

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi e proprietà fotovoltaiche di polimeri contenenti gruppi elettron donatori e accettori in catena principale

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Crocetta

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Dott.ssa Martina Marinelli

Prof. Massimiliano Lanzi

Sessione II

Anno accademico 2016-2017

INDICE

Introduzione

1.	POLIMERI CONDUTTORI	1
1.1.	Quadro generale	1
1.2.	Struttura della catena polimerica e conducibilità	3
2.	DROGAGGIO (DOPING)	6
3.	POLITIOFENE E POLIMERI 3-ALCHILTIOFENICI	8
3.1.	Il politiofene	8
3.2.	Polimerizzazione chimica	8
3.3.	Sintesi elettrochimica	10
3.4.	Poli(3-alchiltiofeni)	12
3.5.	Metodi di sintesi dei PATs	13
3.5.1.	Sintesi di PATs regiospecifiche	13
3.5.2.	Sintesi di PATs non regiospecifiche	16
3.6.	Proprietà ottiche ed elettriche	18
4.	IMPIEGHI DEGLI ICPs.....	20

Risultati e discussione

1.	SCOPO DELLA TESI	28
2.	SINTESI DEI MONOMERI	29
2.1.	Sintesi dei derivati 3-alchiltiofenici (TR)	29

2.2.	Sintesi dei monomeri 4,7-bis-(3-alciltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo (TRBTZ) (reazione di Suzuki)	31
3.	SINTESI DEI POLIMERI	33
3.1.	Dati caratteristici dei polimeri	35
4.	CARATTERIZZAZIONE DEI MONOMERI E DEI POLIMERI	37
4.1.	Analisi termiche DSC e TGA	37
4.2.	Spettrofotometria UV e PL	39
5.	REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE	42
6.	CONCLUSIONI	44

Parte sperimentale

1.	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	46
2.	SOLVENTI E REAGENTI	47
3.	SINTESI DEI MONOMERI	49
3.1.	Sintesi del 2-bromo-3-esiltiofene	49
3.2.	Sintesi del 4,7-bis-(3-esiltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo (T6BTZ) con reazione Suzuki	50
3.3.	Sintesi del 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P)	52
3.4.	Sintesi del 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P)	54
3.5.	Sintesi del 3-(6-bromoesil) tiofene (T6Br)	56
3.6.	Sintesi del 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe)	58
3.7.	Sintesi del 2-bromo-3-(6-metossiesil)tiofene (BT6OMe)	59

3.8. Sintesi del 4,7-bis-(3-metossietiofene-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo (T6OMeBTZ) con reazione Suzuki	60
3.9. Sintesi del 3-esilossitiofene (TO6)	61
3.10. Sintesi del 2-bromo-3-esilossitiofene (TO6Br)	62
4. SINTESI DEI POLIMERI	63
5. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE	65
5.1. Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale	65
5.2. Deposizione del film di PEDOT:PSS	65
5.3. Realizzazione dello strato fotoattivo	65
5.4. Realizzazione del catodo di alluminio	66
5.5. Studio delle performances delle celle	66
<i>Bibliografia</i>	67

1. POLIMERI CONDUTTORI ^[1]

1.1. Quadro generale

In generale, con il termine polimeri si definiscono materiali plastici che presentano proprietà peculiari, quali la grande facilità di lavorazione, l'economicità, l'isolamento acustico, termico ed elettrico, nonché l'inerzia chimica e la resistenza alla corrosione. L'interesse per i polimeri π -coniugati, intesi come materiali conduttori, è accresciuto in tempi relativamente recenti. Nel 1977 H. Shirakawa, approfondendo gli studi sulle proprietà fisiche del poliacetilene, scoprì che, esposto a vapori di iodio e bromo, questo presentava una conducibilità pari a quella del rame. ^[2] Si trattò di una scoperta rivoluzionaria, in quanto andava a modificare l'idea di materia plastica, intesa come isolante elettrico: il poliacetilene, infatti, può essere considerato il primo polimero conduttore ad esser stato sintetizzato. Presente nella forma cis o trans, è il polimero conduttore più semplice essendo lineare e privo di ramificazioni o cicli:

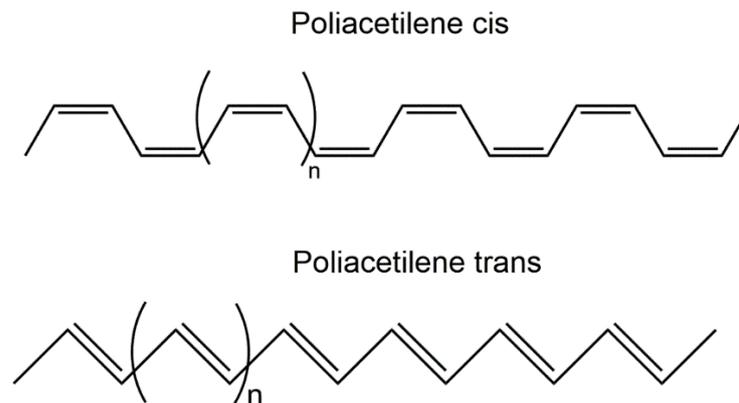


Figura 1 Forma cis e trans del poliacetilene.

La sintesi del poliacetilene (PA) risale al 1958 per opera di Giulio Natta.^[3] Negli anni '50 si sintetizzarono dall'acetilene, mediante l'uso di catalizzatori a base di rame, dei polimeri precursori come il cuprene, che presentava irregolarità strutturali e un alto grado di reticolazioni.

Il PA fu sintetizzato come polimero lineare ad alto peso molecolare, partendo dall'acetilene in esano ed utilizzando come iniziatore $\text{Al}(\text{Et}_3)/\text{TiO}(\text{Pr})_4$ ottenendolo, a seconda della metodica di polimerizzazione utilizzata, sotto forma di polvere rosa o come un film che ricopriva il recipiente di reazione. Queste caratteristiche lo resero di scarso interesse industriale fino al 1970, quando dagli studi di Shirakawa, attraverso l'uso di catalizzatori di coordinazione Ziegler/Natta, si riuscì a preparare film flessibili e di elevata qualità dell'isomero cis, che si presentava color rame, e dell'isomero trans che si presentava color argento. Il team di Shirakawa riuscì a sviluppare delle tecniche per il controllo del rapporto tra i due isomeri presenti nel prodotto finale che, tuttavia, presentavano valori di conducibilità modesti. Tramite lo studio degli spettri IR, si notò che i due isomeri presentavano, dopo il trattamento con vapori di bromo o di cloro, una notevole diminuzione di trasmittanza, indicando la presenza di proprietà elettroniche non previste nei prodotti.

Un ulteriore contributo fu dato dagli studi di Heeger e McDiarmid, che valsero agli scienziati il premio Nobel per la chimica nel 2000. Heeger e McDiarmid studiarono le proprietà elettroniche del PA esposto a vapori di iodio e bromo e trattato con pentafluoruro di arsenico, misurando un cambiamento della conducibilità da 10^3 fino a 10^{11} S/m,^[4] valori caratteristici dei metalli. La possibilità di modificare la conducibilità di questo materiale di circa 8 ordini di grandezza, in base al trattamento impiegato, consente di controllare le proprietà elettroniche coprendo tutto il range che va dagli isolanti ai semi-conduttori, fino ai metalli. Grazie a queste scoperte, si è avuto un notevole incremento di interesse nei confronti di questi sistemi che, denominati polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs), associano alle proprietà intrinseche di un materiale plastico, la capacità di condurre energia elettrica nella stessa misura in cui avviene nei conduttori metallici.^[5]

Le strutture dei principali ICPs sono riportate in Figura 2.

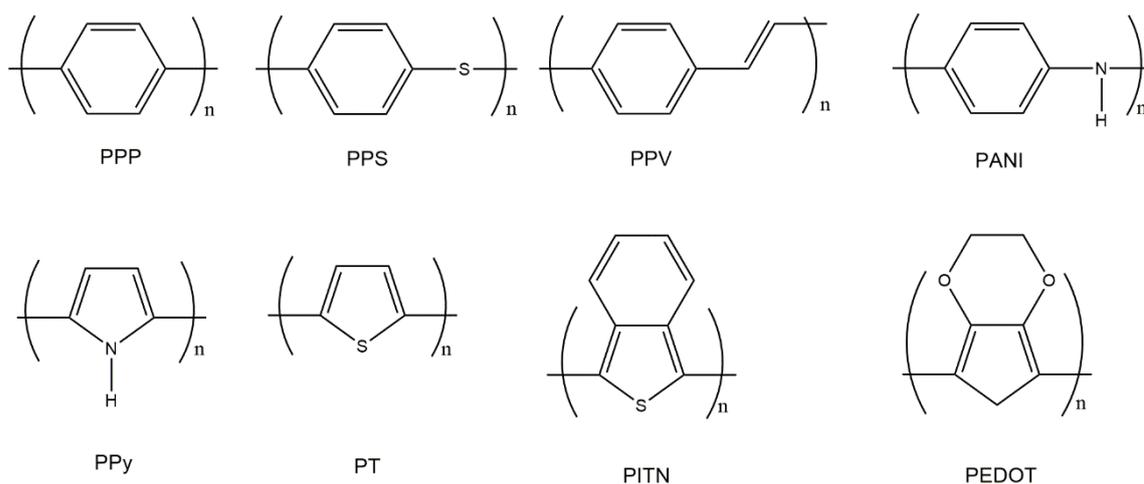


Figura 2 Alcuni esempi di polimeri conduttori.

Nonostante il PA, tuttora oggetto di studi, sia tra tutti gli ICPs il polimero a più elevata conducibilità, la scarsa resistenza all'aria e all'umidità non lo rendono idoneo per usi pratici.

Gli altri polimeri sopra raffigurati presentano bensì valori di conducibilità più bassi (10^4 S/m), ma si rivelano sufficientemente efficienti per numerosi impieghi pratici.

Al giorno d'oggi lo studio dei polimeri conduttori è attivo in maniera significativa sia in ambito accademico che in ambito industriale. Gli studi in corso mirano a un miglioramento delle tecniche sintetiche e delle proprietà in funzione della struttura molecolare, e ad un ampliamento delle applicazioni pratiche a cui possono essere destinati. In particolare, si evidenziano usi in diversi dispositivi optoelettronici, come ad esempio LED organici (OLEDs), pannelli fotovoltaici organici (OPVs) e sensori, oltre che in sistemi biologici ed a rilascio controllato di farmaci.

1.2. Struttura della catena polimerica e conducibilità

Nei polimeri più comuni, la struttura elettronica dello scheletro della macromolecola è costituita esclusivamente da bande di tipo σ . L'elevato gap energetico tra i livelli di legame e di antilegame, $E_{\text{gap}}(\sigma)$, rende questi materiali isolanti e pertanto, in genere, essi non assorbono la radiazione visibile. Un

esempio è rappresentato dal polietilene (PE) che presenta un gap energetico dell'ordine di 8 eV. [6]

I polimeri coniugati, invece, presentano una struttura con doppi legami coniugati in grado di delocalizzare gli elettroni superficiali e di creare, quindi, un flusso di corrente sulla superficie del materiale. Nello specifico, se si pensa alla struttura del PA, essa è composta da atomi di carbonio ibridati sp^2 (che formano orbitali σ) e da orbitali p_z paralleli tra loro, che per sovrapposizione laterale danno origine a un sistema π :

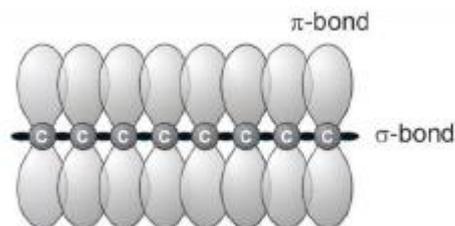
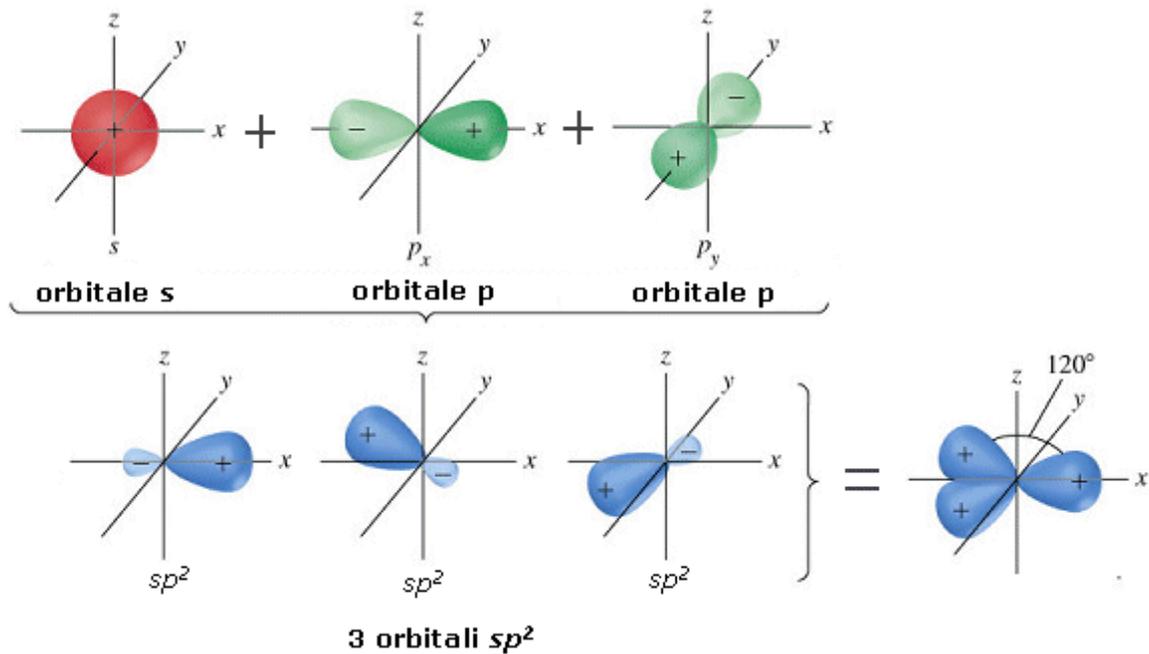


Figura 3 Orbitali dei polimeri coniugati.

Tutto ciò comporta la formazione di una struttura con orbitali p sovrapposti su tutta la catena polimerica e la creazione di due bande, costituite da livelli praticamente isoenergetici, di valenza e di conduzione in analogia con i metalli. I polimeri π -coniugati, vengono considerati materiali semiconduttori poiché le due

bande non adiacenti sono separate da un gap energetico non proibitivo (ordine di 1 eV) che diminuisce all'aumentare del numero di doppi legami coniugati presenti (Figura 4):

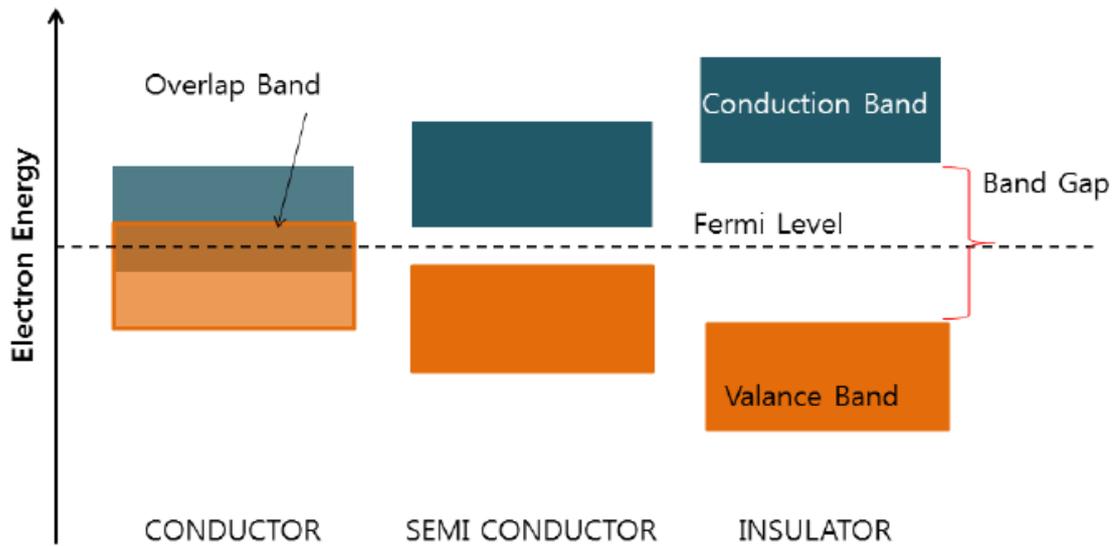


Figura 4 Banda di valenza e banda di conduzione.

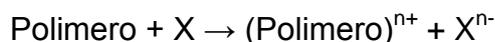
2. DROGAGGIO (DOPING) ^[7]

In generale, i composti organici presentano una scarsa mobilità degli elettroni. Per ovviare al problema, è necessario l'uso di tecniche atte ad aumentarne la conducibilità: tra queste tecniche, quella maggiormente utilizzata è il doping che aumenta la conducibilità attraverso processi di ossido/riduzione, sfruttando sostanze accettrici e donatrici di elettroni. Generalmente, questo avviene trattando il film polimerico con vapori o soluzioni di agente drogante, oppure con processi di natura elettrochimica.

A differenza dei semiconduttori inorganici, nei materiali polimerici il processo di drogaggio è reversibile e comporta trasferimenti di carica in seguito a parziali o totali ossido/riduzioni della macromolecola. Le reazioni di ionizzazione del polimero sono reversibili, in quanto i polimeri coniugati possiedono elevati valori di affinità elettronica (EA) e bassi potenziali di ionizzazione (IP), permettendo acquisto e rimozione di elettroni con quantità di energia accettabili. Un'altra importante differenza è rappresentata dal fatto che nei semiconduttori inorganici i trasportatori di carica sono gli elettroni, nei materiali polimerici conduttori, invece, il trasporto di carica è dovuto a polaroni e bipolaroni cationici o anionici, in base al tipo di drogaggio utilizzato.

