

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

**Effetto dell'eteroatomo sulle proprietà chirali e
fotovoltaiche in materiali polieteroalchiltiofenici**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Letterio Giannino

RELATORE

Prof. Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Dott. Martina Marinelli

Prof. Massimiliano Lanzi

Sessione II

Anno Accademico 2017-2018

INDICE

Introduzione

1	POLIMERI CONDUTTORI	1
1.1	Quadro generale.....	1
1.2	Meccanismo di conduzione elettrica.....	2
1.3	Drogaggio (doping).....	5
2	POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI	9
2.1	Struttura e caratteristiche generali.....	9
3	METODI DI POLIMERIZZAZIONE	14
3.1	Sintesi non-regiospecifiche.....	14
3.2	Sintesi regiospecifiche.....	16
4	POLIALCHILTIOFENI CHIRALI	20
4.1	Dicroismo circolare.....	21
5	APPLICAZIONI ED USI DI POLIALCHILTIOFENI	24
5.1	Transistor ad effetto di campo (<i>FET</i> e <i>OFET</i>).....	24
6	CELLE FOTOVOLTAICHE	26
6.1	Quadro generale.....	26
6.2	Celle a base di silicio.....	26
6.3	Celle fotovoltaiche organiche (OPV).....	28
6.4	Meccanismo di fotogenerazione.....	29
6.5	Sistemi donatori ed accettori.....	30
6.6	Morfologia delle OPV.....	32
6.7	Sistemi di valutazione del dispositivo fotovoltaico.....	34

Risultati e discussione

1.	SCOPO DELLA TESI	40
2.	PREPARAZIONE DEI PRECURSORI MONOMERICI	42
3.	PREPARAZIONE DEI POLIMERI	45
3.1	Caratteristiche dei polimeri ottenuti.....	47
4.	CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI	50
4.1	Spettroscopia ¹ HNMR.....	50

4.2	Analisi termiche DSC e TGA.....	55
4.3	Spettroscopia UV-PL.....	58
4.4	Spettroscopia di dicroismo circolare.....	61
4.5	Realizzazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche.....	66
CONCLUSIONI.....		68

Parte sperimentale

1.	STRUMENTI.....	72
2.	SOLVENTI E REAGENTI.....	73
3.	SINTESI DI INTERMEDI E MONOMERI.....	74
3.1	Sintesi di 3-mercaptotiofene.....	74
3.2	Sintesi di 3-(esiltio)tiofene.....	75
3.3	Sintesi di 2,5-dibromo-3-(esiltio)tiofene.....	76
3.4	Sintesi di (S)-2-metil-1-butiltoluensolfonato.....	77
3.5	Sintesi di (S)-1-bromo-2-metilbutano.....	79
3.6	Sintesi di (S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene.....	79
3.7	Sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene.....	80
3.8	Sintesi di (S)-3-(2-metilbutossi)tiofene.....	81
3.9	Sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-(2-metilbutossi)tiofene.....	82
4	SINTESI DEI POLIMERI.....	83
4.1	Sintesi di poli-3-(esiltio)tiofene.....	83
4.2	Sintesi di poli-(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene.....	85
4.3	Sintesi di poli-(S)-3-(2-metilbutossi)tiofene.....	86
5	SINTESI DEL MONOMERO BITIOFENICO.....	87
5.1	Sintesi di (S)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiofene.....	87
5.2	Sintesi del 3,3'-bis((S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi))-2,2'-bitiofene.....	89
A.	Tentativo 1.....	89
B.	Tentativo 2.....	90
BIBLIOGRAFIA.....		91

INTRODUZIONE

1. POLIMERI CONDUTTORI ^[1-3]

1.1 Quadro generale

I comuni materiali polimerici sono considerati degli ottimi isolanti, sia elettrici che termici, e come tali trovano impiego nei più disparati campi applicativi, a partire dall'elettronica e dall'edilizia, includendo medicina ed altri ancora.

Tuttavia, esistono particolari polimeri detti "*elettroattivi*" che condensando le proprietà conduttrici dei metalli con quelle tipiche di un polimero, come leggerezza, lavorabilità e proprietà meccaniche, risultano essere materiali di notevole interesse tecnologico.

Tali polimeri conduttori possono essere classificati in due fondamentali categorie:

- *Polimeri estrinsecamente conduttori* (ECPs), ovvero materiali composti in cui la matrice polimerica, spesso di basso costo, viene caricata con polveri o scaglie di metalli conduttori (rame, argento, oro e alluminio) o con fibre di grafite, vetro metallizzato e altro ancora.

La conduttività finale del materiale dipenderà quindi dal tipo di riempitivo utilizzato, nonché dalla sua concentrazione, forma geometrica e orientazione.

- *Polimeri intrinsecamente conduttori* (ICPs), ovvero polimeri che grazie alla loro struttura, costituita da uno scheletro di legami σ ortogonalmente disposto a un sistema di orbitali p , danno luogo ad un'estensione di coniugazione di legami π lungo tutta la catena permettendo la conduzione della carica elettrica.

Nonostante queste caratteristiche strutturali, tali polimeri necessitano tuttavia di un opportuno drogaggio per manifestare una conduttività simile a metalli e semiconduttori inorganici.

Il primo polimero a suscitare interesse, grazie alla sua struttura polienica e a un opportuno drogaggio, fu il Poliacetilene (PA).

Il PA, esistente in due possibili forme (cis e trans), possiede tra gli ICPs conosciuti il valore di conducibilità più elevato e per questo è stato oggetto principale di un gran numero di studi. Tuttavia, la sua elevata reattività ad aria ed acqua e la sua insolubilità ed infusibilità lo rendono poco utilizzabile a livello industriale, richiedendo perciò lo sviluppo di altri polimeri intrinsecamente conduttori.

I sistemi *poliaromatici* e *polieteroaromatici* possiedono anch'essi un esteso sistema π costituito da orbitali p_z perpendicolari allo scheletro di legami σ . La libera rotazione attorno ai legami semplici rende il polimero coniugato capace di assumere un gran numero di conformazioni, alcune delle quali maggiormente favorite rispetto ad altre: si preferisce, infatti, una situazione di planarità che vede gli orbitali p dei singoli anelli disposti in parallelo uno rispetto all'altro, così da ottenere una maggiore estensione di coniugazione e quindi maggiore conduttività.

I principali ICPs sono il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il poliisotianafene (PITN) ed il polietilendiossitifene (PEDOT). Le relative strutture sono riportate in Figura 1.

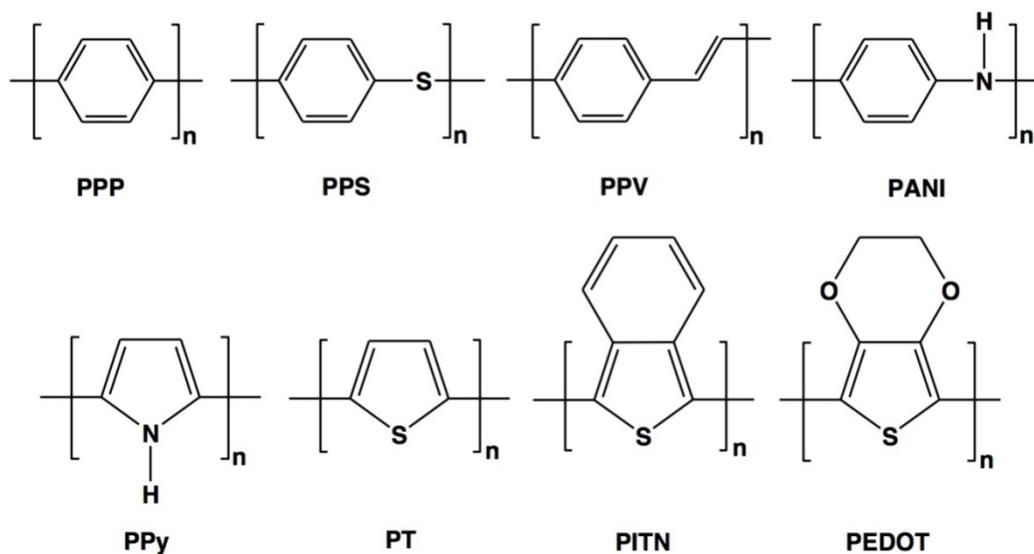


Figura 1. Strutture dei principali ICPs.

1.2 Meccanismo di conduzione elettrica

Nei polimeri, il fenomeno della conduzione elettrica dipende dalle caratteristiche strutturali della macromolecola e può essere spiegato tramite il “modello a bande” sviluppato per i semiconduttori inorganici.

Come ribadito in precedenza, la struttura tipica dei polimeri conduttori prevede l'alternanza di legami singoli (σ) e doppi (π) lungo la catena principale: gli atomi di carbonio, essendo ibridati sp^2 , presentano orbitali p_z (ciascuno contenente un elettrone spaiato) paralleli tra loro ed ortogonali ai legami semplici che,

sovrapponendosi lateralmente, formano un orbitale di legame π ed uno di antilegame π^* .

Per convenzione, si definisce HOMO (orbitale molecolare occupato a più alta energia) l'orbitale molecolare di legame π e LUMO (orbitale molecolare non occupato a più bassa energia) l'orbitale di antilegame π^* .

La coniugazione del sistema, cioè l'alternarsi di doppi legami coniugati, e la sovrapposizione degli orbitali molecolari comportano la formazione di una serie di livelli quasi isoenergetici e la creazione delle due bande responsabili dei fenomeni elettrici: la banda di valenza (minore energia) e la banda di conduzione (maggiore energia).

Il trasferimento di elettroni tra queste due bande, la cui separazione energetica prende il nome di Energy gap (E_g), determina la capacità di condurre del materiale, possibile solo ove vi sia una differenza energetica appropriata e/o il sistema venga opportunamente sollecitato.

Incrementare la coniugazione porta ad una diminuzione della differenza energetica esistente tra le due bande, favorendo così i fenomeni di trasferimento di elettroni da quella ad energia inferiore a quella ad energia superiore (Figura 2).

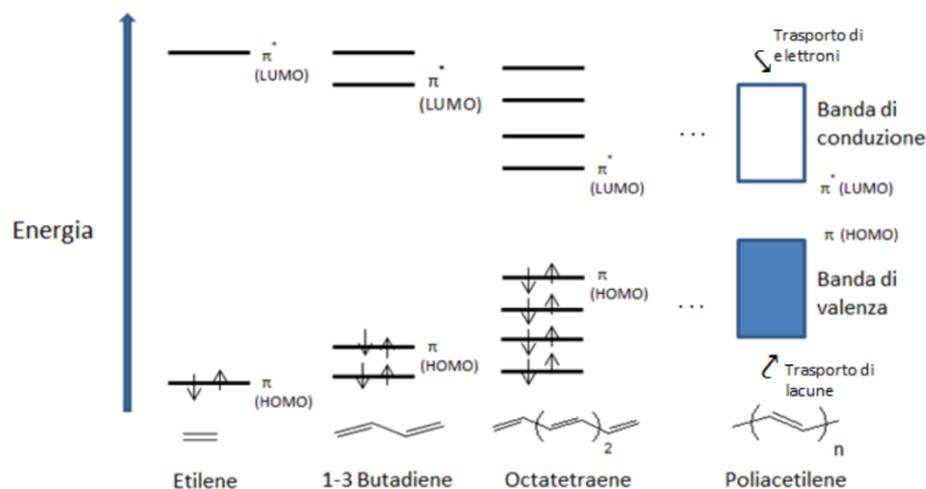


Figura 2. Diagramma degli orbitali molecolari π di diversi sistemi coniugati a confronto.

L'entità della separazione energetica è di fondamentale importanza per definire con quale facilità l'elettrone eccitato migri dalla banda di valenza a quella di conduzione. In base a ciò, si identificano i tre tipi di sistemi elettricamente attivi mostrati in Figura 3:

- Metalli: E_g pari a zero con sovrapposizione delle due bande;
- Semiconduttori: E_g minori di 1 eV;
- Isolanti: E_g di circa 2,5 eV.

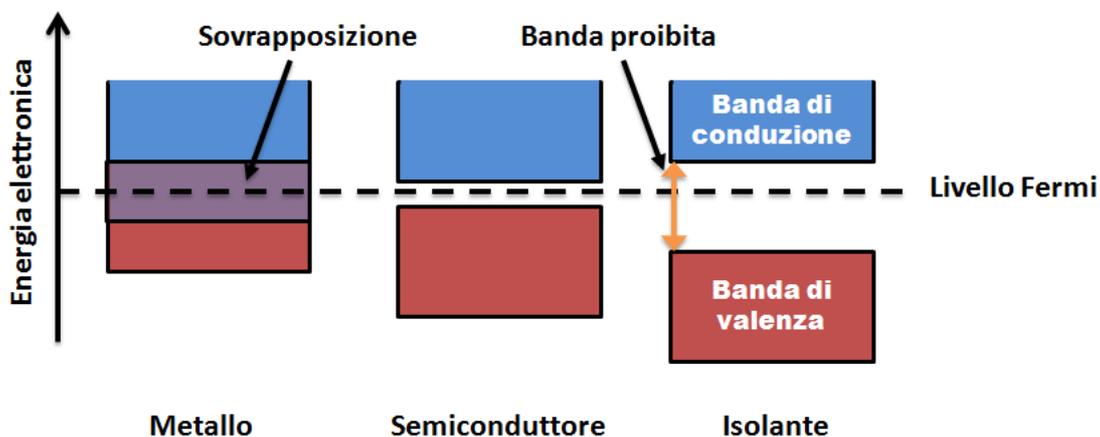


Figura 3. Rappresentazione di bande di valenza/conduzione per metalli, semiconduttori e materiali isolanti.

I polimeri π coniugati vengono considerati semiconduttori poiché si osserva un valore di E_g non elevato che ammonta a circa 1 eV. L'elettrone, in seguito a fotoeccitazione o eccitazione termica, viene dunque promosso alla banda di conduzione nella quale è libero di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico. Il trasporto di cariche all'interno del materiale avviene per lo più intracatena, a causa di un allineamento parallelo delle catene, ma in presenza di un forte impaccamento sono possibili anche fenomeni di trasporto intercatena (hopping).

Inoltre, quando si parla di semiconduttori organici, è importante tenere in considerazione una serie di problematiche connesse alla conducibilità derivanti da diversi fattori:

- limitata coniugazione a causa della presenza di difetti strutturali es. atomi di carbonio ibridati sp^3 ;
- limitata planarità della catena a causa della libera rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro polimerico;
- presenza di regioirregolarità lungo la catena principale a causa di difetti di concatenamento;

- presenza di generiche impurezze che limitano il passaggio degli elettroni lungo lo scheletro macromolecolare.

1.3 Drogaggio (Doping)

I classici materiali polimerici, essendo composti organici, a causa di una bassa mobilità elettronica vengono considerati degli isolanti. Nel nostro caso, anche i polimeri elettroattivi per poter mostrare al meglio le loro capacità conduttive devono essere “drogati”; l'operazione di doping, permette un parziale avvicinamento delle due bande con conseguente diminuzione dell' E_g , favorendo così la promozione dell'elettrone alla banda di conduzione.

Il drogaggio è un trattamento riservato anche ai semiconduttori inorganici che, possedendo tuttavia un differente meccanismo di conduzione, vengono drogati tramite l'inserimento di specie come arsenico (*semiconduttore di tipo n*) o boro (*semiconduttore di tipo p*) all'interno del reticolo cristallino del semiconduttore, creando siti elettrone-ricchi ed elettrone-poveri che favoriscono la conduzione.

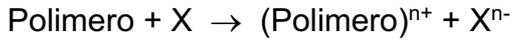
Al contrario, per un polimero il processo di drogaggio può dirsi reversibile e consiste in un trasferimento di carica che ha luogo per mezzo di parziali ossidazioni e riduzioni della struttura macromolecolare. Queste reazioni sono possibili poiché i polimeri coniugati possiedono elevati valori di affinità elettronica (EA) e bassi potenziali di ionizzazione (EI), rendendo energeticamente semplice l'acquisto e la rimozione di elettroni.

Il trattamento si effettua esponendo o addizionando al polimero dei vapori o una soluzione della sostanza drogante (*doping chimico*); in alternativa, il medesimo risultato può essere ottenuto per via elettrochimica (*doping elettrochimico*).

In base al tipo di agente drogante utilizzato possiamo distinguere:

- *Drogaggio ossidativo o p-doping*: il drogante utilizzato è una specie “X” ossidante, cioè un composto elettrone-accettore come acidi di Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$), alogeni (I_2 , Br_2) ed acidi protici forti. La reazione porta alla formazione di un complesso in cui il polimero caricato positivamente è bilanciato da un

controione negativo che mantiene l'elettroneutralità senza partecipare alla conduzione:



- *Drogaggio Riduttivo o n-doping*: in questo caso il drogante utilizzato è una specie "Y" riducente, dunque un elettrone-donatore come metalli alcalini in fase gassosa (Na, K) o in fase liquida (NH₃). In seguito a reazione, si ottiene un polimero carico negativamente e bilanciato da un controione positivo:



A differenza dei semiconduttori inorganici, in cui la carica viene trasportata dagli elettroni, in questo caso le specie responsabili della conduzione sono dette *polaroni* e *bipolaroni* (cationici o anionici in base al tipo di drogaggio attuato).

Nel caso del p-doping, l'agente ossidante sottrae un elettrone π e lascia una lacuna elettronica; si genera un radical catione che, essendo molto instabile, si delocalizza per risonanza su quattro o cinque anelli della catena creando una separazione tra l'elettrone spaiato e la carica. La struttura ottenuta è di tipo "chinoidale" e prende il nome di *polarone cationico*.

La rimozione di un ulteriore elettrone, possibile in una situazione di forte drogaggio, porta alla formazione di un *bipolarone dicationico* (Figura 4).

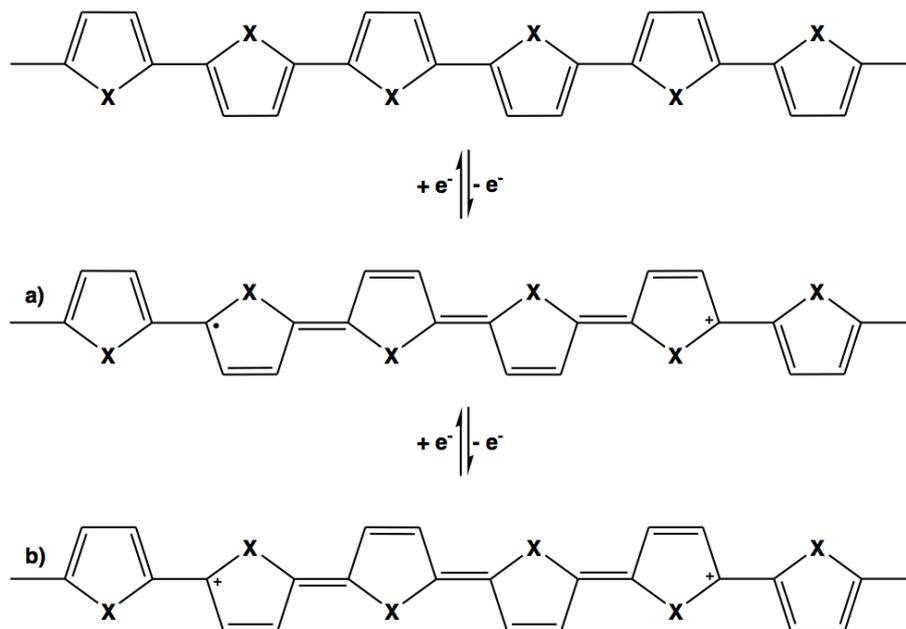


Figura 4. Formazione del polarone cationico (a) e del bipolarone dicationico (b).

Quanto appena descritto, lo si può analogamente osservare in caso di n-doping, con la formazione in questo caso di specie radical anioniche che evolvono in *polaroni anionici* e *bipolaroni dianionici*.

Le specie polaroniche e bipolaroniche, causando un'elevata deformazione strutturale delocalizzata (forme chinoidi), provocano un innalzamento energetico dell'orbitale di valenza, il quale ponendosi all'interno della regione dell'energy gap permette la diminuzione di tale intervallo. Come mostrato in Figura 5, all'aumentare del livello di drogaggio si ha la formazione di una vera e propria banda bipolaronica che, interposta tra le bande di valenza e conduzione, migliora la conducibilità elettrica dei polimeri coniugati di svariati ordini di grandezza (es. politiofene: nove ordini di grandezza).

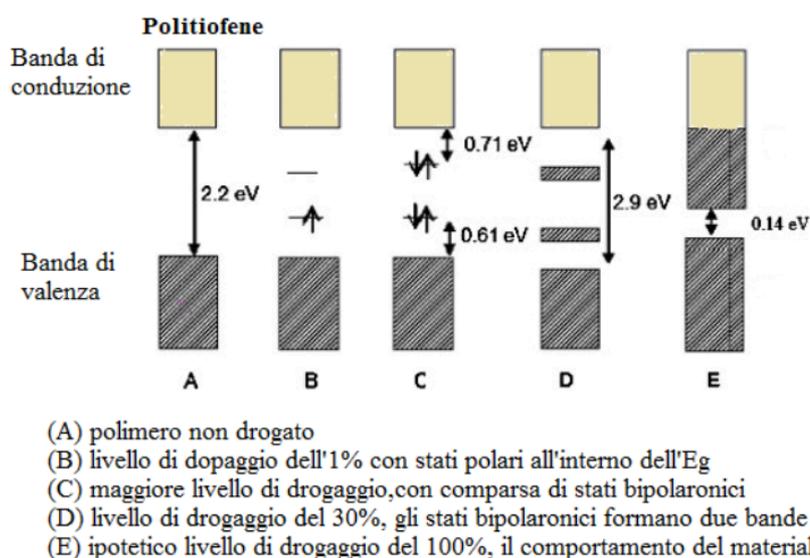


Figura 5. Struttura elettronica a bande del politiofene al variare del livello di drogaggio.

Gli effetti del drogaggio sono dunque molteplici e possono essere riassunti in maniera seguente:

- formazione dei trasportatori di carica (polaroni e bipolaroni) che muovendosi sotto l'azione del campo elettrico rendono il polimero conduttore;
- passaggio dalla forma aromatica alla forma chinoidi (Figura 6) con conseguente aumento della planarità del sistema;

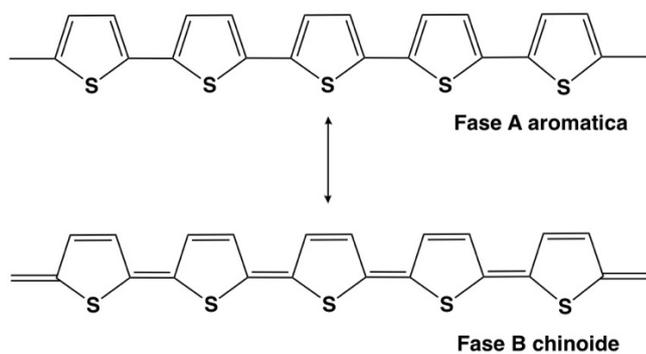


Figura 6. Passaggio da forma aromatica a chinoide.

- comparsa di fenomeni di elettrocromismo, cioè variazione cromatica del polimero al variare dello stato di ossidazione in cui si trova. Ad esempio, se il polimero nella forma neutra è di colore rosso-arancio, una volta drogato diverrà di colore verde-blu poiché, a causa di una maggiore planarizzazione, si osservano assorbimenti a minor energia e dunque a maggior lunghezza d'onda (red shift).

2. POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI [4-5]

2.1 Struttura e caratteristiche generali

Tra i tanti polimeri π coniugati, i *politiofeni* rappresentano senza dubbio la categoria di materiali elettroattivi più studiata ed utilizzata. Oltre alla loro elevata conducibilità (10-100 S/cm) e al basso costo di sintesi, essi possiedono elevata resistenza al calore e bassa tossicità che, unite ad un elevato potenziale redox ($E^\circ = 0,70$ V), li rende stabili allo stato neutro fino a 350°C in aria e fino a 900°C in atmosfera inerte.

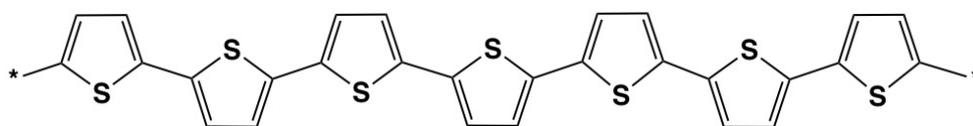


Figura 7. Struttura del politiofene.

Il politiofene è un polimero eterociclico aromatico in cui gli anelli sono legati tra loro in posizione α . Solitamente esiste in strutture semicristalline caratterizzate da domini amorfi, in parte indotti dall'elevata polidispersità, ovvero la presenza di catene di lunghezza variabile che non permettono un impaccamento regolare. Altri fattori che influenzano la cristallinità possono ricercarsi nella presenza di ramificazioni laterali e nella formazione di cross-linking durante la fase di polimerizzazione.

Il politiofene tal quale è difficilmente processabile, in quanto essendo insolubile nei più comuni solventi organici ed infusibile, degrada ancor prima di fondere. Per tali ragioni è perciò necessario funzionalizzare la catena macromolecolare in posizione 3, inserendo catene alchiliche, allo scopo di diminuirne l'impaccamento e distanziare le macromolecole, ottenendo i cosiddetti poli-3-alchiltiofeni (P3AT) (Figura 8).

