

I0143155/VCR

**Titolo: "Fotosensibilizzatori porfirinici push-pull
per celle solari DSSC"**

RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda nuovi composti fotosensibilizzanti che possono essere impiegati nella realizzazione di celle fotovoltaiche.

I0143155/VCR

Titolare: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO,
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, FONDAZIONE CASSA
DI RISPARMIO DELLE PROVINCE LOMBARDE

Titolo: "Fotosensibilizzatori porfirinici push-pull
per celle solari DSSC"

DESCRIZIONE

[0001] L'oggetto della presente invenzione è rappresentato da composti fotosensibilizzanti che trovano impiego nella realizzazione di celle fotovoltaiche, in grado, quindi, di trasformare l'energia solare in energia elettrica.

[0002] La richiesta energetica della società moderna ha incoraggiato lo sviluppo di nuove tecnologie basate su fonti rinnovabili, alternative ai combustibili fossili tradizionalmente impiegati.

[0003] Una delle più promettenti tecnologie è quella fotovoltaica, che sfrutta l'inesauribile fonte di energia del Sole. Le celle fotovoltaiche a colorante (*dye sensitized solar cells* - DSSC) oggi presentano le migliori potenzialità in termini di efficienza di conversione dell'energia solare in energia elettrica; inoltre, possono essere prodotte a basso costo.

[0004] Dal punto di vista strutturale, un dispositivo DSSC può essere esemplificato come riportato nella

Figura 1 e comprende un elettrodo di lavoro, tipicamente opaco, ed un contro elettrodo 1, un materiale semiconduttore 2, tipicamente biossido di titanio, sul quale è fatto adsorbire il fotoassorbente 3 (foto sensibilizzatore), ed un componente trasportatore di carica 4 (elettrolita). Il composto foto sensibilizzatore/fotoassorbente (*dye*) è in grado di assorbire la luce solare creando, così, all'interfaccia con il materiale semiconduttore e con l' elettrolita, tipicamente la coppia *redox* iodio/ioduro, una coppia elettrone-lacuna. Le cariche separate sono quindi trasportate agli elettrodi creando corrente elettrica (come riportato, ad esempio, in O'Regan, B.; Graetzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737; Graetzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338).

[0005] Dal punto di vista delle proprietà del composto fotoassorbente, è desiderabile che il suo spettro di assorbimento si sovrapponga quanto più possibile allo spettro di emissione solare.

[0006] In questo contesto sono stati studiati vari complessi di metalli di transizione e anche *dye* organici, razionalizzandone le proprietà ed il comportamento, grazie ad avanzati calcoli quantomeccanici.

[0007] In linea generale, le proprietà ottimali di un

composto fotosensibilizzatore sono:

1) ottimale corrispondenza tra lo spettro di assorbimento e lo spettro di emissione del sole;

2) elevata efficienza di assorbimento;

3) energie HOMO/LUMO ottimali per garantire il trasferimento dell'elettrone al semiconduttore e dalla *vacation* all'elettrolita.

[0008] Le celle DSSC attuali, tuttavia, non sono in grado di fornire elevate efficienze che rendano il loro utilizzo economicamente conveniente.

[0009] Allo stato attuale, infatti, le migliori efficienze di conversione sono state riportate per i complessi di rutenio (II) a base di leganti 2,2'-bipiridilici (bpy), che agiscono da colorante fotosensibilizzatore. Il più efficiente fotosensibilizzatore di questa serie è il complesso *cis*-ditiocianato bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato)rutenio(II), noto anche come N3 o N719 a seconda che siano rispettivamente presenti 4 o 2 gruppi carbossilici in forma non dissociata -COOH (Nazeeruddin, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835). L'elevato costo e la scarsa disponibilità del Rutenio, tuttavia, rappresentano ulteriori limiti che ostacolano la larga applicazione di questi complessi.

[0010] Vi è la necessità, pertanto, di sviluppare nuovi

composti ad attività fotosensibilizzante, che possano essere impiegati nella realizzazione di celle solari DSSC e che garantiscano un'elevata efficienza, stabilità nel tempo e che possano essere prodotti economicamente su scala industriale.

OGGETTO DELL'INVENZIONE

[0011] In accordo con un primo oggetto, la presente invenzione descrive composti fotosensibilizzanti a struttura porfirinica di tipo *push-pull*.

Il processo per la preparazione dei composti stessi rappresenta un ulteriore aspetto dell'invenzione.

L'impiego dei composti fotosensibilizzanti dell'invenzione per la realizzazione di dispositivi fotoelettrochimici ed i dispositivi stessi sono tutti ulteriori oggetti della presente invenzione.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

[0012] La Figura 1 rappresenta uno schema di una cella solare DSSC;

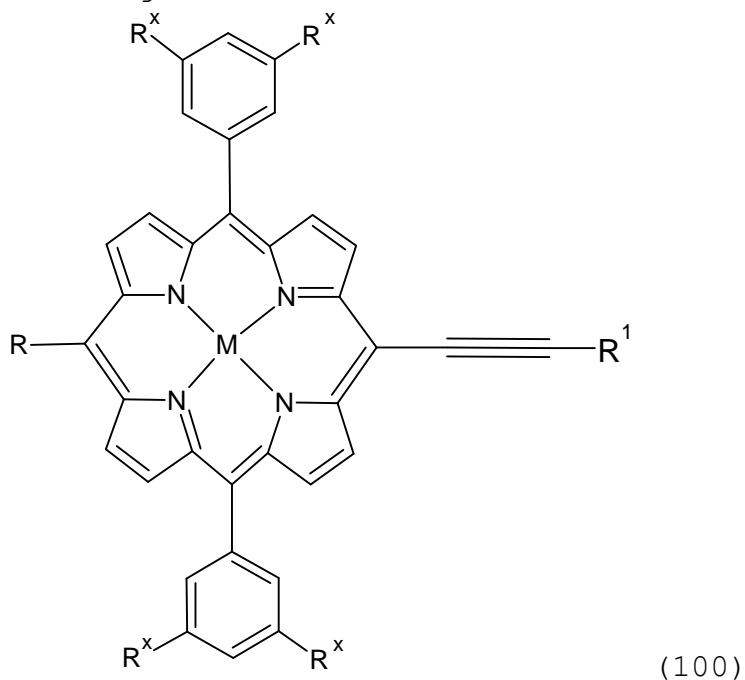
la Figura 2 rappresenta lo schema di reazione per la preparazione di un intermedio di un composto secondo la presente invenzione;

le Figure 3 e 4 mostrano lo schema di reazione per ottenere composti secondo la presente invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

[0013] Secondo un primo oggetto dell'invenzione, sono

descritti composti fotosensibilizzanti caratterizzati dalla formula generale (100):

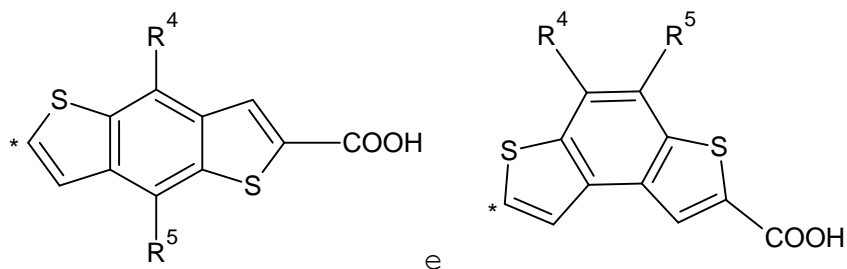


in cui

M è un metallo allo stato di ossidazione (II), preferibilmente scelto nel gruppo che comprende: zinco, magnesio, nichel, cobalto, cadmio e rame;

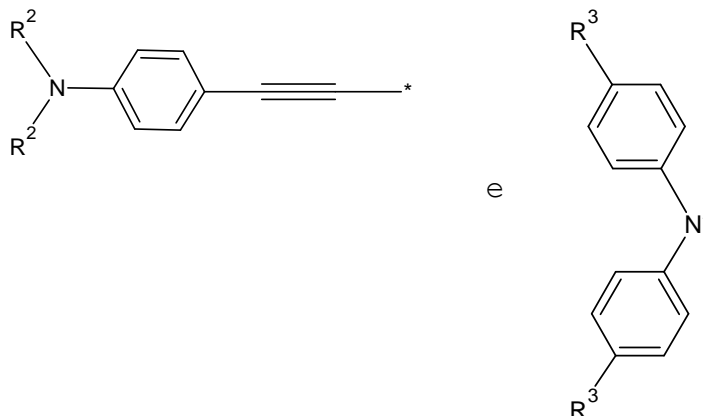
R_x è idrogeno o una catena alchilica lineare o ramificata satura C₁-C₄, preferibilmente metile, etile, n-propile, isopropile, n-butile, i-butile o t-butile;

R¹ è uno spaziatore benzoditiofenico comprendente un gruppo legante il substrato ed è scelto fra



in cui R^4 e R^5 , uguali o diversi fra loro, sono scelti fra H, $-R^6$ e $-OR^6$, in cui R^6 è una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 (l'asterisco (*) indica il punto di attacco del sostituito R^1 alla molecola di formula (100)); e

in cui R è scelto fra

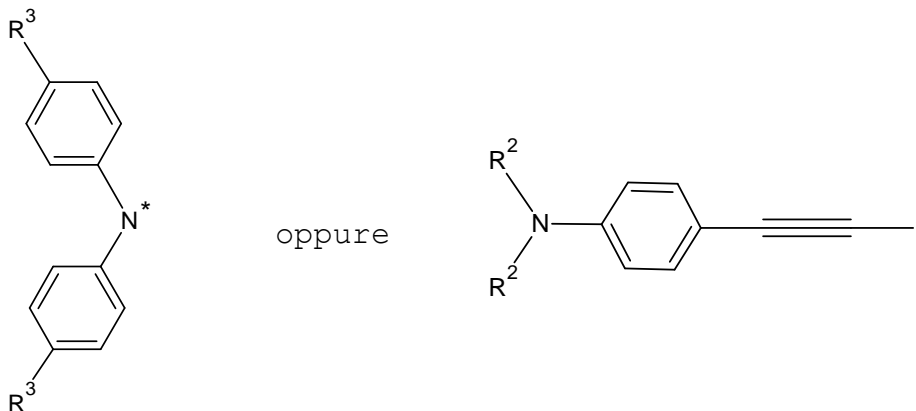


in cui R^2 , uguali o diversi fra loro, sono una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 , preferibilmente metile o etile, oppure R^2 è un gruppo fenilico eventualmente sostituito da uno o più gruppi elettron-donatori, preferibilmente scelti fra $-R^6$ e $-OR^6$, in cui R^6 è come sopra definito; e in cui R^3 sono preferibilmente H oppure, uguali o diversi fra loro, sono una catena alchilica lineare o ramificata

satura C_1-C_4 , preferibilmente t-butile, oppure un gruppo elettron-donatore $-OR^6$ in cui R^6 è come sopra definito e, preferibilmente, è metile.

