percorso effettivamente fatto dai raggi solari attraverso l'atmosfera ed il minimo valore che questo può assumere (Sole allo Zenit). AM1,5 corrisponde allo spettro che produce il Sole quando è a 48,5° dallo Zenit.
- [31] Ma, T.; Inoue, K.; Noma, H.; Yao, K.; Abe, E. *J. Photoch. Photobio. A* **2002**, *152*, 207.
- [32] Falaras, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *53*, 163.
- [33] Amadelli, R.; Argazzi, R.; Bignozzi, C.A.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7099.
- [34] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [35] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [36] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.
- [37] Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chem. Commun.* **1997**, *18*, 1705.
- [38] Ooyama, Y.; Harima, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *18*, 2903.
- [39] Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- [40] Wang, X.-F.; Zhan, C.-H.; Maoka, T.; Wada, Y.; Koyama, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 79.

- [41] Cherian, S.; Wamser, C.C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3624.
- [42] Tachibana, Y.; Haque, S. A.; Mereer, I. P.; Durrant, J. R.; Klug, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1198.
- [43] Forneli, A.; Olanells, M.; Sarmentero, M. A.; Matyinez-Ferrero, E.; O'Regan, B. C.; Ballester, P.; Palomares, E. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1652.
- [44] Griffith, M. J.; Sunahara, K.; Wagner, P.; Wagner, K.; Wallace, G. G.; Officer, D. L.; Furube, A.; Katoh, R.; Mori, S.; Mozer, A. J. *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 4145.
- [45] Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Officer, D. L.; Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Grätzel, M. *Langmuir* **2004**, *20*, 6514.
- [46] Wang, Q.; Campbell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397.
- [47] Campbell, W. M.; Jolley, K. W.; Wagner, P.; Wagner, K.; Walsh, P. J.; Gordon, K.C.; Schmidt-Mende, L.; Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Grätzel, M.; Officer, D. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760.
- [48] Bessho, T.; Zakeeruddin, S. M.; Yeh, Y.-C.; Diau, E. W.-G.; Grätzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6646.
- [49] Chang, Y.-C.; Wang, C.-H.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Lan, C.-M.; Kuo, H.-H.; Lo, C.-F.; Hsu, H.-Y.; Lin, C.-Y.; Diau, E. W.-G. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8910.
- [50] Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H.-N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [51] Graça, M.; Vicente, H.; Smith, K. M. *Current Organic Chemistry* **2000**, *4*, 139.
- [52] Arsenault, G. P.; Bullock, E.; MacDonald, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384.
- [53] Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2864.
- [54] Geier, G. R. III; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, *5*, 701.
- [55] Lyndsey, J. S. *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 300.
- [56] Brückner, C.; Posakony, J. J.; Johnson, C. K.; Boyle, R. W.; James, B. R.; Dolphin, D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, *2*, 455.

- [57] Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323.
- [58] Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891.
- [59] Tram, K.; Yan, H.; Jenkins, H. A.; Vassiliev, S.; Bruce, D. *Dyes and Pigments* **2009**, *82*, 392.
- [60] Lee, C-H.; Lindsey, J.S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427.
- [61] Chong, R.; Clezy, P. S.; Liepa, A. J.; Nichol, A.W. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 229.
- [62] Clezy, P.S.; Smith, G.A. *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 239.
- [63] Wang, Q. M.; Bruce, D. W. *Synlett* **1995**, 1267.
- [64] Laha, J.K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J.S. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799.
- [65] Oh, K.-T.; Ka, J.-W.; Park, J.-Y.; Lee, C.-H. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *18*, 222.
- [66] Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*, 6th Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (**2007**).
- [67] Chiang, Y.; Whipple, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2763.
- [68] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, 1st Edition, Oxford University Press (**2001**).
- [69] Di Magno, S.G.; Lyn, V. S. Y.; Therien, M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983.
- [70] Milgrom, L. R.; Yahiolglu, G. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9061.
- [71] Plater, M. J.; Aiken, S.; Bourhill, G. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2405.
- [72] Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M.; Huang, Y.-L.; Liang, Y.-R.; Yen, W.-N.; Liu, Y.-C.; Lin, Y.-S.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *Chem. Eu. J.* **2009**, *15*, 1403.
- [73] Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [74] Ripolles-Sanchis, T.; Guo, B.-C.; Wu, H.-P.; Pan, T.-Y.; Lee, H.-W.; Raga, S. R.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4368.
- [75] Wu, C.-H.; Pan, T.-Y.; Hong, S.-H.; Wang, C.-L.; Kuo, H.-H.; Chu, Y.-Y.; Diao, E. W.-G.; Lin, C.-Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4329.
- [76] LeCours, S. M.; Guan, H.-W.; Di Magno, S. G.; Wang, C. H.; Therien, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497.

- [77] Anderson, H. L. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1101.
- [78] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/687170?lang=it®ion=IT> Consultato il 1 Settembre 2012.
- [79] Nowak-Kròl, A.; Koszarna, B.; Yoo, S. Y.; Chrominski, J.; Weclawski, M. K.; Lee, C.-H.; Gryko, D. T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2627.
- [80] Nudy, L. R.; Hutchinson, H. G.; Schieber, C.; Longo, F. R. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359.
- [81] Blake, I. M.; Anderson, H. L.; Beljonne, D.; Bredas, J.-L.; Clegg, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10764.
- [82] Tanner, D. D.; Ruo, T. C.-S.; Takiguchi, H.; Guillaume, A.; Reed, D. W.; Setiloane, B. P.; Tan, S. L.; Meintzer, C. P. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2743.
- [83] Boyle, R. W.; Johnson, C. K.; Dolphin, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *5*, 527.
- [84] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- [85] Chai, C.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th Edition, Elsevier (**2003**).
- [86] Locos, O. B. *Synthesis and Investigations of Novel Alkenylporphyrins and bis(porphyrins)* **2006**, PhD Thesis, The Queensland University of Technology.
- [87] Still, W.C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [88] Balaban, T. S.; Goddard, R.; Linke-Schaetzl, M.; Lehn, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4233.
- [89] Leznoff, C. C.; Svirskaya, P. I. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 947.
- [90] Yang, Q.; Streb, K. K.; Borhan, B. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6737.
- [91] Montierth, J. M.; Duran, A. G.; Leung, S. H.; Smith, K. M.; Schore, N. E. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7423.
- [92] Elgie, K. J.; Scobie, M.; Boyle, R. W. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2753.
- [93] Shi, B.; Scobie, M.; Boyle, R. W. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5083.
- [94] Fagnola, M. C.; Candiani, I.; Visentin, G.; Cabri, W.; Zarini, F.; Mongelli, N.; Bedeschi, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2307.
- [95] Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1978**, *17*, 522.
- [96] Kiselyov, A. S.; Armstrong, R. W. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6163.

- [97] Hiroshige, M.; Hauske, J. R.; Zhou, P. *Tetrahedron Lett* **1995**, *36*, 4567.
- [98] Yun, W.; Mohan, R. *Tetrahedron Lett* **1996**, *37*, 7189.
- [99] Guiles, J. W.; Johnson, S. G.; Murray, W. V. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5169.
- [100] Forman, F. W.; Sucholeiki, I. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 523.
- [101] Plunkett, M. J.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3306.
- [102] Dyatkin, A. B.; Riero, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3647.