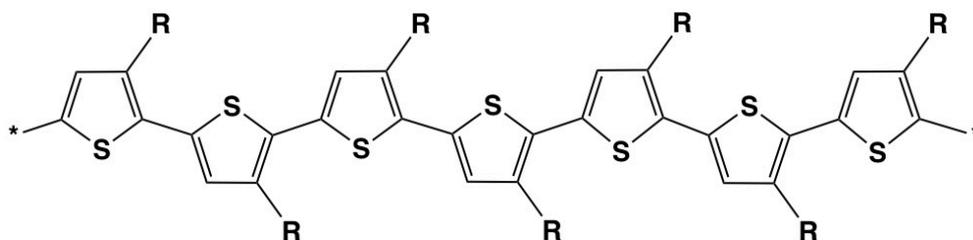


Figura 8. Struttura del P3AT.

Tuttavia, la sostituzione in posizione β , oltre a comportare innanzitutto un immediato effetto di plastificazione interna con aumento della solubilità, provoca una diminuzione di planarità della struttura aromatica a causa dell'ingombro sterico indotto dalle catene alifatiche. In aggiunta, oltre a ridurre la delocalizzazione di carica lungo la macromolecola, influenza l'estensione di coniugazione ed il comportamento redox, con conseguente aumento dell'Energy gap e quindi calo della conducibilità del polimero.

Da evidenze sperimentali, si è osservato come la lunghezza della catena alifatica giochi un ruolo fondamentale per delineare le proprietà finali del polimero. Si richiede infatti una lunghezza compresa tra 4 e 6 atomi di carbonio per unità ripetente: lunghezze troppo ridotte causerebbero infatti un insufficiente effetto plastificante e, al contrario, lunghezze troppo elevate comporterebbero un'ancor minore delocalizzazione di carica, unita a un calo della solubilità per l'instaurarsi di interazioni tra le catene in posizione β .

Inoltre, la presenza di catene laterali in posizione 3 sull'anello tiofenico fa sì che le posizioni α non siano più equivalenti, con conseguente formazione di tre diadi configurazionali (Figura 9) in fase di polimerizzazione:

- testa-coda (H-T)
- testa-testa (H-H)
- coda-coda (T-T)

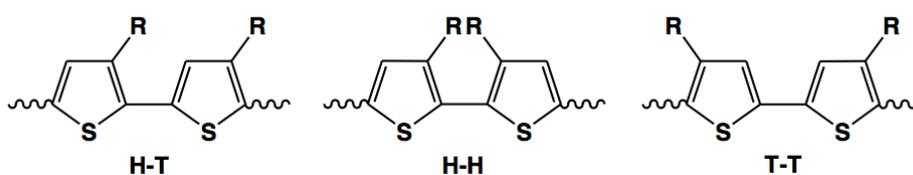


Figura 9. Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti.

A seconda della quantità e del tipo di accoppiamento presente, si distinguono i politiofeni *regioirregolari* (H-H e T-T) da quelli *regioregolari* (H-T). Poichè questi isomeri strutturali posseggono delle proprietà chimico fisiche piuttosto differenti, è fondamentale indirizzare il metodo di sintesi verso un regioisomero piuttosto che un altro.

Infatti, un polimero regioirregolare non può facilmente adottare una conformazione planare a causa dell'elevato ingombro sterico creato dalle catene alchiliche che limitano la libera rotazione attorno al legame C-C. Questo, oltre a comportare una diminuzione dell'estensione di coniugazione con perdita di parte delle proprietà conduttrici del materiale, provoca un minore impaccamento allo stato solido e dunque minore cristallinità. Al contrario, un polimero regio regolare avrà un maggiore ordine conformazionale, più elevata planarità e migliori proprietà elettriche dovute a una ritrovata estensione nella coniugazione; un polimero di questo tipo, può inoltre auto assemblarsi sia allo stato solido che in soluzione, così da avere macromolecole più cristalline e meno solubili (Figura 10).

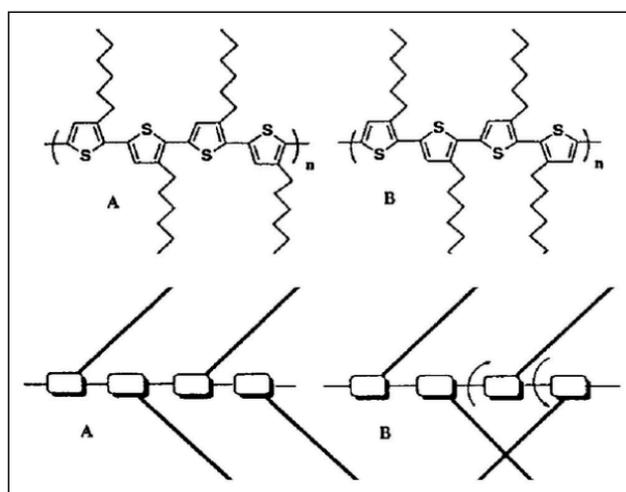


Figura 10. Catene politioleniche con concatenamenti HT (A) e HH, HT (B).

In aggiunta a fenomeni di elettrocromismo se drogati (paragrafo 1.3), i polialchiltiofeni mostrano altri interessanti fenomeni di “cromismo” connessi alla loro conformazione. Si è infatti osservato che in presenza di un non solvente o a basse temperature, la catena polimerica preferisce adottare una conformazione coplanare ordinata, mentre in presenza di un buon solvente o ad alte temperature la struttura predominante è quella disordinata: questi fenomeni prendono il nome di *termocromismo* e *solvatocromismo*.

Nel dettaglio, il termocromismo consiste in una variazione cromatica del polimero allo stato solido dovuta a cambiamenti di temperatura. Aumentando la temperatura, si verifica il passaggio da una conformazione più ordinata e planare ad una

parzialmente ruotata, dunque distorta, con conseguente diminuzione della lunghezza media di coniugazione. Il fenomeno del solvatocromismo, invece, comporta una variazione della colorazione del polimero in soluzione al variare della polarità del solvente e quindi della sua capacità solvatante. Aggiungendo un non-solvente si osserva il raggiungimento di conformazioni più ordinate e planari e quindi a minore energia interna, analogamente a ciò che accade abbassando la temperatura (Figura 11).

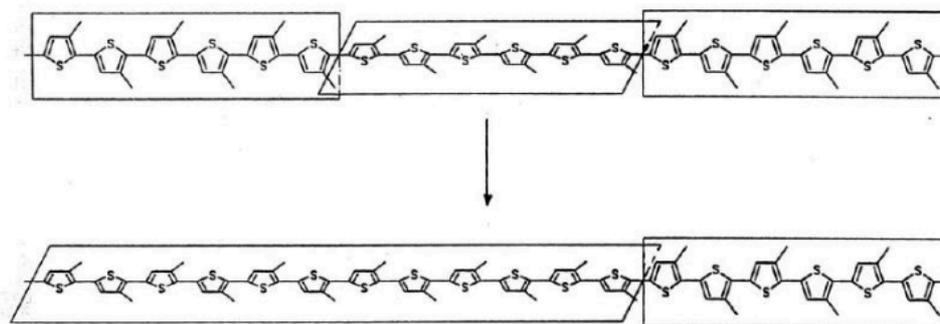


Figura 11. Variazione di conformazione per effetto di un non solvente o della temperatura.

Modificando dunque temperatura e solvente, si avrà una variazione della differenza di energia tra gli orbitali $\pi-\pi^*$ che, essendo responsabili delle transizioni elettroniche nello spettro del visibile, si tradurrà in un cambio di colore del polimero. Si parla di:

- *red shift* (effetto batocromico) se si ha assorbimento di radiazioni meno energetiche a lunghezze d'onda più elevate, con il polimero che assume una colorazione verde-blu;
- *blu shift* (effetto ipsocromico) se si ha assorbimento di radiazioni più energetiche a lunghezze d'onda meno elevate, con il polimero che assume una colorazione rosso-arancio.

Ulteriori sistemi polialchiltiofenici vedono in posizione 3 l'attacco di una catena non puramente alchilica bensì contenente un eteroatomo direttamente legato all'anello tiofenico (-OR, -SR). In base alle caratteristiche elettroniche del gruppo inserito, si

avranno delle variazioni nei livelli energetici π - π^* e dunque una modulazione delle proprietà ottiche e più in generale delle proprietà chimico fisiche del polimero. In particolare, inserendo un gruppo elettron-donatore in posizione β al tiofene, come una catena ossi o tioalchilica, si prevede comporsi una diminuzione del band gap a causa di un innalzamento energetico dell'orbitale HOMO, con conseguente abbassamento del potenziale di ossidazione e quindi origine di uno stato conduttivo stabile.

3. METODI DI POLIMERIZZAZIONE [6]

Generalmente i politiofeni si possono ottenere da monomeri β -sostituiti e funzionalizzati in α in maniera opportuna, in base alle diverse modalità con cui è possibile realizzare reazioni di accoppiamento C-C fra le varie posizioni α del monomero e degli oligomeri.

Le vie di polimerizzazione sono quindi classificabili, a seconda della possibilità di ottenere polimeri regioregolari o non, in sintesi regiospecifiche e non-regiospecifiche.

3.1 Sintesi non-regiospecifiche

a) Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico [7]

Tale metodo di sintesi è uno dei più utilizzati anche su larga scala poiché semplice ed economico; ed utilizza come agente polimerizzante ed ossidante il tricloruro ferrico (FeCl_3), non tossico e poco costoso. Esso, grazie al suo carattere da acido di Lewis, riesce a coordinare il monomero tiofenico tramite il doppietto elettronico libero sull'atomo di zolfo; per questo motivo, affinché la sintesi giunga a compimento, è necessario mantenere attive le lacune di coordinazione del ferro (orbitale d vuoto) utilizzando solventi anidri in cui FeCl_3 non sia solubile (es. CCl_4 , CHCl_3 ecc.).

La reazione viene condotta sotto flusso di azoto con lo scopo di allontanare l'HCl prodotto durante la reazione, che concentrandosi potrebbe degradare il polimero, ed in presenza di un forte eccesso di tricloruro ferrico (rapporto 4:1 rispetto alle moli del monomero). Queste elevate quantità hanno innanzitutto lo scopo di evitare interferenze nel meccanismo di reazione del tipo radical-cationico e permettono inoltre l'ottenimento del polimero direttamente nella forma drogata (Figura 12).

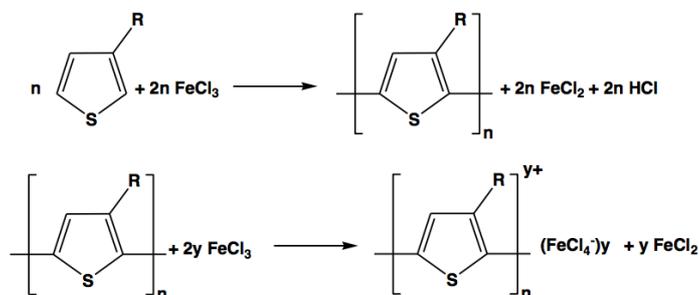


Figura 12. Polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico.

I vantaggi di questo metodo sono molteplici in quanto vi è la possibilità di ottenere il polimero nella sua forma più conduttiva (cioè quella drogata), con elevati pesi molecolari, buone rese e grado di regioregolarità (~70-75 %).

Un ulteriore aspetto interessante di questo metodo, è la possibilità di ottenere polimeri regioregolari a partire da monomeri simmetricamente sostituiti (Figura 13). [8,9]

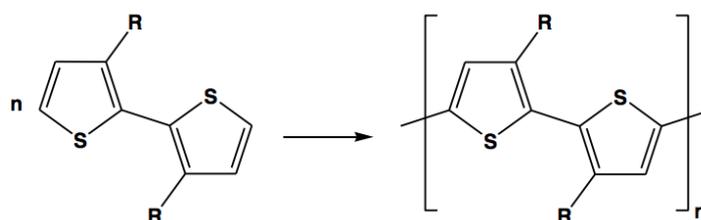


Figura 13. Polialchiltiofeni regioregolari da monomeri simmetricamente sostituiti (es. bitiofene H-H)

b) Sintesi elettrochimica [10-12]

La sintesi di tipo elettrochimico fu la prima ad essere utilizzata nella produzione di politiofeni e porta all'ottenimento di polimeri con coniugazione più estesa e maggiore conducibilità rispetto ai politiofeni ottenuti per sintesi chimica. Nel processo elettrochimico, l'agente ossidante utilizzato è l'elettrodo (anodo) polarizzato ad un opportuno potenziale positivo e l'elettrolita di supporto che fornisce gli anioni necessari al decorso della reazione. Dal momento che il film polimerico viene prodotto direttamente sull'anodo, risulta essere un metodo utile per quei polimeri che non necessitano di ulteriori lavorazioni dopo la sintesi.

Il meccanismo di reazione prevede il susseguirsi di step di ossidazione, formazione di radical cationi, coupling e riaromatizzazioni per perdita di protoni e continua ossidazione della forma neutra del monomero (Figura 14).

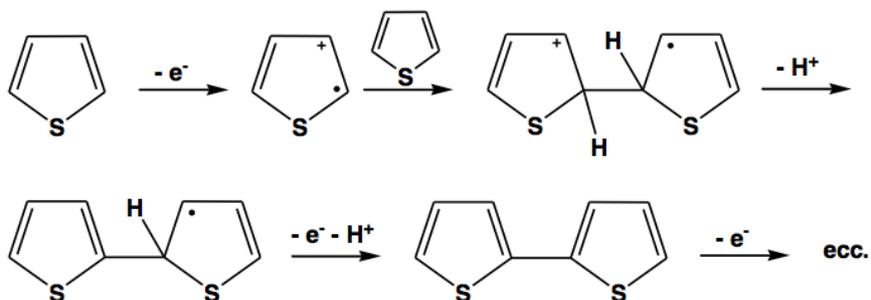


Figura 14. Polimerizzazione elettrochimica.

La cella elettrochimica è costituita da un elettrodo di lavoro, un metallo nobile (Pt, Au) o vetro ricoperto da ITO ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$), un elettrodo a calomelano saturo come elettrodo di riferimento ed infine un elettrodo ausiliario al Pt o Ni. Un tipo di elettrolita utilizzabile può essere il perclorato di sodio mentre uno dei solventi più comunemente usati è l'acetonitrile, poiché stabile al potenziale di lavoro.

Tuttavia, uno dei difetti della polimerizzazione elettrochimica risulta essere l'ottenimento di basse rese e una struttura polimerica non ben definita.

c) Sintesi dealogenativa

Tale metodo di sintesi prevede la policondensazione di 2-5 dialogeno tiofeni tramite l'utilizzo di complessi di Ni(0) con leganti cicloottadienilici. La polimerizzazione dealogenativa permette di ottenere politiofeni con buona resa e pesi molecolari moderati ma isomeria del tipo regiorandom (Figura 15).

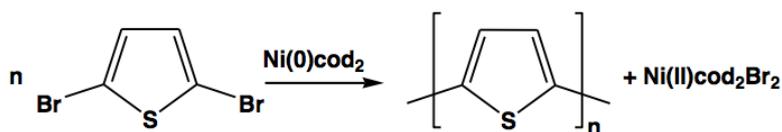


Figura 15. Polimerizzazione dealogenativa.

3.2 Sintesi regiospecifiche ^[13]

Generalmente questi metodi hanno in comune diversi svantaggi poiché richiedono condizioni operative impegnative come basse temperature, tempi di polimerizzazione lunghi, molteplici step e ambiente di reazione rigorosamente anidro e inerte. Contrariamente però ai metodi di sintesi non-regiospecifici essi permettono di ottenere polimeri regioregolari, strutturalmente omogenei e contenenti quasi esclusivamente accoppiamenti di tipo testa-coda.

d) Metodo McCullough

Questo metodo fu il primo che nel 1992 permise di ottenere poli-3-alciltiofeni regioregolari. La sintesi prevede la polimerizzazione di un 3-alciltiofene disostituito

in posizione 2,5 (2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene) in presenza di un catalizzatore a base di Ni: [1,3-bis(difenilfosfino)propano] Ni(II)dicloruro (Ni(dppp)Cl₂) (Figura 16).

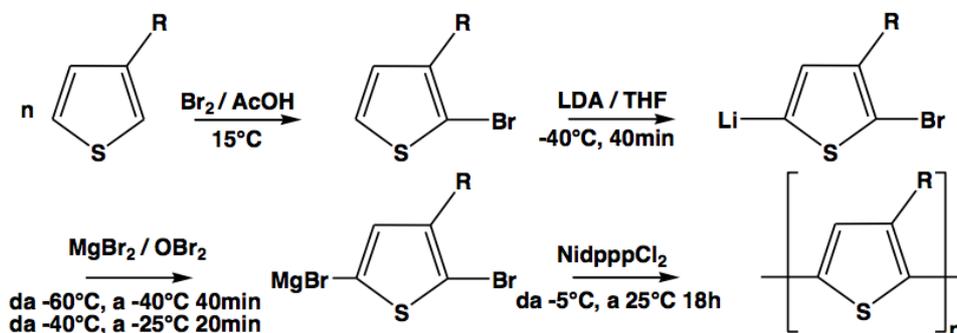


Figura 16. Metodo McCullough.

I polimeri così preparati hanno elevata regioregolarità (93-99 % di concatenamento H-T) e buone rese di frazione solubile in cloroformio (~50 %).

Uno dei vantaggi di tale metodo è dato dal fatto che i vari passaggi sintetici possono essere effettuati in successione in un unico reattore. Tuttavia, è necessario rispettare rigorosamente le condizioni operative, in particolar modo le basse temperature, in modo da assicurare la purezza isomerica dei due intermedi organometallici e ottenere l'assoluta regioregolarità del polimero.

Una variante di questo metodo è il cosiddetto *Metodo GRIM*, in cui il 2,5-dibromo-3-alciltiofene si converte a reattivo di Grignard in seguito a trattamento con metilmagnesio bromuro. La polimerizzazione viene assistita dalla presenza del medesimo catalizzatore utilizzato per il Metodo McCullough (Ni(dppp)Cl₂) (Figura 17).

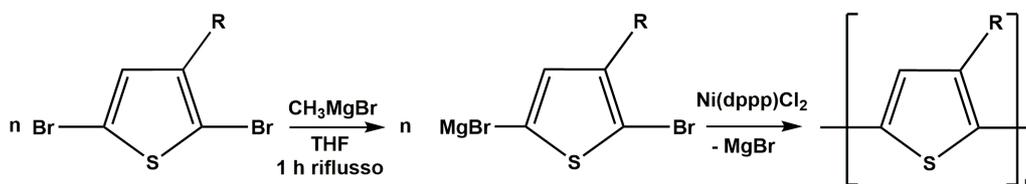


Figura 17. Metodo GRIM.

Questa polimerizzazione risulta più rapida e molto efficiente poiché permette di ottenere più del 99% di accoppiamenti H-T. Inoltre, non sono richieste condizioni

operative così rigide, in quanto si può condurre il tutto a temperatura ambiente o sotto riflusso in THF e in presenza di basse quantità di catalizzatore.

e) *Metodo Rieke Chen*

Questo metodo prevede la trasformazione del 2,5-dibromo-3-alciltiofene in 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per reazione con una forma altamente reattiva di Zinco (Zn^*) nota come *Zinco di Rieke*. Questo intermedio viene poi polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di 1,2-bis (difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro ($Ni(dppe)Cl_2$) (Figura 18).

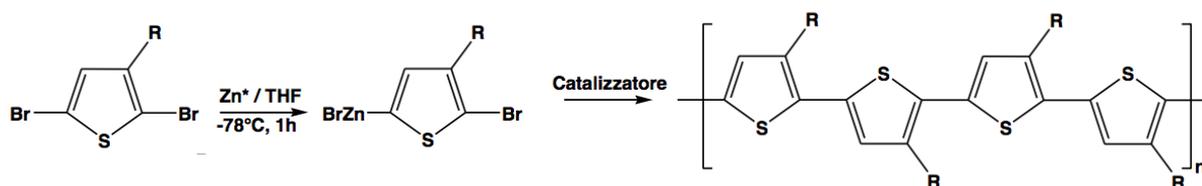


Figura 18. *Metodo Rieke Chen*

I polimeri sono ottenuti con rese e regiochimica di sostituzione molto simili a quelle del metodo di McCullough. Anche in questo caso è fondamentale il mantenimento delle condizioni operative che prevedono principalmente il controllo della temperatura. La regiospecificità di polimerizzazione può essere attribuita all'elevata selettività del catalizzatore $Ni(dppe)Cl_2$ che promuove la reazione di cross-coupling (2,5') di ciascun isomero piuttosto che quelle di omo-coupling.

f) *Metodi di Suzuki e Stille*

Politiofeni regioregolari si possono sintetizzare sfruttando le reazioni di cross-coupling catalizzate da Pd. La reazione avviene tramite intermedi organometallici utilizzando, rispettivamente, reagenti a base di stagno per la reazione di Stille e a base di boro per la reazione di Suzuki (Figura 19).

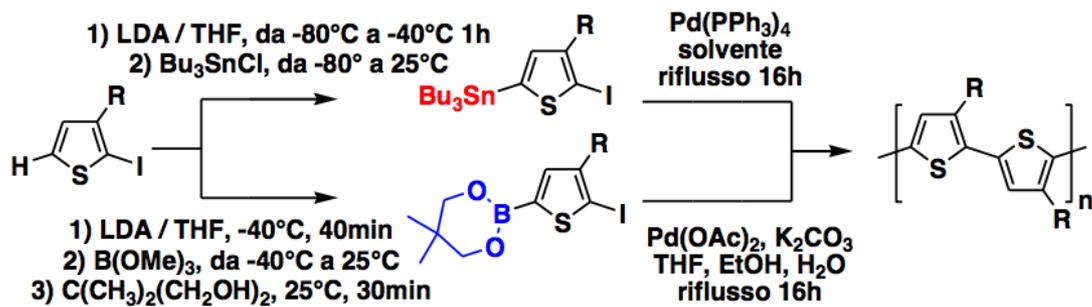


Figura 19. Metodo Suzuki (blu) e Stille (rosso).

Sebbene i polimeri ottenuti possiedano percentuali di accoppiamento H-T superiori al 96%, sono richieste condizioni criogeniche per la preparazione degli intermedi che oltretutto devono essere isolati e purificati.

4. POLIALCHILTIOFENI CHIRALI ^[14-15]

Come noto, le proprietà elettriche ed ottiche dei polimeri sono direttamente correlate alla loro struttura chimica, cioè alla conformazione delle catene π coniugate e l'organizzazione intracatena ed intercatena che possono assumere. Specialmente gli stati eccitati delle macromolecole π coniugate risentono fortemente del modo con cui le catene si vanno ad impaccare tra di loro.

Su questa base, anche l'introduzione di sostituenti chirali in posizione 3 sull'anello tiofenico comporta modificazioni di tale impaccamento, fino alla possibilità di indurre attività chirale in catena principale.

Tale induzione di chiralità risulta evidente, tuttavia, solo quando il polimero forma un aggregato ordinato e preparato in modo enantioselectivo, ovvero inserendo catene laterali enantiomericamente pure. A tal scopo sono significativi anche gli effetti derivanti da parametri esterni come, ad esempio, il tipo di solvente e la temperatura, senza tralasciare la natura elettronica e sterica della catena principale/laterale, nonché la distanza del centro chirale dallo scheletro e il grado di regioregolarità.

Infatti, solitamente, l'attività ottica non viene osservata se il polimero è disciolto in un buon solvente o si trova ad alta temperatura (condizioni che favoriscono una conformazione random coil tutt'altro che ordinata), bensì solo se si trova in forma aggregata (es. film sottile a temperatura ambiente).

L'effetto del solvente può essere studiato sciogliendo il polimero in miscele di solvente/non solvente (es. cloroformio/metanolo) a diverse composizioni; infatti, siccome l'analisi di spettri di dicroismo circolare mostra nella maggioranza dei casi la presenza di effetto Cotton, si giunge alla conclusione che l'aggiunta di non solvente provochi la formazione di micro aggregati chirali.^[16] Al contrario, l'effetto della temperatura può essere osservato anche in presenza di un buon solvente semplicemente abbassandola, così da permettere un parziale impaccamento delle catene in seguito ad una parziale diminuzione di solubilità.

Generalmente l'origine dell'attività ottica di tali polimeri si pensa sia ascrivibile al fatto che i politiofeni, allo stato solido e/o in soluzione, adottino una conformazione elicoidale della catena principale. Altre teorie, invece, attribuiscono l'origine dell'elevata attività ottica non all'organizzazione intramolecolare di una singola

catena ma a quella intermolecolare, derivante dall'interazione di più catene rigide e planari nonché adiacenti, che si impaccano a formare un assemblamento supramolecolare (π stacked) come mostrato in Figura 20.^[17]

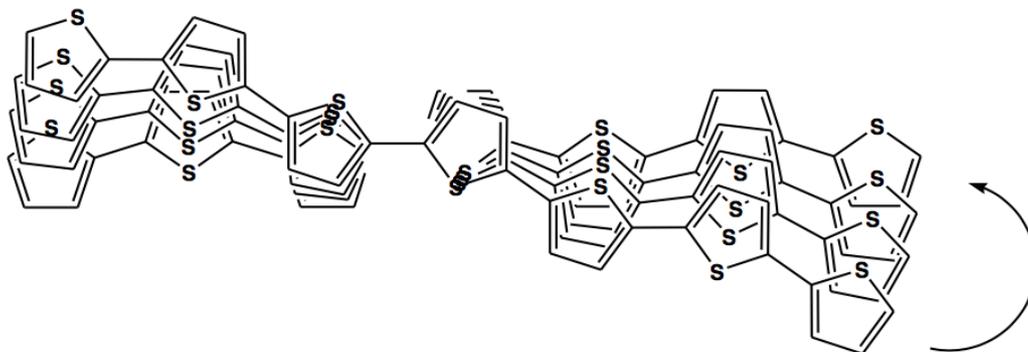


Figura 20. Interazione tra catene politiofeniche: π - π stacking.