In un aspetto preferito della presente invenzione, R^1 è uno degli spaziatori benzoditiofenici sopra indicati in cui $R^4=R^5=H$.

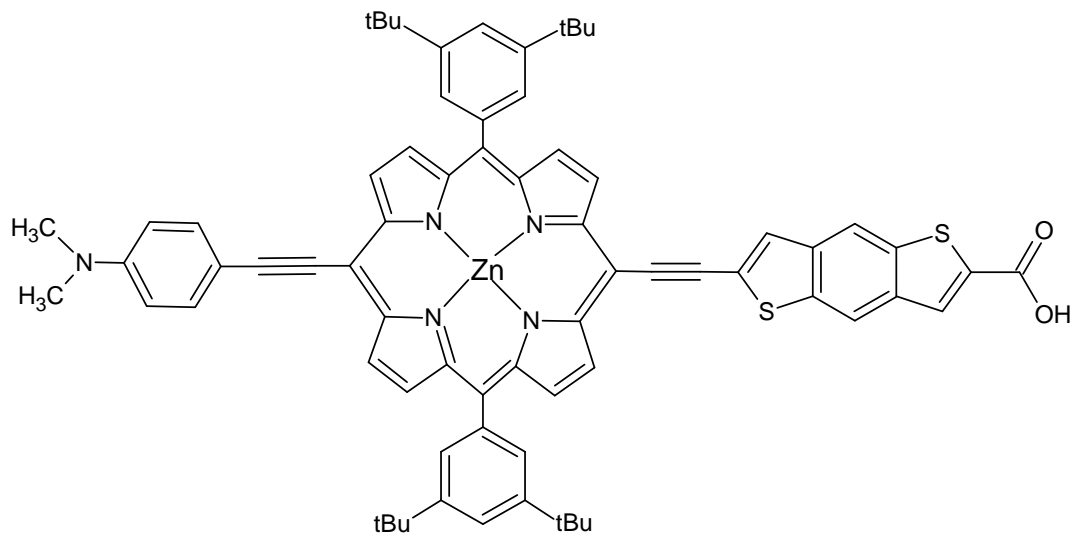
In un ulteriore aspetto preferito dell'invenzione, il composto di formula (100) è il complesso in cui R_x è t-butile ed il sostituente R è



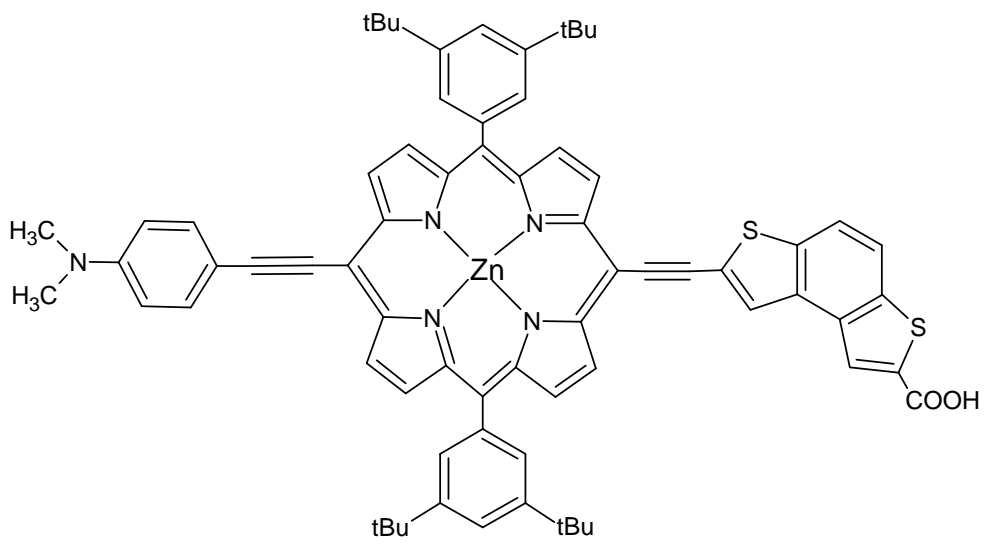
in cui R^3 è t-butile ed R^2 è metile, rispettivamente.

Inoltre, secondo un aspetto preferito, lo ione metallico M è Zn(II).

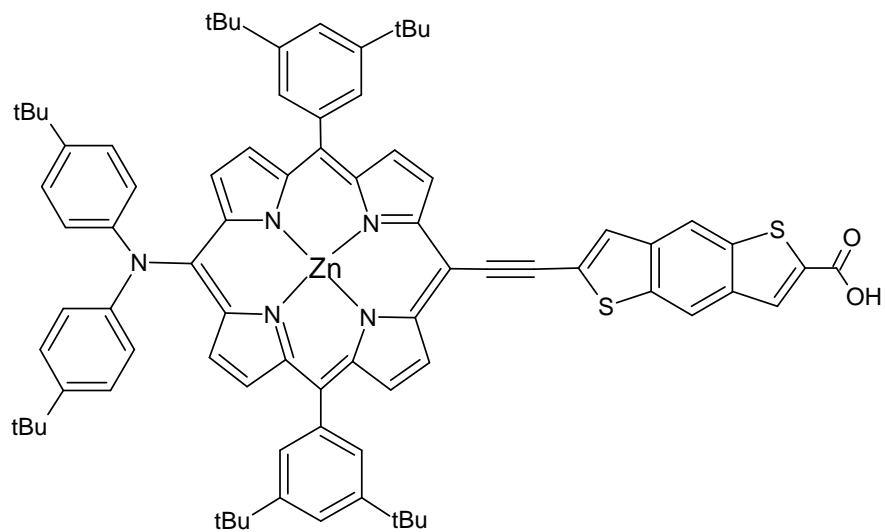
[0014] Composti preferiti secondo l'invenzione sono i complessi di formula:



(1)

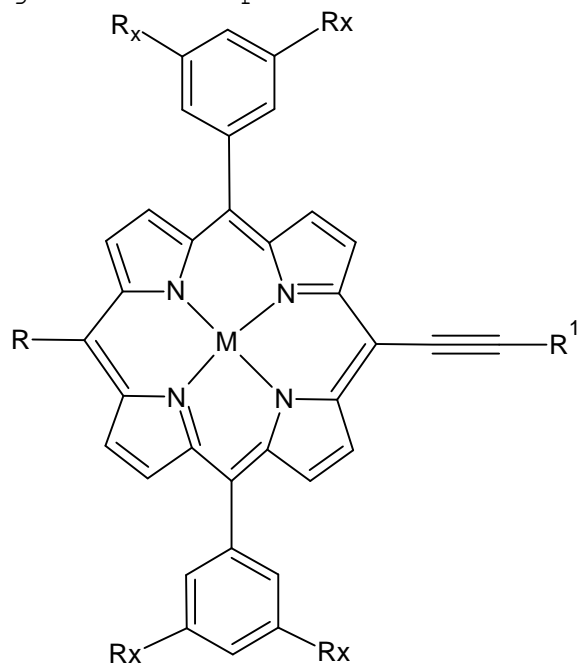


(2)



[0015] Secondo un ulteriore oggetto, è descritto un processo per la preparazione dei composti dell'invenzione.

In linea generale, la preparazione dei composti in oggetto può essere descritta con riferimento ad un generico composto di formula $R-P-R^1$

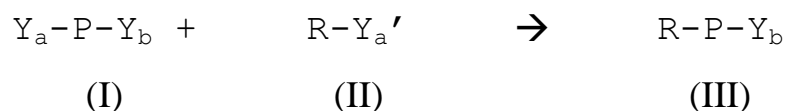


in cui P è il nucleo porfirinico complessante lo ione

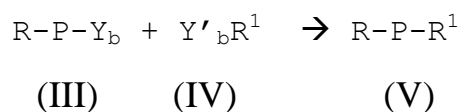
metallico M;R è un gruppo sostituente ed R^1 è un gruppo comprendente uno spaziatore a struttura benzoditiofenica secondo l'invenzione che porta una funzione legante il substrato.