Esistono infatti due diversi metodi di drogaggio:

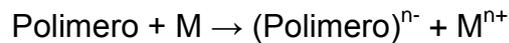
- Drogaggio ossidativo o p-doping. Esponendo o addizionando al polimero una specie ossidante X, si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico positivamente e bilanciato da un controione negativo:



dove X, cioè le specie elettron accettrici più usate, sono acidi di Lewis (AlCl_3 , FeCl_3), alogeni (I_2 , Br_2) e acidi protonici forti.

L'agente drogante sottrae un elettrone π lasciando una vacanza elettronica e generando un radical catione. Dal momento che è una specie molto instabile, viene delocalizzato per risonanza, separando la carica dall'elettrone e creando una struttura chinoide detta polarone, che si estende lungo quattro o cinque anelli del polimero.

- Drogaggio riduttivo o n-doping. Usando una specie riducente M, si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico negativamente e bilanciato da un controione positivo:



dove M, cioè le specie elettron donatrici più usate, sono metalli alcalini in fase gassosa (Na, K) o NH₃ liquida.

In modo del tutto analogo al p-doping si crea un radical anione che evolve a polarone anionico e, in caso di forte drogaggio, a dianione.

Tali specie polaroniche e bipolaroniche causano un'elevata delocalizzazione elettronica con deformazioni strutturali delocalizzate (forme chinoidi): ciò provoca una destabilizzazione dell'orbitale di legame che si innalza di energia, ponendosi all'interno della regione dell'E_g. Se il drogaggio è così elevato, si ha la formazione di una vera e propria banda bipolaronica, inserita a energia intermedia tra le bande di valenza e conduzione.

Perciò, grazie all'operazione di doping, si coglie un notevole miglioramento della conducibilità elettrica nei polimeri coniugati (es. politiofene: aumento di nove ordini di grandezza).

Sottoporre un polimero al processo di doping comporta notevoli vantaggi, primo fra tutti la formazione dei trasportatori di carica, ossia polaroni e bipolaroni, che essendo liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico, rendono il polimero conduttore. In secondo luogo, si ha il passaggio dalla forma aromatica a quella chinoide, portando a un aumento della planarizzazione. In questa situazione ricoprono un ruolo importante i contro-ioni sempre presenti che, oltre a stabilizzare le cariche create, provocano un aumento di volume dovuto alle loro maggiori dimensioni e inserimento all'interno delle catene della struttura stessa.

Infine, per ultimo ma non per questo meno importante, il processo di doping comporta nel polimero fenomeni di elettrocromismo, cioè presenza di colori diversi a seconda dello stato di ossidazione in cui si trova. Generalmente il polimero si presenta nella forma neutra color rosso-arancio, diventando color verde-blu nella forma drogata, poichè l'aumento della planarizzazione comporta assorbimenti a minor energia, quindi a maggior lunghezza d'onda (red-shift).

3. POLITIOFENE E POLIMERI 3-ALCHILTIOFENICI

All'interno della famiglia dei polimeri conduttori, i derivati tiofenici vengono considerati tra i più interessanti per merito delle loro particolari proprietà. I politiofeni infatti, presentano una versatilità strutturale ed una stabilità ambientale sia nello stato neutro sia nello stato drogato. A differenza del polipirrolo, da cui differisce solo per l'eteroatomo, il politiofene può facilmente dare sostituzione in posizione 3 e questo comporta la possibilità di modulare solubilità e processabilità, stereoregolarità, estensione della coniugazione, valore di band-gap, comportamento redox e conducibilità. Tutto questo, accompagnato dal basso costo di sintesi, lo rende uno dei materiali più studiati per quanto riguarda l'aspetto sintetico, il comportamento spettroscopico, la caratterizzazione elettrochimica e le applicazioni.

3.1. Politiofene

Il politiofene (PT) con una conducibilità di 10-100 S/cm risulta essere un polimero altamente conduttore, sebbene sia completamente insolubile ed infusibile, anche a bassi pesi molecolari. Tutto ciò è attribuibile a una forte interazione π -stacking, ovvero all'impaccamento tra le catene poliaromatiche tiofeniche, che comporta limitata processabilità e quindi scarso uso a livello industriale. Nonostante tutto, si ritiene utile descrivere le metodiche di sintesi di tale polimero, poiché su di esse si basano le procedure di preparazione dei suoi derivati solubili.

Esistono diverse tecniche di sintesi del politiofene e dei suoi derivati, ma le principali sono la polimerizzazione chimica e la polimerizzazione elettrochimica.

3.2. Polimerizzazione chimica

Una delle prime metodiche di sintesi del PT risale al 1980 ed è stata sviluppata da due differenti gruppi di ricerca (Figura 5).^[8]

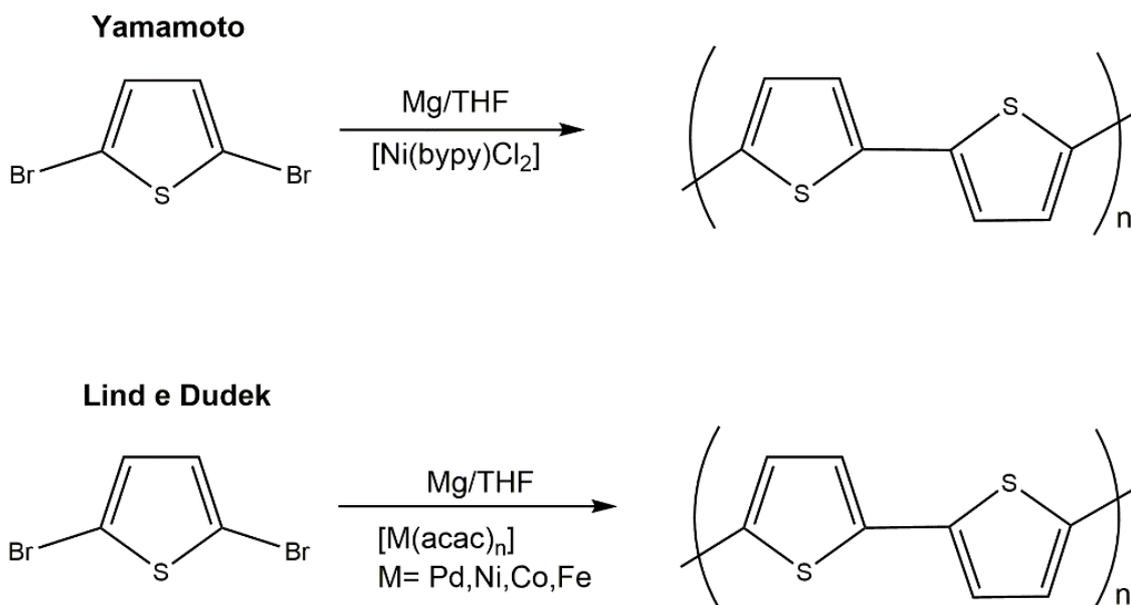


Figura 5 Sintesi di Yamamoto e sintesi di Lind Dudek.

La metodica di Yamamoto prevede la reazione del 2,5 dibromotiofene con Mg in THF, per la formazione del corrispettivo reattivo di Grignard in posizione 2 o 5 e il suo successivo omo-coupling catalizzato da nichel (bipiridina) dicloruro.

La procedura di Lind e Dudek^[9] differisce dalla precedente per l'uso di Pd(acac)₂ (acac = acetilacetato), Ni(acac)₂, Co(acac)₂, Fe(acac)₃, ma porta a risultati del tutto analoghi.

La polimerizzazione di 2,5-dialogenotiofeni può anche essere effettuata con catalizzatori a base di nichel, come [Ni(dppp)Cl₂] (dppp=1,3 bis(difenilfosfino)propano), tramite reazione di policondensazione per dealogenazione.

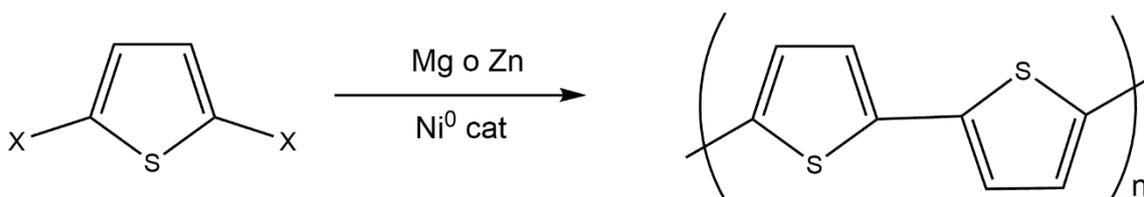


Figura 6 Polimerizzazione tramite policondensazione per dealogenazione.

Nello schema di Figura 7 è riportata una nuova procedura di Yamamoto che permette l'ottenimento di una maggior resa di prodotto, partendo da 2,5 dibromotiofene e $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (cod= cicloottadiene) con trifenilfosfina in N,N dimetilformammide (DMF) a caldo.

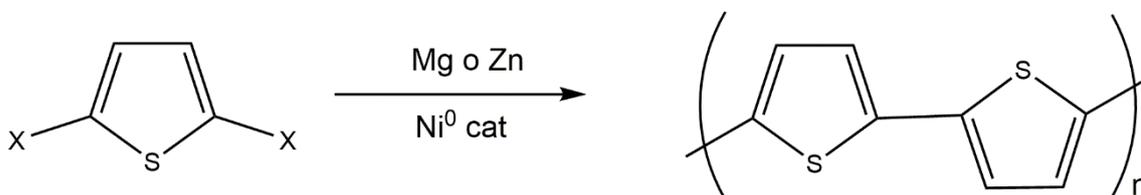


Figura 7 Nuova sintesi di Yamamoto.

3.3. Sintesi elettrochimica

La sintesi elettrochimica del politiofene può essere eseguita, nella maggior parte dei casi, mediante un processo di ossidazione anodica.

L'elemento ossidante, in questo caso, è l'elettrodo, che viene opportunamente ionizzato ad un potenziale positivo. Il meccanismo di polimerizzazione segue una cinetica a catena, in cui si ha la formazione di radical cationi che, accoppiandosi, portano alla formazione del polimero. Il processo è schematizzato in Figura 8:

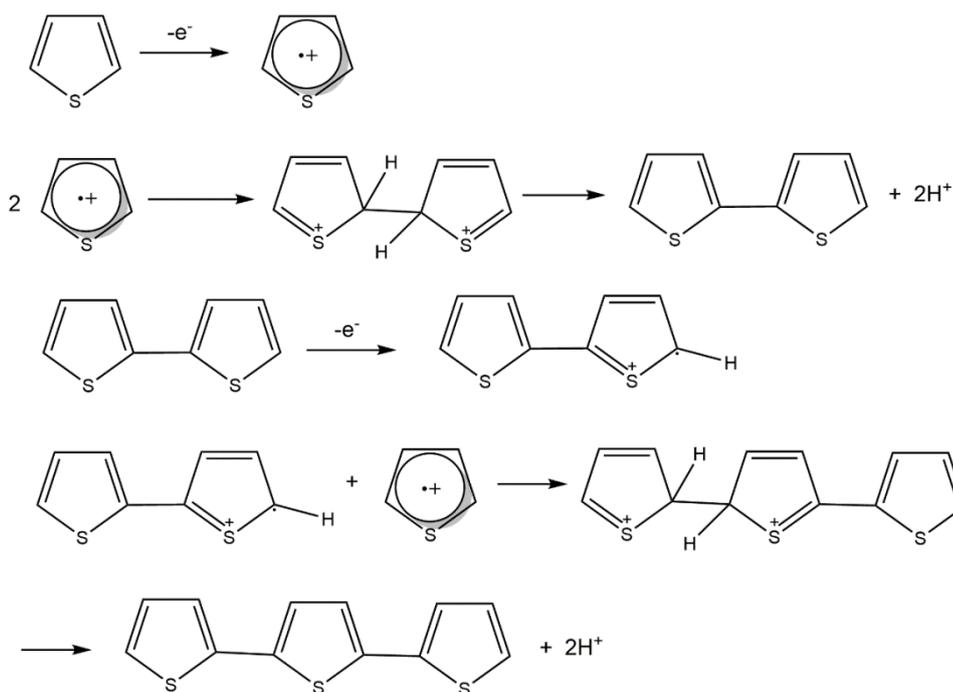


Figura 8 Meccanismo della sintesi elettrochimica.

Per ossidazione del monomero si ha la formazione di un radical catione che, per successiva reazione di homo-coupling, formerà un diidro dimero dicationico: questo, in seguito alla perdita di due protoni e a un processo di riaromatizzazione (reale forza motrice del processo), porterà all'ottenimento del dimero.

Essendo il dimero più facilmente ossidabile rispetto al monomero, per mezzo del potenziale applicato, viene trasformato in un radical catione. Avviene una reazione di coupling tra il dimero radicale cationico e il monomero sotto forma anch'esso di radicale cationico, con formazione del trimero. Il trimero riinizierà il ciclo fino a quando si avrà la formazione di un oligomero insolubile che precipita sulla superficie dell'elettrodo.

Bisogna, tuttavia, tenere presente che molti passaggi del processo non sono ancora del tutto noti e sono, quindi, ancora oggetto di studio.

È importante sottolineare anche che le condizioni in cui avviene la reazione giocano un ruolo importante nella determinazione della struttura e delle proprietà del PT. È necessario utilizzare solventi anidri, aprotici e scarsamente nucleofili, con un'alta costante dielettrica e soprattutto che siano stabili ai potenziali utilizzati, come ad esempio l'acetonitrile, il benzonitrile e il propilene carbonato.

Le basse temperature, inoltre, favoriscono la formazione di PT con una più alta lunghezza media della coniugazione, poiché si ha una limitazione dei difetti di concatenamento di tipo α - β .

L'anodo deve essere composto da un metallo nobile (platino od oro), oppure da vetro ricoperto di ITO, in modo tale che il polimero possa depositarsi sulla sua superficie. Bisogna fare attenzione, durante la deposizione, a non utilizzare potenziali troppo elevati, poiché potrebbero decomporre il polimero.

In realtà si potrebbe utilizzare anche una polimerizzazione catodica. Questa metodica, però, porta in tempi molto brevi a una passivazione dell'elettrodo e i film così ottenuti non superano lo spessore di 100nm.

3.4. Poli(3-alciltiofeni) ^[11]

Per risolvere il problema della scarsa solubilità del politiofene, si è pensato di inserire catene alchiliche nella posizione 3 dell'anello tiofenico. La catena alchilica introdotta ha infatti il compito di diminuire l'impaccamento e le interazioni a corto raggio tra le catene del PT. I poli(3-alciltiofeni) (PATs) così sintetizzati, anche a pesi molecolari elevati, mostrano una notevole solubilità nei più comuni solventi come, ad esempio, CHCl_3 , CH_2Cl_2 e THF. Questa funzionalizzazione migliora le applicazioni pratiche di tali prodotti ma riduce in quantità significative la conducibilità: è perciò necessario trovare un giusto compromesso tra solubilità e planarità, selezionando la giusta lunghezza della catena alchilica da inserire.

L'inserimento della catena comporta, inoltre, una perdita di simmetria della molecola, che non sarà più centrosimmetrica e rende le posizioni 2 e 5 non più equivalenti:

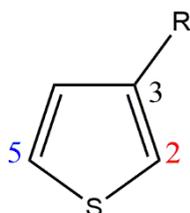


Figura 9 Struttura del 3-alciltiofene.

Si ottengono, quindi, diversi regioisomeri che differiscono tra di loro per il modo in cui sono concatenate le unità tiofeniche, ottenendo diadi configurazionali del tipo testa-coda (HT, cioè 2-5'), testa-testa (HH, cioè 2-2') e coda-coda (TT, cioè 5-5') (Figura 10)

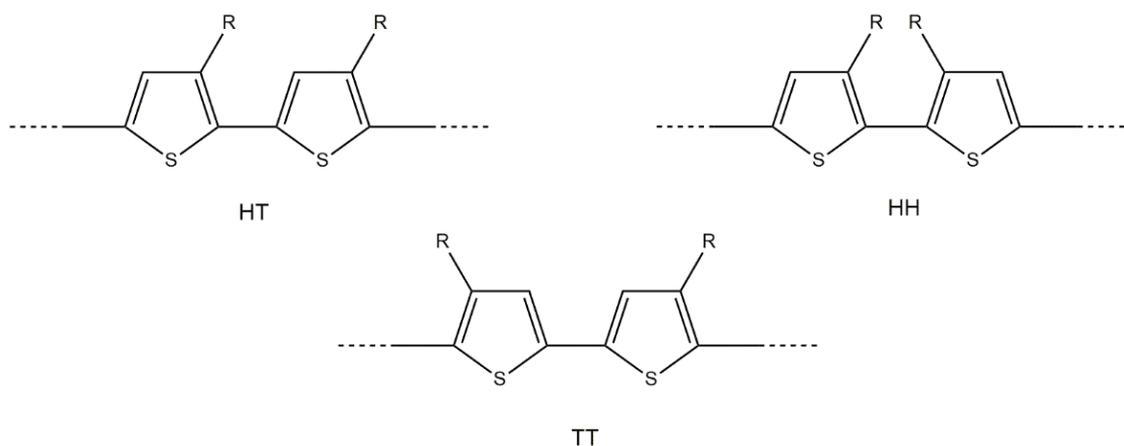


Figura 10 Regioisomeri del poli(3-alciltiofene).

Quindi, possiamo distinguere politiofeni regio regolari e politiofeni regio irregolari in quanto nei primi sono presenti solo accoppiamenti H-T, mentre nei secondi sono presenti in quantità significative accoppiamenti H-H e T-T.

Queste due tipologie di polimeri hanno caratteristiche chimico fisiche diverse tra loro. In particolare, in un polimero regio irregolare si avrà un maggiore ingombro sterico che non permette di assumere una conformazione del tutto planare, provocando quindi una diminuzione dell'estensione della coniugazione e un peggioramento della delocalizzazione, con conseguente diminuzione delle proprietà elettriche del materiale. Al contrario, la presenza di soli accoppiamenti H-T determina una maggiore planarità, una maggiore cristallinità e proprietà elettriche migliori.