Ad ogni modo, è importante sottolineare che una completa interpretazione strutturale dell'origine molecolare dell'attività chirale nel polimero, al momento attuale, non è stata ancora raggiunta.

4.1 Dicroismo circolare ^[18-19]

Il comportamento dei politiofeni chirali è studiato tramite dicroismo circolare. Le sostanze otticamente attive hanno la capacità di ruotare la direzione di propagazione di una luce monocromatica; tale rotazione può avvenire verso destra con molecole che si identificano come *destrogire* (+) o verso sinistra con molecole che si dicono *levogire* (-).

Per comprendere a pieno il fenomeno, è necessario sapere che una radiazione monocromatica in senso classico è costituita da campi elettrici e magnetici, i cui vettori (rispettivamente E ed H) sono perpendicolari tra loro e rispetto alla direzione di propagazione.

Se in un raggio non polarizzato E ed H oscillano in tutti gli infiniti piani passanti per la direzione di propagazione, in un raggio *polarizzato linearmente* (cioè in un piano) la vibrazione dei vettori si limita ad una sola superficie, come mostrato in Figura 21.

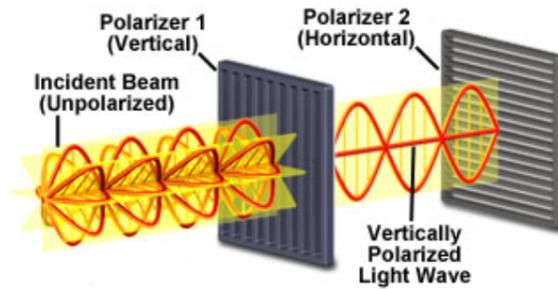


Figura 21. Polarizzazione lineare delle onde luminose.

Nel caso di una radiazione *polarizzata circolarmente*, invece, i vettori E ed H oscillano e contemporaneamente ruotano rispetto alla direzione di propagazione creando un'elica (Figura 22): tale radiazione può essere polarizzata circolarmente in senso orario o destrorso "R" e in senso antiorario o sinistrorso "L". Si può dunque immaginare che una radiazione polarizzata linearmente sia costituita da due radiazioni polarizzate circolarmente di senso opposto e di uguale ampiezza, che si propagano in fase.

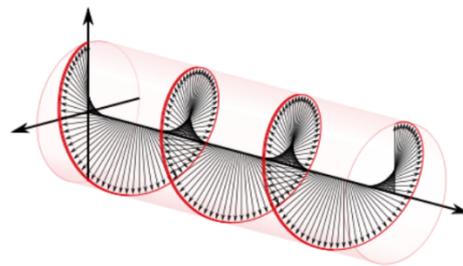


Figura 22. Radiazione polarizzata circolarmente.

Quando una simile radiazione incontra un mezzo isotropo, non si ha alcuna deviazione del piano della luce polarizzata essendo gli indici di rifrazione delle due componenti (n_R ed n_L) uguali (Figura 23 a); al contrario, nel caso di un mezzo anisotropo come può esserlo una molecola dotata di una certa attività ottica, si crea una differenza di fase causata dalla diversità dei due indici di rifrazione ($n_R \neq n_L$), provocando una rotazione del piano della luce polarizzata.

Tale rotazione ha luogo poiché le due componenti della radiazione (R ed L) sono caratterizzate oltre che da diverso indice di rifrazione anche da differente coefficiente di estinzione molare ($\epsilon_L \neq \epsilon_D$): questo implica un maggiore assorbimento da parte di una delle due componenti, con conseguente sfasatura e deviazione della radiazione che quindi presenterà una polarizzazione ellittica (Figura 23 b).

Se la medesima analisi venisse fatta con una molecola che è l'immagine speculare della precedente, si osserverebbe una rotazione della direzione di polarizzazione di un angolo uguale ma opposto al precedente; pertanto, l'analisi di una ipotetica miscela racemica delle due molecole non darebbe alcun segnale essendo i due effetti opposti compensativi.

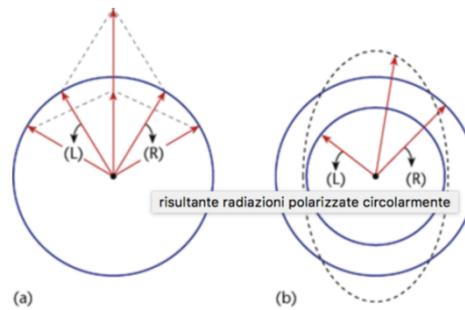


Figura 23. Influenza di un mezzo otticamente attivo sulla luce polarizzata linearmente e sua trasformazione in luce polarizzata ellitticamente.

Se il fenomeno di rotazione del piano della luce polarizzata circolarmente, in seguito a passaggio in un mezzo otticamente attivo, viene valutato alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento (λ_{\max}) si parla di *dicroismo circolare (DC)*. La rotazione ottica può anche essere determinata in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e il grafico risultante è detto spettro di dispersione ottica rotatoria (ORD). Gli spettri di dicroismo circolare, in corrispondenza del massimo di assorbimento, mostrano un andamento noto come effetto Cotton: esso è detto positivo se al diminuire di λ la curva ORD passa prima per un massimo e poi per un minimo o se lo spettro di dicroismo circolare mostra una banda positiva, oppure è detto negativo se si ha il comportamento inverso.

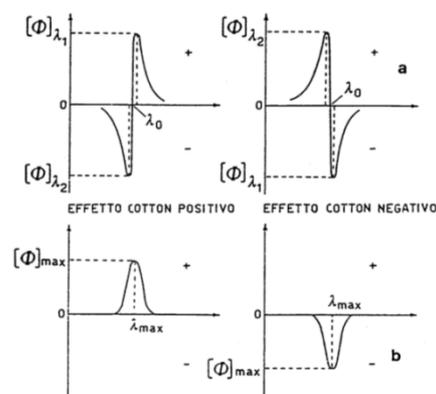


Figura 24. Effetto Cotton in spettri di: dispersione ottica rotatoria a) e dicroismo circolare b).

5 APPLICAZIONI ED USI DI POLIALCHILTIOFENI [20]

Come detto in precedenza, i polialchiltiofeni, assieme a polianilina e polipirrolo, sono tra i polimeri intrinsecamente conduttori quelli più studiati ed utilizzati, poiché riuniscono le proprietà tipiche dei metalli e semiconduttori a quelle dei classici polimeri.

Per tali motivi, questi materiali costituiscono una valida alternativa ai materiali convenzionalmente utilizzati nel campo dell'elettronica, in particolar modo in dispositivi fotovoltaici e in transistor ad effetto di campo.

5.1 Transistor ad effetto di campo (*FET* e *OFET*) [7,21]

In elettronica il transistor ad effetto di campo (FET) è un tipo di transistor ampiamente utilizzato nell'amplificazione e nella commutazione di segnali elettrici, il cui funzionamento si basa sulla possibilità di controllare la corrente elettrica che lo attraversa mediante l'induzione di un campo elettrico al suo interno.

Il corpo del dispositivo è costituito da un materiale semiconduttore, di solito silicio drogato *p* (*base*), che ingloba due regioni di silicio drogato in maniera opposta (*n*) noti come *source* (sorgente o emettitore) e *drain* (collettore): tali regioni costituiscono una giunzione *p-n*. Inoltre, tra i due terminali sopra la base è posto uno strato isolante di SiO₂ rivestito da uno strato di conduttore metallico detto *gate* (terminale o elettrodo di controllo).

Source e base sono mantenute allo stesso potenziale elettrico, detto *potenziale di built-in*, e la regione di substrato compresa tra i due terminali viene detta *regione di canale*. A seconda della tensione applicata tra source e drain si possono verificare al gate tre diverse situazioni:

- Viene imposta una tensione negativa rispetto alla base cosicché si venga a formare un eccesso di lacune in un piccolo strato in prossimità del gate: questa zona viene detta *regione di accumulazione*.
- Viene imposta una tensione positiva rispetto alla base con formazione di una *regione di svuotamento* in cui le lacune del substrato si allontanano dal gate.
- Viene applicata una tensione positiva e maggiore di un certo valore di soglia: gli elettroni così presenti nella base vengono attratti dal gate formando una

regione di inversione, a maggior densità elettronica, in cui il silicio diventa drogato di tipo n.

Applicando un potenziale positivo superiore al valore di soglia tra gate e source (V_{gs}) e creando una differenza di potenziale tra source e drain (V_{ds}), si forma un canale di conduzione tra le due porzioni di silicio-n, cioè tra source e drain. La tensione al gate (positiva rispetto alla base) permette perciò di controllare la corrente che fluisce tra i due terminali e quindi nel dispositivo (Figura 25).

I FET possono essere utilizzati anche come sensori chimici, depositando uno strato chimicamente sensibile sopra il gate. Trasferendo ad esso una carica positiva in base alla misura, questo permetterà una certa risposta in termini di corrente attraversante il dispositivo.

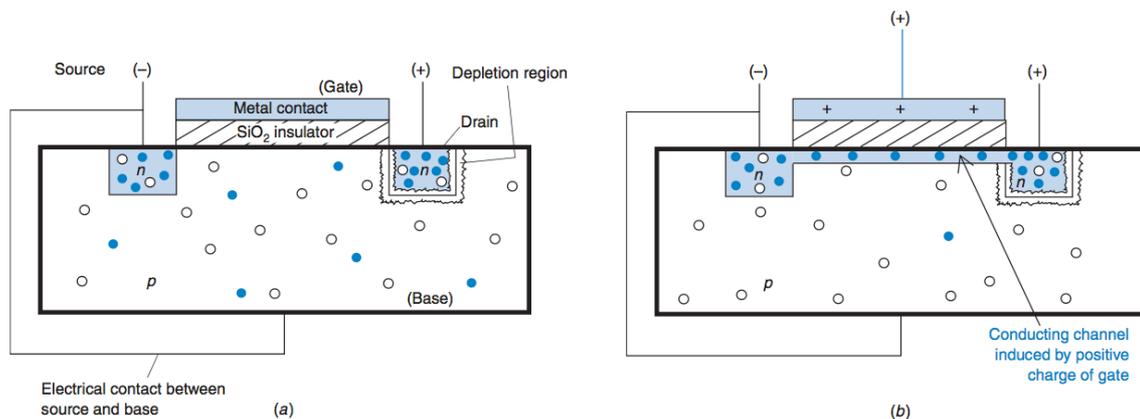


Figura 25. Funzionamento di un FET: distribuzione casuale di lacune ed elettroni per assenza di un potenziale al gate a), formazione di un canale di conduzione tra source e drain in seguito all'applicazione di un potenziale positivo al gate b).

In un OFET (Organic field-effect transistor) i costituenti classicamente inorganici vengono sostituiti con materiali polimerici: gli elettrodi metallici possono essere dei polimeri conduttori, come ad esempio polianiline, mentre il semiconduttore a base di silicio al cui interno si forma il canale di conduzione è solitamente sostituito da polialchiltiofeni. Per quanto riguarda invece lo strato isolante (SiO_2) ed il substrato, possono essere rispettivamente sostituiti da poliidrossistirene (PHS) e poliestere (Figura 39). Altri polimeri conduttori spesso impiegati in questo campo risultano essere poli(p-fenilenevinilene) e il poliacetilene^[22].

6 CELLE FOTOVOLTAICHE ^[23]

6.1 Quadro generale

La crescente domanda energetica, affiancata ad una progressiva diminuzione delle fonti classiche, sta spingendo l'intera comunità scientifica a ricercare valide alternative tenendo in considerazione numerosi fattori ambientali che giocano un ruolo fondamentale in questa scelta.

Una promettente soluzione energetica risulta essere lo sfruttamento della radiazione solare che può essere utilizzata in due diversi modi:

- *Pannelli solari termici*: i raggi solari vengono utilizzati per scaldare un particolare liquido che, grazie ad uno scambiatore di calore, trasferirà l'energia accumulata all'acqua contenuta in un serbatoio.
- *Pannelli fotovoltaici*: l'irraggiamento di un materiale appropriato (semiconduttore o ICPs) permette la diretta produzione di energia elettrica.

Concentrandosi su quest'ultimo sistema, si osserva come le tecnologie attualmente utilizzate e basate su semiconduttori inorganici come il Silicio risultino troppo dispendiose, sia in termini di costi di produzione che di acquisto ed installazione.

Da questi fattori nasce la necessità di sostituire i convenzionali semiconduttori metallici con materiali organici (ICPs), che permetterebbero un abbattimento dei costi produttivi grazie a processi di lavorazione e materie prime a minor impatto economico. A tal proposito, le celle solari organiche stanno suscitando sempre più interesse, data la possibilità di poter essere manipolate chimicamente (in quanto costituite da polimeri) al fine di migliorarne al massimo l'efficienza energetica.

Come infatti è ben noto, nonostante l'energia solare sia abbondante, essa possiede intensità bassa e variabile in base a fattori meteorologici, geografici e relativi all'alternarsi del giorno e della notte. Per questi fattori ed altre ragioni, è di vitale importanza la scelta e l'ottimizzazione del materiale organico costituente la cella.

6.2 Celle a base di silicio

Osservato per la prima volta nel 1839 da Alexandre Edmond Becquerel ed ampiamente studiato da Albert Einstein, l'*effetto fotovoltaico* è il fenomeno su cui i

sistemi fotovoltaici, inorganici e non, si basano: sfruttando l'interazione della radiazione luminosa incidente con gli elettroni di valenza dei materiali costituenti, la cella consente la conversione diretta dell'energia solare in energia elettrica.

I materiali semiconduttori maggiormente utilizzati per costruire celle fotovoltaiche inorganiche sono prevalentemente a base di silicio. Tuttavia, in una cella di materiale cristallino chimicamente puro, ciascun atomo di silicio è legato ad altri quattro, saturando tutte le sue valenze e causando l'assenza di elettroni liberi nel reticolo. Perciò, per sfruttare le capacità elettriche di tale materiale, è necessario drogarlo tramite l'inserimento di una piccola quantità di atomi che abbiano un numero di elettroni di valenza superiore o inferiore a quelli posseduti dal silicio. Utilizzando generalmente il boro (tipo p) ed il fosforo (tipo n), si crea un moto di elettroni e lacune mediante un campo elettrico interno alla cella (Figura 26).

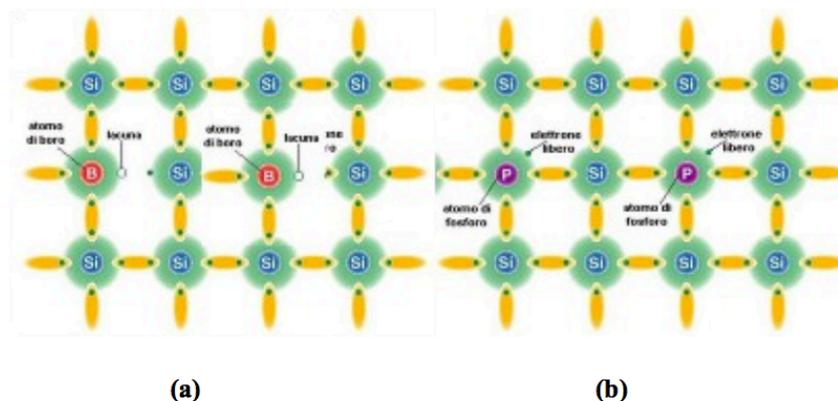


Figura 26. Schema del cristallo di silicio drogato con boro a) e fosforo b).

Quando le zone drogate con i differenti elementi vengono poste a contatto si crea una giunzione $p-n$ che, una volta irradiata dalla parte del Silicio n, porta alla generazione di coppie elettrone-lacuna. Il campo elettrico separa gli elettroni in eccesso (generati dall'assorbimento della luce) dalle rispettive lacune e li spinge in direzioni opposte: gli elettroni verso la zona n (carica positivamente) e le lacune verso la zona p (carica negativamente), creando una zona centrale detta di svuotamento.

Una volta attraversato il campo, gli elettroni liberi non tornano più indietro poiché il campo, agendo come un diodo, impedisce loro di invertire la marcia. A tal punto, se si connette la giunzione $p-n$ con un conduttore, nel circuito esterno si otterrà un

flusso di elettroni che parte dallo strato n (a potenziale maggiore) verso lo strato p (a potenziale minore): fino ad esposizione della cella alla luce, l'elettricità fluisce con regolarità sotto forma di corrente continua (Figura 27).

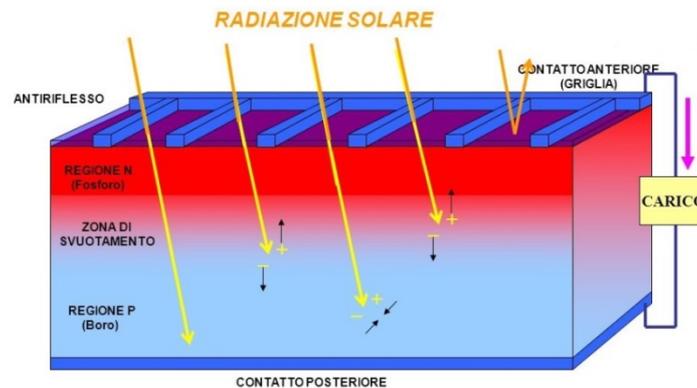


Figura 27. Schema di una cella fotovoltaica.

6.3 Celle fotovoltaiche organiche (OPV)

Come accennato in precedenza, la sostituzione dei classici materiali inorganici con sistemi organici, in particolar modo materiali π coniugati, offre buone proprietà elettriche e versatilità nei componenti, oltre a riduzione dei costi e maggiore leggerezza, flessibilità e processabilità.

Per valutare e confrontare in maniera valida le due tecnologie fotovoltaiche, è necessario studiare tre importanti parametri:

- **PCE** (Power Conversion Efficiency): è una misura dell'efficienza di conversione del dispositivo fotovoltaico e si identifica tramite il rapporto tra la potenza massima ottenibile e la potenza incidente sul dispositivo.
- **LCOE** (Levelized Cost of Energy): serve a confrontare quanto siano economicamente vantaggiose le diverse risorse di energia, tramite il rapporto tra il costo di un ciclo di vita e l'energia prodotta.
- **EPBT** (Energy Pay Back Time): è anch'esso un parametro economico ed indica il tempo necessario per produrre una quantità di energia pari a quella spesa per la sua produzione ed installazione.

Tenendo in considerazione di come i fattori economici spesso vengano posti in primo piano rispetto a quelli prettamente energetici, i sistemi fotovoltaici organici sebbene siano ancora meno efficienti ma più convenienti di quelli tradizionali, riescono a destare un crescente interesse nel settore.

6.4 Meccanismo di fotogenerazione

Sebbene l'effetto fotovoltaico stia alla base del funzionamento di una qualunque cella fotovoltaica, il meccanismo di fotogenerazione è differente a seconda che si consideri un materiale organico o la classica cella a silicio. Infatti, nel caso del silicio, l'assorbimento del fotone genera direttamente una separazione di cariche (elettrone e lacuna) che, separatisi all'interfaccia della giunzione p-n, migrano ai rispettivi elettrodi sotto l'azione del campo elettrico generato.

Al contrario, nei semiconduttori organici, questa separazione di carica non è possibile a causa di una minore costante dielettrica che causa una parziale interazione delle cariche fotogenerate: in questo caso si parla di *eccitone* cioè una coppia elettrone-lacuna che interagisce mediante forza di Coulomb.

La possibilità di utilizzo del materiale organico in tali sistemi deriva dunque dalla capacità di poter dissociare tale eccitone in cariche libere, facendo in modo che questo non decada allo stato fondamentale perdendo l'energia assorbita dal fotone: a tal fine si utilizza un sistema bicomponente che, comportandosi in maniera analoga alla giunzione p-n, è costituito da un materiale elettrone-donatore (dotato di elevato potenziale di ionizzazione IP) ed uno elettrone-accettore (dotato di elevata affinità elettronica EA).

Il processo fotovoltaico organico si compone di diverse fasi, come mostrato in Figura 28:

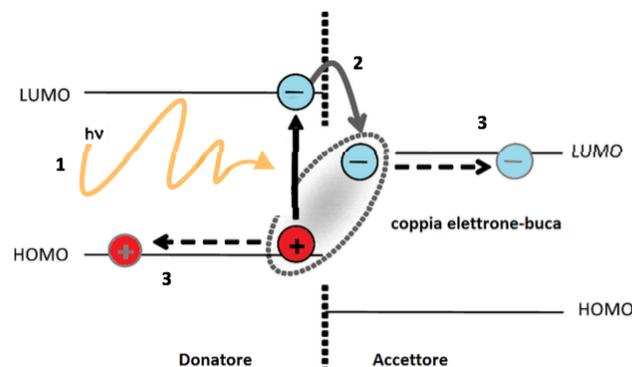


Figura 28. Formazione della coppia elettrone-buca all'interfaccia tra donatore e accettore.

- **FOTOASSORBIMENTO E DIFFUSIONE ECCITONI**

I fotoni di un fascio di luce incidente, colpendo il materiale donatore, permettono il passaggio di un elettrone dall'orbitale HOMO (banda di valenza) all'orbitale LUMO (banda di conduzione) con formazione di un eccitone; questo migra, diffondendosi verso l'interfaccia formatasi con il materiale l'accettore.

- **HOPPING**

Il materiale accettore cattura gli elettroni che altrimenti decadrebbero nella banda di valenza, con emissione di luce o calore e quindi dispersione di energia. Il trasferimento dell'elettrone avviene tra l'orbitale LUMO del donatore e l'orbitale LUMO dell'accettore con formazione di un *charge transfer complex* (CT). Questo fenomeno, che prende il nome di *hopping*, affinché avvenga in maniera efficiente necessita che la banda di valenza e quella di conduzione dell'accettore cadano in successione a quelle del materiale donatore; inoltre, la differenza tra i due orbitali LUMO deve essere maggiore dell'energia di legame dell'eccitone, in modo da evitare la ricombinazione geminale delle due cariche e la perdita di efficienza del dispositivo.

- **RACCOLTA CARICHE**

La separazione di carica avviene ai capi della cella: il CT si rompe, poiché la distanza tra elettrone e lacuna diventa maggiore del raggio di attrazione di Coulomb, creando le cariche libere; essendo positive e negative, saranno perciò attratte verso i rispettivi elettrodi di segno opposto, generando una differenza di potenziale e formando un campo elettrico interno. Anche in questo step si può avere ricombinazione di carica con diminuzione di efficienza del sistema.

6.5 Sistemi donatori ed accettori

Ciò che maggiormente influenza le performance di una cella fotovoltaica organica sono i costituenti dello strato attivo, vale a dire il materiale donatore ed accettore, la cui scelta diventa dunque fondamentale per una migliore ottimizzazione della cella.

Sono molteplici le caratteristiche che questi materiali devono possedere, a partire da valori di band gap appropriati, elevata stabilità e processabilità, giungendo alla promozione di una buona mobilità di carica. Inoltre, tra i parametri fisici, anche peso

molecolare, polidispersità e soprattutto regioregolarità giocano un ruolo importante: si è notato infatti di come l'aumento di quest'ultimo parametro favorisca un maggiore impaccamento π -stacking e migliori, di conseguenza, le proprietà ottiche ed elettriche.

Tra i polimeri donatori attualmente più utilizzati, si annoverano gli oligo- ed i polialchiltiofeni, in particolare modo il poli-3-esiltiofene (P3HT) che utilizzato come fase donatrice, porta ad un'efficienza massima dell'8%, altamente dipendente da fattori legati alla regioregolarità. Queste problematiche, unite ad altre, hanno promosso la ricerca di polimeri alternativi dotati di minore band gap e maggiore mobilità di carica.

Parziale soluzione al problema risiede inizialmente nel creare sistemi altamente planari ed ordinati promuovendo fenomeni di risonanza all'interno della catena, ed in seguito tramite la sintesi di polimeri *donor-acceptor* e *double-cable*; polimeri aventi unità elettrone-ricche (donatore) alternate a unità elettrone-povere (accettore) lungo lo stesso scheletro polimerico, mostrano una diminuzione di E_g in seguito a parziale ibridazione orbitale delle due unità, HOMO del donatore e LUMO dell'accettore.

Uno degli esempi più importanti è dato dal poli[N-9'-eptadecil-2,7-carbazolo-*alt*- 5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotidiazolo)] PCDTBT (Figura 29) in cui il 2,7-carbazolo, che funge da unità donatrice, è legato tramite un tiofene al benzotidiazolo che funziona da unità accettrice.

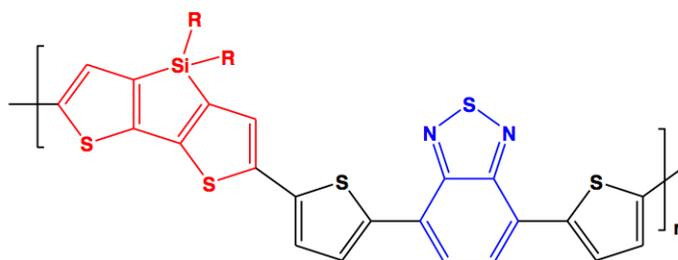


Figura 29. Struttura del PCDTBT con 2,7-carbazolo (donatore) e benzotidiazolo (accettore) intervallati da unità tiofeniche.