In particolare, tale processo comprende le fasi di:

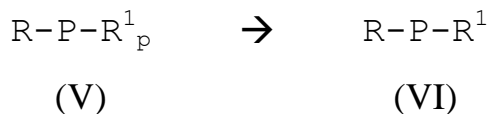
- a) far reagire un gruppo Y_a-P-Y_b con un gruppo $R-Y_a'$, in cui i gruppi Y_a e Y_a' sono in grado di consentire l'accoppiamento tra R e P con eliminazione del gruppo Y_a-Y_a' , come riportato nello schema seguente:



- b) far reagire l'intermedio (III) precedentemente ottenuto con una molecola Y'_b-R^1 comprendente un gruppo Y'_b in grado di accoppiare il gruppo Y_b , secondo lo schema seguente:



- c) Qualora R^1 comprenda un gruppo ancorante il substrato in forma protetta (R^1_p) può seguire un'ulteriore fase di deprotezione del gruppo R^1_p :



Secondo un aspetto preferito dell'invenzione, nella fase a) il gruppo Y_a , uguale o diverso dal gruppo Y_b , è rappresentato da un gruppo uscente.

In particolare, detto gruppo uscente può essere un gruppo alogeno scelto fra cloro, fluoro, bromo e iodio, laddove lo iodio è preferito.

Per quanto concerne, invece, il gruppo Y_a' , questo è rappresentato preferibilmente dall'idrogeno di un triplo legame terminale.

Nella successiva fase b) nella molecola $Y'_b\text{-R}^1$ il gruppo Y'_b è preferibilmente rappresentato dall'atomo di idrogeno di un triplo legame terminale.

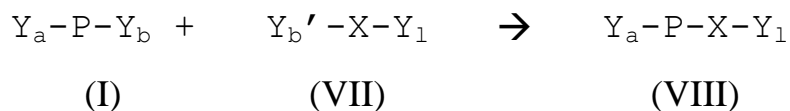
Per quanto riguarda il gruppo R^1 , il gruppo ancorante è rappresentato preferibilmente da un gruppo carbossilico, che può essere eventualmente protetto, ad esempio come estere, nelle fasi di sintesi.

Pertanto, la fase c) di de protezione può comprendere l'idrolisi per liberare il gruppo carbossilico corrispondente.

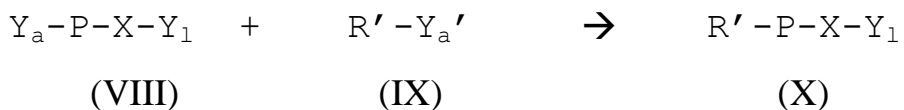
Alternativamente, la preparazione dei composti dell'invenzione può comprendere le fasi di:

a') far reagire un gruppo $Y_a\text{-P-}Y_b$, in cui Y_b è un gruppo in grado di accoppiare una molecola $Y_b'\text{-X-}Y_1$

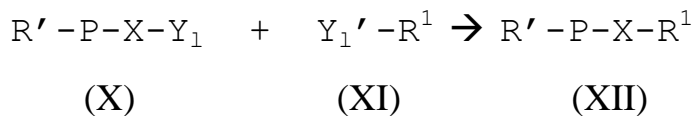
comprendente un triplo legame, secondo lo schema seguente:



b') far reagire l'intermedio (VIII) precedentemente ottenuto con una molecola $R'-Y_a'$ comprendente un gruppo Y_a' in grado di consentire l'accoppiamento tra R' e P con eliminazione del gruppo Y_a-Y_a' , secondo il seguente schema:

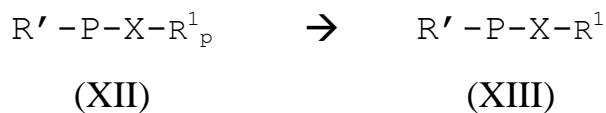


c') far reagire l'intermedio (X) così ottenuto con una molecola $Y_1'-R^1$ comprendente un gruppo in grado di accoppiare il gruppo Y_1 ed un gruppo A ancorante il substrato, eventualmente protetto $A_{(p)}$, secondo lo schema seguente:



Se R^1 comprende un gruppo ancorante il substrato in forma protetta (R_p^1) può essere prevista l'ulteriore fase di:

d') deproteggere il gruppo R_p^1 :



Secondo un aspetto preferito, nella fase a') Y_b ed Y_a sono uguali o diversi fra loro e sono rappresentati da un gruppo uscente.

In particolare, può essere un gruppo alogeno scelto fra cloro, fluoro, bromo e iodio, laddove lo iodio è preferito.

Per quanto concerne, invece, il gruppo Y_a' , questo è rappresentato preferibilmente dall'idrogeno di un'ammina secondaria.

Nella fase c') il gruppo Y_1' è rappresentato da un gruppo uscente scelto fra cloro, fluoro, bromo e iodio, laddove il bromo è quello preferito.

Per quanto riguarda il gruppo R^1 , come sopra menzionato, questo comprende un gruppo ancorante il substrato, che può essere rappresentato, ad esempio, da un carbossile, eventualmente protetto in forma di estere.

La persona esperta nel settore potrà apprezzare che i processi sopra riportati con riferimento ad un gruppo spaziatore benzoditiofenico R^1 possono essere ugualmente applicati al benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene ed al benzo[1,2-b:4,3-b']ditiofene.

[0016] Esempi particolarmente preferiti di preparazioni di composti fotoassorbenti secondo la presente invenzione sono descritti nella seguente parte

sperimentale.

[0017] Come sopra detto, è qui descritto l'impiego dei composti della presente invenzione nella produzione di dispositivi di conversione fotoelettrica, dispositivi fotovoltaici e celle solari.

Ad esempio, la preparazione di celle solari fotoelettrochimiche, preparazione ben nota al tecnico esperto del settore, comprenderà la fase in cui ad un materiale semiconduttore, tipicamente rappresentato da biossido di titanio in forma di mono- o multi-strato, è fatta adsorbire una soluzione comprendente uno o più dei composti della presente invenzione.

Preferibilmente, tale soluzione ha una concentrazione compresa fra 10^{-4} e 10^{-3} M di composto porfirinico.

Per evitare l'eventuale aggregazione di molecole sulla superficie del semiconduttore è possibile coadsorbire l'acido chenodesossicolico.

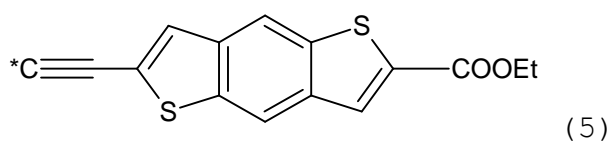
Pertanto, ad una soluzione contenente uno o più dei composti fotosensibilizzanti dell'invenzione potrà essere aggiunta una soluzione di acido chenodesossicolico avente una concentrazione compresa fra 10^{-4} e 10^{-3} M.

[0018] Celle solari fotoelettrochimiche così ottenute hanno dimostrato buone prestazioni nel convertire l'energia solare in energia elettrica.

[0019] A seguito sono riportati alcuni esempi non limitativi di realizzazione della presente invenzione.

ESEMPIO 1

La preparazione dello spaziatore R¹ (5) come estere etilico



è illustrata in Figura 2.

1) Preparazione di 2-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene (4)

Ad una sospensione di benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene 500 mg (2,63 mmol) in 30 ml di THF a -78°C sotto flusso di azoto, si aggiungono 1,93 ml di *n*-BuLi 1,5 M in esano (2,89 mmol). Si lascia la sospensione sotto agitazione per 1 ora; il colore passa da bianco a giallo.

Si gocciolano quindi 0,75 ml di ClCO₂Et (7,89 mmol) e si ottiene una soluzione giallo limone che viene lasciata a reagire per 3 ore a -78°C. Si segue la reazione tramite TLC (eluente: esano/AcOEt 9/1, R_f: 0,44). Dopo tale tempo si aggiunge una soluzione satura di NH₄Cl (25 ml) e

si estrae con CH_2Cl_2 (3x25 ml). Si riuniscono le fasi organiche, si anidrificano su Na_2SO_4 , si filtrano e si allontana il solvente a pressione ridotta. Si recupera un solido giallo che viene purificato mediante cromatografia *flash* su gel di silice (eluente: esano/AcOEt 9/1). Si ottiene il prodotto desiderato in forma di solido giallo: 600 mg (resa 87%)

P.f.: 122-123 °C.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ , ppm = 1.43 (t, 3H, CH_3 , J = 7.1 Hz), 4.42 (q, 2 H, CH_2 , J = 7.1 Hz), 7.38 (d, 2H, CH_{tiof} , J = 5.6 Hz), 7.55 (d, 2H, CH_{tiof} , J = 5.6 Hz), 8.10 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.29 (s, 1H, CH_{ar}), 8.38 (s, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3): δ , ppm = 14.34, 61.62, 117.04, 119.05, 122.94, 128.84, 129.65, 134.24, 136.38, 137.65, 138.95, 139.54, 162.5.

HRMS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$ Calc. per $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$: 262.012223, trov.: 262.012880.

MS-EI (m/z): $[\text{M}]^+$: 262, 234 (- C_2H_4), 217 (- OH), 190 (- CO), 145 (- CHS^+).

IR (nujol, cm^{-1}): 1697 (CO).

UV-vis (10^{-5} in CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 239 (18703), 272 (34502), 306 (13174), 318 (21747), 351 (6064), 367 (8062).