3.5. Metodi di sintesi dei PATs

I PATs possono essere sintetizzati partendo da monomeri β sostituiti e con una opportuna funzionalizzazione in α , scelta in base al metodo di sintesi da applicare. Lo scopo è quello di favorire la formazione di legami in α al fine di ottenere una maggiore delocalizzazione elettronica lungo la catena polimerica.

Le sintesi possono essere classificate in regiospecifiche e non regiospecifiche, a seconda che si ottengano o meno polimeri regio regolari.

3.5.1 Sintesi di PATs regiospecifiche

Gli svantaggi che sono presenti in questo tipo di sintesi sono vari, tra cui l'utilizzo di basse temperature e la necessità di dover essere controllate con precisione le condizioni anidre e le procedure piuttosto articolate.

a. Polimerizzazione di Rieke/Chen

Lo zinco di Rieke (Zn^*) reagisce con i 2,5-dibromo-3-alciltiofene per dare quantitativamente il 5-(bromozinco)-2-bromo derivato, senza che si formi il prodotto di bis-metallazione. L'intermedio che si ottiene può essere polimerizzato con $Ni(dppe)Cl_2$, in THF a refluxo per 1 ora a $-78^\circ C$, fornendo un PAT col 98.5% di concatenamenti H-T.

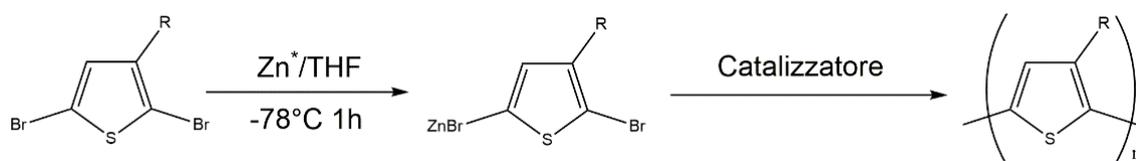


Figura 11 Polimerizzazione Rieke/Chen.

Il grado di regioregolarità è fortemente influenzato sia dal tipo di metallo che dal tipo di legando impiegati, dal momento che con $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ si ottiene un prodotto regiorandom, mentre con $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ o $\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ si osservano rispettivamente il 65% e 70% di concatenamenti HT. ^[11]

b. Polimerizzazione di Stille

È un metodo di sintesi di politiofeni che sfrutta reazioni di cross coupling catalizzate da Pd, utilizzando reagenti contenenti stagno

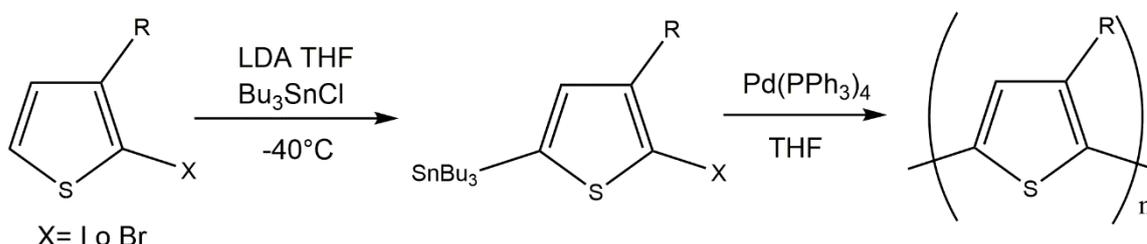


Figura 12 Polimerizzazione di Stille.

Per ottenere alte rese, si deve operare a caldo e con lunghi tempi di reazione, da 18 ore per gli iodo-derivati, fino a 72 ore quando si impiegano 2-bromo-3-alchiltiofeni. La scelta del solvente influenza esclusivamente le caratteristiche ponderali del prodotto: utilizzando THF, ad esempio, si ottengono solo corti oligomeri, mentre con solventi più polari si osserva un notevole incremento del peso molecolare medio.

Un vantaggio di questa procedura è la sintesi di un intermedio organometallico stabile che può essere facilmente purificato presentando, quindi, scarsa percentuale di impurezze e concatenamenti errati nel polimero che deriva da esso. ^{[12][13]}

c. Polimerizzazione di Suzuki

In questa reazione si impiega un 2-iodo-3-alciltiofene sintetizzato dal corrispondente 3-alciltiofene, con iodio in polvere e ossido di mercurio giallo in acido acetico a temperatura ambiente. La fase successiva prevede la litiazione in posizione 5 dell'intermedio ottenuto e un rapido raffreddamento con trimetilborato. L'etere del boro, idrolizzato in situ ad acido boronico, viene convertito in un estere stabile facendolo reagire con un equivalente di 2,2-dimetil-1,3-propandiolo. Il boronato così ottenuto è stabile e può essere purificato con le più comuni tecniche. La sua successiva polimerizzazione, catalizzata da $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a refluxo per alcune ore, conduce al polimero desiderato con discreta resa, alti pesi molecolari e con il 96-97% di concatenamenti H-T. [14]

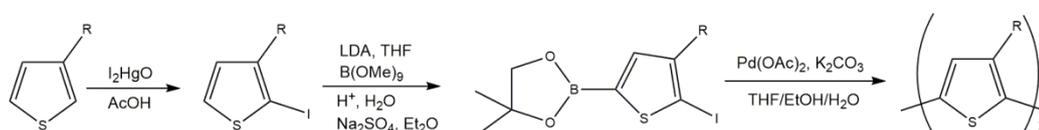


Figura 13 Polimerizzazione di Suzuki.

d. Polimerizzazione di McCullough

Questa polimerizzazione avviene per mezzo del cross-coupling di Kumada utilizzando come catalizzatore $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$. Avviene la bromurazione in posizione 2 di un 3-alciltiofene con bromo in acido acetico, [15] quindi il derivato è litato e convertito in 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene per reazione con MgBr_2 eterato a basse temperature. Dopo aggiunta del catalizzatore si lascia reagire a temperatura ambiente per 18 ore. Si ottengono in questo modo, con rese soddisfacenti, polimeri aventi almeno il 98% di concatenamenti H-T.

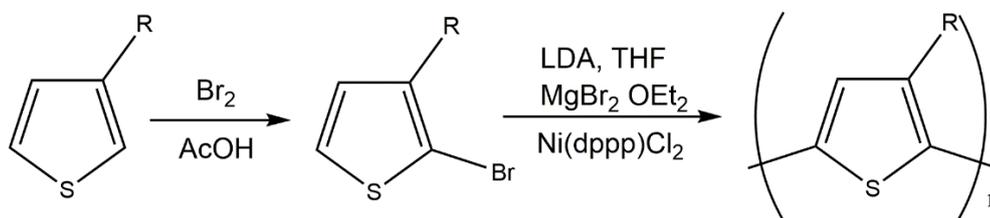


Figura 14 Polimerizzazione di McCullough.

Una variante più recente di questa reazione di sintesi prende il nome di metodo GRIM (Figura 16).

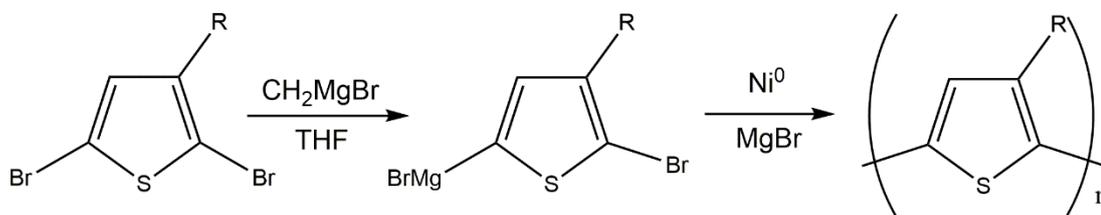


Figura 15 Variante metodo McCullough (GRIM).

Questo metodo prevede la formazione del reattivo di Grignard partendo da 2,5-dibromo-3-alciltiofene per trattamento con metilmagnesio bromuro, ottenendo una percentuale di accoppiamenti H-T del 99%. Inoltre non è necessario condurre la reazione ad alte temperature, ma a temperatura ambiente e con modeste quantità di catalizzatore.

3.5.2 Sintesi di PATs non regiospecifiche

a. Elettropolimerizzazione^[11]

L'elettropolimerizzazione dei 3-alciltiofeni viene svolta in condizioni del tutto identiche a quelle descritte per la sintesi del politiofene. Prima di procedere con la sintesi, deve essere studiato il comportamento elettrochimico del monomero, eseguendo una voltammetria ciclica ad una bassissima concentrazione del monomero, per evitare che esso polimerizzi, in modo tale da poter determinare il valore di potenziale ottimale da impiegare.

b. Sintesi ossidativa con FeCl₃^[16]

Questo metodo di polimerizzazione viene impiegato su scala industriale per via della sua semplicità e della sua economicità, pur sempre adottando delle opportune condizioni di lavoro. Il tricloruro ferrico è un composto non tossico e poco costoso che può agire sia da agente polimerizzante che da agente ossidante. Si ritiene perciò necessario, al fine di garantire la coordinazione e la successiva polimerizzazione-ossidazione, lavorare con solventi anidri che non solubilizzino FeCl₃, come ad esempio CHCl₃.

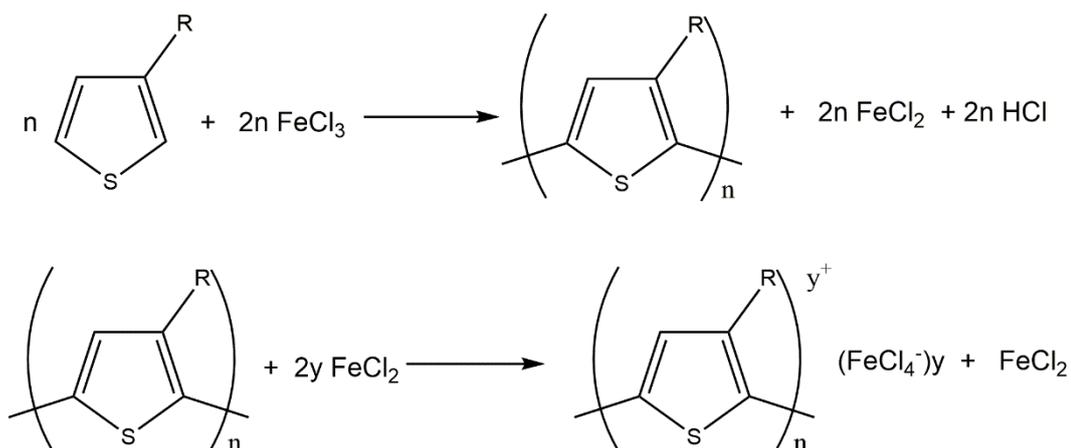


Figura 16 Sintesi ossidativa con FeCl_3 .

La sintesi va effettuata in condizioni inerti (flusso di azoto) e in presenza di un forte eccesso di agente ossidante. Così facendo, si evita di avere reazioni parassite, ottenendo il polimero direttamente nella sua forma drogata ed allontanando l'HCl che si sviluppa all'interno dell'ambiente di reazione, che a concentrazioni elevate potrebbe causare la degradazione del prodotto.

c. Sintesi dealogenativa

La reazione non è altro che una policondensazione nella quale si utilizzano complessi di Ni(0), ad esempio il complesso con il cicloottadiene, come agenti dealogenanti. Si parte dal 2,5 dialogeno derivato (nella maggior parte dei casi dibromo-tiofeni) che permette di ottenere in maniera semplice polimeri con un buon peso molecolare e con rese abbastanza elevate.^[17] Nel caso in cui si parta da 3-alciltiofeni, il polimero che si ottiene è regiorandom.

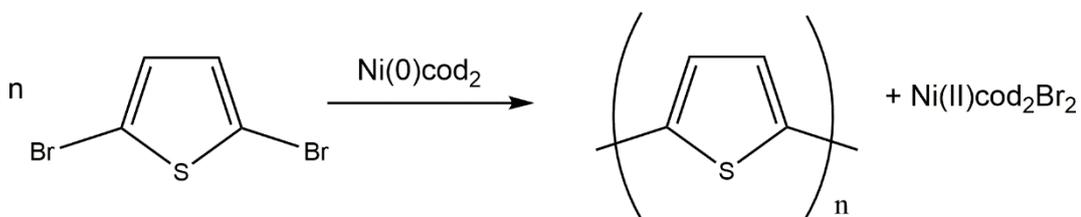


Figura 17 Sintesi dealogenativa.

3.6 Proprietà ottiche ed elettriche

I polimeri semiconduttori presentano interessanti proprietà elettriche ed ottiche. In particolare, essi presentano fenomeni di "cromismo", ossia una modificazione del comportamento spettrale UV-Vis del polimero in funzione delle condizioni chimico fisiche al contorno. ^[18] Questi fenomeni sono attribuibili sia alla conformazione assunta dalle catene π -coniugate, allo stato fondamentale allo stato eccitato, sia all'orientazione assunta nello spazio dalle catene laterali. Più dettagliatamente, avviene un mutamento conformazionale del backbone chain della macromolecola che, a sua volta, influenza la lunghezza media delle coniugazioni e, quindi, l'entità del gap energetico tra HOMO e LUMO (transizioni tra π e π^*) che è interessato nella transizione elettronica osservabile nel range della luce visibile. ^[19]

Il cromismo consiste in un cambiamento, spesso reversibile, del colore che presentano i composti chimici, che può essere provocato da vari stimoli esterni. Si distinguono diversi tipi di cromismo:

- termocromismo: consiste in un cambiamento di colore del polimero allo stato solido, dovuto a cambiamenti di temperatura. Aumentando la T si ha la transizione da una conformazione della catena principale ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, quindi distorta, con una più piccola lunghezza media di coniugazione, causata da un aumento del disordine delle catene laterali.;
- solvatocromismo: variazione del colore che si verifica in seguito ad un cambiamento del solvente. In particolare, aggiungendo un non-solvente si allontanano le molecole di solvente, permettendo alla macromolecola di assumere una configurazione più planare con conseguente shift batocromico (spostamento a lunghezze d'onda più alte verso il rosso della λ_{max}). La coniugazione, infatti, fa diminuire l'energia richiesta per tale transizione.

Questi stimoli hanno un fattore comune, cioè quello di rendere la catena polimerica più libera di muoversi in maniera tale di assumere la configurazione più planare possibile, aumentando la coniugazione.

Si può agire inoltre sulla catena principale, modificandone la lunghezza o inserendo dei sostituenti in catena laterale, in modo da spostare assorbimento e emissione in un range ampio di colori, riuscendo ad ottenere determinate colorazioni. Tutto questo quindi non solo permette uno studio dettagliato sulla struttura elettronica di tali polimeri ma li rende interessanti per applicazioni in dispositivi cromatografici o nell'ambito della sensoristica cromica.

4. IMPIEGHI DEGLI ICPs

Le applicazioni dei polimeri conduttori sono molteplici e si estendono su diversi settori di interesse ^[20]: in Figura 18 sono riportati i principali campi di applicazione di questi materiali e i rispettivi impieghi.

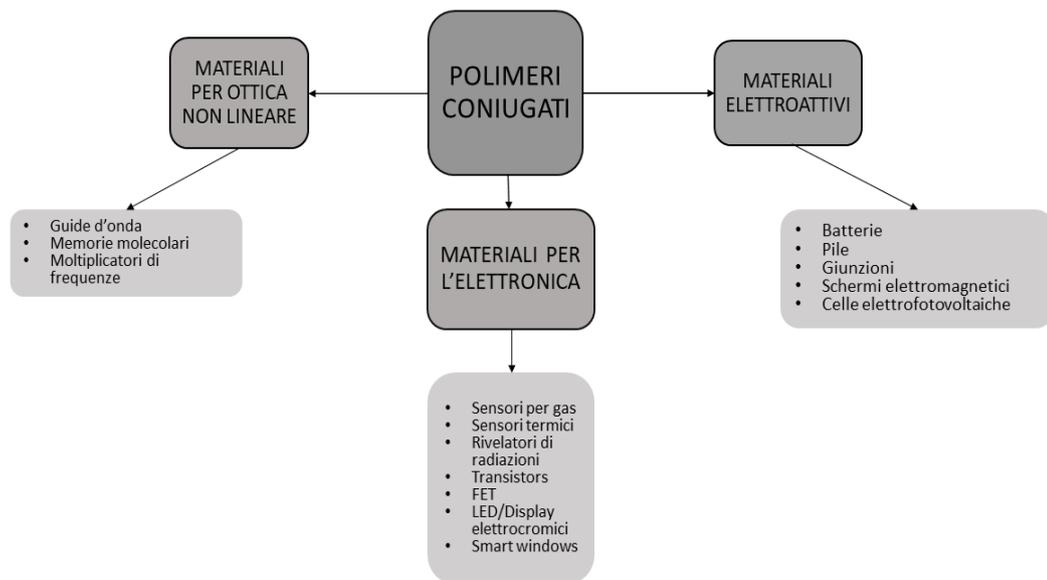


Figura 18 Impieghi dei polimeri coniugati.

Un polimero coniugato per poter essere utilizzato nelle varie applicazioni deve possedere le seguenti caratteristiche:

- alta flessibilità meccanica;
- bassa densità;
- stabilità e basso impatto ambientale;
- attività ottica (lineare e non) e veloce risposta ottica;
- emissione di luce nel visibile;
- conducibilità (post doping) e proprietà semiconduttrici (neutro);
- filmabilità o possibilità di dare fibre;
- attività redox;
- resistenza alla rottura.

Di seguito si riporta una breve trattazione delle principali applicazioni.

a. Batterie Li-Poly (o accumulatore litio-polimero)

Questa è l'applicazione più conosciuta degli ICPs. Le batterie polimeriche, rispetto alle tradizionali, sono più leggere, presentano una maggiore capacità e hanno una durata superiore, inoltre presentano un maggior numero di cicli carica-scarica e non contengono sostanze tossiche, facilitando lo smaltimento finale. ^[20]

Le batterie Li-Poly in commercio, dal punto di vista strutturale, sono costituite da due elettrodi di materiale conduttore (ad es. polipirrolo) e da un elettrolita di supporto allo stato solido, costituito da un sale di litio (ad es. LiClO_4) supportato da un polimero solido permeabile (ad es. poliacrilonitrile). Il processo di carica avviene nel seguente modo: all'anodo avviene l'ossidazione del polimero (p-doping) e al catodo la riduzione (n-doping); al contrario, dal momento che si tratta di un processo reversibile, durante il processo di scarica avvengono le reazioni inverse.