Sebbene anche i materiali accettori siano oggetto di studio al fine di migliorare la performance della cella, i derivati fullerenici sono da sempre i composti più utilizzati: possiedono elevata affinità elettronica e mobilità di carica, unite a discreta solubilità

nei principali solventi organici. Ad ogni modo, in maniera del tutto analoga al materiale donatore, il miglioramento del materiale accettore potrebbe passare attraverso l'abbassamento dell'orbitale LUMO, piuttosto che sull'innalzamento dell'orbitale HOMO. Esempi di materiali accettori, comuni e alternativi, sono riportati in Figura 30: il [6,6]-fenil- C₆₁-metilestere dell'acido butirrico (PCBM) e l'indene-C₆₀-bis-addotto (ICBA).

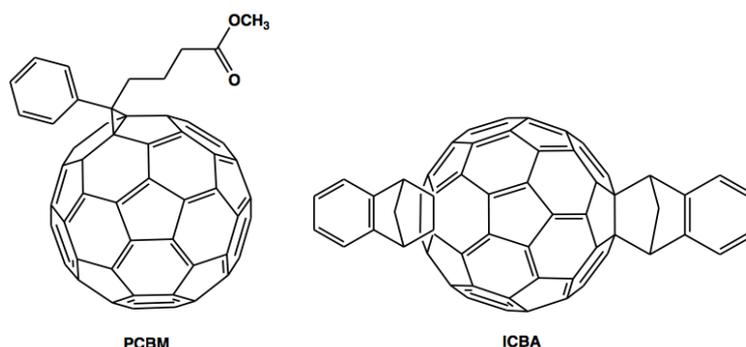


Figura 30. Struttura dei più comuni derivati fullerenici usati come accettori.

6.6 Morfologia delle OPV

Le celle solari organiche sono fabbricate con geometria a sandwich, cioè per deposizione di layers, in cui si ha lo strato attivo racchiuso tra due elettrodi.

I primi dispositivi sviluppati sono stati i *single layer* e i *bilayers*, i quali differiscono tra loro poiché nel primo caso si ha un solo strato di polimero conduttore, mentre nel secondo si hanno a contatto due strati, rispettivamente di polimero donatore ed accettore, così da creare una giunzione all'interfaccia.

Tuttavia, le due strutture sono limitate dalla distanza che l'eccitone può percorrere all'interno degli strati, che, non dovendo superare i 20 nm se si vuol evitare ricombinazione, limita lo spessore dello strato attivo e dunque la frazione di luce incidente.

Per questo motivo, al fine di aumentare l'efficienza, è stata sviluppata una terza tipologia detta Bulk-Heterojunction in cui la giunzione tra i due materiali non è più all'interfaccia bensì in bulk, miscelando polimero donatore e PCBM in una blend polimerica attiva a giunzione interna. Questo sistema, oltre a migliorare l'interconnessione tra i due componenti e quindi generare una maggiore area

interfacciale, permette una minore distanza di diffusione degli eccitoni che riescono così a dissociarsi con più facilità.

Per una cella solare di questo tipo sono identificabili tre possibili geometrie: cella a geometria standard, che verrà illustrata nel dettaglio, geometria invertita e tandem.

In una cella del tipo standard (Figura 31) lo strato attivo è racchiuso tra un layer di ITO (ossidi di indio e stagno) che funge da anodo, ed uno di Alluminio che funge da catodo; in un sistema del genere le lacune sono trasportate all'anodo mentre gli elettroni al catodo.

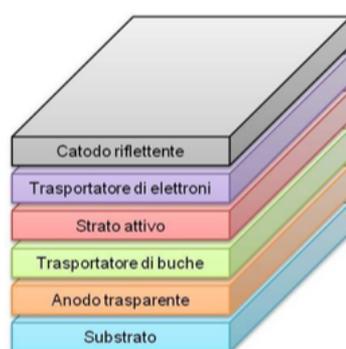


Figura 31. Struttura di una cella Standard.

L'anodo di ITO è solitamente ricoperto da un trasportatore di buche, generalmente poli 3,4-etilenediossiofene:polistirenesulfonato (PEDOT:PSS) (Figura 32), il cui svolge un duplice compito in quanto, oltre ad attirare verso l'anodo le cariche positive, migliora la deposizione della blend polimerica e ne evita l'ossidazione che si osserverebbe se questo fosse in contatto diretto con l'elettrodo.

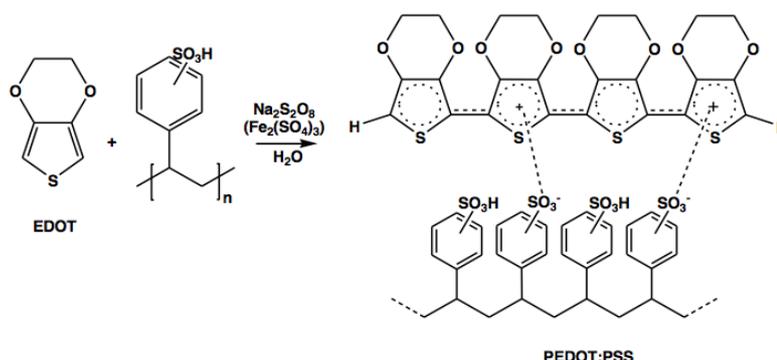


Figura 32. Sintesi e struttura del PEDOT:PSS.

Un fattore difficilmente controllabile che influenza fortemente l'efficienza della cella è l'aspetto morfologico dello strato attivo che dovrebbe assumere un pattern più continuo possibile sia per il donatore che per il materiale accettore. Da vari studi, si è infatti visto che lo strato attivo in un sistema bulk è composto da un sistema trifasico, in cui le fasi cristalline dei due componenti sono ben miscelate a zone amorfe, garantendo un trasporto di carica continuo oltre che una miglior dissociazione dell'eccitone.

Molteplici sono i fattori che influenzano la morfologia dello strato attivo: tra questi, il metodo di deposizione e il tipo di annealing svolgono certamente un ruolo primario. In particolar modo l'annealing, che può essere di tipo termico o con solvente, ha lo scopo di creare una riorganizzazione interna delle catene polimeriche, con miglioramenti nel trasporto di carica ed estensione dello spettro di assorbimento nella regione rossa.

6.7 Sistemi di valutazione del dispositivo fotovoltaico

I dispositivi fotovoltaici sono assimilabili a *fetodi* di grande superficie, cioè sistemi semiconduttori che per assorbimento di fotoni convertono luce in energia elettrica.

Essendo diodi e in base a tipo di polarizzazione, che in questo caso è diretta, permettono alle cariche elettriche di scorrere in una direzione sola e non in quella opposta; la situazione in esame vede il passaggio di corrente solo se un fotone incidente sullo strato di svuotamento, creatosi mettendo a contatto due zone drogate in maniera differente, ha energia almeno pari ad E_g .

L'efficienza di una cella viene valutata servendosi di una serie di parametri, di seguito elencati, e alle curve caratteristiche tensione-corrente (corrente che attraversa la cella in ordinata e tensione ai capi della giunzione in ascissa). (Figura 33) e tensione-densità di corrente (figura 34).

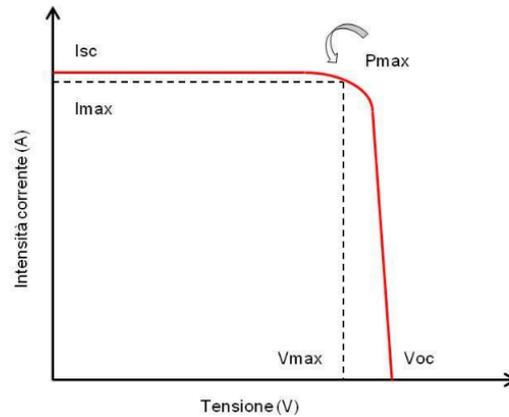


Figura 33. Curva caratteristica tensione-corrente in una cella fotovoltaica organica

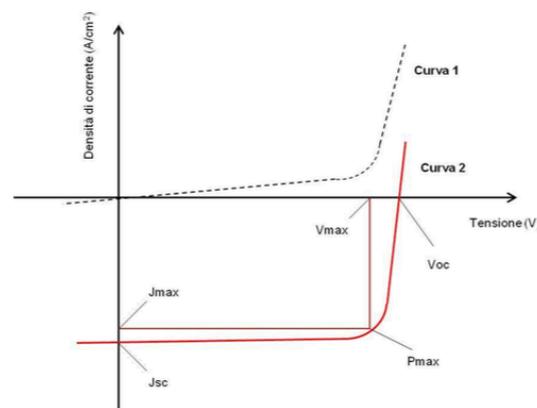


Figura 34. Curve caratteristiche tensione-densità di corrente in una cella fotovoltaica organica: curva 1 al buio, curva 2 illuminata.

- **Voc:** *Tensione di circuito aperto (V)*
Rappresenta la tensione che si registra quando il generatore è percorso da una corrente nulla, cioè in assenza di collegamento; il Voc in prima approssimazione dipende dalla differenza energetica HOMO (del donatore) e LUMO (dell'accettore).
- **Isc:** *Corrente di cortocircuito (A)*
È la corrente che si rileva in condizione di cortocircuito cioè in seguito ad un collegamento fra due punti di un circuito che ha resistenza prossima a zero. Rappresenta la massima corrente misurabile e dipende dall'efficienza di ogni singolo step presente nel meccanismo di fotogenerazione.

In entrambi i casi precedenti, cioè in condizioni di corto circuito dove la corrente generata è massima (Isc) ed in condizioni di circuito aperto dove è massima la tensione (Voc), la potenza estraibile sarà uguale a zero essendo nulle la corrente nel

primo caso e la tensione nel secondo.

- ***Pmax***: *potenza di picco della cella (W)*

Rappresenta la massima potenza che la cella può generare; dalla curva caratteristica tensione-corrente possiamo definire una V_{max} ed una I_{max} , ovvero dei valori di tensione e corrente alla massima potenza.

- ***J***: *densità di corrente (A/cm²)*

Rappresenta la quantità di corrente passante per la superficie della cella; analogamente all'intensità di corrente, anche in questo caso si avrà una J_{sc} (densità di corrente di corto circuito) e J_{max} (densità di corrente alla massima potenza).

- ***FF***: *Fill Factor*

Tale fattore, che tiene in considerazione la non idealità della cella, graficamente rappresenta l'area del rettangolo 0- I_{max} - P_{max} - V_{max} nella curva tensione-intensità: se il dispositivo fosse ideale FF avrebbe valore unitario e rappresenterebbe l'intera area sottesa alla curva.

Si definisce inoltre tramite la seguente formula: $FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}}$

Come detto in precedenza, uno dei parametri più utilizzati per valutare l'efficienza di conversione della cella è la ***PCE*** (*Power Conversion Efficiency*) ovvero il rapporto tra la massima potenza generata dal dispositivo (P_{max}) e la potenza incidente generata dai fotoni (P_{in}).

Essa si esprime in percentuale nel seguente modo:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} * 100$$

per la legge di Ohm :

$$P_{max} = I_{max} * V_{max}$$

con

$$FF = \frac{I_{max} * V_{max}}{I_{sc} * V_{oc}}$$

si ottiene:

$$PCE = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}} * 100$$

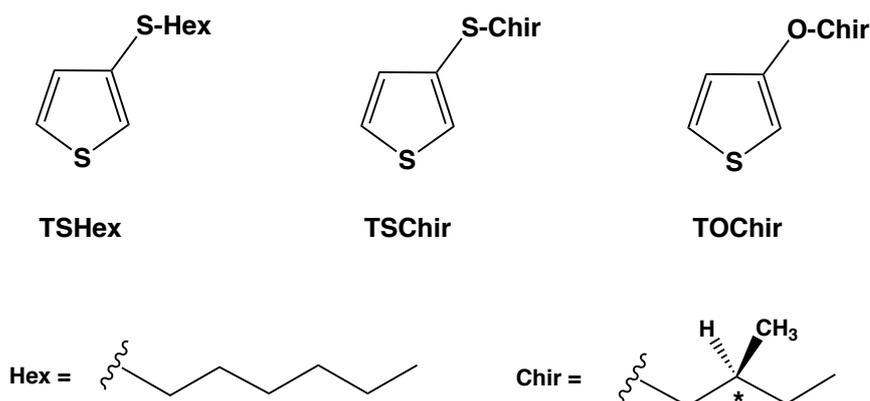
Sono notevoli i miglioramenti attuati fino ad ora nel campo delle celle organiche fotovoltaiche ma è ancora importante perseverare nella ricerca; in futuro si cercherà quindi di trovare valide alternative al PCBM, di estendere lo spettro di assorbimento a tutta la regione del visibile, di abbattere ulteriormente i costi, aumentando efficienze e tempi di vita, ma soprattutto trovare un modo per industrializzare il dispositivo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

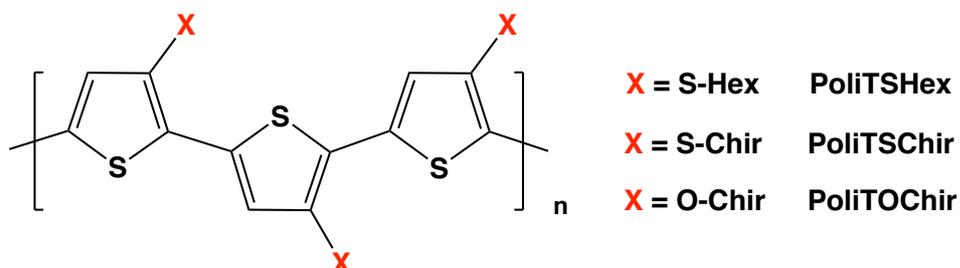
1. SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi magistrale, svolto presso i laboratori del gruppo "Polimeri" del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", ha riguardato:

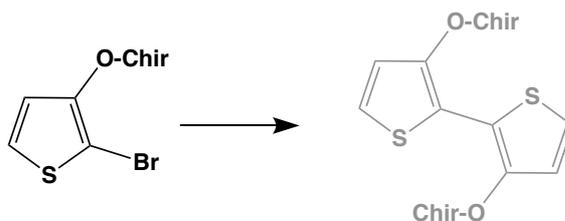
- Sintesi di monomeri alchiltio/alcossi tiofenici sostituiti in posizione 3



- Sintesi dei relativi polimeri aventi regiochimica testa-coda (H-T) mediante metodo regiospecifico GRIM (*GR*ignard *M*etathesis)



- Tentativi di sintesi del derivato bitiofenico ossialchilico sostituito in posizione 3-3' come precursore di polimero con regiochimica H-H



- Caratterizzazione chimico fisica dei prodotti mediante tecniche spettroscopiche ($^1\text{H-NMR}$, UV-PL), cromatografia a permeazione su gel (GPC) ed analisi termiche (TGA, DSC)
- Studio dell'effetto della regioregolarità e degli eteroatomi nelle catene alchiliche laterali su proprietà ottiche ed elettriche dei polimeri preparati
- Valutazione e confronto delle proprietà chiro-ottiche dei due polimeri chirali tramite misure di dicroismo circolare
- Utilizzo dei polimeri sintetizzati come materiali donatori in dispositivi fotovoltaici di tipo Bulk-Heterojunction (BHJ)

2. PREPARAZIONE DEI PRECURSORI MONOMERICI

Le unità di partenza utilizzate per ottenere i tre polimeri di interesse sono anelli tiofenici dibromurati funzionalizzati in posizione 3 con diverse catene eteroalchiliche: due catene tioalchiliche, una lineare (esilica) ed una otticamente attiva (S-2-metilbutilica), ed una alcossialchilica contenente la medesima catena chirale.

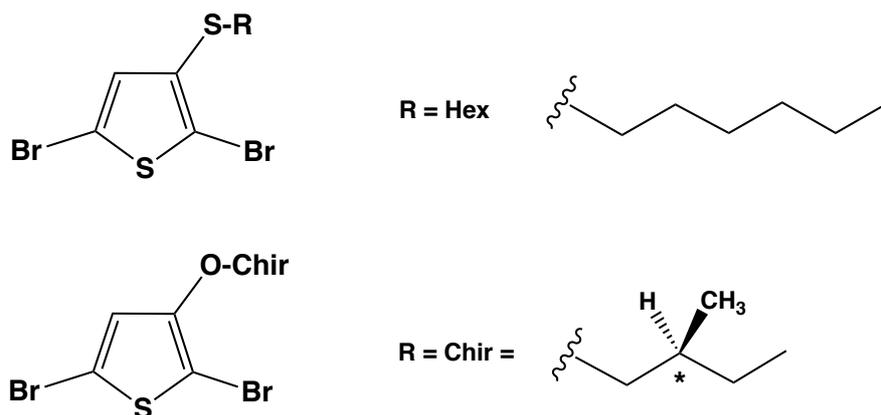


Figura 1. Precursori monomerici utilizzati.

Come espresso in precedenza, l'esigenza di inserire funzionalizzazioni in posizione 3 mediante catene alchiliche di varia natura deriva dalla necessità di rendere maggiormente processabile il prodotto finale, tramite un minore impaccamento delle catene polimeriche. La scelta di inserire un eteroatomo in catena laterale (zolfo e ossigeno) non solo permette di modulare le caratteristiche ottiche ed elettriche del sistema, bensì compensa la perdita di coniugazione derivante dall'aumentato ingombro sterico dei sostituenti, grazie all'effetto mesomerico che abbassa l'energy gap e promuove un assorbimento a lunghezze d'onda maggiori.

La preparazione delle unità monomeriche dibromurate, in quanto richiesto dal metodo di polimerizzazione regiospecifico adottato (Metodo GRIM), passa attraverso diversi step di reazione riassunti nel seguente schema sintetico:

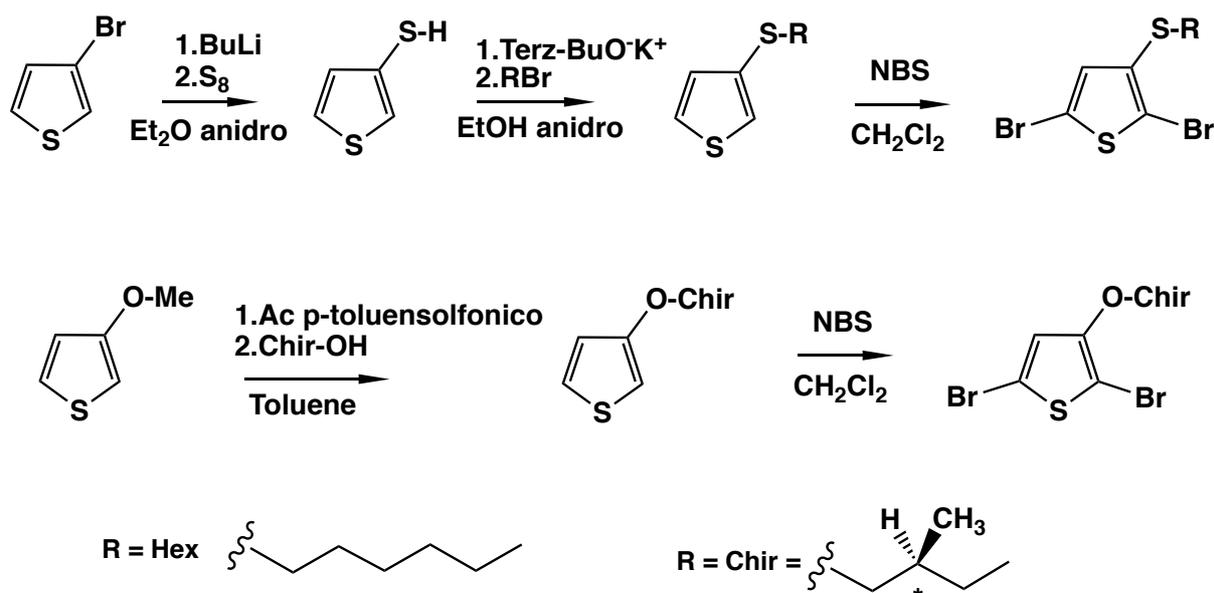


Figura 2. Schema di sintesi dei precursori monomerici.

A partire dal 3-bromotiofene commerciale, mediante formazione di mercaptotiofene (intermedio) e successivo inserimento della catena laterale per deprotonazione con base forte, si ottengono gli alchiltio derivati; il (S)-3-(2-metilbutossi)tiofene si ottiene invece dal 3-metossitiofene (commerciale) per trans-eterificazione con una catena alcolica enantiomericamente pura disponibile in commercio. La dibromurazione avviene per lento sgocciolamento di una soluzione di NBS in N,N-dimetilformamide.

Allo scopo di eseguire un confronto più ampio delle proprietà chiro-ottiche al variare del grado di regio regolarità, sono stati inoltre attuati due tentativi di sintesi di un monomero bitiofenico avente regiochimica testa-testa (H-H) a partire dall'alcossi derivato chirale. Tale confronto, certamente interessante, sarebbe stato infatti possibile in quanto l'analogo composto tioalchilico chirale è stato precedentemente sintetizzato e studiato dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il presente lavoro di tesi^[24]. La sintesi del (S)-3,3'-bis-(2-metilbutossi)-2,2'-bitiofene, previa monobromurazione, è stata tentata tramite due diversi metodi di coupling schematizzati in Figura 3.

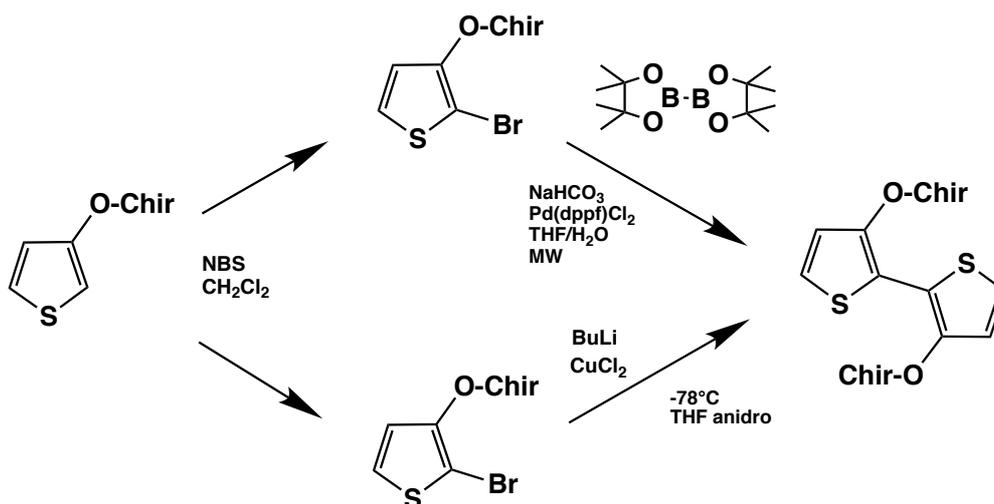


Figura 3. Schema coupling del monomero testa-testa

La reazione di Suzuki-Miyaura assistita da micro-onde, adottata nel primo tentativo, è una reazione di cross-coupling tra alogenuri (in questo caso arilici) e organometalli a base di boro che, attraverso un ciclo catalitico a base di palladio, è promossa dalla presenza appunto delle micro-onde. Sebbene il metodo di sintesi risulti vantaggioso grazie all'uso delle specie boroniche stabili in acqua e, in genere, nei solventi polari e permetta di ottenere prodotti più puliti, è però decisamente più costoso e presenta problemi di tossicità.

Il coupling ossidativo con CuCl_2 è uno dei metodi più comuni utilizzati per la formazione di legami σ C-C, sfruttando reazioni tra alogenuri aromatici promosse da metalli di transizione. La sintesi prevede l'uso di reagenti organometallici (Grignard) o organolitati: il monobromo, in seguito a litiazione, subisce una sostituzione alogenometallo con formazione di un carboanione che successivamente converte a radicale grazie alla riduzione del Cu(II) a Cu(I) . La reazione tra le specie radicaliche formatesi porta alla formazione del legame C-C tra i due anelli tiofenici.

Tuttavia, nonostante i tentativi, entrambi i metodi non hanno portato ai risultati sperati, non rendendo quindi possibile l'ulteriore confronto desiderato.

3. PREPARAZIONE DEI POLIMERI

I polimeri sono stati ottenuti mediante il metodo GRIM, variante più recente e performante del metodo McCullough che, nonostante adottati condizioni di reazione meno rigide in termini di temperatura e quantità di catalizzatore utilizzate, permette l'ottenimento di accoppiamenti testa-coda (H-T) in percentuale maggiore al 99 %. Per questo motivo tale polimerizzazione è considerata regio specifica.

Tale metodo, che prevede due step di reazione, come detto in precedenza necessita del derivato dibromurato come monomero di partenza: esso viene convertito in reattivo di Grignard, utilizzando un equivalente di reattivo commerciale, ottenendo un moderato livello di regioselettività (da 75/25 a 85/15) relativamente alla metatesi in posizione 5, essendo questa meno ingombra dal punto di vista sterico.

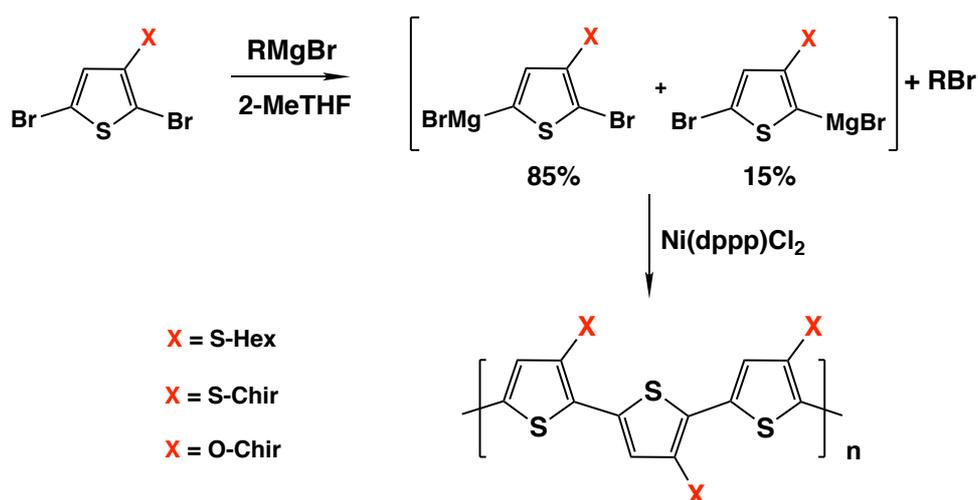


Figura 4. Schema di polimerizzazione regioselettiva tramite metodo GRIM.