2) Preparazione di 6-bromo-2-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene (6)

Ad una sospensione di 2-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene 650 mg (2,48 mmol) in 18 ml di DMF si aggiungono 910 mg NBS (5,11 mmol) e si porta la temperatura a 60°C. Si lascia la soluzione sotto agitazione per 10 ore; il colore passa da giallo-arancio a marrone, seguendo la reazione tramite TLC (eluente: esano/CH₂Cl₂, 6:4, R_f: 0,30). Si allontana il solvente a pressione ridotta, si riprende l'olio marrone ottenuto con 30 ml di H₂O e si estrae con CH₂Cl₂ (3x35 ml). Si riuniscono le fasi organiche, si anidrificano su Na₂SO₄, si filtrano e si allontana il solvente a pressione ridotta. Si recuperano 757 mg di un solido verdino che viene purificato mediante cromatografia flash su gel di silice (eluente: esano/CH₂Cl₂, 6:4). Si ottiene il prodotto in forma di solido verde-grigio: 600 mg (resa 71%).

P.f.: 148 °C (subl.)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 1.44 (t, 3H, CH₃, J = 7.1 Hz), 4.44 (q, 2 H, CH₂, J = 7.1 Hz), 7.54 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.10 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.31 (s, 1H, CH_{ar}), 8.34 (s, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 14.34, 61.78,

106.75, 117.03, 119.26, 122.96, 125.80, 129.31,
136.01, 137.09, 137.50, 139.95, 162.50.

HRMS-EI (m/z): $[M]^+$ Calc. per $C_{13}H_9O_2S_2Br$: 339.922734,
trov.: 339.92212.

MS-EI (m/z): $[M]^+$: 340, 312 (- C_2H_4), 295 (- OH), 267 (-
CO), 261 (M^+ - Br), 233 (M^+ - C_2H_4).188 (267- Br), 145 (188-
CHS⁺).

IR (nujol, cm^{-1}): 1714 (CO), 1071 (C-Br).

UV (10^{-6} in CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ $M^{-1}cm^{-1}$) = 241 (28452), 263
(52022), 307 (17015), 319 (37656), 356 (10181), 370
(14784).

3) Preparazione di 2-carbossietil-6-trimetilsililetinilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene (7)

In una provetta per microonde, ad una sospensione di 6-bromo-2-etossicarbonilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene 100 mg (0,29 mmol) in 3,5 ml di DMF si aggiungono in sequenza e sotto flusso di azoto, 16 mg di $Pd_2(dba)_3$ ($1,71 \cdot 10^{-2}$ mmol), 3 mg di CuI ($1,74 \cdot 10^{-2}$ mmol), 16 mg di $P(Cy)_3$ ($5,8 \cdot 10^{-2}$ mmol), 510 mg di trimetilsililacetilene (5,22 mmol) e 0,61 ml di Et_3N (440 mg, 4,35 mmol). Si irradia quindi la miscela in forno a microonde a 50 W e $120^\circ C$ per 25 minuti. La sospensione inizialmente giallina diventa una soluzione nera. Si segue la reazione tramite TLC (eluente: esano/ CH_2Cl_2 , 4:6, R_f : 0,22). Dopo tale

tempo si allontana il solvente a pressione ridotta, si aggiungono 10 ml di H₂O e si estrae con CH₂Cl₂ (3x10 ml). Si riuniscono le fasi organiche, si anidrificano su Na₂SO₄, si filtrano e si allontana il solvente a pressione ridotta. Si recupera un olio nero del peso di 316 mg che viene purificato mediante cromatografia su gel di silice (esano/CH₂Cl₂, 4:6) Si ottiene il prodotto in forma di solido arancio 66 mg (resa 64%).

P.f.: 141-142°C (dec.)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 0.34 (s, 9H, CH₃), 1.44 (t, 3H, CH₃, J = 7.1 Hz), 4.44 (q, 2 H, CH₂, J = 7.1 Hz), 7.74 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.10 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.33 (s, 1H, CH_{ar}), 8.38 (s, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 0.07, 14.34, 61.70, 97.81, 116.86, 117.69, 119.19, 129.48, 133.00, 134.96, 136.49, 136.95, 138.90, 139.47, 163.00.

HRMS-EI (m/z): [M]⁺ Calc. per C₁₈H₁₈O₂Si₂: 358.051752, trov.: 358.051570.

MS-EI (m/z): [M]⁺: 358, 343 (- CH₃), 315 (- C₂H₄), 271 (- CO₂), 285 (M⁺-CO₂C₂H₅)

IR (nujol, cm⁻¹): 1250 (C-Si), 1699-1719 (CO), 2148 (C≡C),

UV-vis (10⁻⁵ in CH₂Cl₂): λ_{max} (ε M⁻¹cm⁻¹) = 236 (19850), 275 (24790), 308 (9401), 320 (12725), 336 (3832), 344 (3503),

372 (6257).

4) Preparazione di 2-etinil-6-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene (5)

Ad una soluzione di 2-carbossietil-6-trimetilsililetinilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene 230 mg (0,64 mmol) in 1,5 ml di CH₂Cl₂ e 5 ml di EtOH si aggiunge K₂CO₃ (28 mg, 0,21 mmol), indi si scalda a 35 °C per 14 ore. Si segue la reazione tramite TLC (eluente: esano/AcOEt, 9:1, R_f: 0,69). Al termine si filtra il solido e si allontana il solvente a pressione ridotta. Si recupera un solido giallino del peso di 178 mg che viene purificato mediante cromatografia su gel di silice. Si ottiene il prodotto desiderato 1 in forma di solido beige: 120 mg (resa 65%).

P.f.: 125-126 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 1.43 (t, 3H, CH₃, J = 6.9 Hz), 3.36 (s, 1H, CH_{C≡C}), 4.43 (q, 2 H, CH₂, J = 6.9 Hz), 7.61 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.09 (s, 1H, CH_{tiof}), 8.32 (s, 1H, CH_{ar}), 8.41 (s, 1H, CH_{ar}).

¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃): δ, ppm = 14.32, 61.70, 80.36, 86.33, 116.47, 116.72, 119.16, 129.40, 135.05, 136.43, 136.97, 138.86, 139.54, 162.59.

HRMS-EI (m/z): [M]⁺ Calc. per C₁₅H₁₀O₂S₂: 286.012223, trov.: 286.011900.

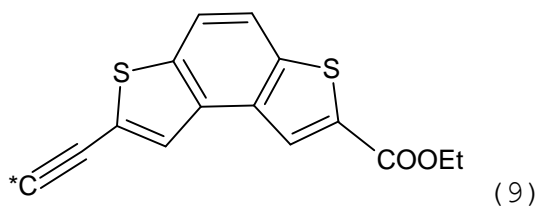
MS-EI (m/z): $[M]^+$: 286, 258 (- C₂H₄), 241 (- OH), 213 (- CO).

IR (nujol, cm⁻¹): 1697-1715 (CO), 3281 (C≡H).

UV-vis (10⁻⁵ in CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ M⁻¹cm⁻¹) = 235 (10574), 274 (9331), 306 (8554), 318 (6314), 357 (5086), 371 (4510).

ESEMPIO 2

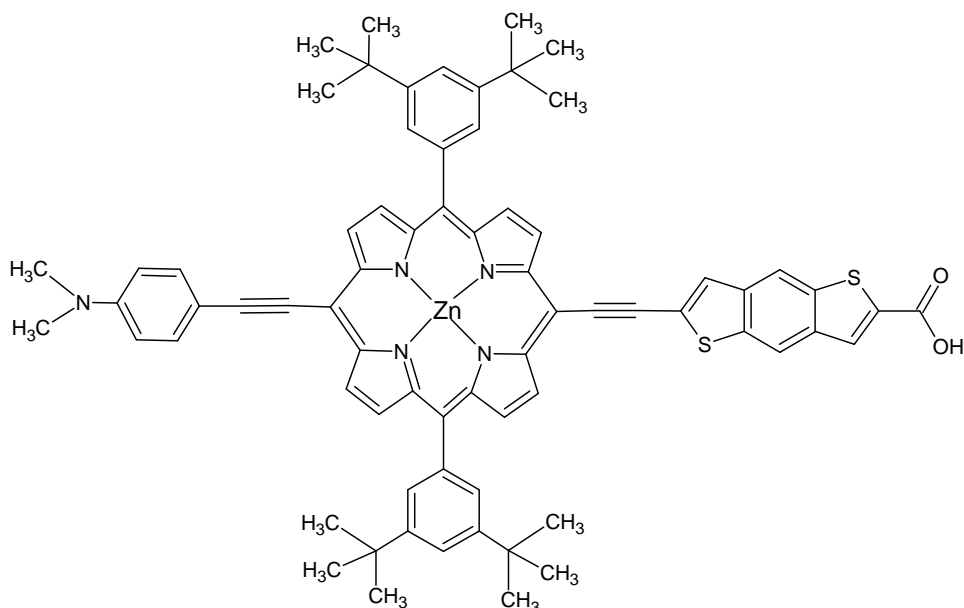
La preparazione dello spaziatore R¹ (9) come estere etilico



è stata effettuata partendo da 2-carbossietilbenzo[1,2-b:4,3-b']ditiolfene seguendo le procedure descritte nell'Esempio 1 per la preparazione dello spaziatore (5).