Differiscono dalle batterie tradizionali per la presenza dell'elettrolita in un solido polimerico, invece che in un solvente organico. Questo aspetto le rende meno pericolose in caso di danneggiamento in quanto, a differenza del solvente, il solido polimerico non è infiammabile.

b. Celle fotovoltaiche ^[22]

Una cella fotovoltaica è un sistema costituito da semiconduttori che consente di convertire l'energia solare in energia elettrica. In pratica, una radiazione luminosa (insieme di fotoni) colpisce la superficie di un materiale donatore, in questo caso un polimero coniugato capace di condurre le cariche positive, provocando la creazione di stati eccitati in cui gli elettroni passano dalla banda di valenza alla banda di conduzione (effetto fotovoltaico).

Esistono due diverse tipologie di celle fotovoltaiche:

- inorganiche, a base di silicio;
- organiche, aventi polimeri coniugati come materiali donatori.

Nelle celle fotovoltaiche organiche gli eccitoni (coppia lacuna-elettrone) generati dall'interazione del materiale donatore col fascio luminoso diffondono all'interno di esso arrivando all'interfaccia con un materiale accettore (generalmente fullerene), in grado di accettare gli elettroni. Se non ci fosse un accettore nelle vicinanze, gli elettroni decadrebbero nuovamente alla banda di valenza, emettendo luce o calore e, quindi, disperdendo la corrente elettrica. La separazione di carica avviene agli estremi della cella, dove elettrone e lacuna vengono attirati dagli elettrodi di segno opposto, generando una differenza di potenziale e conseguente campo elettrico interno.

La scelta dei materiali donatori ed accettori è perciò un passaggio molto importante, poichè da essa deriva l'efficienza della cella fotovoltaica.

I parametri per la scelta dei materiali hanno come fine quello di garantire opportuni livelli energetici, band gap non troppo elevati e quello di promuovere una buona mobilità di carica. Inoltre, bisogna considerare parametri fisici come peso molecolare, polidispersità e regioregolarità.

I polimeri donatori maggiormente utilizzati negli ultimi anni sono gli oligo- e i polialchiltiofeni, in modo particolare il poli 3-esiltiofene (P3HT) di cui è stata verificata un'efficienza maggiore dell'8%. La sua efficienza, tuttavia, dipende dalla sua regioregolarità che, se incrementata, migliora le sue proprietà ottiche ed elettriche. Appare perciò evidente che per aumentare le rese del dispositivo è necessario trovare polimeri alternativi al P3HT che presentino un band gap minore e una maggiore mobilità di carica. Un esempio di approccio per la sintesi di polimeri a basso E_g sono i polimeri double-cable, ossia polimeri che presentano all'interno della stessa catena unità elettrone-ricche (donatore) ed unità elettrone-povere (accettore). Per questi sistemi la diminuzione dell'energy gap è dovuta all'ibridazione degli orbitali delle due unità, in particolare l'HOMO (alto) del donatore e il LUMO (basso) dell'accettore.

Sono state svolte anche ricerche finalizzate a trovare nuovi materiali accettori. I materiali accettori più diffusi sono i derivati del fullerene, in particolare il più largamente utilizzato è il PC₆₁BM ([6,6]-fenil-C61-metilestere dell'acido butirrico), ma negli ultimi anni si sta cercando di sostituirlo con PC₇₁BM che, grazie al

maggior numero di transizioni disponibili, ha uno spettro di assorbimento più espanso.

Inoltre, in modo del tutto analogo ai materiali donatori, invece di agire sull'orbitale HOMO si agirà sull'orbitale LUMO, abbassandolo.

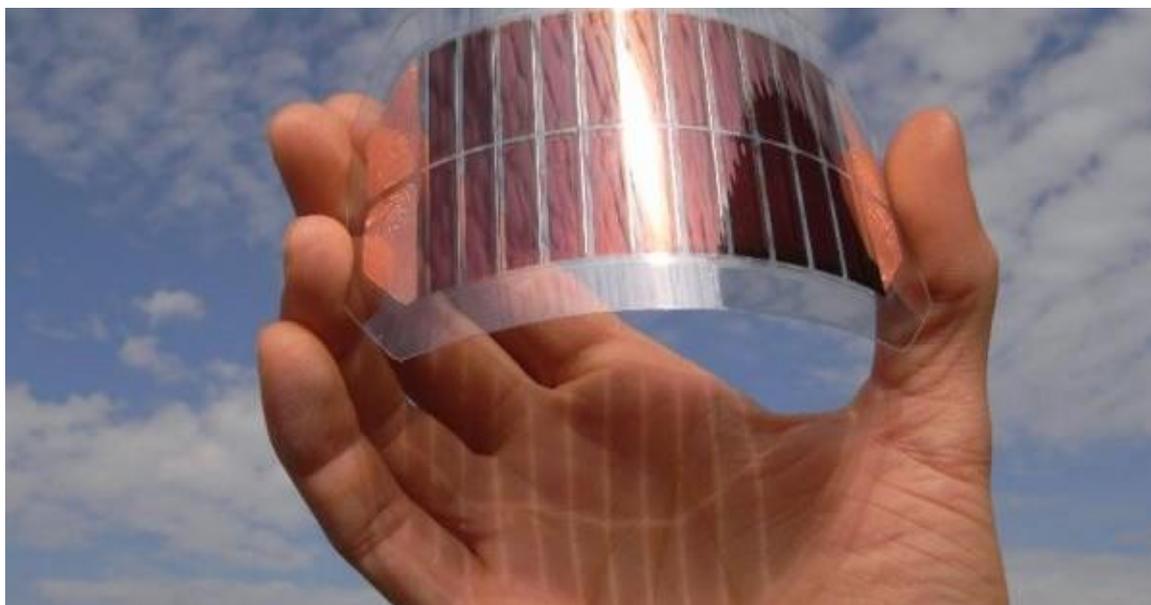


Figura 19 Esempio di cella fotovoltaica.

c. Sistemi elettrocromici

I sistemi elettrocromici, noti con la sigla ECD, rappresentano un'altra applicazione dei polimeri π -coniugati. Tali sistemi sono costituiti da celle elettrochimiche i cui elettrodi che sono chimicamente attivi, vengono depositati sotto forma di film sottili su vetro o plastica. ^[23] Il processo consiste in un cambiamento di stato di questi materiali, che passano da una forma neutra ad una forma ossidata, cambiando colore per via di una variazione dell' E_g , in seguito all'azione di un campo elettrico a tensione relativamente bassa (1-5 V). Questo processo elettrochimico è reversibile e permette quindi di muoversi nello spettro del visibile (variazione del colore del materiale) mediante doping e de-doping. Risulta perciò evidente che gli ICPs sono materiali intrinsecamente elettrocromici.

Un dispositivo elettrocromico è costituito da un multistrato la cui realizzazione avviene in modo tale da immagazzinare ioni e farli viaggiare avanti e indietro, inserendoli o estraendoli dallo strato materiale elettrocromico per mezzo

dell'applicazione di una tensione elettrica. Uno schema riassuntivo della struttura è riportato in Figura 21.

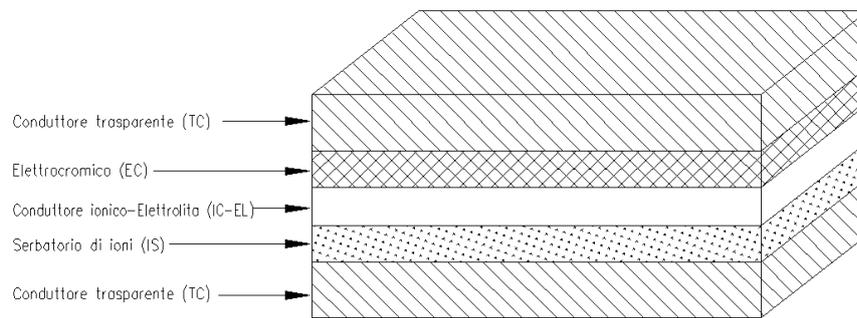


Figura 20 Strati di un sistema elettrocromico.

Su un supporto di vetro o plastica vengono depositati i seguenti strati:

- il primo strato è un conduttore di elettroni, la cui funzione è quella di assicurare un campo elettrico distribuito in maniera uniforme su tutta la superficie del dispositivo;
- il secondo è uno strato di materiale elettrocromico in grado di condurre ioni ed elettroni insieme;
- il terzo strato è un conduttore di ioni o un materiale elettrolitico la cui funzione è fornire o ricevere ioni da inserire o estrarre dal materiale elettrocromico;
- il quarto strato rappresenta il controlettrodo in grado di condurre elettroni e ioni insieme, con la funzione di cedere o immagazzinare per il conduttore ionico/elettrolita gli ioni necessari al funzionamento del dispositivo. Anch'esso può essere costituito da un materiale elettrocromico che deve comportarsi in modo complementare al materiale del secondo strato;
- il quinto strato è collegato ad un generatore di tensione.

d. Dispositivi elettroluminescenti ^[24]

L'elettroluminescenza è un fenomeno che consiste nell'emissione di luce da parte di un materiale semiconduttore, in seguito all'applicazione di un campo elettrico esterno: l'energia fornita al sistema viene in questo modo convertita in energia luminosa.

I LED sono un esempio di dispositivi elettroluminescenti. Essi non sono altro che giunzioni p-n che, oltre a fungere da diodi facendo passare la corrente elettrica solo in un verso, sono anche in grado di emettere luce. Applicando una differenza di potenziale al dispositivo, il catodo inietta elettroni e l'anodo buche positive che, transitando lungo il polimero conduttore, si ricongiungono e generano fotoni, emettendo luce. Per ottenere colorazioni diverse bisogna stratificare diversi tipi di materiale, poichè la variazione di colore coincide con una variazione della lunghezza d'onda dell'emissione che dipende dall'energy gap del materiale conduttore.

Un altro esempio è rappresentato dagli OLED, ossia dei LED costituiti da materiale organico, che trovano applicazione in display e, in generale, in dispositivi visualizzatori. Essendo soggetto ad ossidazione, l'OLED necessita di essere racchiuso tra due elettrodi, di cui uno deve essere trasparente per garantire l'uscita della luce generata. È perciò composto da un substrato trasparente (vetro), uno strato di ITO (anodo), i vari layer semiconduttori organici ed infine un metallo riflessivo come catodo (Figura 21):

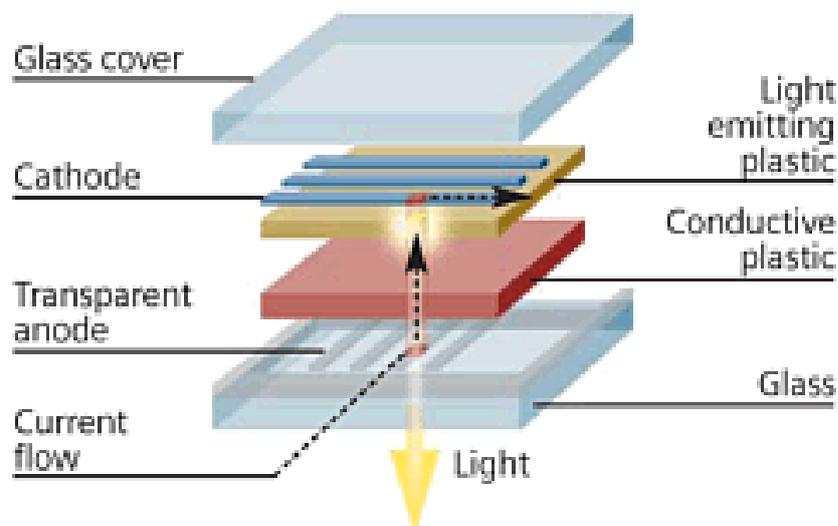


Figura 21 Struttura di un dispositivo OLED.

e. Transistor a effetto di campo ^[25]

I transistor a effetto di campo sono dei sistemi largamente utilizzati nel settore dell'elettronica digitale ed anche nell'elettronica analogica.

Sono costituiti da un substrato di materiale semiconduttore drogato, che nella maggior parte dei casi è silicio (FET inorganico) o un materiale polimerico conduttore (FET organico), al quale vengono applicati quattro terminali: il gate, il source, il drain ed il bulk.

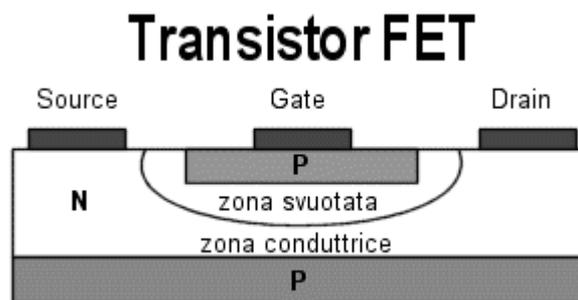


Figura 22 Schema di un transistor a effetto di campo.

Il funzionamento si basa sul controllo della conduttività elettrica del dispositivo, ossia della corrente elettrica che lo attraversa, utilizzando un campo elettrico che si forma all'interno del dispositivo. Il FET è il transistor più diffuso in elettronica: esso presenta il vantaggio di avere il terminale gate di controllo isolato, nel quale non passa alcuna corrente, mentre ha lo svantaggio di non essere in grado di offrire molta corrente in uscita. In genere, i circuiti con transistor FET hanno un'alta impedenza di uscita, erogando quindi correnti molto deboli.

RISULTATI E DISCUSSIONE

2. SINTESI DEI MONOMERI

Le unità di partenza per la sintesi dei polimeri contengono due unità tiofeniche, funzionalizzate in posizione 3 da diverse catene alchiliche, connesse tra loro mediante un'unità di benzotiadiazolo.

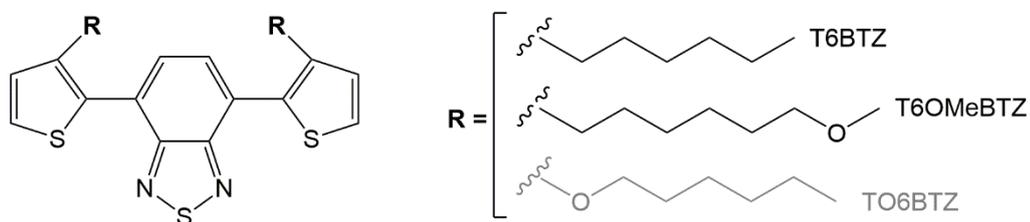


Figura 1 Struttura dei monomeri studiati.

La funzionalizzazione laterale, come detto in precedenza, oltre a rendere il materiale più solubile e fusibile influenza le proprietà ottiche ed elettriche: in questo caso si è valutato l'effetto di inserimento di un atomo di ossigeno all'interno della catena alchilica.

La sintesi dei monomeri è stata effettuata per reazione di Suzuki sui derivati 3-alchiltiofenici bromurati.

2.1. Sintesi dei derivati 3-alchiltiofenici (TR)

Non è stato necessario sintetizzare il 3-esiltiofene (T6) essendo un prodotto commerciale.

Il prodotto 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe) è stato sintetizzato secondo lo schema riportato in Figura 2.

La sintesi parte dal derivato commerciale 1,6-dibromoesano (1) e prevede l'introduzione, al posto di uno dei due atomi di bromo, di un gruppo p-metossifenossilico (gruppo protettore): essendo possibile la sostituzione di entrambi gli atomi di alogeno, è necessario sgocciolare lentamente una soluzione di fenato potassico in un eccesso di dibromoalcano. La purificazione del 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (2) richiede la completa eliminazione del reagente di partenza, in quanto nei passaggi successivi darebbe il bis-reattivo di Grignard e quindi reazioni collaterali non gradite.

La reazione di protezione da parte del fenato è necessaria affinché si possa ottenere sia il reattivo di Grignard (3) che la successiva reazione di coupling con 3-bromotiofene per dare il derivato (4), pur mantenendo allo stesso tempo la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena laterale.

Dopo una fase di deprotezione della catena, il 3-(6-bromoetil)tiofene (5) è stato metossilato con $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ per ottenere il prodotto di interesse 3-(6-metossiesil)tiofene T6OMe.

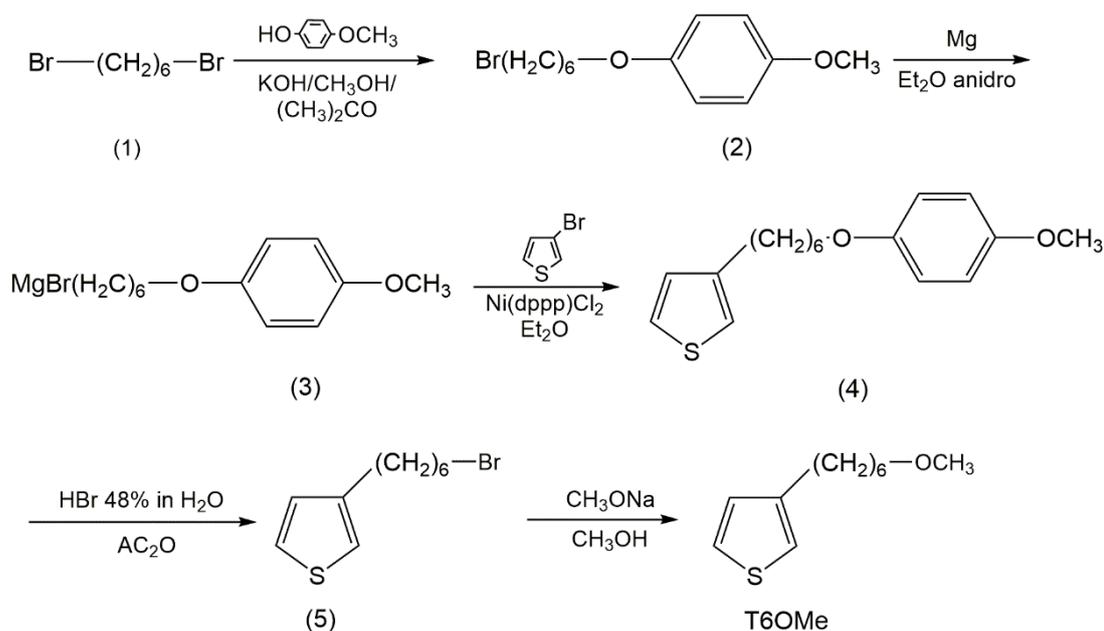


Figura 22 Sintesi di T6OMe.