La reazione, poiché avviene a refluxo (1h), ha reso necessario utilizzare 2-metil-tetraidrofurano (2-MeTHF) come solvente essendo questo più alto bollente del classico THF (80°C anziché 60°), potendo incentivare maggiormente la reattività e il completamento della sintesi. Inoltre, ulteriore compito del solvente è quello di coordinare il magnesio legato all'anello tiofenico così da rendere più disponibile la carica negativa sull'atomo di carbonio.

Il secondo passaggio prevede l'aggiunta nell'ambiente di reazione del catalizzatore Ni(dppp)Cl_2 [Nichel difenilfosfinopropano cloruro], la cui struttura è mostrata in Figura 5.

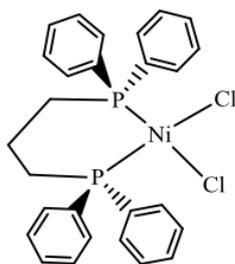


Figura 5. Catalizzatore $Ni(dppp)Cl_2$

Durante le successive 4 ore in cui si lascia reagire, si ottiene l'accrescimento della catena polimerica attraverso un meccanismo di cross-coupling (Figura 6), definito quasi vivente, che utilizza in prevalenza l'isomero sostituito in 5 dal magnesio.

La fase iniziale vede reagire due equivalenti di derivato (I) con la specie catalitica che, fungendo da iniziatore, determina la formazione di un composto bis(organo)nicel (II) in cui il monomero è legato al centro metallico mentre l'alogeno è migrato nella direzione opposta. Questo composto per eliminazione riduttiva produce Ni^0 (III) e il composto bitiofenico testa-testa 5,5'-dibromobitienile (IV). La coppia formatasi entra all'interno del ciclo catalitico e subisce addizione ossidativa su Ni^0 , generando un composto di organonichel(II) (V) che per eliminazione riduttiva determina l'accrescimento della catena polimerica per addizione di unità monomeriche. Il polimero così ottenuto possiede concatenamento testa-coda ad esclusione delle zone terminali in cui, per via del meccanismo con cui si svolge la sintesi, l'accoppiamento è di tipo testa-testa.

I polimeri così ottenuti sono stati in seguito purificati e sottoposti alle successive analisi.

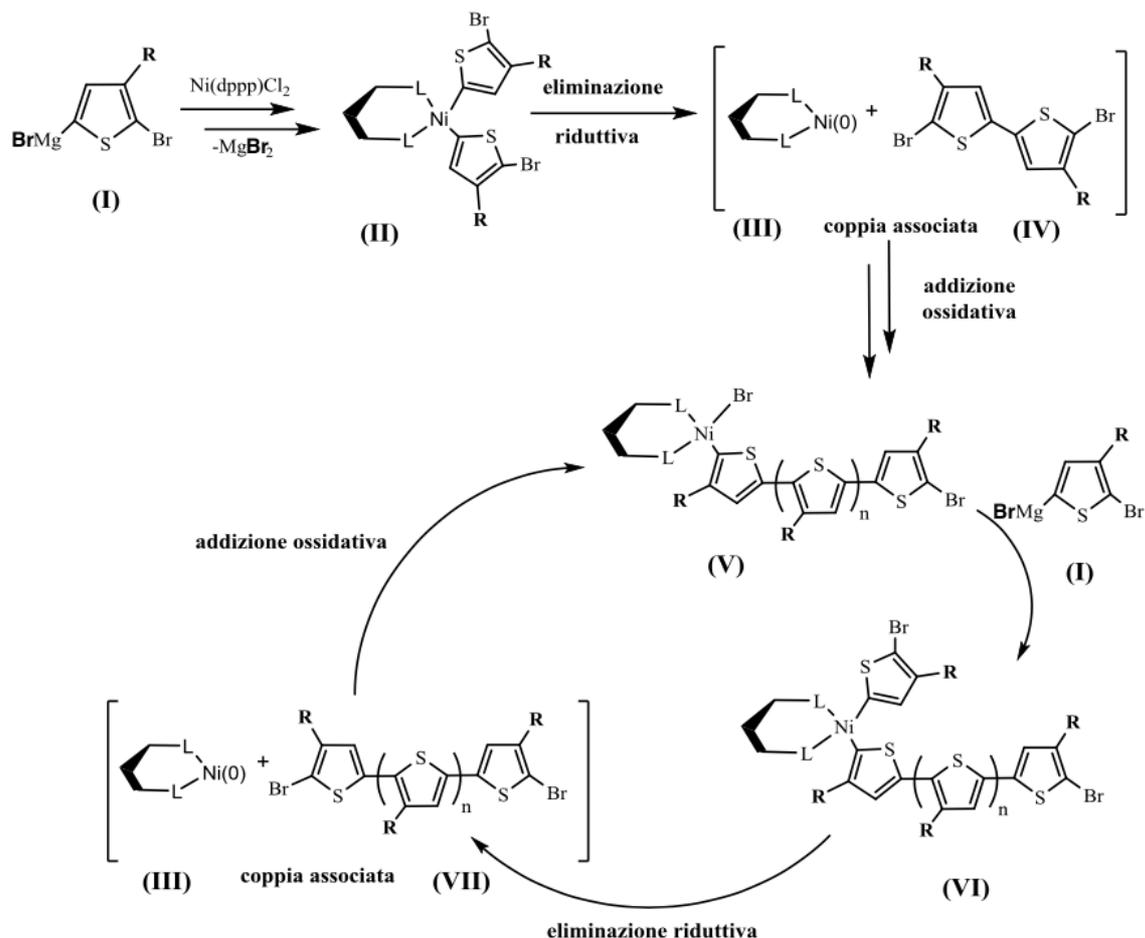


Figura 6. Esempio di meccanismo di polimerizzazione tramite metodo GRIM

3.1 Caratteristiche dei polimeri ottenuti

Una delle tecniche analitiche alla quale sono stati sottoposti i polimeri sintetizzati è la cromatografia a permeazione di gel (GPC) che permette di ricavare il *peso molecolare medio numerale* (\overline{M}_n), il *peso molecolare medio ponderale* (\overline{M}_w), la *polidispersità* (PDI) ed il *grado di polimerizzazione medio numerale* (\overline{X}_n) (Tabella 1). Le analisi sono state condotte usando come eluente THF e come standard campioni di polistirene monodisperso.

	M_0 (g/mol)	\overline{Mn} (g/mol)	\overline{Mw} (g/mol)	PDI	\overline{Xn}	Resa %
PoliTSHex	198	2200	3300	1.5	11.1	68
PoliTSChir	184	3800	7000	1.8	20.7	73
PoliTOChir	168	3600	7300	2.0	21.4	53

Tabella 1. Peso molecolare dell'unità ripetitiva, peso molecolare medio numerale, peso molecolare medio ponderale, indice di polidispersità, grado di polimerizzazione medio, resa percentuale.

L'indice di polidispersità è una misura dell'uniformità di distribuzione dei pesi molecolari nel polimero e si ottiene dal rapporto del peso molecolare medio ponderale ed il peso molecolare medio numerale. Un PDI tendente ad 1 indica la presenza di macromolecole prevalentemente della medesima lunghezza.

Terminata la polimerizzazione, il grezzo di reazione conterrà delle catene macromolecolari di lunghezza variabile, oligomeri e parte del monomero non reagito, rendendo in questo caso il polimero *polidisperso*. Per separare tali frazioni a corta catena rispetto al polimero, si sfrutta la diversa solubilità legata alla lunghezza delle catene macromolecolari eseguendo il frazionamento: al film polimerico viene addizionato metanolo (20 mL) che si lascia reflussare a caldo per un'ora. Esso, fungendo da "cattivo solvente", andrà a solubilizzare solo le catene a peso e lunghezza minore lasciando in fase solida la frazione polimerica più pesante. Allontanata la fase in metanolo, si andrà a recuperare il polimero utilizzando CHCl_3 .

Come esempio, in Figura 7 si possono osservare rispettivamente PoliTSChir (di colore rosso) e PoliTOChir (di colore blu) durante le fasi di frazionamento, in cui il metanolo colorandosi ha solubilizzato le catene di minor lunghezza. La fase solida insolubile, presente sotto forma di film sottile, al contrario rappresenta invece le frazioni polimeriche più pesanti.



Figura 7. Frazionamento del PoliTShir (sinistra) e PoliTOChir (destra).

In generale, come si può osservare dai valori riportati in Tabella 1, si ottengono pesi molecolari non elevati, coerenti col meccanismo di reazione stesso in quanto diventando il sistema eterogeneo, è limitato l'accrescimento della catena macromolecolare. Tuttavia è interessante osservare come il grado di polimerizzazione medio di entrambi i polimeri chirali risulti essere simile, ma doppio rispetto al PoliTSHex. Una possibile spiegazione può essere data dalle due differenti sostituzioni: essendo la catena esilica più lineare e più lunga, può disturbare maggiormente l'accrescimento delle catene macromolecolari, portando di conseguenza a lunghezze effettivamente differenti rispetto alla sostituzione con catena chirale e ramificata. I diversi X_n potrebbero anche essere frutto di una diversa solubilità dei due polimeri nel solvente impiegato per l'analisi GPC, cioè cloroformio. Considerando che la purificazione dei grezzi di reazione è avvenuta aggiungendo le medesime quantità di non solvente, si può ipotizzare che il PoliTSHex sia meno solubile in cloroformio rispetto agli altri due polimeri e dunque, a parità di rese ottenute, si ottengano delle catene più corte poiché quelle più lunghe, se eventualmente presenti, non sono completamente solubili in cloroformio e/o formino aggregati fermati nella filtrazione del campione per l'analisi.

4. CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI

4.1 Spettroscopia $^1\text{H-NMR}$

Al fine di confermare l'identità dei monomeri e l'effettivo ottenimento dei polimeri sintetizzati, è stata eseguita una caratterizzazione mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$. Di seguito verranno analizzati nel dettaglio gli spettri dei tre polimeri ottenuti: PoliTSHex, PoliTSChir e PoliTOChir.

In Figura 8 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al PoliTSHex (in basso) in confronto al precursore TSHex (in alto).

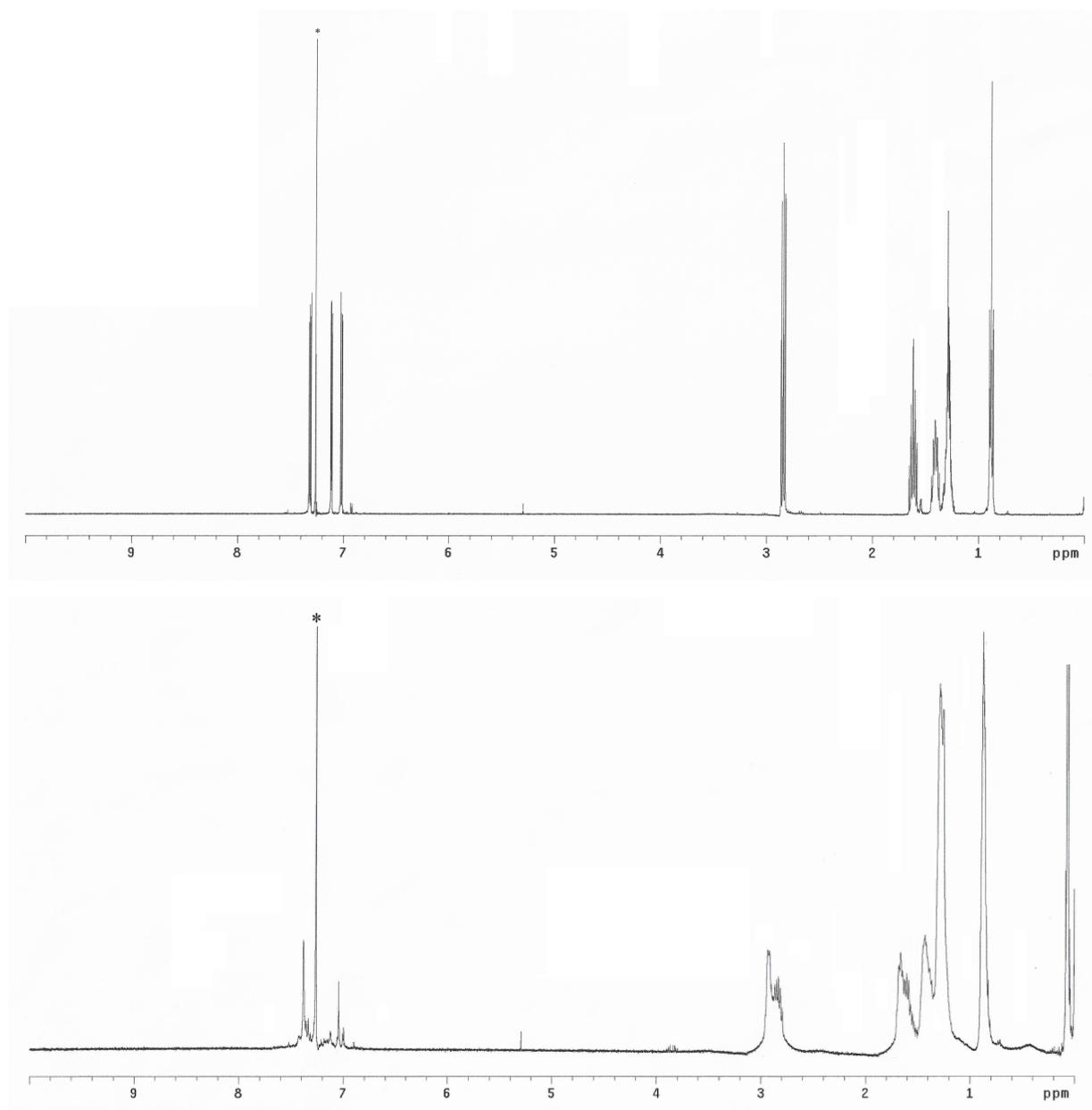


Figura 8. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del TSHex (in alto) e del PoliTSHex (in basso) registrati in CDCl_3 (*).

Gli spettri sono stati registrati in cloroformio deuterato (CDCl_3 , 7.26 ppm). Partendo dalla zona di risonanza a campi bassi, caratteristica dei gruppi aromatici, si osserva un singoletto a 7.38 ppm attribuibile al protone in posizione 4 dell'anello tiofenico. Questo segnale, fornisce indicazione sulla regioregolarità del polimero^[25]. Essendo stato impiegato infatti un metodo di sintesi regiospecifico, il polimero dovrebbe essere costituito in prevalenza da unità ripetitive costituzionali (URC) aventi concatenamento del tipo testa-coda (di cui il segnale conferma la presenza), mentre risultano trascurabili i segnali attribuibili sempre al protone in posizione 4 dell'anello aromatico ma caratteristici di altri concatenamenti.

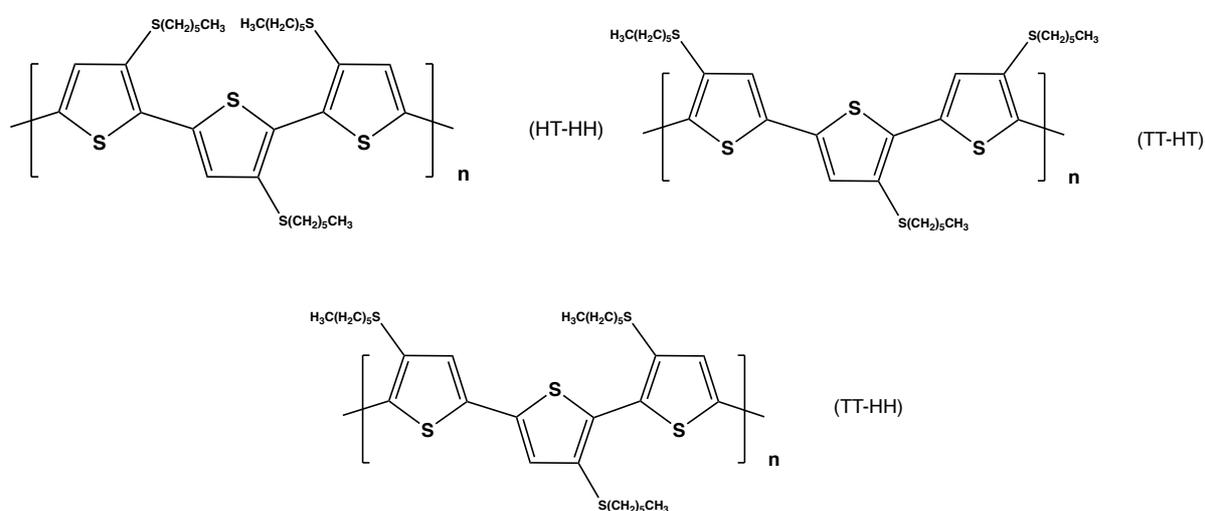


Figura 9. Possibili concatenamenti delle URC.

Spostandosi a campi più alti, rispetto al monomero di partenza (Figura 8 in alto), nella zona tipica dei gruppi alifatici si osservano picchi molto allargati: questo è un chiaro segnale della presenza di una catena polimerica poiché fornendo una più estesa coniugazione si ha un più lento tempo di rilassamento. In particolare, si nota un segnale a 2.85 ppm, attribuibile ai $-\text{CH}_2-$ della catena esilica in α all'etero atomo (S), nella zona compresa tra 1.72-1.18 ppm si osservano i segnali relativi agli 8 protoni dei $-\text{CH}_2-$ centrali nella catena alifatica, ed infine, a 0.88 ppm, si nota un multipletto attribuibile ai 3 protoni del $-\text{CH}_3$ terminale della catena esilica.

In Figura 10 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al PoliTSChir (in basso) in confronto al precursore TSChir (in alto).

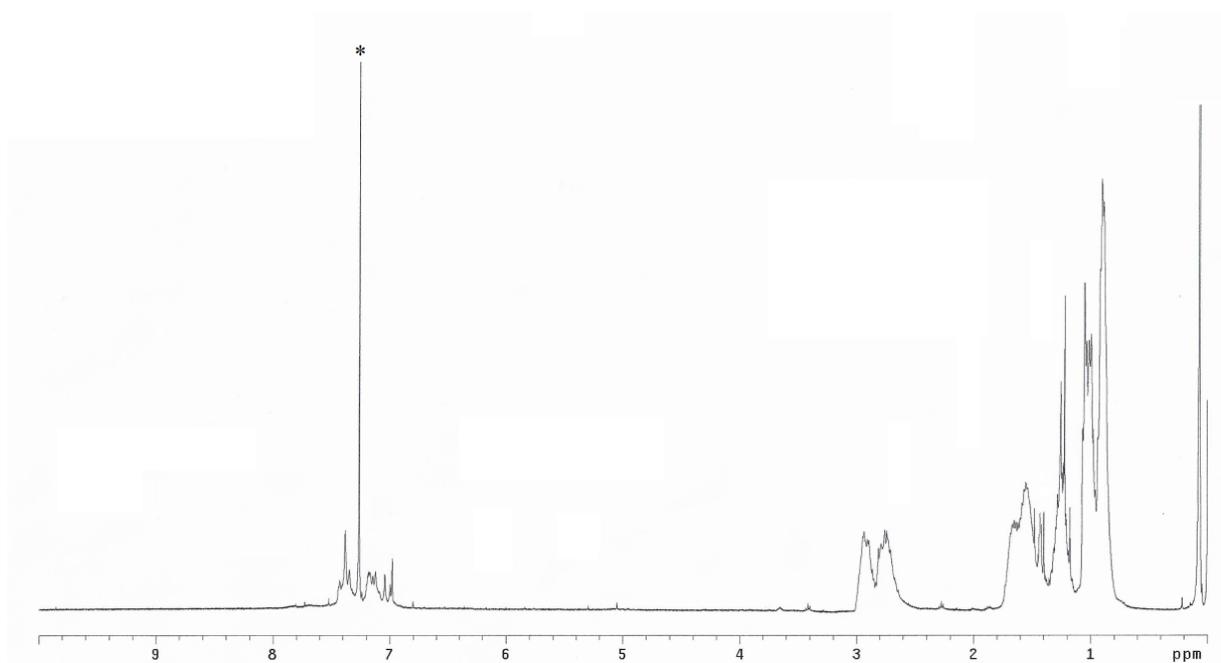
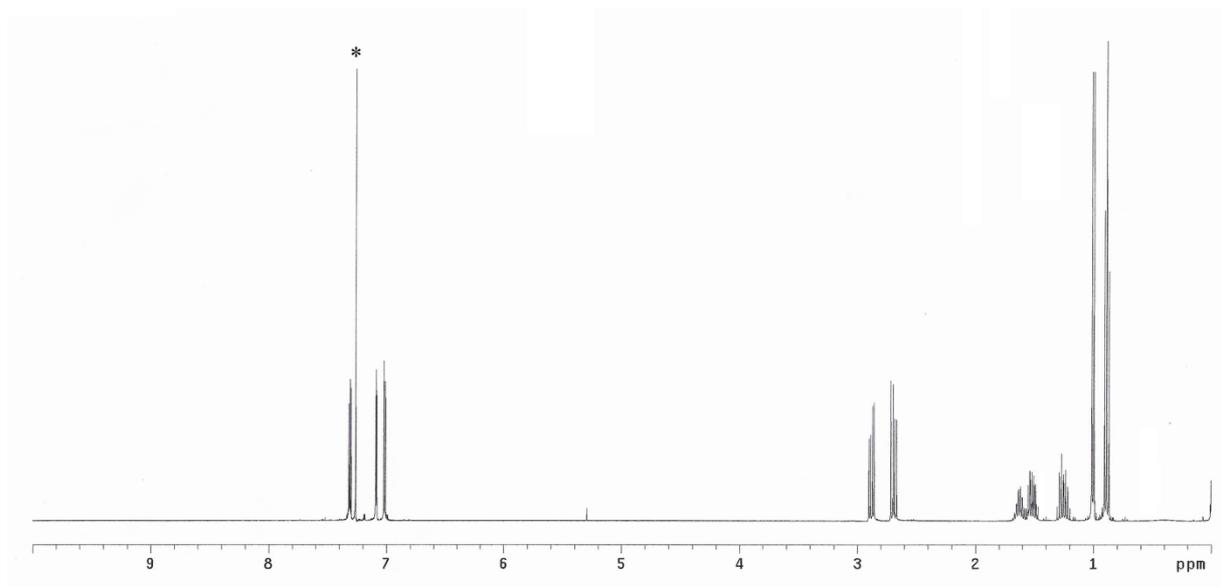


Figura 10. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del TSChir (in alto) e del PoliTSChir (in basso) registrati in CDCl_3 (*).

A campi bassi, in corrispondenza della zona tipica dei gruppi aromatici, si osserva un singoletto principale a 7.38 ppm attribuibile sempre al protone in posizione 4 dell'anello tiofenico conseguente al concatenamento delle unità monomeriche di tipo testa-coda, mentre sono trascurabili i singoletti relativi agli altri tipi di concatenamento.

Nella zona caratteristica dei gruppi alifatici si osservano due segnali particolarmente allargati rispetto al monomero (a causa dell'elevata coniugazione della catena

polimerica) e ben separati nella regione tra 3.00 e 2.96 ppm. Come per il monomero, tali picchi, essendo corrispondenti al $-CH_2-$ della catena in α all'etero atomo (S), sono dovuti al fatto che entrambi i protoni sono adiacenti a un carbonio chirale, risultando diastereotopici (cioè protoni la cui sostituzione con un altro atomo o gruppo chirale porta alla formazione di diastereoisomeri) e dunque non magneticamente equivalenti. Procedendo a campi maggiori si osservano, nell'intervallo 1.80-1.15 ppm, dei multipletti attribuibili a tre protoni: due relativi all'altro $-CH_2-$ della catena alifatica, ed uno relativo al singolo protone legato al carbonio chirale. Il multipletto tra 1.10-0.95 ppm, tenendo anche in considerazione lo spettro del monomero di partenza, viene riferito al CH_3 adiacente al $-CH-$; gli ultimi tre idrogeni del gruppo metilico della catena alifatica sono invece attribuibili al multipletto posto nell'intervallo 0.95-0.78 ppm.

In Figura 11 è riportato lo spettro 1H -NMR relativo al PoliTOChir confrontato col precursore TOChir.

Rispetto ai casi precedenti, nella zona caratteristica dei gruppi aromatici si osserva un insieme di segnali più difficilmente definibili, probabilmente ascrivibili alla maggior presenza di catene oligomeriche, in conferma al più elevato valore di polidispersità ottenuto (2.04). Tuttavia, in relazione alle precedenti analisi strutturali, si può affermare che il segnale di interesse sia quello presente a 6.93 ppm^[26], attribuibile al protone in posizione 4 nell'anello tiofenico del concatenamento H-T.

Analogamente al polimero tio-chirale, si osserva un multipletto nell'intervallo 4.1-3.9 ppm che indica la presenza degli idrogeni diastereotopici del $-CH_2-$ in α all'atomo di ossigeno e nell'intervallo 2.08-1.90 ppm un multipletto relativo al protone del $-CH-$ in catena alifatica. Infine, nella zona compresa tra 1.78 e 0.86 ppm, osserviamo un insieme di segnali difficilmente distinguibili ma attribuibili comunque alla presenza di 8 protoni, rispettivamente relativi al $-CH_3$ legato al carbonio chirale e alla restante catena alifatica ($-CH_2-CH_3$).