ESEMPIO 3

Preparazione di [5-(2'-carbossi-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilamminofenil etinil)-10,20-bis(3,5-di-terbutilfenil)porfirinato]Zn(II) (1)



(1)

1) Preparazione di 5-iodo-15-(4'-N,N-dimetilamminofenil etinil)-10,20-bis(3,5-diterbutilfenil) porfirinato di Zn(II) (10)

In uno Schlenk si introducono 123,8 mg (0,123 mmoli) di 5,15-diiodo-10,20-bis-(3,5-diterbutilfenil)porfirinato di Zn(II), 14,3 mg (0,012 mmoli) di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ e 3,5 mg (0,018 mmoli) di CuI e, dopo tre cicli di vuoto-azoto, si scioglie la miscela con 20 ml di THF e 5 ml di Et_2NH precedentemente deareato a -78°C . Una soluzione di 4-etinil-N,N-dimetilanilina (26,8 mg, 1,5 equivalenti) in 5 ml di THF, precedentemente deareata a -78°C è quindi gocciolata sotto agitazione e sotto azoto a 70°C . La reazione è lasciata sotto azoto per 48 ore al buio. I solventi sono evaporati sotto vuoto e il prodotto

grezzo è purificato per cromatografia (SiO_2 , n-esano/THF 8:2) producendo 63,6 mg di prodotto puro **(10)** come solido verde (resa 51%).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 + py-d_5) δ , ppm: 9.74 (2H, d), 9.64 (2H, d), 8.88 (2H, d), 8.83 (2H, d), 8.00 (4H, m), 7.95 (2H, d), 7.80 (2H, m) 6.87 (2H, d), 3.11 (6H, s), 1.56 (36H, s).

2) Preparazione di [5-(2'-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilamminofenil etinil)-10,20-bis(3,5-diterbutilfenil)porphyrinato] Zn(II) (11)

In uno Schlenk si introducono 52,5 mg (0,052 mmoli) di 5-iodo-15-(4'-N,N-dimetilammino-feniletinil)-10,20-bis-(3,5-diterbutilfenil)porfirinato di Zn(II), 4,7 mg (0,005 mmoli) di $\text{Pd}_2(\text{DBA})_3$, 5,9 mg (0,022 mmoli) di PPh_3 , 2,9 mg di CuI (0.015 mmoli) e 16,2 mg di 6-etinilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene-2-etile carbossilato e, dopo tre cicli di vuoto-azoto, si scioglie la miscela con 25 ml di THF, distillato da Na/benzofenone e 5 ml di Et_3N distillato di fresco su KOH, precedentemente deareato a -78°C . La miscela è lasciata sotto agitazione e sotto azoto a 70°C per 24 ore al buio. I solventi vengono evaporati sotto vuoto e il prodotto grezzo viene purificato per

cromatografia flash (SiO₂, n-esano/THF 8,5:1,5) producendo 13,0 mg di un solido verde **(11)** (resa 21%).

¹H NMR (400.1 MHz, THF-d₈) δ , ppm: 9.85 (2H, d), 9.77 (2H, d), 9.16 (1H, s), 8.99 (2H, d), 8.88 (2H, d), 8.70 (1H, s), 8.52 (1H, s), 8.28 (1H, s), 8.16 (4H, m), 7.93 (4H, m) 6.95 (2H, d), 4.43 (2H, m) 3.13 (6H, s), 1.64 (39H, m).

MS-ESI(+) m/z : 1198.41 [M+Na]⁺.

3) Preparazione di [5-(2'-carbossi-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilamminofenil etinil)-10,20-bis(3,5-di-terbutilfenil)porfirinato]Zn(II) (1)

In un pallone da 50 ml vengono sciolti 13,0 mg di [5-(2'-carbossietil-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilammino-feniletinil)-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butilfenil)porfirinato]Zn(II) (0,011 mmol) in 5 ml di THF. Si aggiunge una soluzione di 22,0 mg di NaOH (50 equiv) in 5 ml di EtOH e 0,5 ml di H₂O. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 4 ore sotto atmosfera di azoto. Poi, si trasferisce il tutto in un imbuto estrattore contenente 20 ml di H₂O e 25 ml di CH₂Cl₂ e la fase acquosa viene acidificata con 275 μ l di H₃PO₄ 2,0 M. La fase organica viene così separata e seccata su

Na₂SO₄ anidro. La soluzione organica viene filtrata ed il solvente viene eliminato all'evaporatore rotante. Il solido ottenuto è ripreso con H₂O e filtrato su imbuto di Hirsch e successivamente posto in essiccatore sotto vuoto. Si ottengono 8,7 mg di prodotto puro (resa 69%).

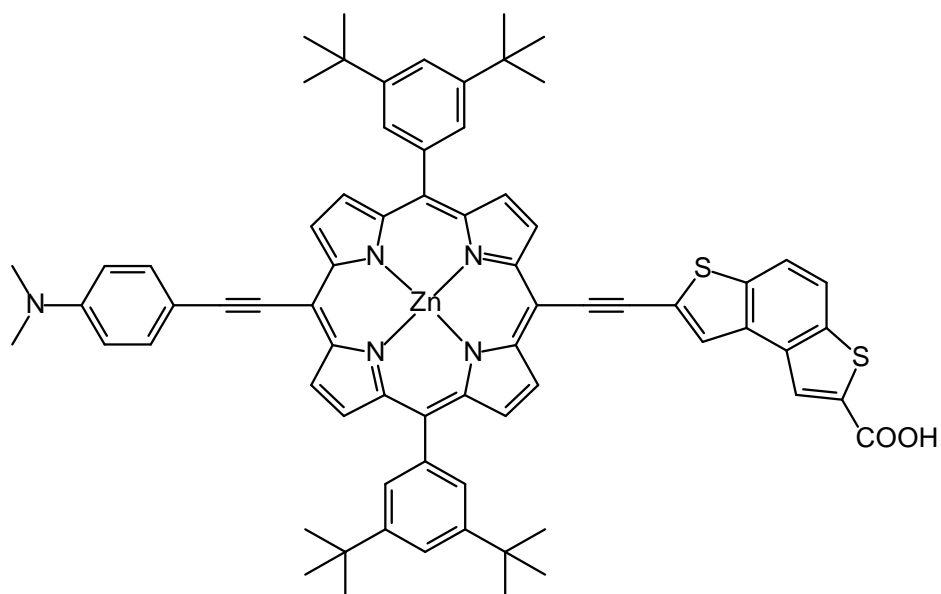
¹H NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈) δ , ppm: 9.85 (2H, d), 9.76 (2H, d), 9.15 (1H, s), 8.95 (2H, d), 8.89 (2H, d), 8.70 (1H, s), 8.51 (1H, s), 8.24 (1H, s), 8.16 (4H, m), 7.93 (4H, m), 6.95 (2H, d), 3.13 (6H, s), 1.62 (36H, m).

MS-ESI(-) *m/z*: 1146.38 [M-H]⁻.

UV-Vis (THF) λ , nm: 460 (ϵ = 157000 M⁻¹cm⁻¹); 669 (ϵ = 41000M⁻¹cm⁻¹).

ESEMPIO 4

Preparazione di [5-(3'-carbossi-benzo[1,2-b:3,4-b']ditiofen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilamminofenil etinil)-10,20-bis(3,5-diterbutilfenil)porfirinato]Zn(II) (2)



In un tubo di Schlenk 55,3 mg of [5-Iodo-15-(4'-N,N-dimethylammino-feniletinil)-10,20-bis(3,5-di-tert-butilfenil)porfirinato]Zn(II), 4,9 mg di Pd₂(DBA)₃ (0,005 mmol), 3,1 mg di PPh₃ (0,012 mmol), 3,1 mg di CuI (0,016 mmol) e 17,0 mg di estere etilico dell'acido 6-etinilbenzo[1,2-b:3,4-b']ditiolfene-3-carbossilico (1,1 equiv) sono stati deareati con tre cicli vuoto/azoto e poi disciolti in una miscela di 25 ml di THF distillato da Na/benzofenone e 5 ml di Et₃N distillata di fresco su KOH, precedentemente deareata a -78°C con cinque cicli vuoto/azoto. La miscela di reazione sotto agitazione è stata scaldata a 70°C per 24 ore in atmosfera di azoto al buio. Si eliminano i solventi all'evaporatore rotante ed il grezzo viene purificato su colonna cromatografica

flash (SiO₂, *n*-esano/THF 8.5:1.5), ottenendo 42,6 mg di [5-(3'-carbossietil-benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]ditiufen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilammino-feniletinil)-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butilfenil)porfirinato]Zn(II) come solido verde.

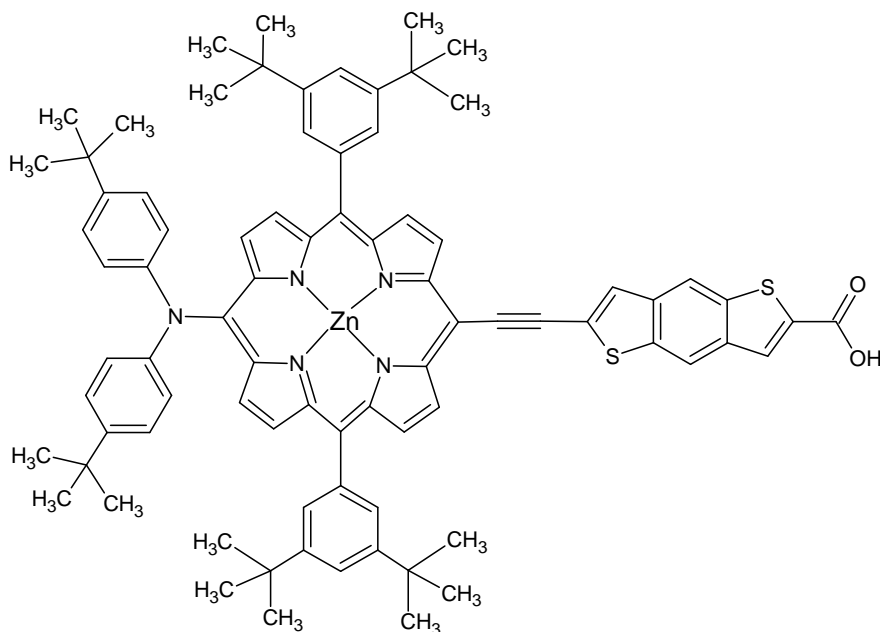
In un pallone da 100 ml l'intermedio ottenuto [5-(3'-carbossietil-benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]ditiufen-6'-il-etinil)-15-(4''-N,N-dimetilammino-feniletinil)-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butilfenil) porfirinato] Zn(II) viene sciolto in 15 ml di THF. Sotto agitazione si aggiunge una soluzione di 72,0 mg di NaOH (50 equiv) in 15 ml di EtOH e 1,5 ml di H₂O. Sotto azoto si porta la reazione a riflusso per 4 ore. Poi si trasferisce la miscela di reazione in un imbuto estrattore contenente 60 ml di H₂O e 75 ml di CH₂Cl₂; la fase acquosa viene acidificata con 900 µl di H₃PO₄ 2,0 M. La fase organica viene separata e seccata su Na₂SO₄ anidro, filtrata ed il solvente viene eliminato all'evaporatore rotante. Il solido ottenuto viene ripreso con H₂O e raccolto su imbuto di Hirsch e successivamente posto in essiccatore sotto vuoto per una notte. Si ottengono 30,2 mg di prodotto puro **(2)** (resa 49%).