Il 3-esilossitiofene (TO6) è stato ottenuto dal 3-metossitiofene (prodotto commerciale) per sostituzione nucleofila utilizzando acido paratoluensolfonico e n-esanolo.

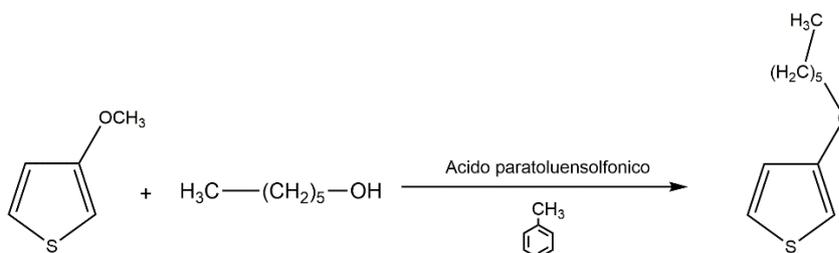


Figura 3 Sintesi di TO6.

2.2. Sintesi dei monomeri 4,7-bis-(3-alciltiofen-2-il)benzo [1,2,5] tiadiazolo (TRBTZ) (reazione di Suzuki)

La sintesi dei monomeri avviene per monobromurazione dei 3-alcil-tiofeni con N-bromosuccinimide (NBS) e successiva reazione di cross-coupling di Suzuki (Figura 4).

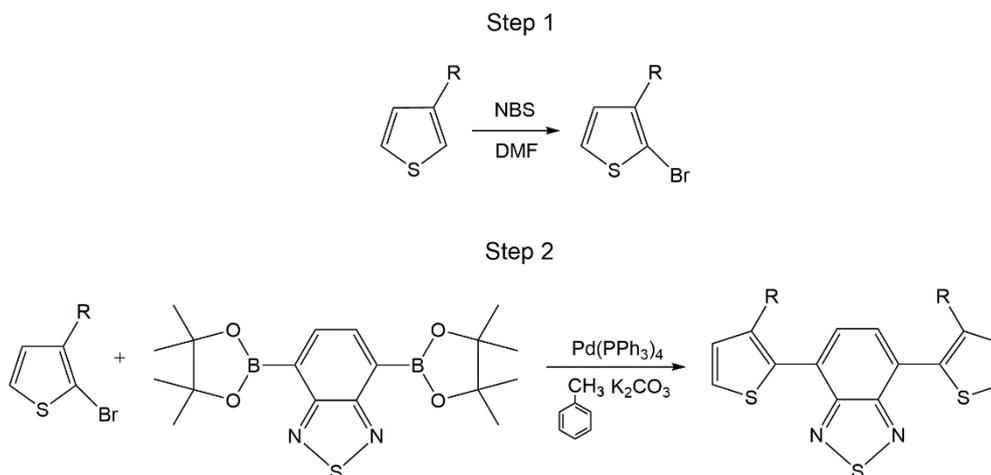


Figura 4 Schema di sintesi dei monomeri.

La catena alchilica laterale attiva la posizione 2 dell'anello tiofenico, favorendo la reazione di sostituzione elettrofila aromatica e l'attacco del bromo.

La successiva reazione di cross-coupling di Suzuki avviene tra alogenuri (in questo caso arilici) e organometalli a base di boro, in questo caso 4,7-bis-pinacolato-diborano[2,1,3]benzotiadiazolo, che attraverso un ciclo catalitico a base di palladio permette la formazione di legami carbonio-carbonio.

Il primo stadio è un'addizione ossidativa in cui il carbonio arilico dell'alogenuro si coordina alla specie attiva Pd(0) e indebolisce il proprio legame, in quanto il Pd(0) dona due elettroni ad un orbitale di antilegame della specie elettrofila ossidandosi e diventando Pd (II).

Nello passaggio successivo si ha una reazione di trans-metallazione, che consiste nell'introduzione sul centro metallico del derivato organo-metallico ottenendo un acido boronico: ciò che avviene è uno scambio di leganti tra il Pd(II) ed il boro che scambiano rispettivamente l'alogeno ed il gruppo arilico. Poiché la specie contenente il boro presenta un carattere carbanionico debole, è

necessario attivarla mediante l'uso di una base (es. NaOH o NaHCO₃) che, coordinandosi all'atomo di boro, indebolisce il legame con il carbonio.

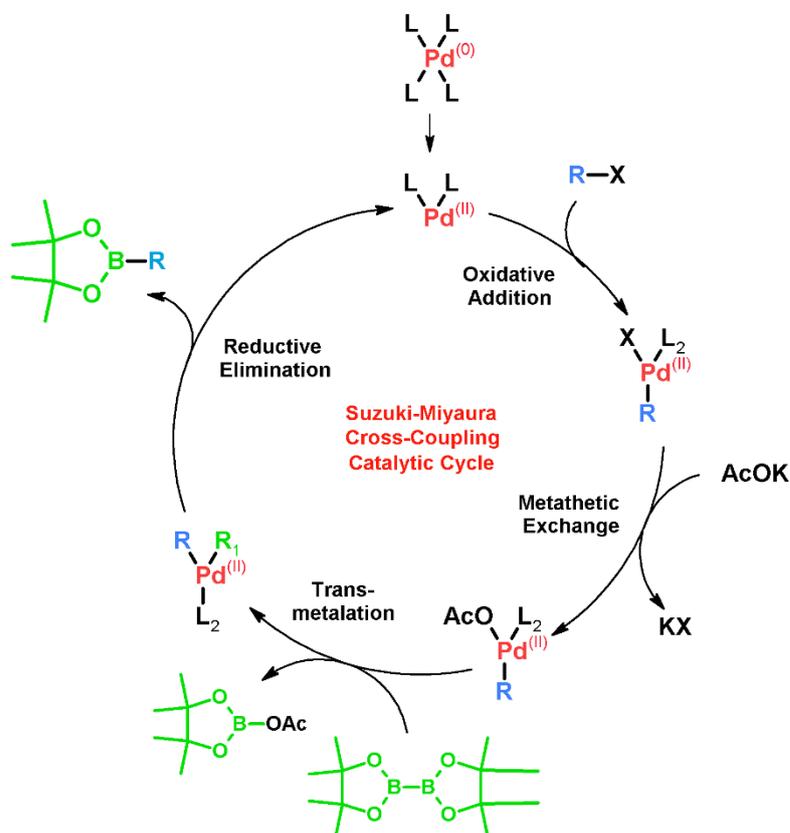


Figura 5 Ciclo catalitico del cross-coupling di Suzuki.

L'ultimo passaggio del ciclo è l'eliminazione riduttiva, che in seguito a un riarrangiamento elettronico del complesso formato in precedenza, porta alla formazione di un legame C-C tra i leganti aromatici, il rilascio della specie accoppiata e la rigenerazione del catalizzatore. ^[26]

In questo modo è stato possibile sintetizzare i monomeri T6BTZ e T6OMeBTZ. La presenza dell'ossigeno direttamente legato all'anello tiofenico rende difficile la sintesi del monomero TO6BTZ con il cross coupling di Suzuki classico: si rende quindi necessario adottare strategie alternative più efficaci. Inoltre, a causa della elevata reattività dell'intermedio bromurato in assenza di solvente, si ha la formazione di un prodotto polimerico (Mn = 2100, Xn =11.5).

3. SINTESI DEI POLIMERI

La sintesi dei polimeri è stata effettuata eseguendo una reazione di polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 partendo dai monomeri sintetizzati in precedenza. La polimerizzazione ossidativa è considerata non-regiospecifica, in quanto porta alla formazione di P3AT solo in parte regioregolari (75% concatenamenti H-T) nel caso in cui vengano impiegati come monomeri di partenza 3-alkil-monotiofeni. Tuttavia, impiegando sistemi simmetrici β -sostituiti, come nel nostro caso, è possibile ottenere polimeri completamente regioregolari grazie all'equivalenza geometrica della posizione di attacco. Nei polimeri ottenuti sono perciò presenti solo concatenazioni del tipo H-H.

Questa sintesi, inoltre, è semplice, economica e permette di ottenere il polimero nella sua forma più elettroconduttiva. In Figura 6 è riportato lo schema di polimerizzazione.

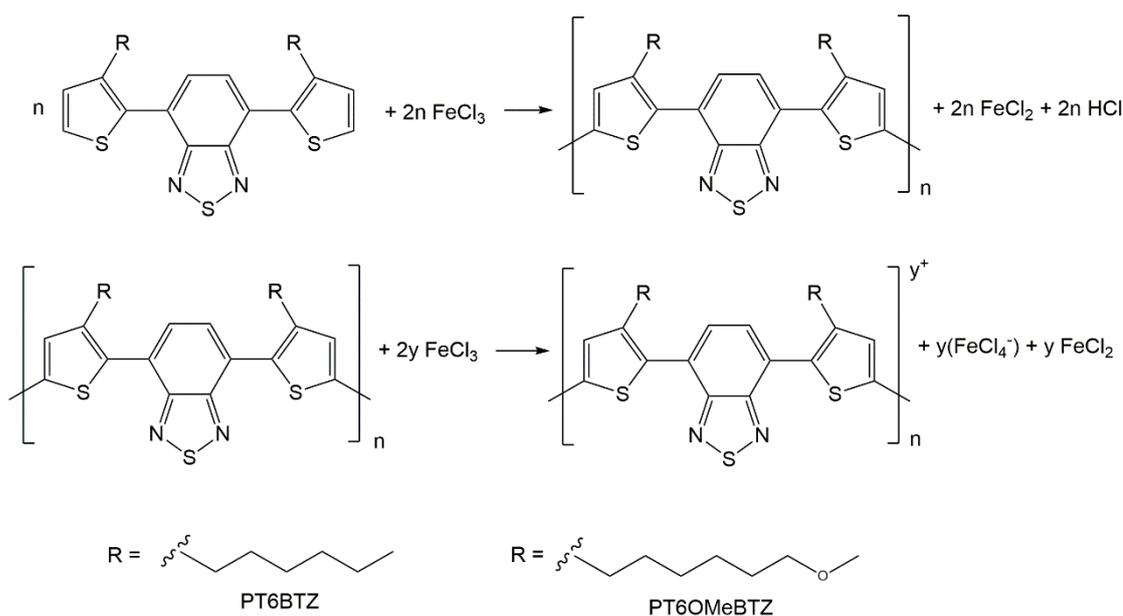


Figura 6 Polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 .

Avvengono due reazioni di ossidoriduzione che richiedono quindi un forte eccesso di FeCl_3 (4:1 rispetto al monomero): la prima reazione è un'ossidazione dell'anello tiofenico che porta alla crescita della catena con riduzione di FeCl_3 a FeCl_2 (con sviluppo di HCl), mentre la seconda è un'ulteriore ossidazione del polimero, che si ottiene quindi in forma complessata e drogata.

Non è del tutto chiaro il meccanismo con cui avviene la prima reazione ed è tuttora argomento di discussione ma, in generale, si assume che sia un meccanismo di tipo radical-cationico del tutto simile ad una polimerizzazione elettrochimica. Questa polimerizzazione sfrutta il carattere acido di Lewis di FeCl_3 solido, in cui si hanno atomi di Fe (III) con un orbitale d libero in grado di coordinare il doppietto dello zolfo presente nel tiofene, avviando il meccanismo di ossidazione. È quindi necessario l'utilizzo di un solvente anidro in cui sia solubile solo il monomero e non il sale ferrico (es. CHCl_3), garantendo la presenza di lacune di coordinazione. [27, 28]

La sintesi può essere eseguita in due modi differenti. Il primo prevede di sciogliere il tricloruro ferrico nella minima quantità di CH_3NO_2 e farlo sgocciolare lentamente nel pallone di reazione contenente la soluzione di monomero in CHCl_3 . A contatto con un eccesso di non solvente il sale precipita, dando inizio ad una polimerizzazione molto rapida, a discapito dell'accrescimento delle catene.

Il secondo modo, al contrario, prevede la creazione di una sospensione di sale ferrico in CHCl_3 nel pallone di reazione e il lento sgocciolamento del monomero disciolto in cloroformio. Questa è stata la metodica adottata in quanto si favorisce un maggiore accrescimento delle catene, con l'ottenimento di un polimero a catena più lunga.

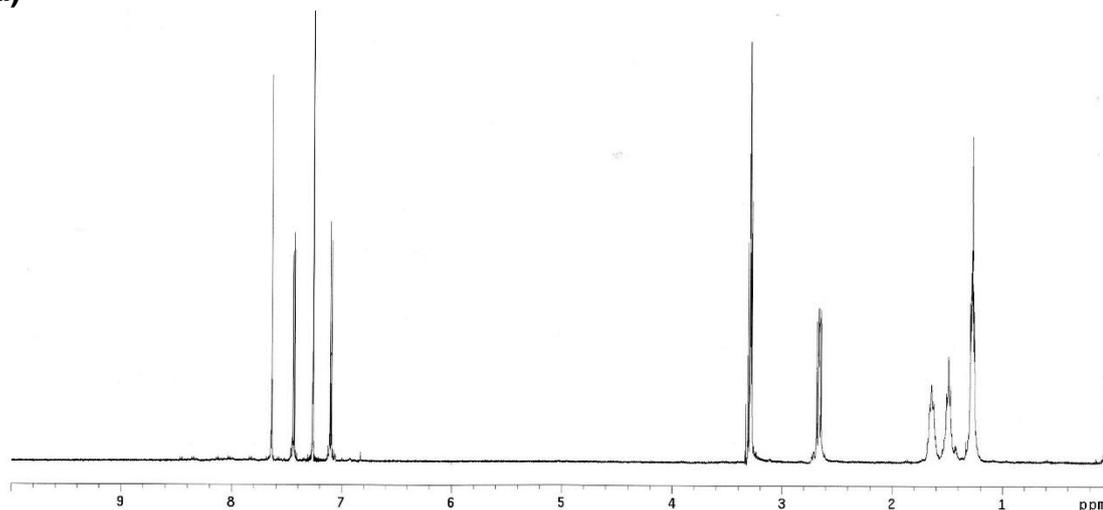
La reazione è stata condotta per 24h sotto flusso di azoto in modo tale da allontanare l' HCl che si sviluppa nell'ambiente di reazione, il cui accumulo avrebbe portato ad un peggioramento della resa e delle proprietà finali.

Per permettere una buona caratterizzazione del polimero, è stato necessario decomplessarlo eliminando i sali di ferro. Poiché il ferro potrebbe rimanere intrappolato tra le catene, è stato aggiunto THF, per favorire le successive operazioni di estrazione mediante soluzione acida.

3.1. Dati caratteristici dei polimeri

L'identità dei polimeri è stata confermata attraverso spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. In Figura 7 sono riportati, come esempio, gli spettri del monomero T6OMeBTZ e del corrispondente polimero PT6OMeBTZ.

a)



b)

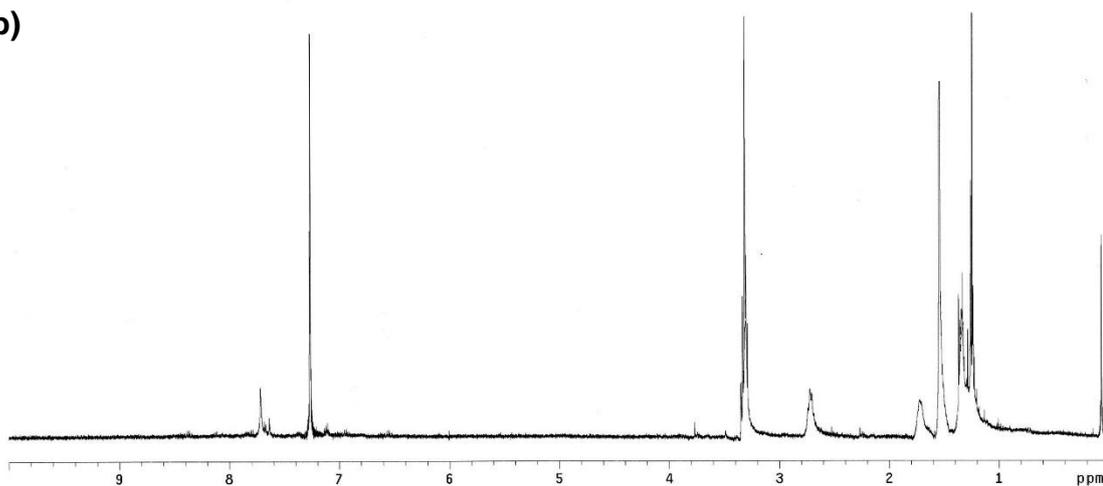


Figura 7 Spettri $^1\text{H-NMR}$ T6OMeBTZ (a) e di PT6OMeBTZ (b) in CDCl_3 .

Il peso molecolare medio ponderale (M_w), il peso molecolare medio numerale (M_n), l'indice di polidispersità (PDI) ed il grado di polimerizzazione medio (X_n) (Tabella 1) sono stati ricavati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando campioni di polistirene monodisperso come standard.

Tabella 1 Peso molecolare medio numerale, indice di polidispersità, grado di polimerizzazione e resa dei polimeri sintetizzati.

	Mo (g/mol)	Mn (g/mol)	PDI	Xn	Resa %
PT6BTZ	469	11800	1,2	25,3	54
PT6OMeBTZ	493	15700	1,2	29,8	79

L'indice di polidispersità, che è dato dal rapporto tra il peso molecolare medio ponderale ed il peso molecolare medio numerale, dà una stima dell'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari di un dato polimero; il grado di polimerizzazione, invece, si ricava dal rapporto tra Mn e Mo (peso molecolare dell'unità ripetitiva).

