

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi e caratterizzazione di materiali polimerici
water-soluble per applicazioni nel campo del
fotovoltaico organico

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Antonia Grieco

RELATORE

Prof. Massimiliano Lanzi

CORRELATORE

Dott.ssa Debora Quadretti

Dott.ssa Martina Marinelli

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Sessione III

Anno Accademico 2019 – 2020

INDICE

Capitolo 1

Introduzione

1.1 POLIMERI CONDUTTORI	1
1.1.1 <i>Polimeri estrinsecamente conduttori (ECP)</i>	1
1.1.2 <i>Polimeri intrinsecamente conduttori (ICP)</i>	2
1.1.3 <i>Meccanismo di conduzione</i>	3
1.2 POLITIOFENI	6
1.2.1 <i>Cenni storici</i>	6
1.2.2 <i>Polialchiltiofeni (PATs)</i>	8
1.2.3 <i>Metodi di sintesi dei polialchiltiofeni</i>	9
1.2.3.1 <i>Polimerizzazioni di cross-coupling metallo catalizzate</i>	10
1.2.3.2 <i>Polimerizzazioni regioregolari</i>	11
1.3 POLIELETTROLITI CONIUGATI (CPEs)	13
1.3.1 <i>Quadro generale sui CPEs</i>	13
1.3.2 <i>CPEs water-soluble</i>	15
1.4 APPLICAZIONI	16
1.4.1 <i>Dispositivi elettrocromici</i>	16
1.4.2 <i>Batterie ricaricabili</i>	17
1.4.3 <i>Sensori</i>	17
1.4.4 <i>Celle solari</i>	18
1.4.4.1 <i>Celle solari inorganiche (ISCs)</i>	18
1.4.4.2 <i>Celle solari organiche (OSCs)</i>	19

1.4.4.3 Celle solari a base di polimeri WSCPs.....	22
--	----

Capitolo 2

Analisi e discussione dati

2.1 PREMESSA.....	23
2.2 SCOPO DELLA TESI.....	23
2.3 SINTESI.....	24
2.3.1 Sintesi dell'1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano [B6P].....	24
2.3.2 Sintesi del 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P].....	24
2.3.3 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] dal T6P.....	26
2.3.4 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) mediante GRIM (Grignard Metathesis Polymerization).....	27
2.3.5 Post-funzionalizzazione del PT6Br con tributilfosfina [P(Bu) ₃].....	30
2.3.6 Sintesi di C ₆₀ water-soluble (Radical sponge)	30
2.4 CARATTERIZZAZIONE ¹H-NMR.....	31
2.5 CARATTERIZZAZIONE FT-IR.....	37
2.6 CARATTERIZZAZIONE UV-Vis.....	39
2.7 ANALISI TGA.....	41
2.8 ANALISI DSC.....	42
2.9 CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE	44
2.10 CONCLUSIONI.....	46

Capitolo 3

Parte sperimentale

3.1 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	47
3.2 SOLVENTI	47
3.2.1 <i>Etere etilico (Et₂O) e Tetraidrofurano (THF) anidri</i>	47
3.3 SINTESI DELL' 1-BROMO-6-(4-METOSSIFENOSSI)ESANO [B6P]	48
3.4 SINTESI DEL 3-[6-(4-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE [T6P]	49
3.4.1 <i>Preparazione del reattivo di Grignard</i>	49
3.4.2 <i>Reazione di coupling</i>	49
3.5 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br]	50
3.6 SINTESI DEL PT6Br DA GRIM (Grignard Metathesis Polymerization)	52
3.6.1 <i>Sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]</i>	52
3.6.2 <i>Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] da 2,5BT6Br [PT6Br]</i>	53
3.7 POST-FUNZIONALIZZAZIONE PT6Br (PT6buP⁺)	54
3.7.1 <i>Post-funzionalizzazione del PT6Br con trietilfosfito prima prova</i>	54
3.7.2 <i>Post-funzionalizzazione del PT6Br con trietilfosfito seconda prova</i>	55
3.7.3 <i>Post-funzionalizzazione del PT6Br con tributilfosfina</i>	55
3.8 SINTESI DI C₆₀ WATER-SOLUBLE MEDIANTE RADICAL SPONGE	55
3.9 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA	56
3.9.1 <i>Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale</i>	56
3.9.2 <i>Deposizione del film di PEDOT:PSS</i>	56
3.9.3 <i>Realizzazione dello strato fotoattivo</i>	57
3.9.4 <i>Realizzazione del catodo di alluminio</i>	57
3.10 BIBLIOGRAFIA	58