MS-ESI(-) *m/z*: 1146.38 [M-H]⁻.

UV-Vis (THF) λ nm: 445; 666.

ESEMPIO 5

Preparazione di [5,15-Bis(3,5-di-terbutilfenil)-10-(bis(4-terbutilfenil)ammino)-20-(2'-carbossi-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-6'-il-etinil)]porfirinato]Zn(II) (3)



(3)

Lo Schema per la preparazione secondo l'Esempio 5 è riportato alla Figura 4.

1) Preparazione di [10-Iodio-5,15-bis(3,5-di-terbutilfenil)-20-(triisopropilsililetinil)porfirinato] Zn(II) (12)

In un tubo di Schlenk anidro e sotto azoto, si introducono 100 mg di [5,15-diiodo-10,20-bis(3,5-di-terbutilfenil)porfirinato]Zn(II) (0,0998 mmol), 11,5 mg di [Pd(PPh₃)₄] (0,00998 mmol; 0,1 eq.) e 2,8 mg di CuI (0,0149 mmol; 0,15 eq.) e si sottopongono a tre

cicli vuoto/azoto. In un secondo tubo di Schlenk, anch'esso anidro e sotto azoto, si sciolgono 5 mL di diisopropilammina in 20 mL di THF, distillato immediatamente prima dell'uso da Na/benzofenone. La soluzione viene deareata per tre volte a -78°C e poi aggiunta, *via cannula*, al contenuto del primo Schlenk, in cui si gocciolano, infine, anche 20 μL di triisopropilsilil acetilene (16,4 mg; 0,0898 mmol; 0,9 eq.).

Si lascia reagire a 25°C per 16 ore, al termine delle quali si secca e si purifica tramite cromatografia gravimetrica (SiO_2 ; n-esano/THF = 96/4), recuperando 60 mg del prodotto voluto, come polvere verde (57%).

2) Preparazione di [5,15-Bis(3,5-di-terbutilfenil)-10-(bis(4-terbutilfenil)ammino)-20-(triisopropilsililetinil) porfirinato] Zn(II) (13)

In un tubo di Schlenk anidro e sotto azoto, si caricano 48 mg di bis(4-terbutilfenil)ammina (0,170 mmol; 3,6 eq.), 26 mg di NaH (0,662 mmol; 14 eq.) e 10 mL di THF, distillato di fresco da Na/benzofenone. Si agita sotto azoto per 3 minuti e vi si aggiungono sotto azoto 50 mg di [10-Iodio-5,15-bis(3,5-di-terbutilfenil)-20-

(triisopropilsililetinil)porfirinato]Zn(II) (0,0473 mmol), 3,6 mg di DPEphos (0,00663 mmol; 0,14 eq.) e

1,1 mg di $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (0,00473; 0,1 eq.). Si dearea a -78°C per tre volte, si riporta a temperatura ambiente e poi si scalda a riflusso, sotto azoto, per 5 ore. Si secca e si purifica il residuo tramite cromatografia gravimetrica (SiO_2 ; n-esano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2=8/2$), recuperando 30 mg del prodotto voluto (52%), come polvere verde.

3) Preparazione di [5,15-Bis(3,5-di-terbutilfenil)-10-(bis(4-terbutilfenil)ammino)-20-(2'-carbossi-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofen-6'-il-etinil)]porfirinato]Zn(II) (3)

0,08 mL di una soluzione di tetrabutylammonio fluoruro 1 M in THF (0,08 mmol; 2 eq.) vengono gocciolati in una soluzione di 25 mg di [5,15-Bis(3,5-di-terbutilfenil)-10-(bis(4-terbutilfenil)ammino)-20-(triisopropilsililetinil)porfirinato] Zn(II) (**13**) (0,02 mmol) in 4 mL di THF distillato da Na/benzofenone. Si lascia sotto azoto a 25°C , agitando vigorosamente, per 30 minuti, trascorsi i quali si spegne con H_2O (10 mL) e si estrae con CH_2Cl_2 (3x10 mL). Gli estratti organici vengono anidrificati su Na_2SO_4 e seccati. Al residuo ottenuto si aggiungono 13,6 mg di (2'-carbossietil-2''-bromo-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene) (6) (0,04 mmol; 2 eq.) e 5 mL di THF anidro. Dopo aver degasato con azoto per 10 minuti,

si aggiungono 4,4 mg di $[\text{Pd}_2(\text{dba}_3)]$ (0,005 mmol; 0,25 eq.) e 10,5 mg di PPh_3 (0,04 mmol; 2 eq.) e si porta a riflusso per 2 ore, sotto azoto. Si secca e si purifica il grezzo tramite cromatografia gravimetrica (SiO_2 ; n-esano/THF = 9/1), ottenendo 13,6 mg dell'estere etilico [5,15-Bis(3,5-di-terbutilfenil)-10-(bis(4-terbutilfenil)ammino)-20-(2'-carbossietilbenzo[1,2-b:4,5-b']ditiufen-6'-il-etinil)]porfirinato]Zn(II) come polvere verde (52%). Tale estere (13,6 mg, 0,01 mmoli) viene sciolto in 1 mL di THF, poi vi si uniscono 1,4 mg di LiOH (0,058 mmol; 5,8 eq.) e 0,5 mL di H_2O bidistillata MilliQ. Si lascia sotto vigorosa agitazione a 25°C per 24 ore, trascorse le quali si tratta con una soluzione acquosa di acido citrico (20% w/w), facendo agitare a 25°C per 3 ore. Trascorso tale tempo, si separano le fasi, lavando quella organica con H_2O fino a pH neutro e poi anidrificandola su Na_2SO_4 . Seccando il solvente, si recuperano 11,2 mg di prodotto **3** (87%), che diventa una polvere verde per lenta evaporazione da una soluzione di $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$.

ESEMPIO 6

Preparazione di celle fotovoltaiche mediante

l'impiego dei composti dell'invenzione

Un substrato di vetro conduttivo FTO (fluoro tin

oxide) (Solaronix Tech15) è pulito mediante tre cicli di lavaggio con soluzione detergente, acetone ed etanolo in bagno di ultrasuoni per 15 minuti ognuno. Il substrato di FTO è quindi trattato con una soluzione acquosa 0,04 M di TiCl_4 per 30 min a 70°C e quindi risciacquato con acqua e etanolo.

E' quindi deposta manualmente (*doctor blade technique*) una monostesura di TiO_2 (Dyesol 18NR-AO). Lo strato di TiO_2 è posto per 3 minuti in camera ad etanolo e successivamente asciugato per 5 minuti a 125°C . Il processo di sinterizzazione è effettuato secondo la seguente rampa di temperature: 325°C per 5 minuti, 375°C per 5 minuti, 450°C per 15 minuti, 500°C per 15 minuti. In seguito è lasciato raffreddare in muffola fino a temperatura ambiente. L'area attiva è di $0,20 \text{ cm}^2$.

Dopo il trattamento termico le stesure sono trattate nuovamente con una soluzione acquosa 0,04 M di TiCl_4 per 30 minuti a 70°C , lavato con acqua ed etanolo e quindi trattato a 500°C per 30 minuti. Durante il raffreddamento, raggiunta la temperatura di circa $70-80^\circ\text{C}$, il substrato è immerso nella soluzione del fotosensibilizzatore.

In questo caso il fotosensibilizzatore è rappresentato dal complesso Zn-porfirina **1**. È stata

preparata una soluzione 2×10^{-4} M in EtOH:THF in rapporto 9:1. Alla soluzione è stato aggiunto acido chenodeossicolico (CDCA) in concentrazione $4 \cdot 10^{-4}$ M. È stato osservato che il tempo di immersione necessario per raggiungere la completa colorazione del fotoanodo è di almeno 6 ore; in un caso, è stato sperimentato un tempo di immersione pari a 18 ore.

Dopo il bagno nel fotosensibilizzatore, il substrato è lavato con acetonitrile.

Il controlettrodo viene preparato utilizzando un vetro di FTO in cui è realizzato un foro di circa 1 mm di diametro. Questo substrato è lavato seguendo la stessa procedura utilizzata per il fotoanodo e successivamente riscaldato per 15 minuti a 400°C .

E' quindi deposta una goccia di una soluzione di H_2PtCl_6 (2 mg di platino in 1 mL di etanolo) e ripetuto il trattamento per 15 minuti a 400°C .