I polimeri grezzi, generalmente, risultano essere polidispersi in quanto presentano frazioni a lunghezza di catena più o meno elevata, oltre che monomero non reagito. È possibile eliminare queste frazioni sfruttando la diversa solubilità legata alla lunghezza della catena, disciogliendo il polimero grezzo nella minima quantità di solvente (es. CHCl_3) ed aggiungendolo goccia a goccia ad un non-solvente, spesso CH_3OH , provocando la precipitazione delle catene polimeriche a lunghezza e peso maggiore.

L'operazione di frazionamento è stata eseguita per entrambi i polimeri, evidenziando un indice di polidispersità simile e soprattutto molto basso.

4. CARATTERIZZAZIONE DEI MONOMERI E DEI POLIMERI

4.1. Analisi termiche DSC e TGA

Le proprietà termiche dei polimeri sono state studiate mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA) al fine di valutare:

- le temperature di transizione di fase (analisi DSC);
- l'entità della variazione del peso in funzione della temperatura, in atmosfera controllata, ed eventualmente la velocità con cui essa avviene (analisi TGA).

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2 Temperatura di transizione vetrosa e di decomposizione in atmosfera inerte per i polimeri sintetizzati.

	T _g (°C)	T _d (°C)
PT6BTZ	9	145
PT6OMeBTZ	12	150

Le misure DSC sono state svolte in un intervallo di temperatura tra -50°C e 250°C, con velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C al minuto.

Poiché appare una sola transizione termica del secondo ordine, attribuibile a una transizione vetrosa, e non sono presenti picchi di fusione cristallina, è confermata la natura sostanzialmente amorfa di questi polimeri.

L'analisi termogravimetrica è stata effettuata in un range di temperatura compreso fra 20°C e 800°C, alla velocità di 20°C/min in N₂ (Figura 8).

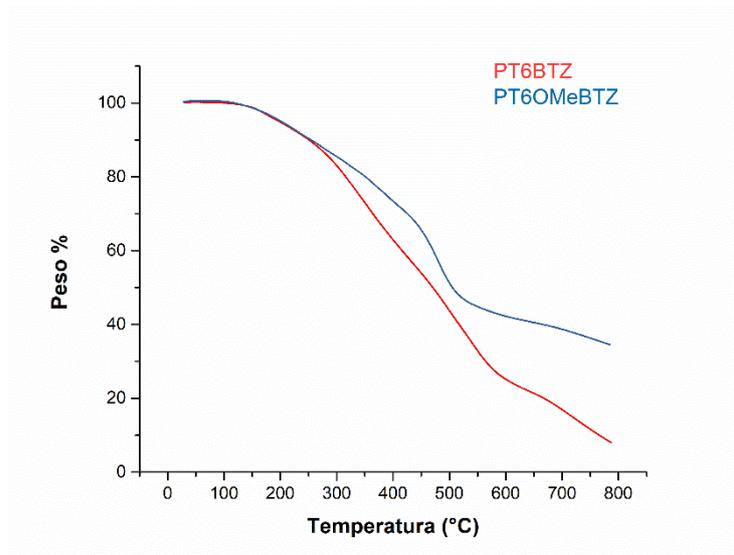


Figura 8 Analisi termogravimetrica dei polimeri in azoto.

Si osserva una perdita di peso iniziale intorno a 150°C, attribuibile alla degradazione delle catene laterali, e l'ottenimento di un residuo consistente probabilmente riconducibile alla formazione di un residuo catramoso, nel caso di PT6OMeBTZ.

In generale, si osserva un comportamento termico dei polimeri abbastanza simile.

4.2. Spettrofotometria UV e PL

Lo studio delle proprietà ottiche dei monomeri e dei polimeri sintetizzati è stato effettuato mediante misure di assorbimento UV-Vis e fotoluminescenza (PL) in soluzione di CHCl_3 .

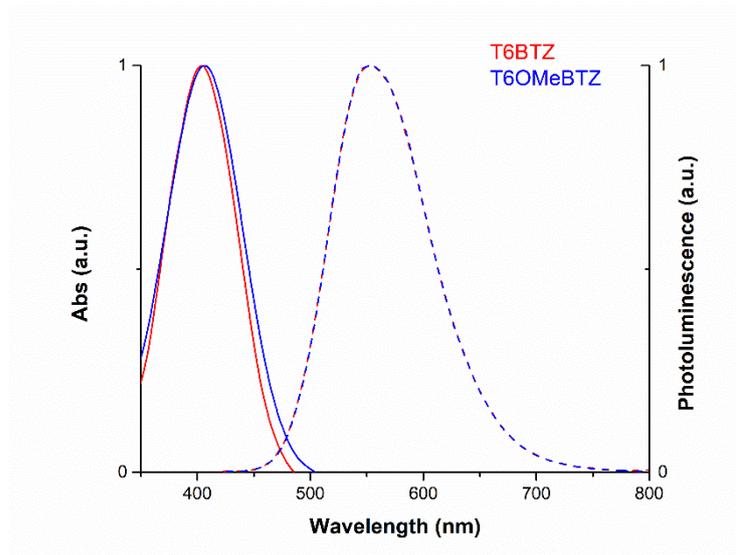


Figura 9 Spettri normalizzati di assorbimento (—) ed emissione (- - -) dei monomeri in soluzione.

Tabella 3 Misure di assorbimento e luminescenza dei monomeri sintetizzati.

	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)
T6BTZ	404	554
T6OMeBTZ	406	554

Osservando gli spettri di Figura 9, si coglie un comportamento in assorbimento ed emissione pressoché identico, suggerendo una scarsa influenza dell'ossigeno in catena laterale sulle proprietà ottiche.

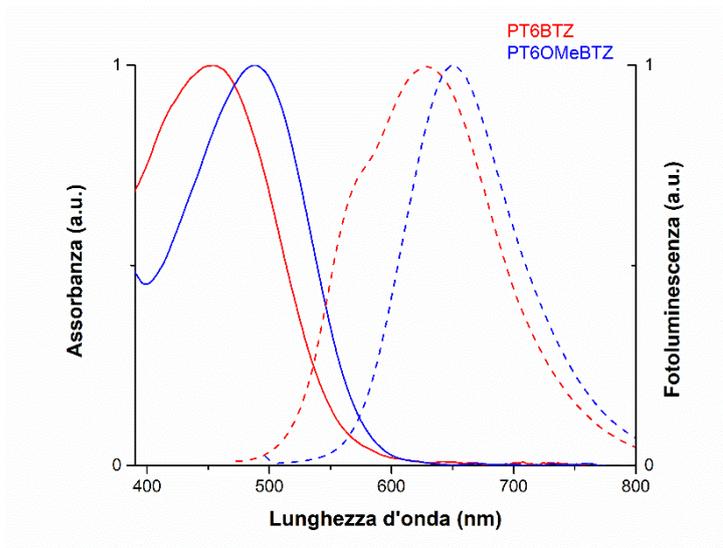


Figura 10 Spettri normalizzati di assorbimento (—) ed emissione (- - -) dei polimeri in soluzione.

Esaminando il comportamento dei polimeri in soluzione (Figura 10), invece, è possibile notare la presenza di uno shift batocromo per il polimero metossiesiltiofenico, che denota quindi una maggior estensione della coniugazione elettronica, probabilmente in conseguenza del più alto grado di polimerizzazione.

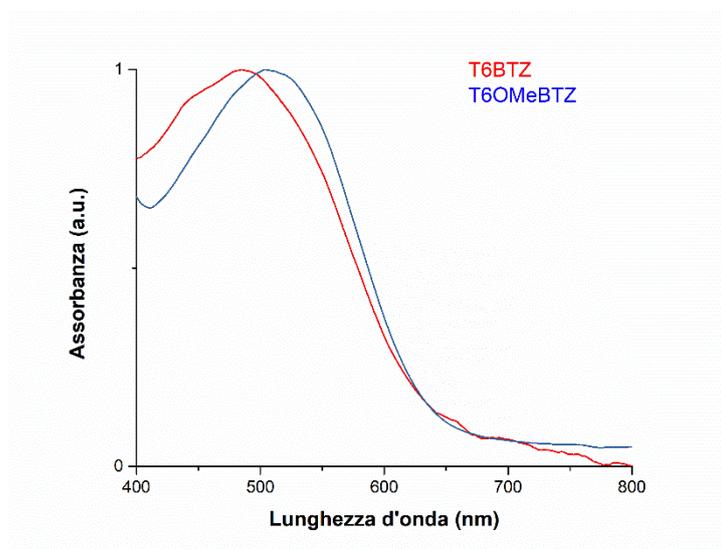


Figura 11 Spettri normalizzati di assorbimento dei polimeri su film sottile.

Tabella 4 Misure di assorbimento e luminescenza dei polimeri sintetizzati, in soluzione e su strato sottile.

	SOLUZIONE		FILM
	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{max} (nm)
PT6BTZ	454	629	485
PT6OMeBTZ	488	650	553

Per l'applicazione dei materiali nel fotovoltaico è importante conoscere le loro proprietà ottiche in fase solida: per questo motivo sono stati registrati spettri UV-Vis dei polimeri in film sottile, ottenuti per drop-casting da soluzione di CHCl_3 (Figura 11).

Come si può notare anche dai valori riportati in Tabella 4, allo stato solido si verifica uno spostamento del massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori: tale effetto è attribuibile ad un maggiore ordine delle catene polimeriche, tipico delle deposizioni su film sottile, che si traduce in una maggiore estensione di coniugazione. Anche in questo caso si osserva la presenza di un red shift per il polimero metossiesiltiofenico che per self assembling intracatena e π -stacking è in grado di riorganizzarsi in un sistema più planare e ordinato.

5. REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE FOTOVOLTAICHE

I polimeri sintetizzati sono stati impiegati tal quali (come materiali donatori-accettori) in celle solari organiche del tipo single-material (SMOCs) e in presenza di un ulteriore materiale accettore (PCBM), utilizzando una giunzione del tipo Bulk-Heterojunction. Questo tipo di giunzione permette di avere una estesa superficie interfacciale tra donatore ed accettore, garantendo una separazione delle cariche efficiente e continua, permettendo un trasporto ottimale e sfavorendo la ricombinazione delle stesse.

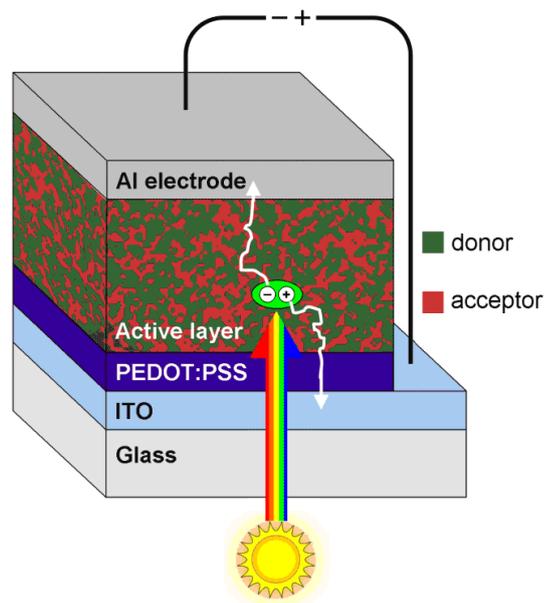


Figura 12 Schema a strati di una cella solare del tipo BHJ.

Le celle sono costituite da una struttura a più strati, ottenuta mediante varie deposizioni su un supporto di vetro ricoperto con ITO (ossido di indio drogato con stagno). Il substrato di vetro è sottoposto ad un processo di etching con lavaggio acido per rimuovere l'ITO in eccesso. Esso funge da anodo permettendo il deflusso delle cariche positive che vengono generate nel dispositivo.

Dopo aver lavato e asciugato il supporto di vetro, è stata eseguita la deposizione di uno strato nanometrico di PEDOT:PSS tramite Doctor-Blade, al fine di ottimizzare la separazione di cariche positive dallo strato attivo, che è stato sottoposto al primo trattamento con pistola termica a 120°C per 2 h.

Successivamente è stata eseguita la deposizione dello strato fotoattivo, costituito dal polimero tal quale o dalla blend polimero/PCBM, che è stato sottoposto ad un ulteriore trattamento termico (120°C, 30 minuti).

L'ultimo step è consistito nella deposizione di uno strato sottile di Al che funge da catodo, raccogliendo cariche negative.

Tabella 5 Principali parametri di valutazione di un dispositivo fotovoltaico, per celle SMOCs e BHJ (polimero:PCBM=1:1), utilizzando clorobenzene come solvente.

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
PT6BTZ	6,36	0,41	0,46	1,20
PT6OMeBTZ	7,74	0,43	0,44	1,46
PT6BTZ+PCBM	7,81	0,42	0,48	1,57
PT6OMeBTZ+PCBM	6,91	0,39	0,46	1,24

Dai risultati ottenuti si osserva che il polimero esilico presenta efficienze migliori in presenza di PCBM; al contrario, con il polimero metossiesilico sembra che la presenza di PCBM aumenti l'aggregazione del materiale, portando quindi a una diminuzione dell'efficienza del dispositivo.

6. CONCLUSIONI

Sono stati sintetizzati e caratterizzati monomeri contenenti due unità tiofeniche connesse tra loro mediante benzotiadiazolo e sostituite in posizione 3 con due diverse catene alchiliche, che costituiscono le unità di partenza per la sintesi dei polimeri su cui si è incentrata la nostra attività di studio

Sui prodotti sintetizzati è stata condotta una polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 (polimerizzazione non-regiospecifica) ottenendo dei polimeri regioregolari, grazie alla simmetria di tali sistemi e quindi all'equivalenza chimica e geometrica delle posizioni di accoppiamento.

L'analisi strutturale eseguita mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ ha confermato sia per le unità di partenza che per i polimeri la struttura prevista. Dai risultati dell'analisi GPC si è potuto appurare che i polimeri presentano buoni pesi molecolari e indici di polidispersità bassi.

L'analisi termica DSC ha mostrato che entrambi i polimeri presentano un carattere sostanzialmente amorfo. L'analisi termica TGA ha mostrato una temperatura di degradazione intorno a 150°C per entrambi i polimeri.

Dall'analisi UV-Vis in soluzione si è potuto notare un comportamento pressoché identico per i monomeri, mentre per i polimeri, in particolare per PT6OMeBTZ, si è evidenziato un red shift attribuibile al maggior grado di polimerizzazione. Eseguendo l'analisi su film polimerici, si è notato un red shift più marcato dovuto al maggiore ordine delle catene che si traduce in una maggiore coniugazione. Questo effetto è stato più marcato nel caso del PT6OMeBTZ, poiché l'ossigeno presente in catena laterale favorisce un maggiore ordine tra le catene.

PARTE SPERIMENTALE

1. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Per la determinazione dei pesi molecolari dei polimeri si è utilizzata la cromatografia a permeazione su gel (GPC), usando una pompa HPLC LAb Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel Mixed 5 μ MXL e un rivelatore Uv-Vis Linear Instrument UVIS-200 operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata costruita attraverso campioni di polistirene standard monodisperso.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati eseguiti a temperatura ambiente ($t=25^\circ\text{C}$) mediante uno spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in CDCl_3 : i chemical shifts sono stati riportati in ppm usando in tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati con l'apparecchio Perkin Elmer Lambda 20 e gli spettri in fotoluminescenza (PL) sono stati ottenuti con spettrometro Perkin Elmer LS50B, adoperando cuvette di quarzo da 1 e 0,1 cm e preparando i campioni in CHCl_3 .

Le analisi termiche sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis TA Instrument Q2000, tramite un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi di $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto e mediante l'uso di una termobilancia TA Instrument Q600, con velocità di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto.

La deposizione del catodo di alluminio sulle celle fotovoltaiche è stata realizzata tramite l'ausilio di una apparecchiatura per spin coating Edward Coating System E306A, raggiungendo pressioni di 10^{-6} millibar. La valutazione delle performances delle celle fotovoltaiche realizzate è stata effettuata utilizzando un multimetro Keithley 2400 (Solar Simulator).

2. SOLVENTI E REAGENTI

Tutti i solventi, prima del loro uso, sono stati distillati. I solventi maggiormente utilizzati sono:

- ✓ Esano
- ✓ Cicloesano
- ✓ Etere Etilico
- ✓ Toluene
- ✓ Acetato di etile
- ✓ Dicloro metano
- ✓ Metanolo
- ✓ Acetone
- ✓ Etere di petrolio

I reagenti utilizzati, se non specificato, non sono stati soggetti a ulteriori purificazioni.

Per lo svolgimento di alcune reazioni, è stato necessario distillare i solventi in condizioni anidre.

Et₂O anidro

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato anidrificato con Na° per alcune ore sotto flusso di Argon, dopodichè se ne è valutata l'anidricità utilizzando benzofenone come indicatore fino a colorazione blu persistente. È stato successivamente distillato in atmosfera inerte di Argon e conservato anidro su setacci molecolari.

CHCl₃ anidro

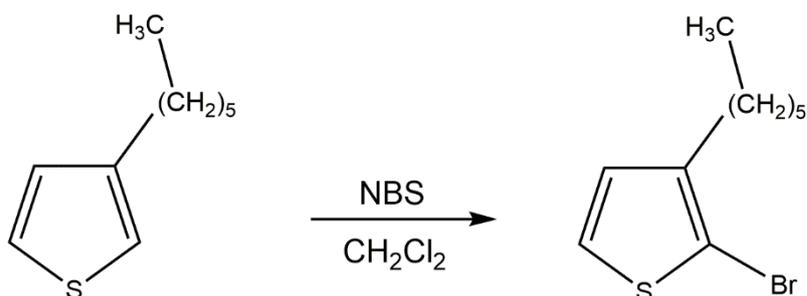
Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich, dopo agitazione per un paio di ore con l'agente anidrificante P₂O₅, è stato distillato in flusso di Argon e conservato su setacci molecolari.