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 POLIMERI CONDUTTORI

I polimeri sono macromolecole ad elevato peso molecolare derivanti da molecole più piccole, denominate monomeri, le quali si legano tra loro mediante legami covalenti. I polimeri suscitano un notevole interesse in quanto trovano largo impiego grazie alle ottime proprietà chimiche e meccaniche; sono infatti leggeri, facilmente processabili e resistenti. La loro produzione su larga scala ebbe inizio alla vigilia della Seconda guerra mondiale, ma solo negli anni '50 l'attenzione si spostò sull'idea di associare le proprietà elettriche dei metalli a quelle meccaniche dei polimeri, ovvero sui polimeri conduttori. I primi polimeri con proprietà conduttive sono stati prodotti additivando polimeri normalmente non conduttori con cariche che consentono il passaggio di corrente elettrica all'interno nel materiale polimerico, quali nero fumo o fibre metalliche. Questi materiali vennero classificati come polimeri estrinsecamente conduttori (ECPs), per differenziarli dai polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs). Questi ultimi conducono la corrente elettrica senza l'aggiunta di sostanze esterne e possiedono peculiarità che li rendono adatti a molteplici applicazioni.

1.1.1 Polimeri estrinsecamente conduttori (ECPs)

Gli ECPs sono materiali a base polimerica che vengono additivati con cariche conduttive. La matrice polimerica funge da collante per il riempitivo conduttivo (filler) e fa sì che il materiale finale conservi, almeno in parte, le proprietà meccaniche dei polimeri. La conducibilità finale del materiale dipende da vari fattori come forma, dimensione, orientazione e concentrazione del filler. Al fine di ottenere materiali con buone proprietà conduttive, si utilizzano sostanze che possiedono elevati valori di conducibilità e che si disperdono in modo efficace nella matrice: i più utilizzati sono carbonio, alluminio e acciaio⁽¹⁾. Benché la conducibilità termica degli ECPs aumenti all'aumentare della concentrazione del filler, lo stesso non accade con la conducibilità elettrica. Esiste infatti una concentrazione critica di riempitivo alla quale la matrice e il filler formano una fase continua

che fa crollare il valore di resistività del materiale e permette quindi il passaggio di corrente. Sebbene i polimeri caricati abbiano discreti valori di conducibilità, questi sono sempre notevolmente minori rispetto ai valori riportati per la maggior parte dei metalli e inoltre presentano ulteriori svantaggi dovuti alla presenza del filler. I classici processi di produzione tendono a danneggiare la carica conduttiva e bisogna inoltre tenere in considerazione che, per ottenere materiali con proprietà efficaci, matrice e filler non solo devono essere compatibili tra di loro ma quest'ultimo deve anche essere disperso correttamente all'interno di essa. Per questi motivi è preferibile utilizzare polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs) i quali possiedono inoltre valori maggiori di conducibilità.

1.1.2 Polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs)

Gli ICPs sono polimeri che conducono corrente elettrica grazie alla loro struttura molecolare. La realizzazione di tali sostanze fu, all'inizio, molto problematica e solo negli anni '70 venne sintetizzata la prima classe di polimeri con proprietà significative. La scoperta avvenne per caso all'interno del laboratorio del professore Hideki Shirakawa dell'Istituto Tecnologico di Tokyo nel 1976⁽²⁾ quando un suo studente, cercando di preparare il poliacetilene (PA), utilizzò accidentalmente una quantità di catalizzatore mille volte maggiore di quella necessaria. L'anno dopo, lavorando in collaborazione con McDiarmid e Heeger dell'Università della Pennsylvania, Shirakawa scoprì che il PA, opportunamente trattato, presentava valori di conducibilità simili a quelli di un metallo⁽³⁾. Tale scoperta aprì la strada allo studio dei polimeri intrinsecamente conduttori. Il poliacetilene fu solo il primo di una lunga serie di polimeri ad essere preso in esame, altri esempi di ICPs sono il poliparafenilene (PPP), il politiofene (PT), il poliparafenilensolfuro (PPS), il polipirrolo (PPy) e il poliparafenilenvinilene (PPV) (Figura 1).