Si procede quindi all'assemblaggio della cella, sigillando il perimetro con Surlyn. Al termine si introduce l'elettrolita attraverso il foro con la tecnica del *vacuum backfilling*. Il foro è quindi chiuso con Surlyn e un coprivetrino da microscopio. È stata utilizzata la soluzione elettrolitica commerciale Iolitech ES-0004-HP con l'aggiunta di quantitativi crescenti di LiI al fine di migliorare

l'iniezione di carica.

In particolare,

Cella	Concentrazione LiI	Tempo di sensibilizzazione (ore)
1	0,1 M	6
2 e 3	0,3 M	18

Nella tabella seguente sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione elettrica di alcune celle ottenute seguendo la procedura sopra riportata, senza maschera su fondo bianco.

In particolare, sono riportati i valori di:

J_{sc} = massima densità di fotocorrente ottenibile, misurata nelle condizioni di cortocircuito (mA/cm^2);

V_{oc} = massimo potenziale ottenibile, misurato in condizioni di circuito aperto (V);

FF = fill factor, che viene ottenuto dal rapporto tra $J_{mp} \times V_{mp}$ e $J_{sc} \times V_{oc}$, dove J_{mp} è la densità di fotocorrente al punto di massima potenza e V_{mp} è il potenziale della cella al punto di massima potenza;

η = efficienza di conversione energia luminosa - energia elettrica (%), misurata nelle condizioni standard di illuminazione AM 1.5 corrispondenti a $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ oppure $1000 \text{ W}/\text{m}^2$, ottenuta applicando la seguente relazione:

$$\eta = J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2] \times V_{oc} [\text{V}] \times \text{FF} / I_0 [\text{mWcm}^{-2}]$$

dove $I_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$ oppure 1000 W/m^2 nelle condizioni AM 1.5.

Cella	Jsc (mA/cm ²)	Voc (Volt)	FF	η
1	6,34	0,601	0,595	2,41%
2	6,30	0,575	0,659	2,54%
3	6,86	0,549	0,601	2,40%

[0020] I dati in cella mostrano prestazioni fotovoltaiche riproducibili. La cella 1 mostra un potenziale di circuito aperto (Voc) superiore alle celle 2-3 a causa del ridotto contenuto di LiI nell'elettrolita. L'effetto del LiI è quello di abbassare l'energia della banda di conduzione del semiconduttore, diminuendo Voc ma fornendo in genere fotocorrenti (Jsc) superiori. Questo è puntualmente verificato nella cella 3, nella quale l'aumentata Jsc è però compensata dal diminuito Voc e l'efficienza globale è essenzialmente la stessa della cella 1. Il fattore che sembra limitare le prestazioni fotovoltaiche in questi dispositivi è sicuramente la ridotta fotocorrente. Si può supporre, dati i discreti Voc, che questo sia dovuto ad un problema di iniezione elettronica piuttosto che da un problema di ricombinazione. Tale problema può essere risolto con

un opportuna ed ottimizzata miscela di elettrolita.

[0021] I composti descritti in accordo con la presente invenzione hanno dimostrato di possedere vantaggiose proprietà fotoassorbenti.

Pertanto, è possibile il loro impiego nella produzione di celle solari fotoelettrochimiche e, più in generale, di dispositivi fotoelettrochimici, che possono fornire rese di conversione fotoelettrica paragonabili a quelle dei dispositivi già noti nell'arte, senza i sopra menzionati svantaggi legati al costo e all'impatto ambientale.

Questo è dovuto alla loro particolare struttura chimica, che consente un ampio sfruttamento dello spettro di emissione della radiazione solare, contrariamente a quanto avviene per altre molecole attualmente in uso.

[0022] Inoltre, i composti fotosensibilizzanti/fotoassorbenti dell'invenzione hanno mostrato di assorbire con notevole intensità anche in regioni spettrali vicine all'infrarosso (NIR), offrendo un elevato trasferimento di carica con elevata mobilità degli elettroni eccitati. Infatti la banda Q, principale responsabile del trasferimento di carica, è localizzata nella zona 600-750 nm.

[0023] Oltre a questo non secondario vantaggio, i composti descritti nella presente invenzione sono particolarmente stabili; quindi possono essere impiegati per lunghi periodi, diminuendo così il costo di produzione e di manutenzione degli impianti fotovoltaici.

[0024] In aggiunta a ciò, la colorazione verde tipica dei composti dell'invenzione ne permette l'applicazione in forma di film sottili, senza che ciò determini una riduzione della luce che può penetrare attraverso i dispositivi DSSC.

[0025] Non è da sottovalutare che i complessi porfirinici sopra descritti complessano metalli più largamente disponibili ed a minore costo; ciò contribuisce quindi a ridurre notevolmente i costi di produzione delle celle fotoelettrochimiche.

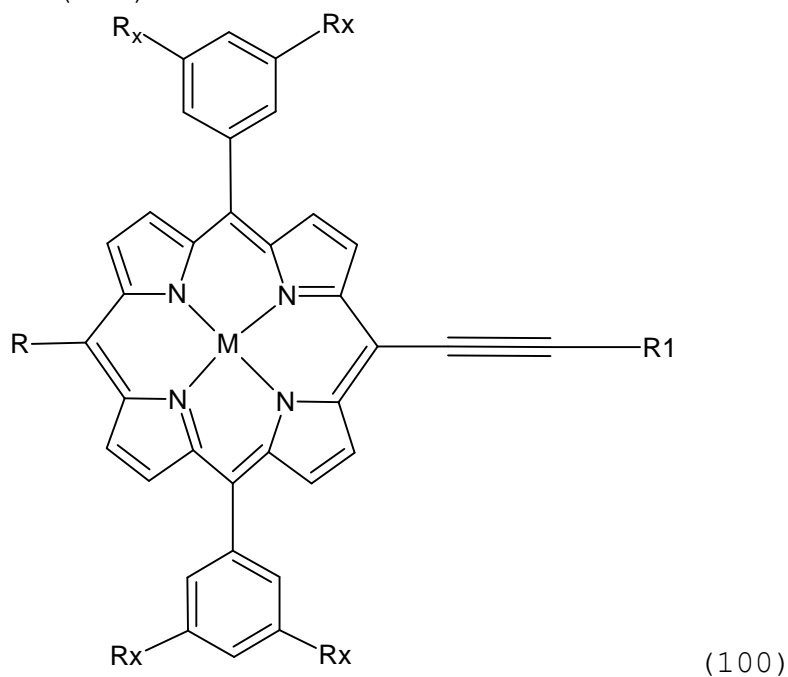
[0026] Dalla descrizione sopra fornita del processo secondo la presente invenzione la persona esperta, allo scopo di soddisfare esigenze contingenti specifiche, potrà apportare numerose modifiche, aggiunte o sostituzioni di elementi con altri funzionalmente equivalenti, senza tuttavia uscire dall'ambito delle annesse rivendicazioni. Ognuna delle caratteristiche descritte come appartenenti ad una possibile forma di realizzazione può essere

realizzata indipendentemente dalle altre forme di
realizzazione descritte.

*** * ***

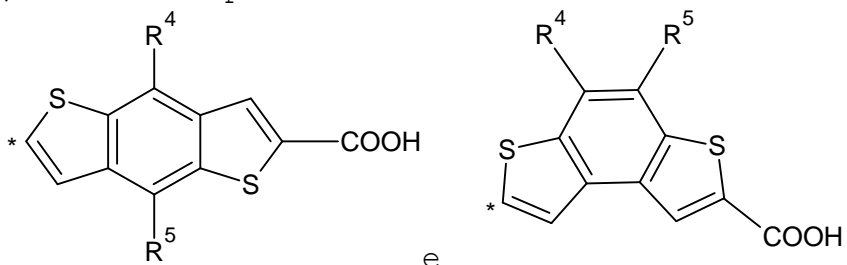
RIVENDICAZIONI:

1. Composti fotosensibilizzanti aventi formula generale (100):

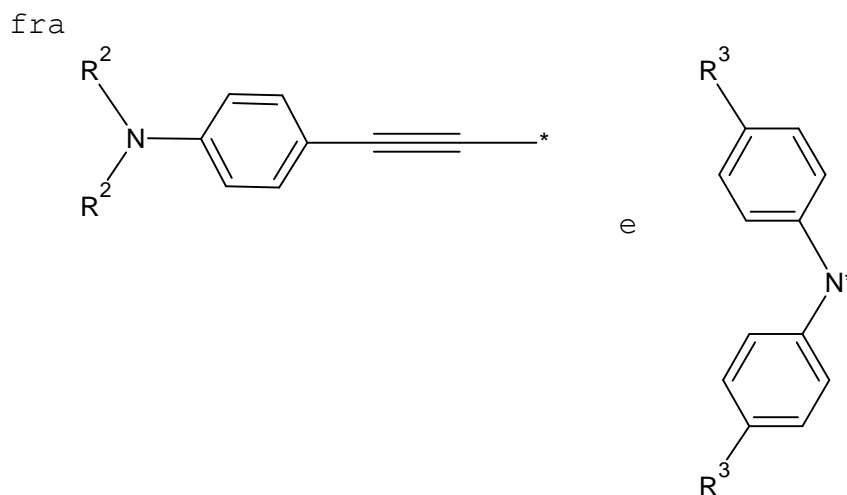


in cui

M è un metallo allo stato di ossidazione (II), R_x è H o una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 , R^1 è uno spaziatore scelto fra



in cui R^4 e R^5 , uguali o diversi fra loro, sono scelti fra H, $-R^6$ e $-OR^6$, in cui R^6 è una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 ; in cui R è scelto



in cui R^2 , uguali o differenti fra loro, sono una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 , oppure un gruppo fenilico eventualmente sostituito da uno o più gruppi $-R^6$ e $-OR^6$, in cui R^6 è una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 ; e in cui R^3 , uguali o diversi fra loro, sono H o una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 o un gruppo $-OR^6$ in cui R^6 è una catena alchilica lineare o ramificata satura C_1-C_4 .