CH₃OH anidro

Il prodotto commerciale Honeywell è stato addizionato di Mg° e I₂ ed è stato scaldato fino a consumarli. Dopo un paio di ore a riflusso è stato distillato e conservato su setacci molecolari.

3. SINTESI DEI MONOMERI

3.1. Sintesi del 2-bromo-3-esiltiofene



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3-esil-tiofene	1	168	5,95	1,000	
NBS	1	178	5,95	1,057	
CH ₂ Cl ₂					30

Ad una soluzione di 3-esiltiofene (5,94 mmol) in CH₂Cl₂, sotto agitazione e a freddo, si sono aggiunte 5,94 mmol di N-bromo-succinimide (NBS) in piccole aliquote ogni 60 minuti, controllando l'andamento della reazione mediante cromatografia su strato sottile (TLC) per evitare la formazione del sottoprodotto di-bromurato.

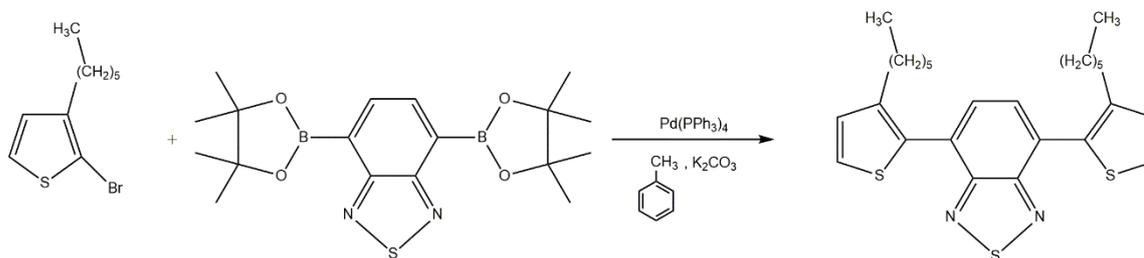
A reazione terminata (24 h), si sono eseguite un paio di estrazioni con H₂O e CH₂Cl₂, riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta.

Il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO₂, esano)

Resa = 77%, liquido incolore

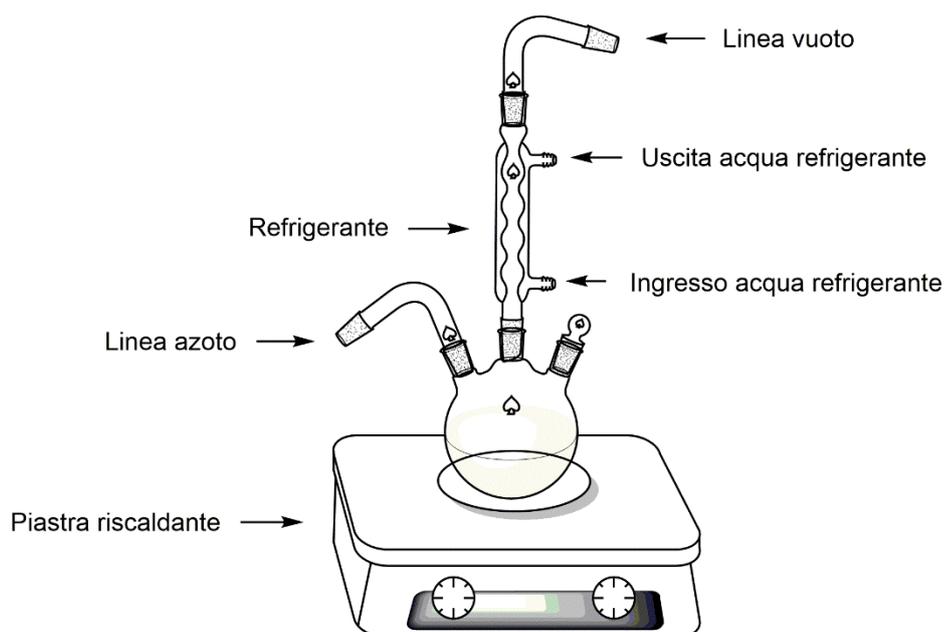
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.17 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5), 6.78 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4), 2.56 (t, 2H, T-CH₂ catena alifatica), 1.60-1.54 (m, 2H, T-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.36-1.26 (m, 6H, (CH₂)₃ catena alifatica), 0.88 (t, 3H, CH₃ catena alifatica).

3.2. Sintesi del 4,7-bis-(3-esiltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo (T6BTZ) con reazione Suzuki



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
2-bromo-3-esil-tiofene	1	247	1,01	0,2499	
4,7-bis-pinacolato-diborano-2,1,3-benzotiadiazolo	0,4	388	0,40	0,1568	
Pd(PPh ₃) ₄	7% mole	1155	0,07	0,0815	
Toluene					6
K ₂ CO ₃ (2M)					5

Per questa sintesi si è utilizzato il seguente sistema:



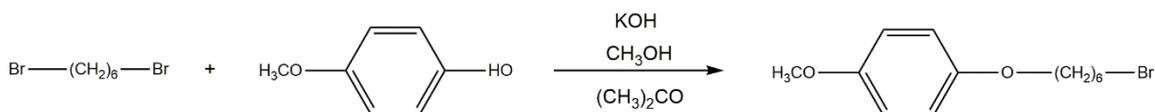
Ad una soluzione di 2-bromo-3-esiltiofene (1,01 mmol) in toluene degassato (6 ml), sotto flusso di azoto e a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 0,40 mmol di estere pinacolico dell'acido 2,1,3- benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic), 0,07 mmol di Pd(PPh₃)₄ e 5 ml di una soluzione di K₂CO₃ 2M. La miscela di reazione è stata degassata con azoto per 30 minuti e successivamente riscaldata a riflusso (110 °C) per 24 h.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il prodotto è stato estratto con toluene e acqua, riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è stato purificato tramite cromatografia (SiO₂) eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (cicloesano:CH₂Cl₂=85:15)

Resa = 27%, oleoso giallo fluorescente

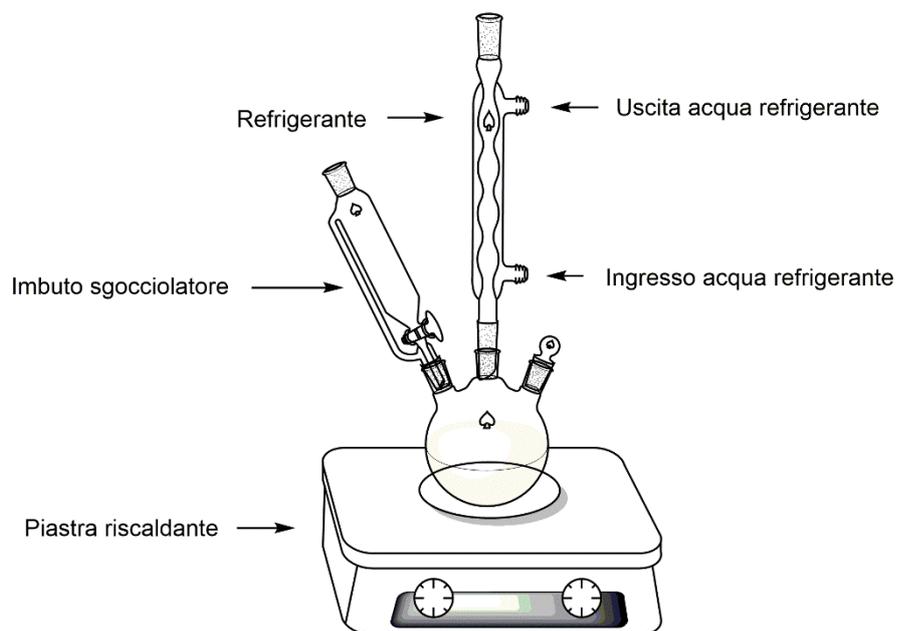
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.64 (s, 2H, CH aromatico del benzotiazolo), 7,44 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5 del tiofene), 7.10 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 2.66 (t, 4H, T-CH₂ catena alifatica), 1.64-1.59 (m, 4H, T-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.28-1.16 (m, 12H, (CH₂)₃ catena alifatica), 0.81 (t, 6H, CH₃ catena alifatica).

3.3. Sintesi del 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (B6P)



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mol	g	ml
p-metossifenolo	1	124	0,3998	49,46	
KOH	1,5	56	0,5761	32,32	
MeOH					80
1,6-dibromoesano	2	243	0,8197	200,00	126
Acetone					160

Per svolgere questa sintesi è stato adoperato il seguente sistema:



Ad una soluzione di 1,6-dibromoesano (B6B) in acetone viene aggiunta, goccia a goccia, una soluzione di KOH e p-metossifenolo in MeOH (80 ml); al termine dello sgocciolamento si porta a riflusso per un'ora.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, si filtra su buckner il solido precipitato (KBr) e lo si lava con acetone: il filtrato è stato portato a secco a pressione ridotta e ripreso con etere etilico. La soluzione viene lavata con NaOH 2% e con H₂O distillata fino a neutralizzazione, anidrificata e portata nuovamente a secco a pressione ridotta.

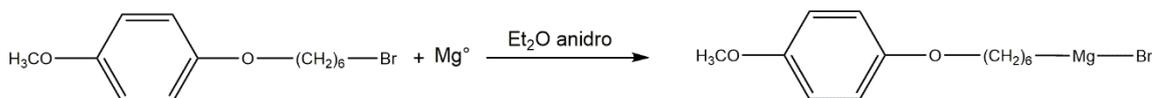
Il prodotto grezzo è stato distillato sottovuoto (P=0,5 mbar, T=52°-54°C) per eliminare il B6B in eccesso, e successivamente cristallizzato a caldo da ligroina.

Resa = 78%, solido bianco

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.83 (s, 4H, CH aromatico), 3.91 (t, 2H, OCH₂ catena alifatica), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (t, 2H CH₂Br catena alifatica), 1.92-1.84 (m, 2H, OCH₂CH₂ catena alifatica), 1.82-1.73 (m, 2H, CH₂CH₂Br catena alifatica), 1.53-1.46 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica).

3.4. Sintesi del 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P)

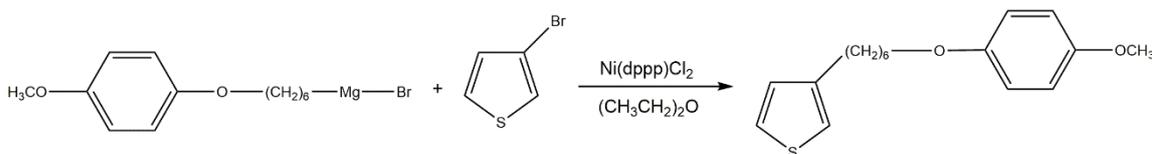
I step: preparazione reattivo di Grignard



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
B6P	1	287	69,60	20,00	
Mg ⁰	1,035	24	72,00	1,75	
Et ₂ O anidro					150

In un pallone a tre colli, dopo 3 cicli vuoto-azoto, sono stati inseriti magnesio metallico (72,00 mmol) e B6P (69,60 mmol). Nell'imbutto sgocciolatore è stato inserito Et₂O anidro. Mediante imbutto sgocciolatore è stato aggiunto Et₂O anidro e successivamente si è riscaldato a riflusso per 5h sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la soluzione del reattivo di Grignard è stata trasferita, via canula, nell'imbutto sgocciolatore del secondo reattore.

II step: reazione di coupling



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
3-bromo-tiofene	0,85	168	59,00	9,617	5,7
Ni(dppp)Cl ₂	0,15 % mole	542	0,10	0,056	

Si è lasciata sgocciolare lentamente la soluzione del reattivo di Grignard dall'imbuto nel secondo reattore, contenente 3-bromotiofene (59,00 mmol) e Ni(dppp)Cl₂ (0,10 mmol), mantenendo bassa la temperatura tramite un bagno di ghiaccio e sale (T=0°-5°C). La miscela di reazione è stata quindi degasata con azoto e riscaldata a riflusso per 16h sotto agitazione.

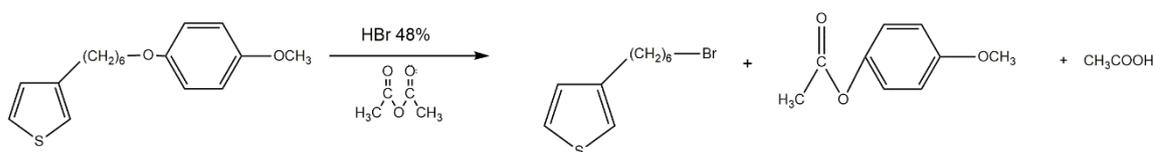
Dopo raffreddamento, la miscela di reazione è stata versata in 300ml di HCl al 2% e successivamente estratta con H₂O ed Et₂O, riunendo le fasi organiche e facendo evaporare il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo è stato cristallizzato a caldo da ligroina e ulteriormente purificato tramite cromatografia (SiO₂) (esano:Et₂O = 97:3).

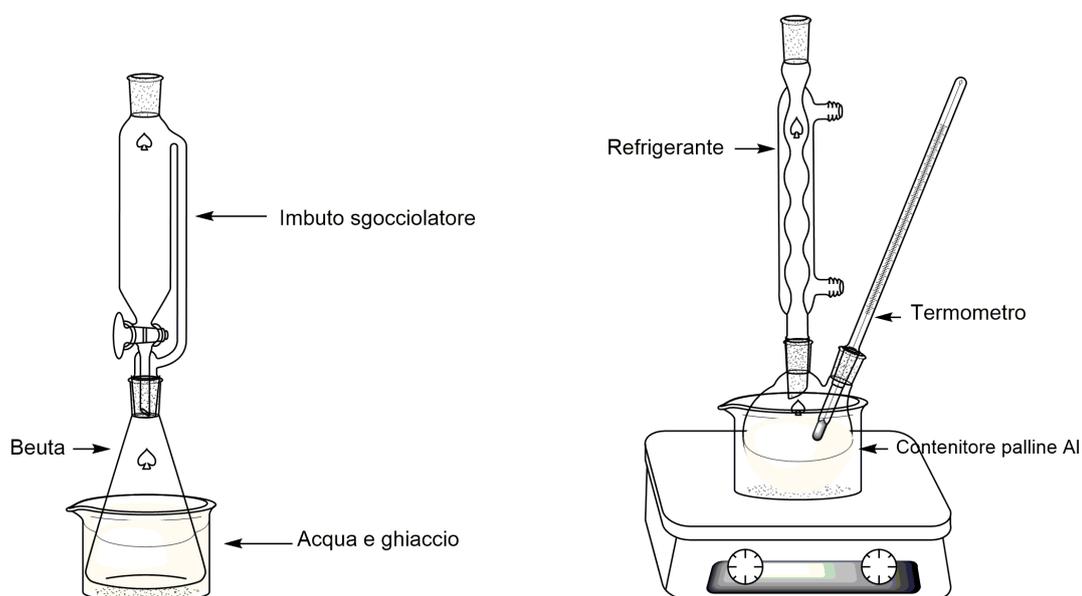
Resa = 30%, solido bianco

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.24-7.22 (m, 1H, CH aromatico in posizione 2 del tiofene), 6.94-6.90 (m, 2H, CH aromatico in posizione 4 e 5 del tiofene), 6.82 (s, 4H, CH aromatico del benzene), 3.90 (t, 2H, OCH₂ catena alifatica), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 2.64 (t, 2H, T-CH₂ catena alifatica), 1.82-1.70 (m, 2H, OCH₂CH₂ catena alifatica), 1.70-1.58 (m, 2H, T-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.54-1.38 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica).

3.5. Sintesi del 3-(6-bromoetil) tiofene (T6Br)



Reagenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
T6P	290	20,69	6,00	
Anidride acetica				19,5
HBr 48% in H ₂ O				14,1



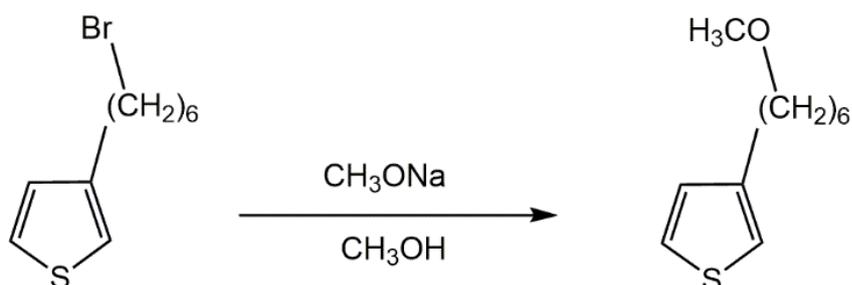
Si è fatta sgocciolare lentamente l'anidride acetica in HBr al 48%, raffreddando il tutto in un bagno di acqua e ghiaccio. La soluzione è stata successivamente versata in un pallone contenente T6P e si è scaldato alla temperatura di 90°C sotto agitazione per 24h.

Dopo aver raffreddato la soluzione, usando acqua e un bagno di ghiaccio, il prodotto è stato estratto con etere di petrolio: la fase organica è stata quindi lavata con una soluzione satura di NaHCO₃ e con H₂O distillata fino a neutralità. Dopo anidrifazione e evaporazione del solvente, il grezzo è stato purificato mediante cromatografia (SiO₂) eluendo con cicloesano.

Resa = 77%, oleoso incolore

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.24-7.22 (m, 1H, CH aromatico in posizione 2 del tiofene), 6.94-6.90 (m, 2H, CH aromatico in posizione 4 e 5 del tiofene), 3.40 (t, 2H, CH_2Br catena alifatica), 2.63 (t, 2H, T- CH_2 catena alifatica), 1.90-1.82 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ catena alifatica), 1.68-1.60 (m, 2H, T- CH_2CH_2 catena alifatica), 1.50-1.32 (m, 4H, $(\text{CH}_2)_2$ catena alifatica).