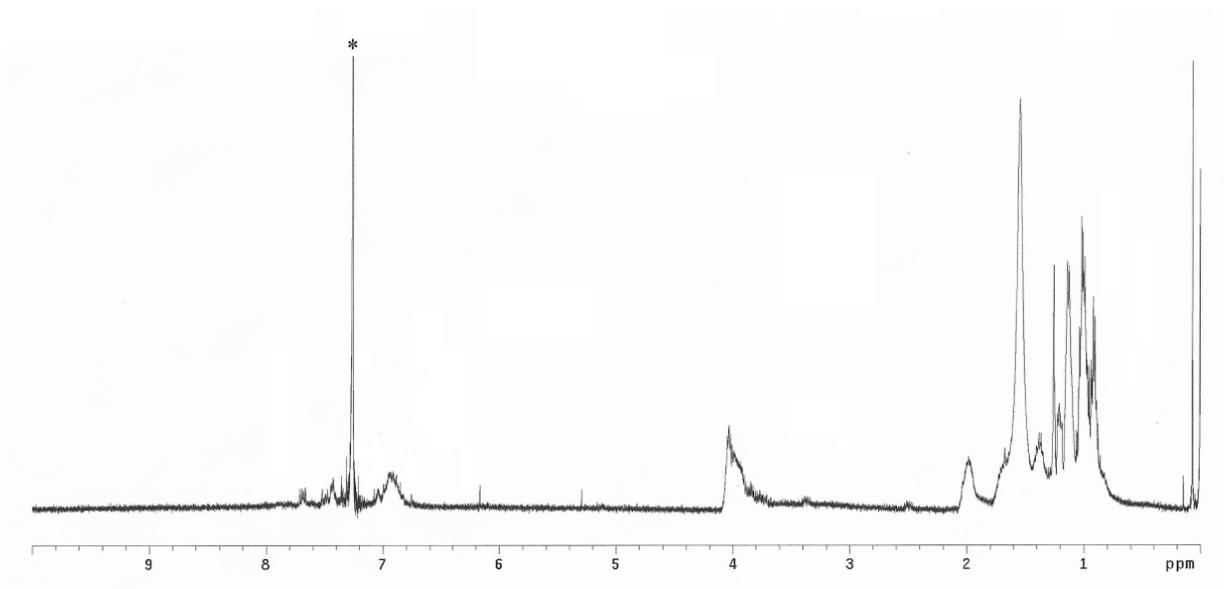
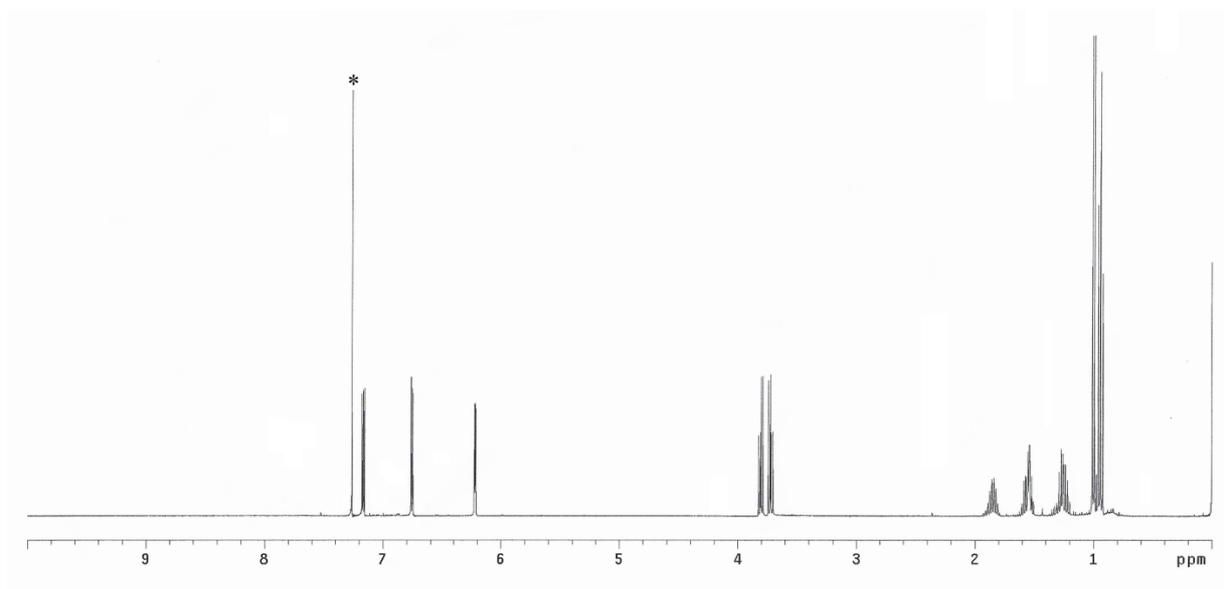


Figura 11. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del TOChir (in alto) e del PoliTOChir (in basso) registrati in CDCl_3 (*).

4.2 Analisi termiche DSC e TGA

Le proprietà termiche dei tre polimeri sono state studiate mediante:

- analisi termogravimetrica (TGA), per determinare la temperatura di decomposizione dei materiali (Td). Le misure sono state effettuate riscaldando i campioni alla velocità di 20°C/min, in atmosfera di azoto e a temperature comprese nel range 20°C/900°C;
- calorimetria a scansione differenziale (DSC), per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg). In base ai risultati ottenuti dalle precedenti misure di TGA, le misure sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -50°C e 150°C per i poli-tioalchiltiofeni e tra 50°C e 120°C per il poli-alcossitiofene. La velocità di riscaldamento/raffreddamento è stata impostata a 10°C/min in atmosfera di azoto.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 2:

	Tg (°C)	Td (°C)
PoliTSHex	-1.79	352
PoliTSChir	1.08	288
PoliTOChir	7.44	260

Tabella 2. Valori di temperatura di transizione vetrosa (Tg) e temperatura di decomposizione (Td determinata con metodo onset) dei polimeri analizzati.

Le analisi TGA mostrano curve caratterizzate da andamenti differenti (Figura 12). Si può osservare come il PoliTOChir possieda minore stabilità termica rispetto agli altri due polimeri, recanti lo zolfo come eteroatomo in catena laterale, che mostrano un andamento di inizio decomposizione più deciso, del tutto simile ed a T maggiore rispetto al PoliTOChir, il tutto è attribuibile alla presenza dell'atomo di ossigeno in catena laterale.

I termogrammi relativi alle catene polimeriche col sostituente ramificato mostrano probabile degradazione ed un distacco più veloce della catena laterale e una più lenta decomposizione della catena politiofenica, mentre l'andamento col sostituente

lineare avviene in tre fasi distinte. Da notare che in atmosfera inerte non si ha completa decomposizione a prodotti volatili, ma si ottiene un residuo carbonioso di accentuata entità.

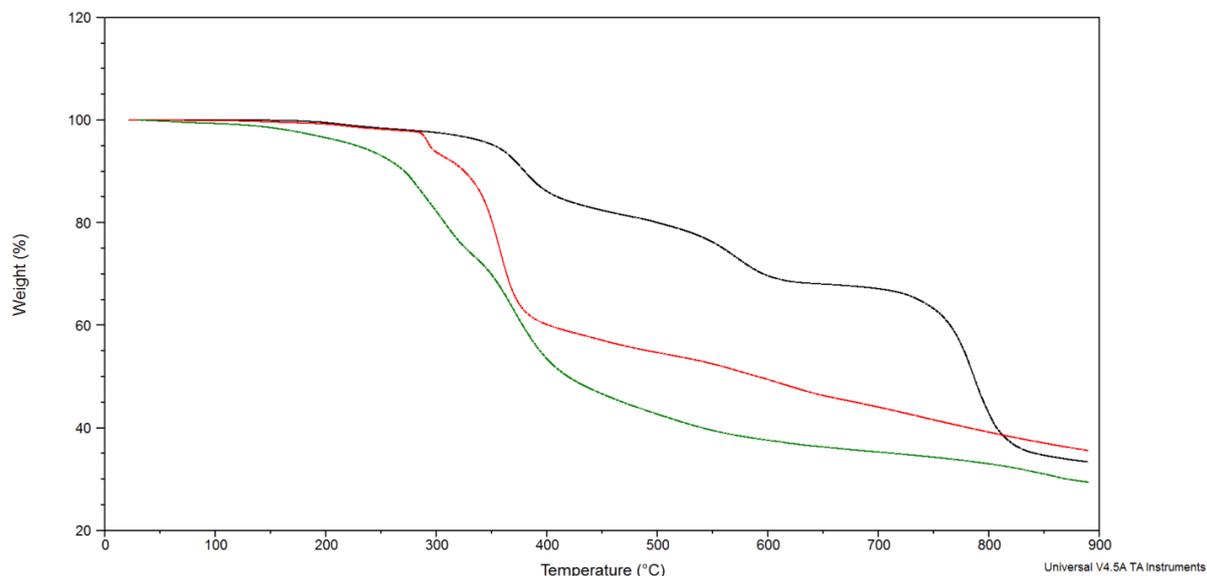


Figura 12. Analisi termogravimetrica in azoto di PoliTSHex, PoliTSChir e PoliTOChir.

Da notare come il parametro che contribuisce maggiormente a definire un diverso comportamento termico dei campioni, è la linearità della catena alchilica legata all'anello tiofenico.

Le analisi DSC dei tre polimeri mostrano in (Figura 13) una sola transizione termica del secondo ordine, attribuibile ad una transizione vetrosa, e l'assenza di picchi di fusione cristallina in accordo con le caratteristiche sostanzialmente amorphe dei tre campioni. Dal confronto delle tre curve, si osserva come le Tg dei polimeri recanti lo zolfo come eteroatomo in catena laterale siano di poco inferiori rispetto al PoliTOChir; questo si può attribuire alla maggiore polarità conferita al sistema dall'ossigeno rispetto allo zolfo così da permettere un migliore impaccamento delle catene e dunque maggiore temperatura di transizione vetrosa. Le Tg relative a PoliTSHex e PoliTSChir si suppone siano molto simili grazie a più effetti congiunti, quali il minor peso molecolare del polimero achirale (abbassamento della Tg) e la minore lunghezza della catena chirale rispetto a quella esilica (innalzamento della Tg).

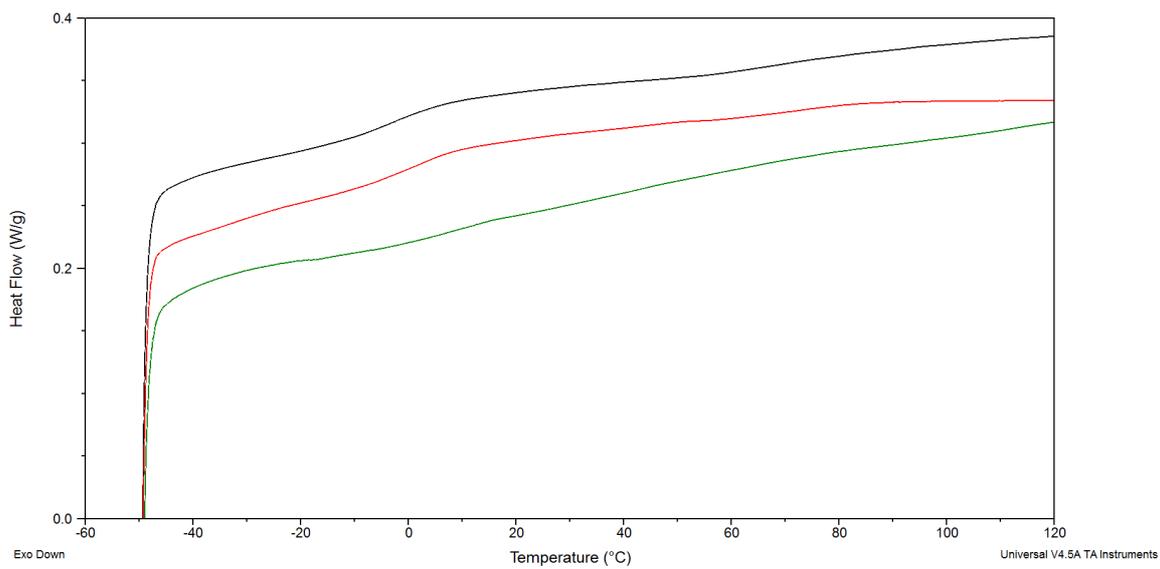


Figura 13. Calorimetria a scansione differenziale di PoliTSHex, PoliTSChir e PoliTOChir.

4.3 Spettrofotometria UV-PL

Le proprietà ottiche dei tre polimeri sintetizzati sono state studiate per mezzo di:

- misure di assorbimento UV-Vis eseguite sia in soluzione di cloroformio che su film sottile solido, ottenuto per deposizione drop-casting della medesima soluzione su substrato vetroso;
- misure di fotoluminescenza in soluzione di CHCl_3 .

In Figura 14 sono riportati gli spettri ottenuti dalle analisi effettuate.

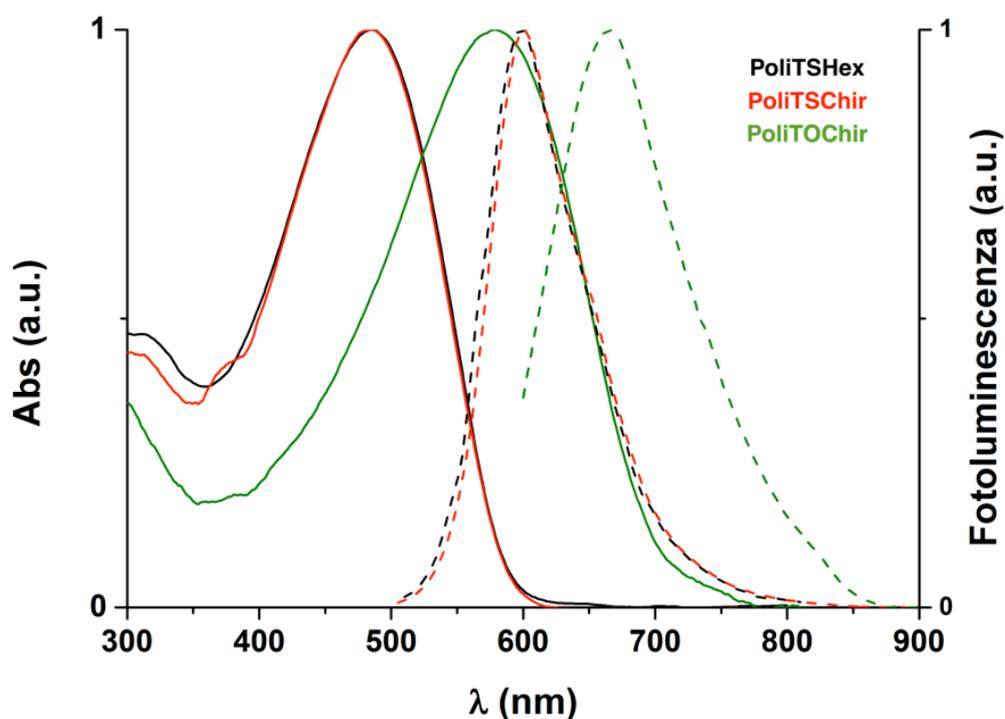


Figura 14. Spettri normalizzati di assorbimento (---) ed emissione (- - -) dei tre polimeri in soluzione di CHCl_3 .

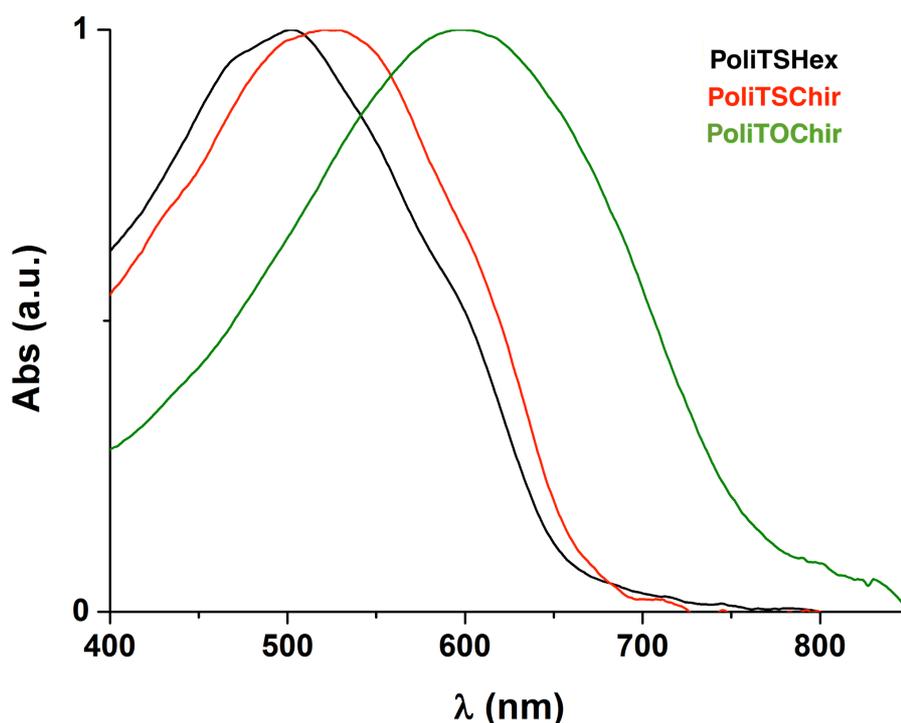


Figura 15. Spettri normalizzati di assorbimento dei tre polimeri in solido su film sottile.

Osservando gli spettri di assorbimento in soluzione (Figura 14), si nota come i polimeri contenenti l'atomo di zolfo in catena laterale posseggano un massimo di assorbimento praticamente identico e decisamente inferiore al polimero avente l'ossigeno in posizione 3 sull'anello tiofenico. Un così pronunciato red-shift e spostamento della λ_{max} a lunghezze d'onda maggiori è dunque imputabile alla differente natura dell'eteroatomo, il quale, essendo un gruppo più elettrondonatore rispetto allo zolfo, stabilizza maggiormente la catena macromolecolare e provoca una maggiore riduzione del band-gap HOMO-LUMO con conseguente assorbimento di radiazioni a minor energia. Inoltre, tale affermazione assume ancora più significato se si considera un confronto diretto tra entrambi i polimeri chirali aventi pesi omogenei e del tutto confrontabili. Lo stesso comportamento si può osservare nel caso degli spettri di emissione, con il PoliTOChir che emette a lunghezze d'onda maggiori. Al contrario, focalizzando l'attenzione sui due polimeri recanti l'atomo di zolfo in catena laterale, si osserva come la presenza della diversa catena laterale, in aggiunta a pesi e quindi coniugazione diversa, non influenzi il comportamento ottico dei polimeri, che mostrano quindi in soluzione i medesimi assorbimenti ed emissioni.

Comportamento parzialmente differente si riscontra invece in fase solida, come mostrato in Figura 15, in cui si osserva come il PoliTSChir possieda un massimo di assorbimento maggiore rispetto al PoliTSHex. Questo può essere causato dal fatto che la catena chirale ramificata, ma soprattutto più corta, influenza l'impaccamento delle varie catene polimeriche, portando ad una disposizione più ordinata rispetto a quanto non avvenga per il derivato con catena esilica lineare. Per quanto riguarda il PoliTOChir, come atteso, si ottiene un λ_{max} di assorbimento maggiore rispetto ai due derivati tioalchilici per le medesime motivazioni enunciate in precedenza.

Inoltre, come si evince dai valori riportati in Tabella 3, l'acquisizione dello spettro di assorbimento in fase solida, rispetto alla soluzione, causa uno shift batocromico dovuto alla possibilità dei polimeri di organizzarsi in strutture più planari ed ordinate, per l'assenza di solvente.

	Soluzione (CHCl ₃)		Strato sottile
	λ_{max} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{max} (nm)
PoliTSHex	485	598	502
PoliTSChir	485	601	521
PoliTOChir	578	665	598

Tabella 3. Misure di assorbimento e luminescenza dei polimeri sintetizzati, in soluzione di CHCl₃ e su strato sottile.

4.4 Spettroscopia di dicroismo circolare

Una delle caratteristiche dei poliofeni chirali che apre prospettive future riguardo ad eventuali nuove applicazioni, è la possibilità che lo scheletro polimerico si organizzi in strutture ordinate elicoidali che a loro volta esibiscano attività ottica. Tale fenomeno di chiralità ha origine differente da quella che normalmente si osserva poiché non è generata semplicemente dalla disposizione spaziale di sostituenti attorno ad un atomo centrale, bensì deriva dal modo in cui le catene macromolecolari (più o meno chirali) si impaccano tra loro. I fenomeni in esame sono visibili grazie alla capacità dell'assemblamento chirale di interagire in maniera differenziale con le due componenti circolarmente polarizzate di una radiazione luminosa, dando origine a dispersione, assorbimento ed emissione della luce stessa: nel nostro caso è stato valutato l'assorbimento mediante la tecnica del dicroismo circolare.

Per vedere segnali in questa tecnica, è fondamentale che una data catena polimerica, nel caso di ipotetico avvolgimento elicoidale, prevalga in un verso di assemblamento piuttosto che l'opposto, evitando che i due effetti equivalendosi ed annullandosi a vicenda non forniscano alcuna risposta al dicrografo.

In genere, i polimeri tiofenici mostrano forti segnali dicroici in corrispondenza delle transizioni elettroniche (dunque in corrispondenza del massimo di assorbimento UV-Vis) in uno stato aggregato indotto dalla presenza di un cattivo solvente (se in soluzione) o direttamente in fase solida (come film): tutte quelle situazioni che favoriscono maggior ordine e planarità del sistema potranno quindi indurre fenomeni di dicroismo.

Le analisi sono state effettuate per i polimeri contenenti il sostituito otticamente attivo, per soluzioni preparate a partire da una soluzione madre in CHCl_3 (PoliTSChir = $1.59 \cdot 10^{-3}$ M, PoliTOChir = $1.99 \cdot 10^{-3}$ M), in presenza di quantità crescenti di non solvente (CH_3CN).

In Tabella 4 e 5 sono riportati i rapporti e i volumi prelevati per la preparazione delle varie soluzioni: le sezioni evidenziate indicano le miscele i cui segnali hanno mostrato effetti dicroici consistenti e interessanti (Figure 16-17).

CHCl₃/CH₃CN	V soluzione madre poliTSChir (mL)	V CHCl₃ (mL)	V CH₃CN (mL)	V tot (mL)
100/0	0.5	4.5	0	5
60/40	0.5	2.5	2.0	5
40/60	0.5	0.3	1.2	2
35/65	0.5	0.2	1.3	2
30/70	0.5	1.0	3.5	5
25/75	0.5	0	1.5	2
20/80	0.5	0.5	4.0	5
10/90	0.5	0	4.5	5

Tabella 4. Rapporti solvente (CHCl₃) e non-solvente (CH₃CN) adottati per la preparazione delle soluzioni di PoliTSChir per le misure di CD.

CHCl₃/CH₃CN	V soluzione madre poliTOChir (mL)	V CHCl₃ (mL)	V CH₃CN (mL)	V tot (mL)
100/0	0.5	4.5	0	5
60/40	0.5	2.5	2.0	5
40/60	0.2	0.6	1.2	2
35/65	0.2	0.5	1.3	2
30/70	0.5	1.0	3.5	5
25/75	0.2	0.3	1.5	2
20/80	0.5	0.5	4.0	5
10/90	0.5	0	4.5	5

Tabella 5. Rapporti solvente (CHCl₃) e non-solvente (CH₃CN) adottati per la preparazione delle soluzioni di PoliTOChir per le misure di CD.

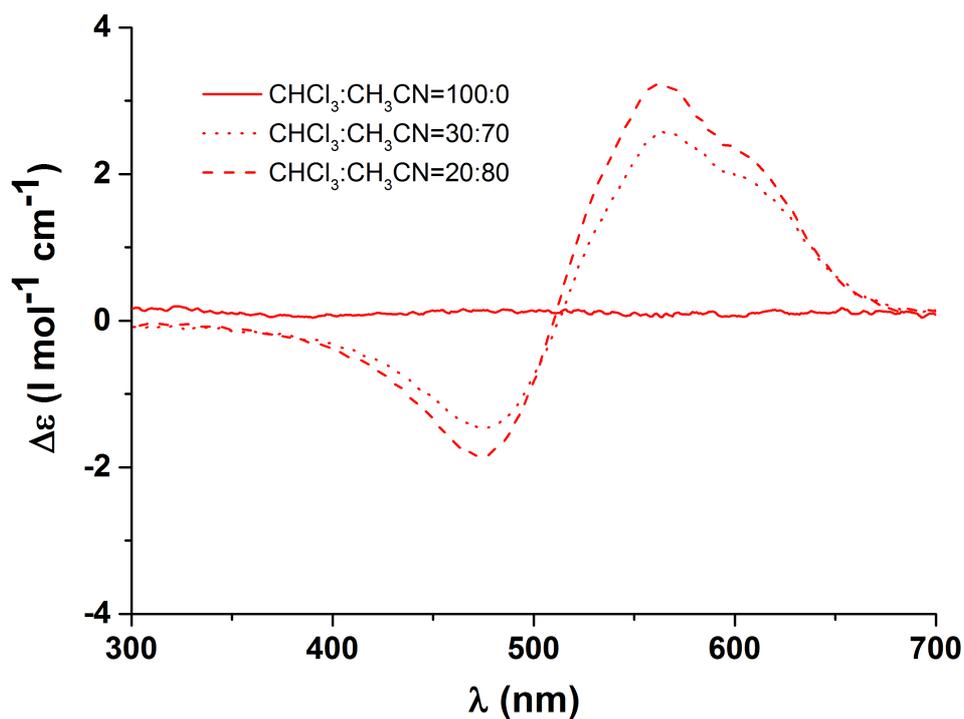


Figura 16. Spettri di dicroismo circolare di PoliTschir in diverse miscele solvente/non solvente.