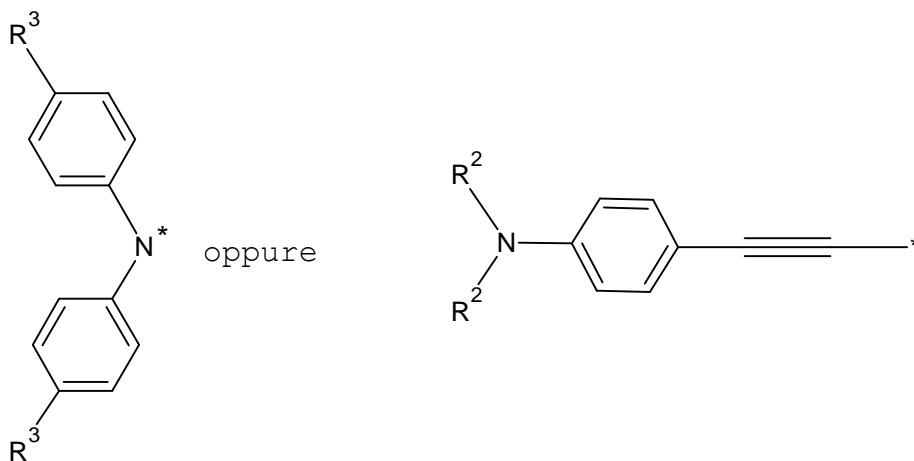
2. Il composto secondo la rivendicazione 1, in cui M è scelto nel gruppo che comprende: zinco, magnesio, nichel, cobalto, cadmio e rame.

3. Il composto secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui M è zinco.

4. Il composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, in cui R^1 è

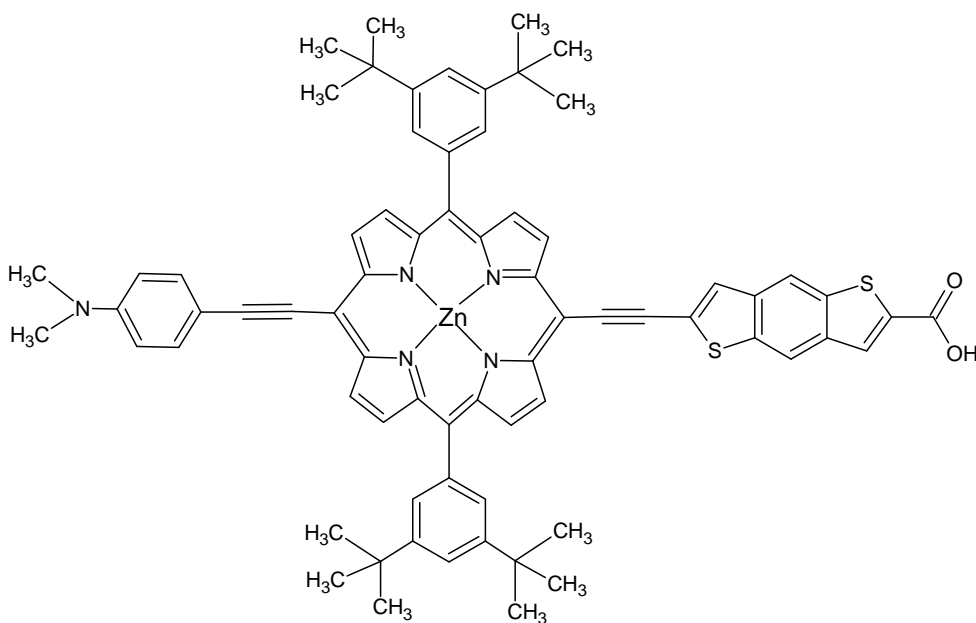


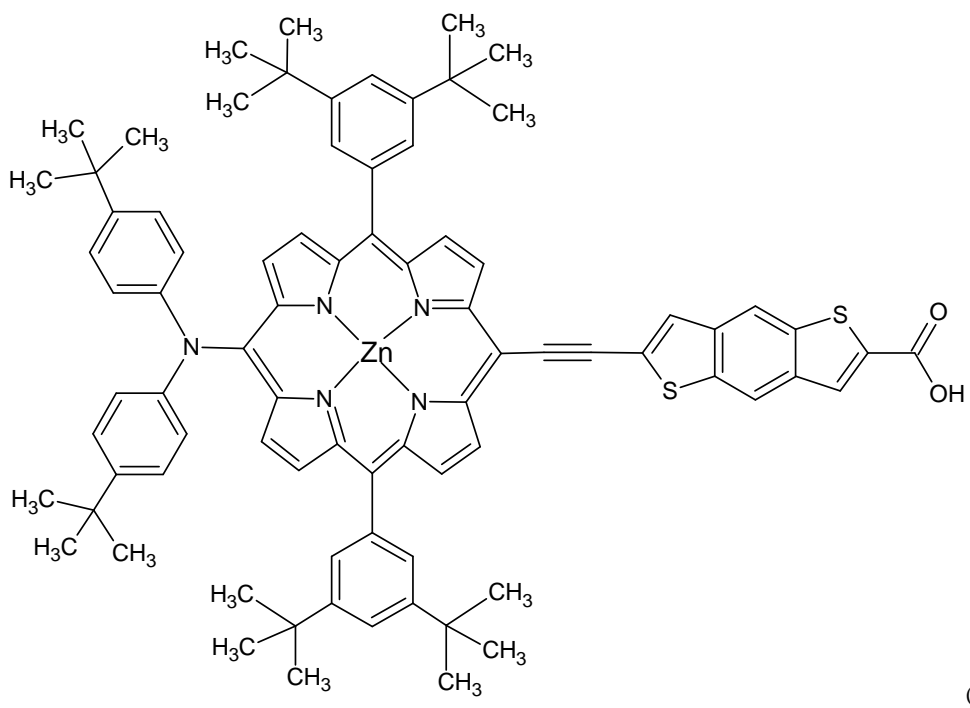
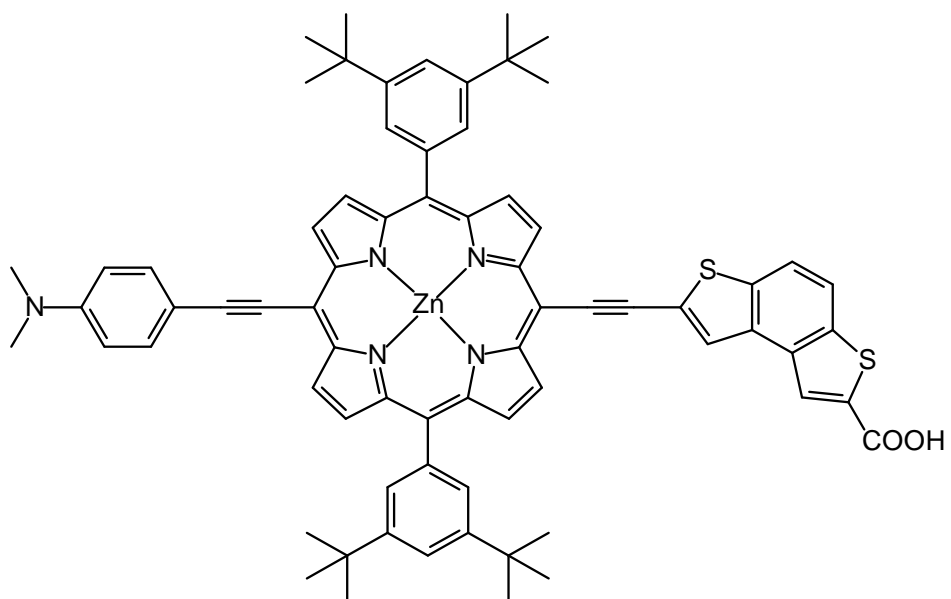
5. Il composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-4, in cui R^* è t-butile ed R è



in cui R^3 è t-butile ed R^2 è metile, rispettivamente.

6. Il composto secondo la rivendicazione 1, avente una delle seguenti formule:





7. Un processo per la preparazione di un dispositivo di conversione fotoelettrica comprendente la fase di far adsorbire ad uno strato di materiale semiconduttore una soluzione comprendente uno o più dei composti fotosensibilizzanti secondo una

qualsiasi delle rivendicazioni 1-6.

8. Il processo secondo la rivendicazione 7, in cui detta soluzione ha una concentrazione compresa fra 10^{-4} e 10^{-3} M.

9. Il processo secondo la rivendicazione 8, in cui detto materiale semiconduttore è il biossido di titanio.

10. Il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 7-9, in cui detta soluzione comprendente uno o più dei composti fotosensibilizzanti comprende ulteriormente una soluzione di acido chenodesossicolico.

11. Il processo secondo la rivendicazione 10, in cui detta soluzione di acido chenodesossicolico ha una concentrazione di circa $4 \cdot 10^{-4}$ M.

12. Un dispositivo di conversione fotoelettrica comprendente uno strato di materiale semiconduttore comprendente uno o più dei composti secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 6.

13. Un dispositivo di conversione fotoelettrica ottenuto secondo il processo di una delle rivendicazioni 7-11.

14. Uso dei composti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6 come fotosensibilizzanti in dispositivi di conversione fotoelettrica.