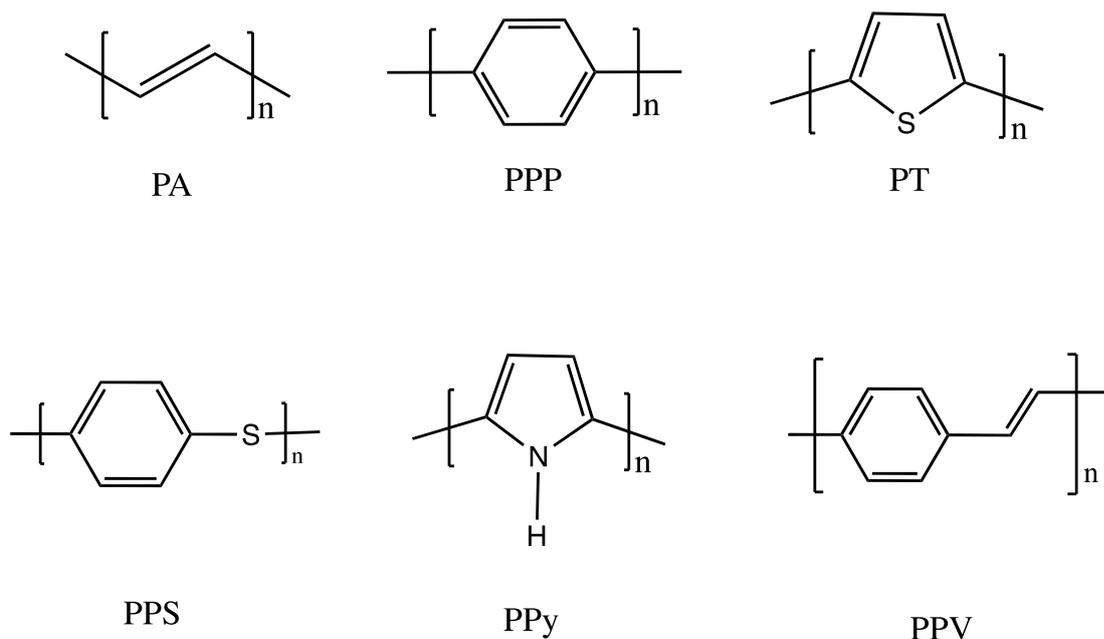


Figura 1. *Strutture dei principali polimeri intrinsecamente conduttori.*

1.1.3 Meccanismo di conduzione

Le proprietà conduttive degli ICPs sono attribuibili alla loro struttura molecolare in quanto la formazione di doppi legami coniugati determina la presenza di elettroni π delocalizzati lungo la catena polimerica. In particolare, gli elettroni degli atomi di carbonio si trovano in uno stato di ibridazione di tipo sp^2 in cui l'orbitale p_z risulta sovrapposto a quello circostante, generando così una delocalizzazione di carica. Il “modello a bande” prevede l'esistenza di due livelli energetici, quello di legame π (banda di valenza, VB) e quello di antilegame π^* (banda di conduzione, CB), separati da un gap di energia (E_g) ben definito. L' E_g è un parametro fondamentale dal quale dipendono le proprietà conduttive del materiale di interesse. Se questo, come nel caso dei polimeri coniugati, non è proibitivo si ha la possibilità di avere il salto dell'elettrone dal più alto livello energetico occupato (HOMO) al più basso livello energetico non occupato (LUMO) in opportune condizioni. Ciò determina le proprietà cromatiche e la conducibilità elettrica finale del materiale. All'aumentare del numero dei doppi legami coniugati l' E_g diminuisce sempre di più, fino a dare un insieme di livelli elettronici pressoché continui e dunque permette un miglior passaggio di corrente elettrica (Figura 2)⁽⁴⁾.