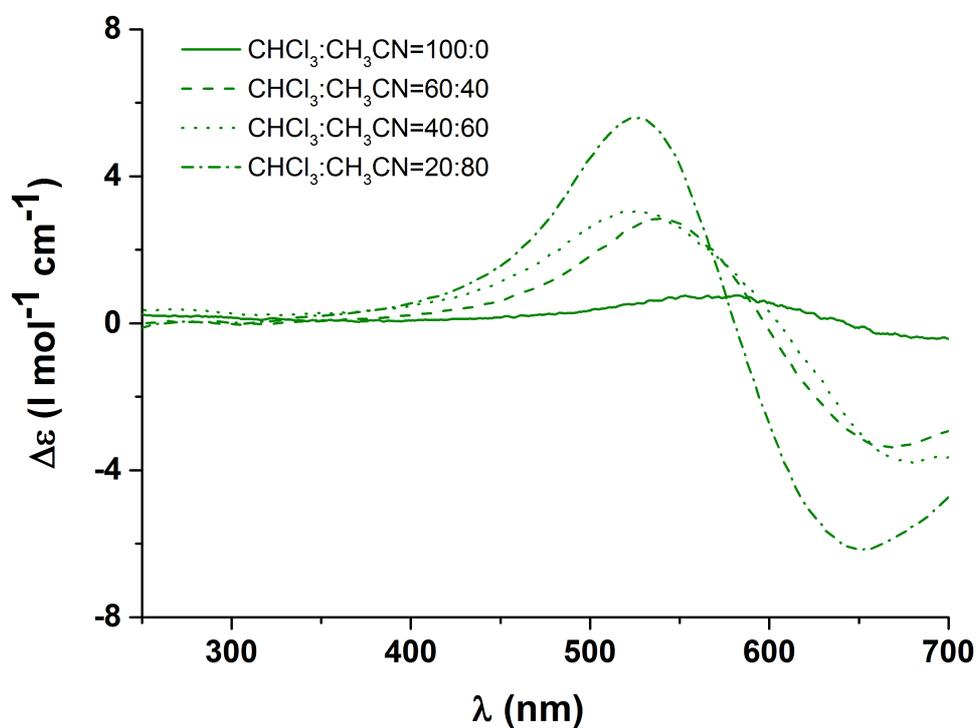


Figura 17. Spettri di dicroismo circolare di PolITOChir in diverse miscele solvente/non solvente.

Dall'analisi degli spettri si osserva come in cloroformio entrambi i polimeri non mostrino alcuna banda dicroica: la transizione π - π^* è otticamente inattiva a causa

dell'impossibilità da parte delle catene polimeriche di creare degli assemblamenti chirali stabili a causa dell'elevata mobilità conformazionale conferita dal buon solvente. Per aggiunta progressiva di non solvente (CH_3CN) si inizia ad osservare l'atteso "effetto Cotton", in quanto gli aggregati chirali formati a causa della minore libertà conformazionale presente, assorbono in maniera differenziale la radiazione polarizzata circolarmente (senso orario o antiorario) dando vita alle bande dicroiche mostrate. Tale effetto, che si manifesta in corrispondenza dell'inversione della curva sinusoidale, possiede massima entità in corrispondenza del punto di incontro delle varie curve (punto isobestico) posto ad una λ pari a 502 nm per il PoliTSChir (Figura 16) e 567 nm per il PoliTOChir (Figura 17), perciò di poco differenti rispetto alla regione spettrale dei massimi di assorbimento UV-Vis. Dagli spettri UV-Vis delle diverse miscele (Figura 18) si osserva inoltre un allargamento della banda spettrale provocato dall'incremento della quantità di non solvente, segno di una maggiore aggregazione.

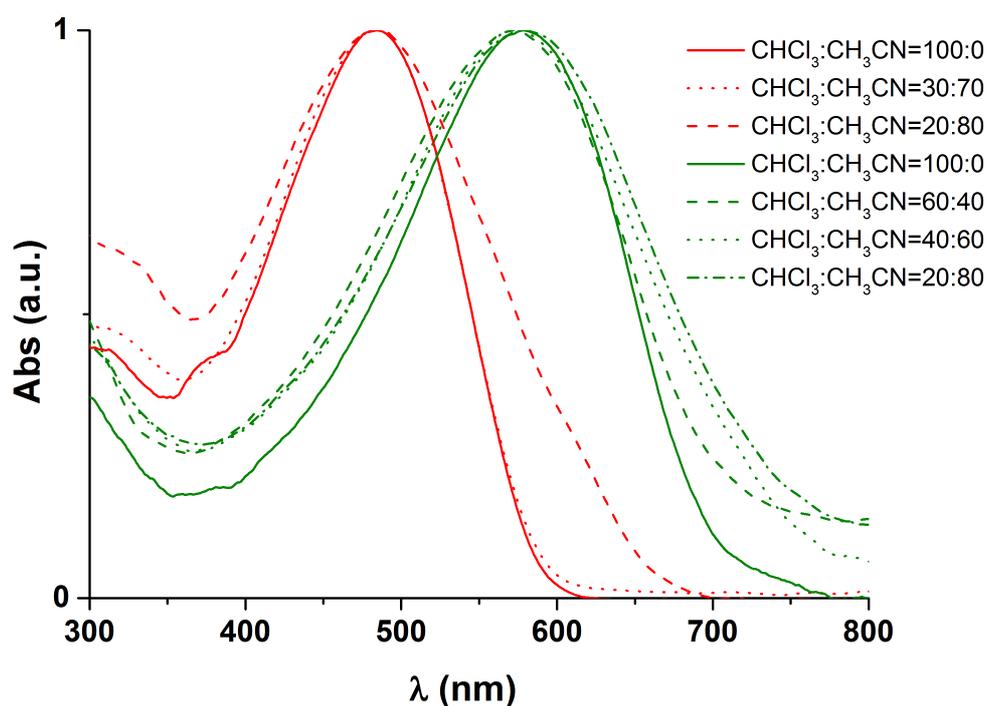


Figura 18. Spettri normalizzati di assorbimento di PoliSChir e PoliOChir nelle soluzioni utilizzate per l'analisi DC.

È interessante osservare come, dal confronto degli spettri dei due polimeri, si ottenga un effetto Cotton inverso (positivo per il poliTSChir e negativo per il poliTOChir)

indicando che la chiralità degli stati aggregati è opposta nei due casi. Poiché la catena alchilica è analoga in entrambi i polimeri, questo è ascrivibile al differente eteroatomo presente in catena laterale che dunque induce un diverso pattern di assemblamento.

Il tentativo di ottenere gradi di aggregazione maggiore e dunque maggiore attività ottica usando aliquote di non solvente superiori al 20% ha comportato per entrambi una precipitazione del soluto, osservabile inoltre tramite l'eccessivo intorbidimento della soluzione.

4.5 Realizzazione e caratterizzazione di celle fotovoltaiche

Come ampiamente descritto in precedenza, i politiofeni grazie alle loro caratteristiche conduttive trovano impiego nella realizzazione di celle fotovoltaiche.

I polimeri sintetizzati sono stati impiegati come nuovi materiali elettron-donatori in celle solari organiche, adottando un'architettura del tipo Bulk-Heterojunction, in cui specie donatrice (politiofeni in esame) e specie accettrice ($PC_{61}BM$) sono miscelati in modo tale da formare una blend fotoattiva, che sembra fornire migliori risultati in termini di efficienza di conversione rispetto al sistema standard (vedi paragrafo 6.5 introduzione).

La cella è stata realizzata a partire da una lastrina di vetro che, fungendo da supporto, viene ricoperta da uno strato sottile di materiale conduttore come l'ITO che fungerà da anodo; una successiva fase di etching in soluzione acida (HCl al 10%) ha lo scopo di rimuovere l'ITO in eccesso. Dopo un attento lavaggio ed asciugatura del vetrino si procede con la deposizione di uno strato nanometrico (circa 100 nm) tramite Doctor-Blade di PEDOT:PSS che, fungendo da trasferitore di carica, permette una migliore separazione delle cariche positive dallo strato fotoattivo. Una successiva fase di annealing con pistola termica a 120° per 90 minuti anticipa la fase di deposizione, sempre mediante Doctor-Blade, della blend fotoattiva: questa è ottenuta solubilizzando in 0,5 mL di clorobenzene 2,5 mg del polimero in esame e di $PC_{61}BM$ (1:1). La scelta di tale solvente è motivata, oltre che dalla sua buona capacità solvatante nei confronti del $PC_{61}BM$, dal fatto che la sua bassa volatilità permette la creazione di un film abbastanza uniforme. Anche in questo caso la deposizione è seguita da una fase di annealing termico ($120^\circ C$ per 30 minuti) che anticipa la stesura finale di uno strato sottile di alluminio, tramite sublimazione, il quale fungendo da catodo drena le cariche negative generate.

L'analisi della cella ha luogo tramite irraggiamento attraverso il substrato vetroso utilizzando una potenza di luce incidente pari a 100 mW/cm^2 : in Tabella 6 sono riportati i principali parametri di valutazione delle celle, ottenute con i polimeri di interesse e il P3HT come materiale di riferimento.

	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	PCE %
P3HT	11.20	0.61	0.55	3.76
PoliTSHex	8.76	0.61	0.54	2.74
PoliTSChir	5.54	0.48	0.51	1.36
PoliTOChir	6.34	0.51	0.50	1.62

Tabella 6. *Principali parametri di valutazione di un dispositivo fotovoltaico.*

Dall'analisi dei valori ottenuti si osserva come il PoliTSHex mostri efficienza inferiore rispetto al polimero di riferimento, poli-3(esil)tiofene, ma superiore ai composti chirali, facendo supporre che la presenza di catena ramificata e più corta influenzi negativamente le prestazioni del materiale.

I due polimeri con catena lineare sono formati da unità monomeriche ripetitive che differiscono unicamente per l'eteroatomo posto in catena laterale: la presenza di zolfo dovrebbe influenzare positivamente la prestazione della cella poiché il tioalchile, essendo un sistema elettrone donatore, innalza energeticamente l'HOMO causando una diminuzione dell'energy gap e dunque facilita il salto elettronico tra i due orbitali. Tuttavia, sebbene il grado di regioregolarità che ha forte effetto in termini di efficienza sia superiore per il PoliTSHex (P3HT = 75%), bisogna tenere in considerazione il fattore peso molecolare e quindi estensione di coniugazione del materiale, che risulta in questo caso estremamente differente (P3HT Mn = 82000).

Ad ogni modo, per ottenere un confronto più approfondito e corretto riguardo le differenti prestazioni delle celle, sono comunque necessarie ulteriori indagini.

CONCLUSIONI

Sono stati sintetizzati e caratterizzati i precursori per la preparazione dei polimeri oggetto di studio, ovvero unità tiofeniche funzionalizzate in posizione 3 con tre diverse catene etero alchiliche: tioalchilica lineare (TSHex), tioalchilica otticamente attiva (TSChir) ed ossialchilica, anch'essa otticamente attiva (TOChir). Sono stati inoltre attuati due tentativi di sintesi, con esito negativo, del derivato bitiofenico ossialchilico sostituito in posizione 3-3' (H-H).

A partire dalle unità tiofeniche ottenute e mediante metodo di sintesi regiospecifico (Metodo GRIM), sono stati sintetizzati tre diversi polimeri regioregolari aventi solo concatenazioni del tipo HT-HT: PoliTSHex, PoliTSChir e PoliTOChir.

L'analisi strutturale eseguita mediante analisi ¹HNMR ha confermato per monomeri e polimeri la struttura prevista. Come confermato dall'analisi GPC, in generale, i polimeri ottenuti presentano buoni pesi molecolari e indici di polidispersità accettabili. Tutti e tre i polimeri presentano inoltre buona solubilità nei comuni solventi organici.

L'analisi termica di ciascun polimero ha confermato il carattere sostanzialmente amorfo di questi materiali, in quanto presente una singola transizione termica del secondo ordine.

Le proprietà ottiche dei tre polimeri in esame hanno mostrato sostanziali differenze al variare dell'eteroatomo presente in catena laterale. In particolar modo, la presenza di ossigeno comporta un notevole red-shift del massimo di assorbimento dovuto al maggior effetto elettrondonatore che questo possiede rispetto allo zolfo, causando un abbassamento dell'energy gap HOMO LUMO.

Grazie a misure di dicroismo circolare eseguite sui due polimeri chirali posti a confronto, PoliTSChir e PoliTOChir, si è studiato il fenomeno di attività ottica unito a quello di solvatocromismo indotto dall'aggiunta di un non solvente: entrambi mostrano un effetto Cotton ma reciprocamente inverso, e dunque segnale di una chiralità degli stati aggregati opposta.

Sono state inoltre effettuate prove di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici del tipo BHJ, utilizzando tutti e tre i polimeri sintetizzati, ottenendo risultati interessanti e incoraggianti per il futuro.

PARTE SPERIMENTALE

1. STRUMENTI

Le reazioni di coupling di Suzuki-Miyaura sono state condotte utilizzando un forno a micro-onde Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) equipaggiato con agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura, in un reattore di vetro (capacità 10 ml) sigillato con un setto.

I pesi molecolari dei polimeri sono stati determinati da soluzioni di THF mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel Mixed 5 μ MXL ed un rivelatore RI K-2301 KNAUER. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni di polistirene standard monodisperso.

Gli spettri H-NMR sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in CDCl₃; i chemical shifts sono stati riportati in ppm usando 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, utilizzando cuvette di quarzo da 1 e 0,1 cm e preparando i campioni in CHCl₃.

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°C/minuto in atmosfera di azoto e mediante l'utilizzo di una termobilancia TA Instrument Q600, con velocità di riscaldamento di 20°C/minuto in atmosfera di azoto.

Gli spettri di dicroismo circolare (CD) sono stati registrati a 25°C con un dicrografo Jasco 810, nella regione 700-230 nm utilizzando soluzioni di CHCl₃ e miscele CHCl₃/CH₃CN con concentrazioni circa 10⁻³ M e utilizzando celle al quarzo da 0,1 cm.

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

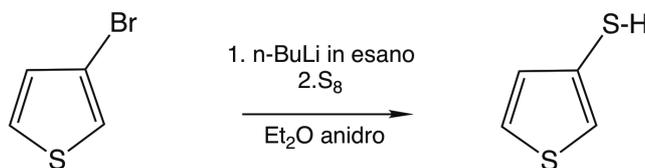
Etere etilico Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato e raccolto su setacci molecolari, in presenza di flusso di azoto e strisce di Na^0 . Prima di ogni utilizzo si è valutata l'anidricità su aliquota di 500 μL mediante titolatore automatico di Karl- Fischer.

Cloroformio Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich, dopo agitazione per un paio di ore con l'agente anidrificante P_2O_5 , è stato distillato in flusso di argon e conservato su setacci molecolari.

I reagenti utilizzati, dove non è specificato, sono prodotti commerciali non ulteriormente purificati, mentre i solventi impiegati nelle fasi di work up sono stati tutti distillati.

3. SINTESI DI INTERMEDI E MONOMERI

3.1 Sintesi di 3-mercaptotiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-bromotiofene	1.0	163.00	18.4	3.000	
n-BuLi in esano (2.5 M)	1.0		18.4		7.4
S ₈	1.0	32.00	18.4	0.589	
Et ₂ O anidro					15.0

In un pallone a due colli, ad una soluzione di 3-bromotiofene (3 g) in etere etilico anidro (15 mL), sotto flusso di azoto e alla temperatura di -78°C (acetone e N₂ liquido), sono stati aggiunti in ~40 minuti 7.4 mL di n-BuLi. Dopo aver lasciato sotto agitazione la miscela per 2 ore, si è riportata la temperatura a -78°C, si è aggiunto zolfo molecolare (0.589 g) e si è lasciato reagire per 24 ore.

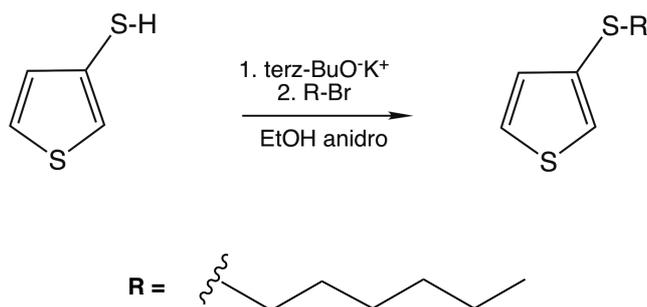
Al termine sono stati aggiunti 100 ml di H₂O, e 75 ml di NaOH 2M e si è eseguita una prima estrazione con 150 ml CH₂Cl₂. Sono stati addizionati alla fase acquosa 75 ml di HCl 2M e l'intermedio è stato isolato e purificato mediante successive estrazioni con CH₂Cl₂, anidificazione con Na₂SO₄ ed evaporazione del solvente a pressione ridotta.

A seguire quantità ottenuta e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
3-mercaptotiofene	116.00	2.134	1.096	51 %	Liquido oleoso marrone

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.31 (dd, 1H, 5-H), 7.19-7.17 (m, 1H, 2-H), 6.99 (dd, 1H, 4-H), 3.39 (s, 1H, S-H).

3.2 Sintesi di 3-(esiltio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-mercaptotiofene	1.0	116.00	9.4	1.096	
terz-BuO ⁻ K ⁺	2.0	112.00	18.9	2.116	
1-bromo-esano	1.1	165.00	9.4	1.551	
EtOH anidro					20

In un pallone a due colli, posto in un bagno di ghiaccio e contenente il $\text{terz-BuO}^-\text{K}^+$ (2.116 g), sotto flusso di azoto è stato aggiunto etanolo anidro (20 mL) e 3-mercaptotiofene (1.096 g), lasciando sotto agitazione per ~ 30 minuti.

A seguire è stato aggiunto 1-bromo-esano (1.551 g) e si è lasciato reagire per 2 ore, facendo riflussare la soluzione ($T \sim 70^\circ\text{C}$): l'andamento della reazione è stato controllato mediante cromatografia su strato sottile (TLC) eluendo con cicloesano.

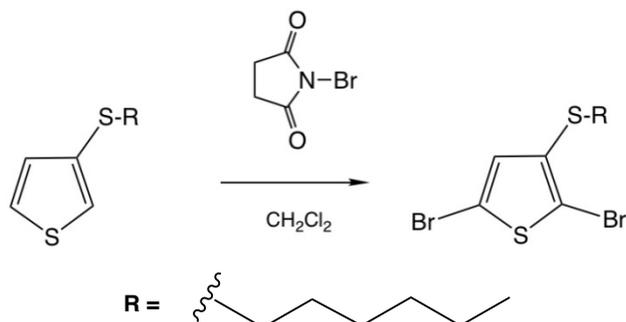
Il grezzo è stato estratto con CH_2Cl_2 anidrificato con Na_2SO_4 , concentrato a pressione ridotta e purificato tramite colonna cromatografica (silice flash/cicloesano).

A seguire quantità ottenuta e caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
3-(esiltio)tiofene	200.00	1.880	0.902	48 %	Liquido oleoso giallo

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.31 (dd, 1H, 5-H), 7.11 (dd, 1H, 2-H), 7.02 (dd, 1H, 4-H), 2.85 (t, 2H, S- CH_2), 1.65-1.58 (m, 2H, CH_2 catena alifatica), 1.44-1.37 (m, 2H, CH_2 catena alifatica), 1.32-1.25 (m, 4H, CH_2 catena alifatica), 0.88 (t, 3H, CH_3 catena alifatica).

3.3 Sintesi di 2,5-dibromo-3-(esiltio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-(esiltio)tiofene	1.0	200.36	1.2	0.249	
N-bromosuccinimide	2.2	177.99	2.7	0.490	
CH ₂ Cl ₂					7.0

In un pallone a due colli ad una soluzione di 3-(esiltio)tiofene (0.249 g) in CH₂Cl₂ (7.0 mL) sono stati aggiunti, sotto agitazione e al buio, 0.490 g di N-bromosuccinimide in piccole aliquote. La soluzione (colore giallo) è stata riscaldata a riflusso (T ~ 45°C), sempre al buio, per 24 ore; l'andamento della reazione è stato seguito mediante cromatografia su strato sottile (silice/cicloesano).

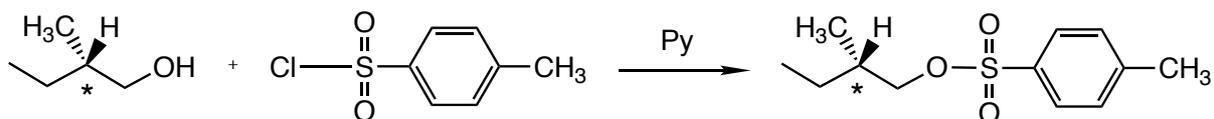
La miscela di reazione (colore arancio scuro) in CH₂Cl₂ è stata lavata con acqua (3 x 100 mL), estratta con Et₂O e anidrificata con Na₂SO₄. Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta, il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO₂/cicloesano).

A seguire quantità e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
2,5-dibromo-3-(esiltio)tiofene	358.16	0.444	0.385	87 %	Oleoso incolore

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.90 (s, 1H, 4-H), 2.82 (t, 2H, S-CH₂), 1.62-1.54 (m, 2H, CH₂ catena alifatica), 1.44-1.36 (m, 2H, CH₂ catena alifatica), 1.34-1.22 (m, 4H, CH₂ catena alifatica), 0.89 (t, 3H, CH₃ catena alifatica).

3.4 Sintesi di (S)-2-metil-1-butiltoluensolfonato



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-2-metilbutanolo	1.0	88.15	96.5	8.50	10.5
p-toluensulfonilcloruro	1.1	190.7	106.0	20.20	
piridina					15.4

In un pallone a tre colli, posto in un bagno di ghiaccio/sale e contenente (S)-2-metil-1-butanol (10.5 mL), sono stati aggiunti 15.4 mL di piridina e p-toluensulfonilcloruro (20.2 g) in piccole aliquote, facendo attenzione che la temperatura non superasse mai i 5°C. terminate le aggiunte, si è riportato a temperatura ambiente e lasciato reagire per 2 ore. Al termine sono stati aggiunti 80.0 mL di una soluzione acquosa di HCl ~ 14 %.

La miscela di reazione è stata estratta in CHCl₃ e lavata con acqua (3 x 100 mL) fino a neutralità, ri-estratta con Et₂O ed anidrificata con Na₂SO₄. Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta, il prodotto non viene ulteriormente purificato in quanto risulta pulito.

A seguire, resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
(S)-(-)-2-metil-1-butiltoluensolfonato	242.2	23.37	22.18	95 %	Liquido incolore

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.78 (d, 2H orto SO₂), 7.35 (d, 2H orto CH₃), 3.88 (m, 1H, CH_α-OSO₂), 3.82 (m, 1H, CH_β-OSO₂), 2.45 (s, 3H, CH₃-C₆H₅), 1.76-1.66 (m, 1H, CH-CH₃), 1.44-1.34 (m, 1H, CH_α-CH₃), 1.2-1.08 (m, 1H, CH_β-CH₃), 0.88 (d, 3H, CH₃-CH), 0.83 (t, 3H, CH₃-CH₂).

3.5 Sintesi di (S)-1-bromo-2-metilbutano



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-2-metil-1-butiltoluensolfonato	1.0	242.20	91.6	22.18	
LiBr	5.3	86.85	483.0	42.00	
acetone					70

In un pallone a due colli, contenente (S)-2metil-1-butiltoluensolfonato (22.175 g), sono stati aggiunti 70.0 mL di acetone e LiBr precedentemente essiccato (42.00 g). Evitando un eccessivo surriscaldamento del pallone tramite un bagno ad acqua, il sistema è rimasto sotto agitazione per 50 ore.

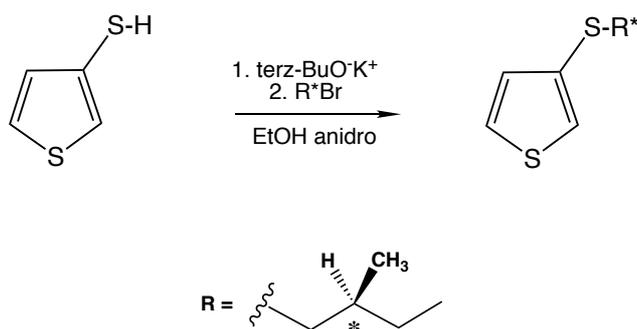
Terminata la reazione, la miscela è stata travasata in imbuto separatore con aggiunta di metanolo e acqua, estratta in pentano e lavata con acqua (3 x 100 mL); la fase acquosa è stata ri-estratta con altro pentano ed anidrificata con Na₂SO₄. Il residuo concentrato al rotavapor è stato purificato tramite distillazione.

A seguire, resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
(S)-1-bromo-2-metilbutano	151.05	13.83	7.61	55 %	Liquido incolore

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 3.39 (m, 1H, CH_α-Br), 3.34 (m, 1H, CH_β-Br), 1.78-1.66 (m, 1H, CH-CH₃), 1.56–1.44 (m, 1H, CH_α-CH₃), 1.34-1.22 (m, 1H, CH_β-CH₃), 1.05 (d, 3H, CH₃-CH), 0.91 (t, 3H, CH₃-CH₂).