3.6. Sintesi del 3-(6-metossiesil)tiofene (T6OMe)



Reagenti	PM (g/mol)	mol	g	ml
T6Br	247	0,0155	3,83	
MeOH anidro				52,0
MeONa 30% in CH ₃ OH				16,4

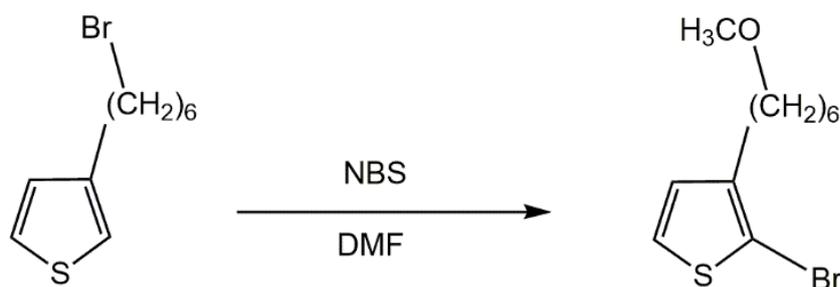
In un pallone a tre colli contenente T6Br, dopo 3 cicli vuoto-azoto, è stato aggiunto CH₃OH anidro (concentrazione 0,3 M) e la soluzione di CH₃ONa 30% in CH₃OH (8,2 ml). Dopo aver degasato per 30 minuti, la miscela è stata riscaldata sotto agitazione a riflusso per 4 h, facendo un'ulteriore aggiunta di soluzione di metossido a metà del tempo (8,2 ml).

Raffreddata a temperatura ambiente, la soluzione è stata versata in H₂O ed estratta con Et₂O. Dopo anidificazione e evaporazione del solvente, il grezzo non è stato ulteriormente purificato in quanto risultava pulito.

Resa = 90%, liquido incolore

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.24-7.22 (m, 1H, CH aromatico in posizione 2 del tiofene), 6.94-6.90 (m, 2H, CH aromatico in posizione 4 e 5 del tiofene), 3.36 (t, 2H, CH₂O), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 2.63 (t, 2H, T-CH₂ catena alifatica), 1.68-1.54 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica), 1.42-1.32 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica).

3.7. Sintesi del 2-bromo-3-(6-metossiesil)tiofene (BT6OMe)



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mol	g	ml
T6OMe	1	199	0,0132	2,62	
NBS	1	178	0,0132	2,35	
DMF					26,8

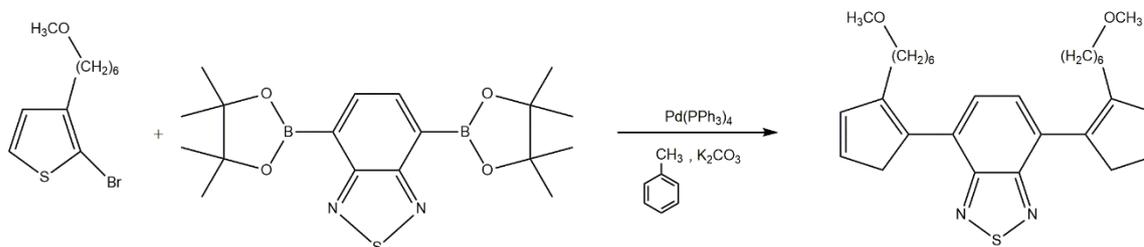
In un pallone a tre colli, contenente una soluzione di T6OMe in DMF (0,0132 mol in 13,4 ml), è stata aggiunta mediante un imbuto sgocciolatore una soluzione di NBS in DMF (0,0132 mol in 13,4 ml). Terminata l'aggiunta, che è stata eseguita ad una temperatura di -20°C in atmosfera inerte, la soluzione è stata lasciata sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente.

La soluzione ottenuta è stata versata in 500 ml di soluzione mezza satura di NaCl ed estratta con eptano, successivamente lavata con KHCO₃ al 5% e con H₂O fino a neutralità. Dopo anidificazione e evaporazione del solvente, il grezzo non è stato ulteriormente purificato in quanto risultava pulito.

Resa = 89%, oleoso giallo chiaro

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.18 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5 del tiofene), 6.78 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 3.36 (t, 2H, CH₂O), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 2.56 (t, 2H, T-CH₂ catena alifatica), 1.64-1.54 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica), 1.44-1.34 (m, 4H, (CH₂)₂ catena alifatica).

3.8. Sintesi del 4,7-bis-(3-metossiesiltiofene-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo (T6OMeBTZ) con reazione Suzuki



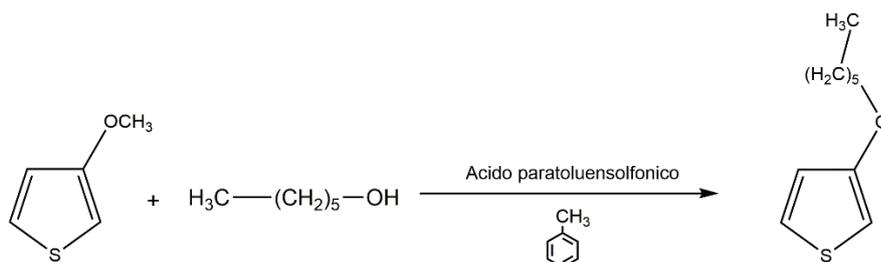
Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
BT6OMe	1	277	1,08	0,300	
4,7-bis-pinacolato-diborano-2,1,3-benzotiadiazolo	0,4	388	0,43	0,168	
Pd(PPh ₃) ₄	7% mole	1155	0,07	0,087	
Toluene					6
K ₂ CO ₃ (2M)					5

La metodica di sintesi adottata è del tutto simile a quella riportata nel paragrafo 3.2., quindi ci si limiterà a riportare la resa e i risultati dell'analisi ¹H-NMR del prodotto ottenuto.

Resa = 26%, oleoso arancio fluorescente

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.64 (s, 2H, CH aromatico del benzoditiazolo), 7.44 (d, 2H, CH aromatico in posizione 5 del tiofene), 7.10 (d, 2H, CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 3.30 (t, 4H, CH₂O), 3.28 (s, 6H, OCH₃), 2.66 (t, 4H, T-CH₂ della catena alifatica), 1.70-1.58 (m, 4H, CH₂CH₂O), 1.52-1.44 (m, 4H, T-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.34-1.24 (m, 8H, (CH₂)₂ catena alifatica).

3.9. Sintesi del 3-esilossitiofene (TO6)



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mol	g	ml
TOMe	1	114	0,0174	2	1,75
Toluene		92			16,8
Esanolo	2	102	0,0348	3,55	4,4
Acido paratoluen solfonico	0,15	190	0,0026	0,6	

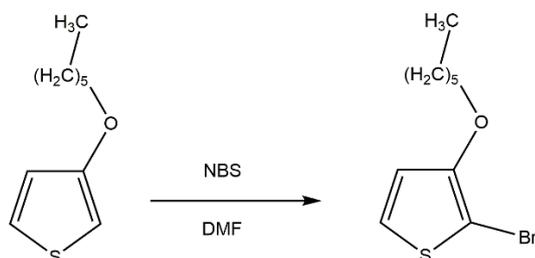
In un pallone a tre colli, contenente 3-metossitiofene (0,0175 mol), dopo 3 cicli vuoto-azoto, è stato aggiunto toluene e successivamente esanolo (0,0348 mol). Infine è stato aggiunto acido p-toluensolfonico. La miscela è stata tenuta a riflusso per 20h sotto N₂.

Raffreddata a temperatura ambiente, la soluzione è stata estratta con H₂O e diclorometano. Dopo anidificazione ed evaporazione del solvente, il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica.

Resa = 68%, liquido incolore

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.16 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5 del tiofene), 6.78 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 6.22 (m, 1H, CH aromatico in posizione 2 del tiofene), 3.98 (t, 2H, OCH₂), 1.75 (m, 2H, T-O-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.32-1.50 (m, 6H, (CH₂)₃ catena alifatica), 0.91 (t, 3H, CH₃) catena alifatica).

3.10. Sintesi del 2-bromo-3-esilossitiofene (TO6Br)



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mol	g	ml
TO6Me	1	184	0,0027	0,504	
NBS	1	178	0,0028	0,504	
DMF					3,7

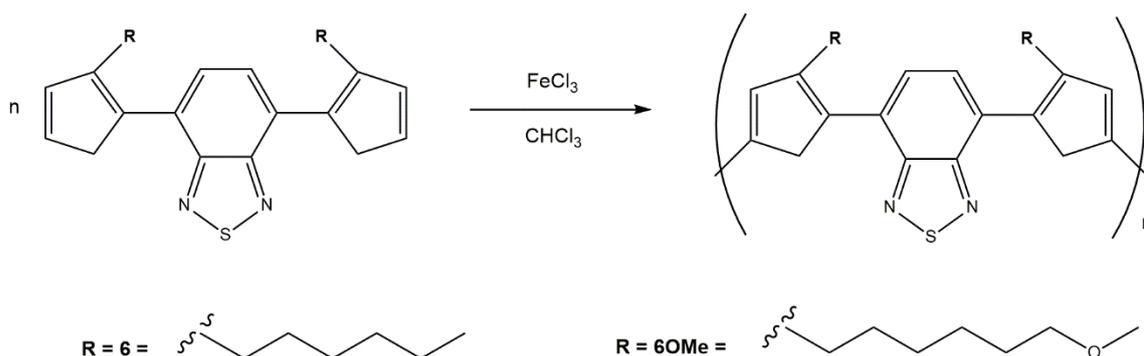
In un pallone a tre colli, contenente una soluzione di TO6Me in DMF (0,2935 mol), è stata aggiunta mediante imbuto sgocciolatore una soluzione di NBS in DMF (3,7 ml). Terminata l'aggiunta, la soluzione è stata lasciata sotto agitazione per una notte a temperatura ambiente.

La soluzione ottenuta è stata estratta con H₂O ed etere etilico. Dopo anidificazione ed evaporazione del solvente, il grezzo non è stato ulteriormente purificato in quanto risultava pulito.

Resa = 98%, liquido giallo chiaro

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.18 (d, 1H, CH aromatico in posizione 5 del tiofene), 6.78 (d, 1H, CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 3.98 (t, 2H, OCH₂), 1.75 (m, 2H, T-O-CH₂CH₂ catena alifatica), 1.32-1.50 (m, 6H, (CH₂)₃ catena alifatica), 0.91 (t, 3H, CH₃ catena alifatica).

4. SINTESI DEI POLIMERI



Reagenti	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	ml
T6BTZ	1	469	0,107	0,050	
FeCl ₃	4	162	0,427	0,069	
CHCl ₃ anidro					5

Per semplicità si riporta soltanto la sintesi del poli 4,7-bis-(3-esiltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo, in quanto è la stessa impiegata per l'altro polimero.

Ad una sospensione di FeCl₃ (0,427 mmol) in cloroformio anidro (5ml), è stata aggiunta a temperatura ambiente una soluzione di 4,7-bis-(3-esiltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo, in circa 20 minuti, sotto flusso di argon. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione per circa 20h.

Al termine, è stato aggiunto THF (50 ml) e si è trasferita la miscela di reazione in un imbuto separatore in cui sono state eseguite delle estrazioni con 100 ml di CHCl₃ e 100 ml di soluzione acida al 2% di HCl fino alla completa rimozione del Fe²⁺ (saggio indicatore con NH₄SCN al 5% in H₂O). Dopo aver lavato la fase organica con H₂O distillata fino a neutralità, si è fatto evaporare il solvente a pressione ridotta.

Il polimero grezzo è stato frazionato mediante lavaggi con CH₃OH direttamente sul film ottenuto.

Di seguito sono riportati rese e risultati dell'analisi $^1\text{H-NMR}$ dei prodotti ottenuti:

- Poli-4,7-bis-(3-esiltiofen-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo

Resa = 54%, solido rosso scuro/viola

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.64 (CH aromatico del benzotiazolo), 7.26 (CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 2.66-2.62 (T- CH_2 catena alifatica), 1.64-0.86 (CH_2 catena alifatica), 0.84-0.62 (CH_3 catena alifatica).

- Poli-4,7-bis-(3-metossiesiltiofene-2-il)benzo[1,2,5]tiadiazolo

Resa = 79%, solido viola scuro/nero

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.64 (CH aromatico del benzoditiazolo), 7.26 (CH aromatico in posizione 4 del tiofene), 3.34-3.24 (CH_2O e OCH_3), 2.68-2.64 (T- CH_2 della catena alifatica), 1.80-1.24 (CH_2 catena alifatica).

5. REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE

5.1. Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale

L'anodo, che permette il drenaggio delle cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da una bassa resistenza (circa 20 Ω) ed un'elevata trasparenza (>90% a 50 nm di spessore).

Utilizzando vetrini 2 x 2 cm, sulla cui superficie è depositato in maniera uniforme uno strato di ITO, mediante l'uso di scotch è stata protetta un'area di 1,5 x 1,0 cm ed è stato eseguito il cosiddetto etching, ovvero il trattamento con una soluzione di HCl 10% a 60°C per 15 minuti, per rimuovere l'ITO in eccesso.

Dopo aver rimosso lo scotch, i vetrini sono stati sciacquati prima con H₂O poi con alcol isopropilico e successivamente asciugati delicatamente mediante flusso di azoto.

5.2. Deposizione del film di PEDOT:PSS

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS in acqua è stata diluita 1:1 con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti al sonificatore, per favorirne la completa miscelazione, il PEDOT:PSS è stato steso sulla cella mediante il DoctorBlade: esso è costituito da una lama regolabile tramite due manopole, che consentono di calibrare la distanza della lama al vetrino. Dopo aver steso il film, si è lasciato asciugare il solvente e si è proceduto al primo trattamento termico sottovuoto con pistola termica a 120°C per 2h.

5.3. Realizzazione dello strato fotoattivo

Sono state preparate 2 blend, miscelando i polimeri sintetizzati con un polimero accettore, ovvero PCBM:

- T6BTZ (2,5 mg), PCBM (2,5 mg), clorobenzene (0,5 ml)
- T6OMeBTZ (2,5 mg), PCBM (2,5 mg), clorobenzene (0,5 ml)

Essendo i polimeri sintetizzati donatori accettori, sono stati depositati anche tal quali senza l'aggiunta di PCBM (2,5 mg in 0,5 ml di clorobenzene), in quanto è presente l'unità accettrice del benzotriadiazolo.

Gli strati fotoattivi sono stati depositi tramite DoctorBlade ed è stato eseguito un ulteriore trattamento termico a 120°C sotto vuoto in pistola termica per 30 minuti, al fine di consentire il conseguimento di un miglior ordine strutturale dei film.

5.4. Realizzazione del catodo di alluminio

Il catodo è costituito da un sottilissimo strato di alluminio, depositato tramite uno strumento che permette di ottenere strati di circa 100 nm di spessore, attraverso l'evaporazione di una piccola quantità di Al depositata su un crogiolo di tungsteno (collegato ad una corrente intensa), sotto un vuoto molto spinto (10^{-6} – 10^{-7} mbar).

Dopo aver protetto con scotch la parte della cella su cui non si vuole depositare l'alluminio, la si inserisce all'interno dell'evaporatore e seguendo le procedure standard si fa evaporare il metallo. Prima di rimuovere i vetri dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente; i vetri così realizzati possono essere subito misurati.

5.5. Studio delle performances delle celle

Le celle fotovoltaiche vengono illuminate con Solar Simulator, un dispositivo che fornisce l'illuminazione paragonabile alla luce naturale del sole.

Lo studio delle performances delle celle viene effettuato con un multimetro Keithley 2400: con esso si misura per prima cosa l'effetto fotoelettrico, a seguire si effettuano prove al buio (diodo) invertendo l'ordine dei cavi. Lo studio del comportamento come diodo evidenzia i punti di conduzione della cella (assenza dell'effetto fotoelettrico).

Bibliografia

- [1] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, US, 2007.
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiamid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J Chem Soc Chem Comm.* 1977: 578
- [3] Brevetto per invenzione industriale 530753 depositato presso UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI per Invenzioni, Modelli, Marchi, Ministero dell'Industria e del Commercio, Roma.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. McDiarmid, *Phys. Rev. Letters* **39** (1977) 1098
- [5] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, 2007.
- [6] G. Zerbi, *La Chimica e l'Industria*, 73 (1991) 355
- [7] Wypych, G. (2016). *Handbook of Polymers: Second Edition. Handbook of Polymers: Second Edition.*
- [8] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J polym Sci Polym Lett Ed*,1980, 18
- [9] J.W.P. Dudek, *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1980, 18
- [10] J. Roncali, *Chem. Review*, 1992, 92, 711-738.
- [11] J. Roncali, *Chem. Rew.* 1992 (1992) 711
- [12] A. Iraqui, G. W. Barcher, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 25
- [13] J. P. Lère-Porte, J. J. E. Moreau, C. Torreilles, *Eur. J. Org. Chem.* 2001 1249
- [14] S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* 93 (1998) 123)
- [15] R.D McCullough, R.D. Lowe, M.Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 904
- [16] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 1991.

- [17] Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, 64, (1994), 69
- [18] M. Skompska, *Elsevier*, 46, 2001, 4007-4015
- [19] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Synth. Met.* 122 (2001) 267
- [20] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, 1995, 77, 11-64.
- [21] J. Vetter, P. Novák, M.R Wagner, C. Veit, *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. *Journal of Power Sources*. 147 (1-2): 269–281.
- [22] M. Gratzel, *Account of Chemical Research*, 2009, 42, 1788-1798.
- [23] Sito Web:
http://www.walkingitaly.com/tuserg/tusreg_dafare/elet.htm
- [24] K. Raymond, S. Heinz, *Revolution in lamps: a chronicle of 50 years of progress, 2nd ed.*, The Fairmont Press, Inc., 2001, 122–124.
- [25] J. Millman, *Electronic devices and circuits*. Singapore: McGraw-Hill International. 1985, 397.
- [26] Yagai, S., Suzuki, M., Lin, X., Gushiken, M., Noguchi, T., Karatsu, T., Nakayama, K. I. (2014). *Chemistry - A European Journal*, 20(49), 16128–16137.
- [27] C. Della Casa, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *Adv Mater.*, 1995, 7, 1005.
- [28] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Osterholm, J. Korvola, *Polymer*, 1992, 33, 1559.