3.6 Sintesi di (S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-mercaptotiofene	1.0	116.00	2.0	0.230	
terz-BuO ⁻ K ⁺	2.0	112.00	4.0	0.444	
(S)-1-bromo-2-metilbutano	1.1	151.05	2.1	0.314	
EtOH anidro					4.2

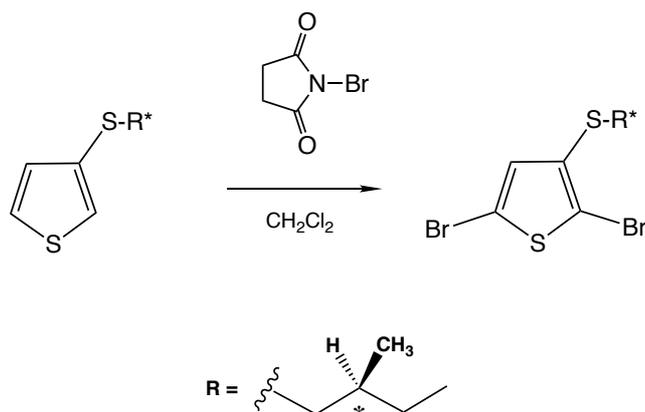
La procedura seguita per la sintesi di (S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene è la medesima riportata nel paragrafo 3.2.

A seguire resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto	[α] _D ²⁵ in CHCl ₃
(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene	186.15	0.369	0.246	67 %	Liquido incolore	+14.8° C= 1.18 g/100mL

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.30 (dd, 1H, 5-H), 7.09 (dd, 1H, 2-H), 7.02 (dd, 1H, 4-H), 2.87 (m, 1H, CH_α-S catena alifatica), 2.70 (m, 1H, CH_β-S catena alifatica), 1.68-1.56 (m, 1H, CH-CH₃ catena alifatica), 1.56-1.46 (m, 1H, CH_α-CH₃ catena alifatica), 1.32-1.20 (m, 1H, CH_β-CH₃ catena alifatica), 1.02 (d, 3H, CH₃-CH catena alifatica), 0.89 (t, 3H, CH₃-CH₂ catena alifatica).

3.7 Sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene	1.0	186.15	1.32	0.246	
N-bromosuccinimide	2.2	177.99	2.9	0.518	
CH ₂ Cl ₂					7.0

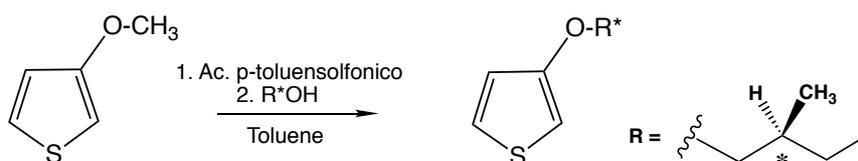
La procedura seguita per la sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene è la medesima riportata nel paragrafo 3.3.

A seguire resa e caratterizzazione ¹H-NMR

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto	[α] _D ²⁵ in CHCl ₃
(S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene	343.93	0.454	0.419	92 %	Oleoso incolore	+14.1° C= 0.480 g/100mL

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.90 (s, 1H, 4-H), 2.83 (m, 1H, CH_α-S catena alifatica), 2.67 (m, 1H, CH_β-S catena alifatica), 1.62-1.46 (m, 3H, CH-CH₃ e CH_α-CH₃ catena alifatica), 1.31-1.19 (m, 1H, CH_β-CH₃ catena alifatica), 1.01 (d, 3H, CH₃-CH catena alifatica), 0.89 (t, 3H, CH₃-CH₂ catena alifatica).

3.8 Sintesi di (S)-3-(2-metilbutossi)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-metossitiofene	1.0	114.17	6.7	0.760	0.7
(S)-2-metilbutan-1-olo	2.0	88.15	13.3	1.170	1.4
Ac. <i>p</i> toluensolfonico	0.2	190.22	1.0	0.189	
toluene					8.4

Un pallone a tre colli contenente 3-metossitiofene (0.67 mL), (S)-2-metilbutan-1-olo (1.44 mL) e acido *p*toluensolfonico (0.189 g) in toluene, è stato riscaldato a riflusso ($T \sim 110^{\circ}\text{C}$) per circa 24 ore.

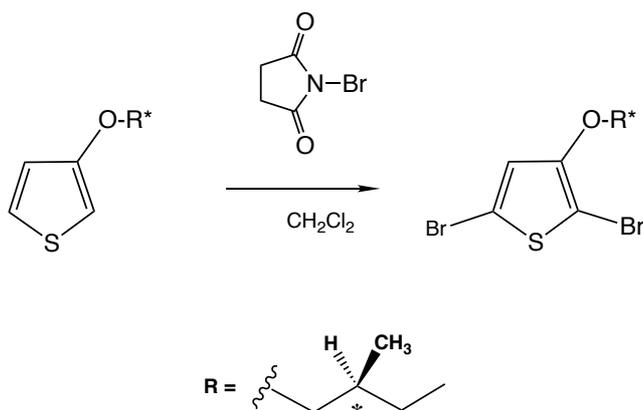
Dopo raffreddamento, la miscela di reazione (colore scuro) è stata diluita in CH_2Cl_2 e lavata con acqua (3 x 100 mL), estratta con Et_2O e anidrificata con Na_2SO_4 . Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta, il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica ($\text{SiO}_2/\text{cicloesano} : \text{diclorometano} = 8 : 2$).

A seguire resa e caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ in CHCl_3
(S)-(-)-3-(2-metilbutossi)tiofene	170.27	1.140	0.444	39 %	Liquido oleoso incolore	+8.7° C= 0.36 g/100mL

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.15 (dd, 1H, 5-H), 6.76 (dd, 1H, 4-H), 6.22 (dd, 1H, 2-H), 3.81 (m, 1H, $\text{CH}_{\alpha}\text{-O}$ catena alifatica), 3.73 (m, 1H, $\text{CH}_{\beta}\text{-O}$ catena alifatica), 1.94-1.88 (m, 1H, CH-CH_3 catena alifatica), 1.62–1.50 (m, 1H, $\text{CH}_{\alpha}\text{-CH}_3$ catena alifatica), 1.36-1.20 (m, 1H, $\text{CH}_{\beta}\text{-CH}_3$ catena alifatica), 1.01 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$ catena alifatica), 0.94 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ catena alifatica).

3.9 Sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-(2-metilbutossi)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-3-(2-metilbutossi)tiofene	1.0	170.27	1.185	0.199	
N-bromosuccinimide	2.2	177.99	2.610	0.464	
CH ₂ Cl ₂					7.0

La procedura eseguita per la sintesi di (S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene è la medesima riportata nel paragrafo 3.3.

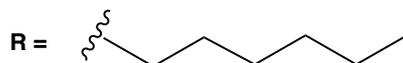
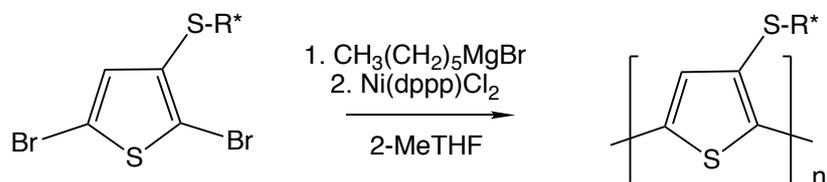
A seguire resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto	[α] _D ²⁵ in CHCl ₃
(S)-(-)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutossi)tiofene	325.78	0.602	0.328	54 %	Oleoso incolore	+4.0° C= 0.6 g/100mL

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.76 (dd, 1H, 4-H), 3.85 (m, 1H, CH_α-O catena alifatica), 3.77 (m, 1H, CH_β-O catena alifatica), 1.90-1.76 (m, 1H, CH-CH₃ catena alifatica), 1.60-1.48 (m, 1H, CH_α-CH₃ catena alifatica), 1.32-1.18 (m, 1H, CH_β-CH₃ catena alifatica), 1.01 (d, 3H, CH₃-CH catena alifatica), 0.94 (t, 3H, CH₃-CH₂ catena alifatica).

4. SINTESI DEI POLIMERI

4.1 Sintesi di poli-3-(esiltio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
2,5-dibromo-3-(esiltio)tiofene	1.0	358.16	0.87	0.310	
bromuro di esilmagnesio	1.1	189.40	0.95		0.5
2-MeTHF (anidro)					5.0
Ni(dppp)Cl ₂				catalitico	

In un pallone a tre colli contenente 2,5-dibromo-3-(esiltio)tiofene (0.310 g), dopo tre cicli vuoto-azoto, è stato aggiunto 2-MeTHF anidro (5mL) ed il reattivo di Grignard (0,5 mL) in atmosfera inerte. La miscela è stata riscaldata a riflusso ($T \sim 80^\circ\text{C}$) e al buio per circa 45 minuti, ottenendo una soluzione di colore arancio scuro.

Dopo parziale raffreddamento e sotto flusso di azoto, è stato aggiunto il Nichel difenilfosfinopropano cloruro (punta di spatola): la soluzione è stata fatta riflussare per 24 ore.

L'andamento della reazione è stato controllato mediante cromatografia su strato sottile (silice/cicloesano : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 97 : 3$).

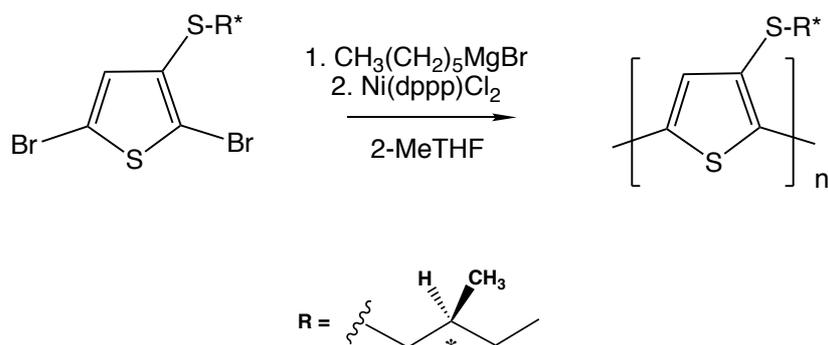
La miscela di reazione (colore arancio intenso) è stata diluita in CHCl_3 e lavata con acqua (3 x 100 mL), estratta con Et_2O e anidrificata con Na_2SO_4 . Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta, il polimero grezzo è stato frazionato lavando il film polimerico con metanolo, inizialmente a freddo ed in seguito a caldo lasciando riflussare per 1 ora. Lasciando decantare il solido (polimero frazionato), si è prelevata e allontanata la fase liquida in metanolo di colore rossiccio (frazioni oligomeriche).

A seguire, resa e caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
Poli-3-(esiltio)tiofene	198.40	0.171	0.116	68 %	Solido pastoso rosso

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.38 (s, 1H, 4-*H* unità testa-coda), 2.93 (m, 2H, S- CH_2 unità testa-coda), 2.83 (m, 2H, S- CH_2 unità testa-testa), 1.72-1.18 (m, 8H, CH_2 catena alifatica), 0.88 (m, 3H, CH_3 catena alifatica).

4.2 Sintesi di poli-(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutil)tio)tiofene	1.0	343.93	0.909	0.313	
bromuro di esilmagnesio	1.1	189.40	1.000		0.5
2-MeTHF (anidro)					5.0
Ni(dppp)Cl ₂				catalitico	

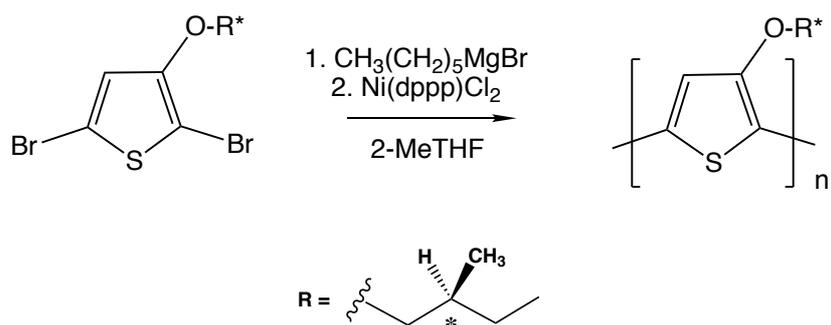
La procedura seguita per la sintesi di poli-(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene è la medesima riportata nel paragrafo 4.1.

A seguire, resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
Poli-(S)-3-((2-metilbutil)tio)tiofene	184.15	0.167	0.121	73 %	Solido rosso

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.38 (s, 1H, 4-H unità testa-coda), 3.00-2.6 (m, 2H, S-CH₂), 1.80-1.15 (m, 3H, CH₂ catena alifatica e CH-CH₃), 1.10-0.95 (m, 3H, CH₃-CH), 0.95-0.78 (m, 3H, CH₃-CH₂ catena alifatica).

4.3 Sintesi di poli-(S)-3-(2-metilbutossi)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-2,5-dibromo-3-((2-metilbutossi)tiofene	1.0	325.78	0.909	0.296	
bromuro di esilmagnesio	1.1	189.40	1.000		0.5
2-MeTHF (anidro)					5.0
Ni(dppp)Cl ₂				catalitico	

La procedura eseguita per la sintesi di poli-(S)-3-(2-metilbutossi)tiofene è la medesima riportata nel paragrafo 4.1.

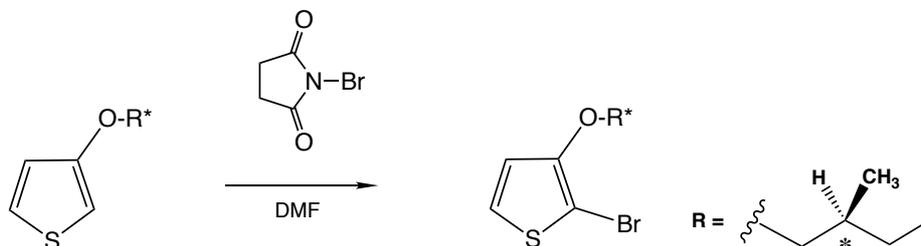
A seguire, resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
Poli-(S)-(-)-3-(2-metilbutossi)tiofene	166.00	0.150	0.079	53 %	Solido blu

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.04 (s, 1H, 4-H unità testa-testa), 4.1-3.9 (m, 2H, O-CH₂ catena alifatica), 2.08-1.90 (m, 1H, CH-CH₃), 1.78-0.86 (m, 8H, CH₃-CH e CH₃-CH₂ catena alifatica).

5. SINTESI DEL MONOMERO BITIOFENICO

5.1 Sintesi di (S)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiofene



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-3-(2-metilbutossi)tiofene	1.0	170.27	1.2	0.196	
N-bromosuccinimide	1.0	177.99	1.2	0.205	
DMF					2.0

In un pallone contenente (S)-3-(2-metilbutossi)tiofene (0.196 g) e 0.5 mL di DMF, è stata sgocciolata una soluzione di NBS (0.205 g) in DMF (1.5 mL). Il lento sgocciolamento, durato circa un'ora, è avvenuto a freddo con un bagno di ghiaccio e sale, osservando una variazione cromatica della soluzione da incolore a verde chiaro.

La soluzione è stata lasciata reagire per un'altra ora a temperatura ambiente, controllando l'andamento della reazione mediante cromatografia su strato sottile (silice/esano : acetato di etile = 19 : 1).

La miscela di reazione (color bruno) in DMF è stata lavata con acqua (3 x 100 mL) ed Et₂O, ri-estratta con Et₂O ed anidrificata con Na₂SO₄. Dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta, il grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica (SiO₂ /esano:acetato di etile 19 : 1).

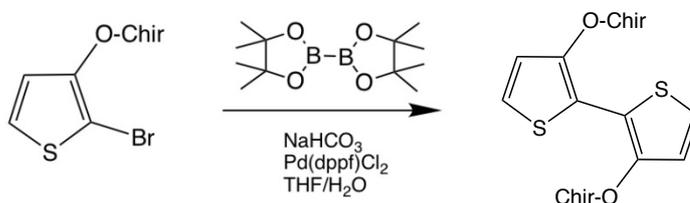
A seguire, resa e caratterizzazione ¹H-NMR.

Prodotto	PM (g/mol)	g teorici	g ottenuti	Resa	Aspetto
(S)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiofene	249.16	0.287	0.260	90 %	Oleoso bruno

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.18 (d, 1H, 5-*H*), 6.73 (d, 1H, 4-*H*), 3.89 (m, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{-O}$ catena alifatica), 3.81 (m, 1H, $\text{CH}_\beta\text{-O}$ catena alifatica), 1.88-1.78 (m, 1H, CH-CH_3 catena alifatica), 1.62–1.50 (m, 1H, $\text{CH}_\alpha\text{-CH}_3$ catena alifatica), 1.32-1.20 (m, 1H, $\text{CH}_\beta\text{-CH}_3$ catena alifatica), 1.01 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}$ catena alifatica), 0.95 (t, 3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ catena alifatica).

5.2 Sintesi del 3,3'-bis((S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi))-2,2'-bitiofene

A. Tentativo 1.



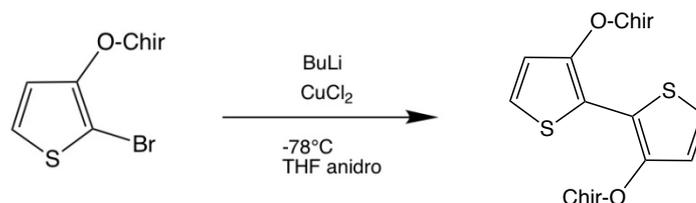
Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiófene	1	249.16	0.602	0.150	
Bispinacolato di diboro	0.6	254.00	0.361	0.092	
NaHCO ₃	3	83.99	1.806	0.152	
Pd(dppf)Cl ₂		816.00	5% mol rispetto al TOChir	catalitico	
THF/H ₂ O	2:1				6

In una provetta da microonde contenente (S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiófene (0.150 g) ed una miscela 2:1 THF/H₂O (6 mL) è stato aggiunto NaHCO₃ (0.152 g), bispinacolato di diboro (0.092 g) ed il catalizzatore Pd(dppf)Cl₂ in quantità catalitica, ponendo il tutto in microonde per due cicli di 30 minuti a 80°C.

L'andamento della reazione è stato controllato tramite cromatografia su strato sottile (silice/esano : acetato di etile = 19:1).

La miscela di reazione (colore bruno intenso) in THF è stata diluita con CH₂Cl₂ lavata con acqua (3 x 100 mL), estratta con Et₂O, anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata a pressione ridotta.

B. Tentativo 2.



Reagenti	Eq	PM (g/mol)	mmol	g	mL
(S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiofene	1	249.16	0.803	0.200	
BuLi	1,1	64.05	0.883		0.35
CuCl ₂	1.1	134.45	0.883	118.7	
THF anidro					5

In un pallone a tre colli contenente il (S)-(-)-2-bromo-3-(2-metilbutossi)tiofene (0.200 g), dopo tre cicli vuoto-azoto, è stato aggiunto THF anidro (5mL) e Butil litio (0.31 mL) in atmosfera inerte, sistemando l'apparato in un dewar con azoto liquido a -78°C. La miscela è stata lasciata reagire per circa 45 minuti e, sotto flusso di azoto, è stato aggiunto CuCl₂: la soluzione di colore arancione è stata fatta reagire per 24 ore. La miscela di reazione (colore marrone) viene lavata con una soluzione di acqua ed NH₃ al 20% (3 x 100 mL), estratta con Et₂O, anidrificata con Na₂SO₄ e concentrata a pressione ridotta. L'andamento della reazione è stato controllato mediante cromatografia su strato sottile (silice/cicloesano : CH₂Cl₂ = 99 : 1)

Bibliografia

- [1] S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chemical Reviews*, **2007**, 107, 1324-1338.
- [2] J. Roncali, *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42, 1689-1857.
- [3] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, **2007**.
- [4] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials*, Wiley, **2009**.
- [5] Sito web:

<http://www.mater.unimib.it/utenti/pagani/studenti/MATERIALI%20MOLECOLARI%201%20MOD%20AL%2009-10/Cap%208%20polieterocicli.pdf>
- [6] H.S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, **1997**.
- [7] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, **1991**.
- [8] F. Andreani, L. Angiolini, V. Greci, E. Salatelli, *Synthetic Metals*, **2004**, 145, 221-227.
- [9] L. Angiolini, V. Cocchi, L. Guadagnini, A. Mignani, E. Salatelli, D. Tonelli, *Synthetic Metals*, **2015**, 202, 169-176.
- [10] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711.
- [11] A. F. Diaz, *Chem. Scr.*, **1981**, 17, 142.
- [12] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 135, 173.
- [13] I. Osaka, R. McCullough, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41, 1202-1214.

- [14] M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 256, 439.
- [15] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Journ. Molec. Structure*, **2000**, 521, 285.
- [16] H. Goto, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules*, **2002**, 35, 4590.
- [17] Z. B. Zhang, M. Fujiki, M. Motonaga and C. E. McKenna, *JACS*, **2003**.
- [18] R. Ugo, *Analisi chimica strumentale*, L. G. Guadagni, Milano, **1972**.
- [19] Sito web:

<https://www.chimicamo.org/chimica-fisica/luce-polarizzata.html>
- [20] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, **1995**, 77, 11-64.
- [21] D. C. Harris, *Chimica analitica quantitativa*, Zanichelli, **2005**.
- [22] A. Salleo, M.L. Chabinyc, M.S. Yang, *Applied Physics Letters (IEEE)*, **2002**, 81(23), 4383–4385.
- [23] K. A. Mazzio, C. Luscomb, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 78.
- [24] M. Marinelli, “Sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali polialchiltiofenici per applicazioni in celle solari Bulk-Heterojunction”, *Tesi di laurea magistrale*, **2016**.
- [25] F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, M. Zambianchi, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7 (4), 593-596.
- [26] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5554-5559.

Ringraziamenti

Il completamento di questo lavoro di tesi nasce al culmine di un'avventura durata due anni che mi ha formato dal punto di vista professionale ma soprattutto dal punto di vista umano, per questo i miei ringraziamenti saranno rivolti a tutti coloro che hanno contribuito a rendere questi due anni quello che io valuto non solo un percorso di studi ma un'esperienza di vita.

Grazie ai miei genitori, che fin da subito hanno motivato, assecondato ed accompagnato ogni mia scelta, tra cui questa, la più difficile perché in coscienza del fatto che da quel 7 novembre in poi tutto sarebbe cambiato, non per un mese, non per un anno ma forse per tutti i giorni da lì a venire. Loro hanno sempre creduto nelle mie capacità anche quando non ero io in primis a farlo e nei momenti meno belli sono stati sempre presenti, mille chilometri distanti ma vicini come a stringermi in un abbraccio.

Grazie al mio "Topo" che a modo suo, con il suo carattere, il suo "ghiaccio nelle tasche", mi fa vedere la vita con sguardo diverso, spensierato, pieno di speranze, come un gioco da giocare giorno per giorno.

Grazie alla mia relatrice, prof.ssa Elisabetta Salatelli, perché con il suo entusiasmo, la sua competenza, la sua guida didattica ha reso possibile la realizzazione di questo lavoro.

Grazie alla mia relatrice, nonché "Mamma Salatelli" perché come tale, si è dimostrata una figura di supporto materno, con i suoi aneddoti, la sua sensibilità, il suo affetto e i nostri racconti reciproci che hanno allietato i momenti meno impegnati e frenetici della giornata.

Grazie alla "mia dottoranda" Martina Marinelli, nonché "Capo" ma soprattutto amica e guida dell'interno percorso di tesi. Assieme abbiamo trascorso fianco a fianco sei mesi di lavoro nei quali mi ha sempre posto al suo livello non come un semplice tirocinante ma più come un collega. Grazie per aver permesso la trasformazione di

un rapporto di lavoro in uno che considero di sincera amicizia, spero reciproca, del quale sentirò una vera mancanza nei giorni a venire.

Grazie al prof. Massimiliano Lanzi e Luigi Angiolini per aver proferito consigli e chiarito dubbi che hanno contribuito alla buona riuscita di questa tesi.

Grazie al papà “Beppe Corsello”, amico ciclista, perché primo viso amico in quel di Bologna, mi ha portato a spasso per l’Emilia e per l’Italia, ha accompagnato decine delle nostre meravigliose uscite, mi ha ascoltato e supportato come una figura paterna, e come tale mi ha scarrozzato in auto durante le nostre trasferte, senza mai farmi pesare la cosa.

Grazie inoltre agli altri amici ciclisti Bolognesi, Stefano, e molti ancora, troppi per essere nominati singolarmente, loro sono stati il gruppo che speravo di costruire anche lontano da casa.

Grazie a Paolo e Giovanni, colleghi insostituibili e compagni di tante ore di studio, svago e soprattutto degni commensali, assieme ogni cena diveniva una festa.

Grazie agli amici di sempre Alessandra e Marco, Peppe, Simone, Martina, Banana che anche a distanza non hanno mai fatto mancare il loro supporto fondamentale ed affettuoso.

Grazie agli zii, ai nonni ed ai parenti tutti, che con le loro chiamate hanno fatto percepire il calore della famiglia anche quando ne ero distante.

Infine un grazie particolare alla mia Bicicletta, mio svago più grande, il mio mezzo, la mia “moto”, la compagna di mille folli avventure, colei che mi ha trasportato nella solitudine di centinaia di chilometri e che ha provveduto alla salute fisica ma soprattutto mentale di ogni singolo giorno qui a Bologna.

P.S. Queste righe non significano mettere fine ad una esperienza durata due anni, ma scrivere la parola inizio su quello che da adesso potrà considerarsi come una nuova vita, che affronterò col mio solito entusiasmo, pieno di speranza, voglia di fare e con un sorriso a condire il tutto.