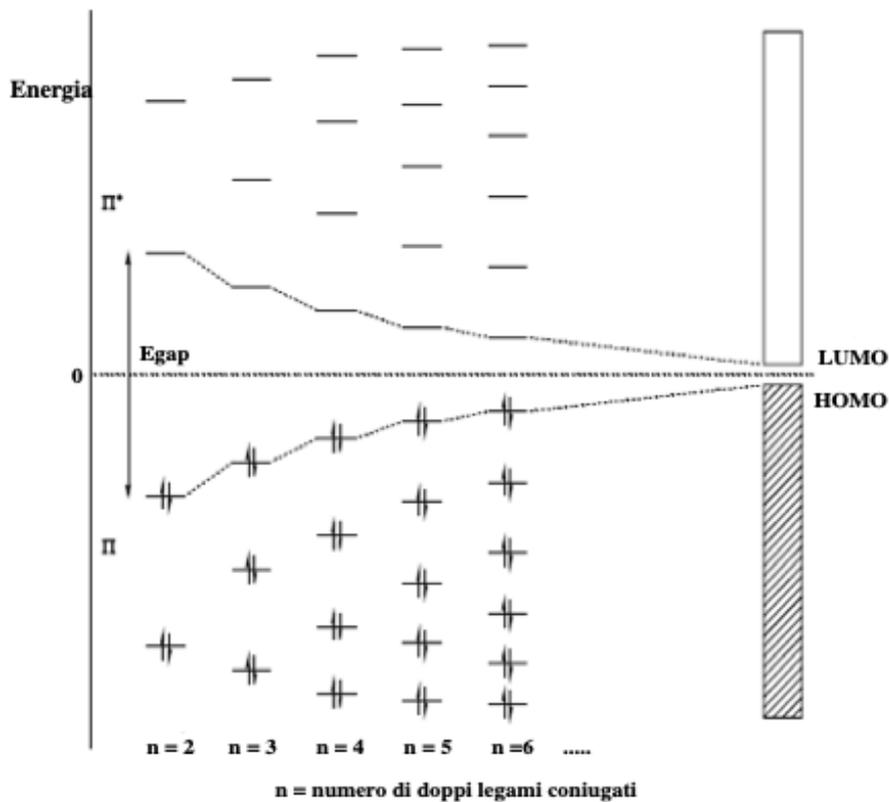


Figura 2. Distribuzione dei livelli energetici in relazione al numero di doppi legami coniugati.

La conduttività dei polimeri coniugati può variare da valori simili al quarzo (isolante) fino a conducibilità elevate come quelle del rame (Figura 3).

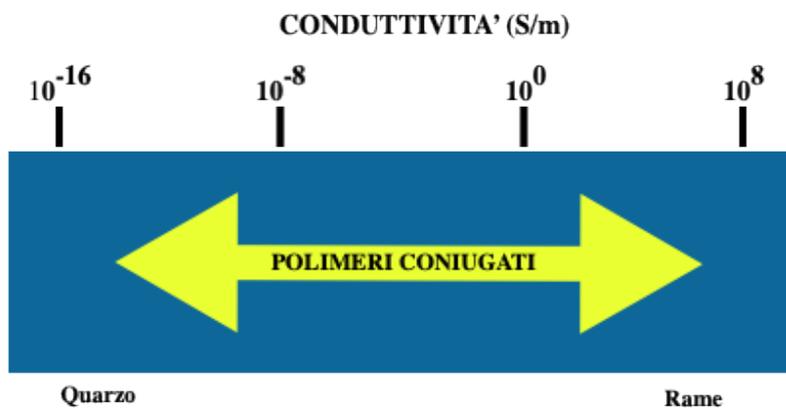


Figura 3. Intervallo di conduttività dei polimeri coniugati.

Tuttavia, nel loro stato neutro, gli ICPs risultano essere dei materiali semiconduttori e con una conducibilità elettrica specifica (o conduttività, σ) che varia generalmente da 10^{-3} a 10^{-5} S/m. Pertanto si ricorre spesso al processo di drogaggio per aumentare la mobilità elettronica e, di conseguenza, la conducibilità del materiale. Attraverso il processo di drogaggio, cioè mediante un trasferimento di carica, si formano specie dove la molecola policoniugata assume carica positiva (drogaggio p) o negativa (drogaggio n). Nel caso del drogaggio “p”, si verifica un’ossidazione del polimero mediante reazione con specie elettrone-accettrici come AlCl_3 , FeCl_3 , Br_2 , I_2 . Tale reazione porta alla formazione di una specie polimerica caricata positivamente chiamata polarone e/o bipolarone cationico; nel caso in cui il drogaggio venisse effettuato con specie elettrone-donatrici come Li, K o Na, si ha la formazione di una specie polimerica definita polarone anionico (Figura 4).

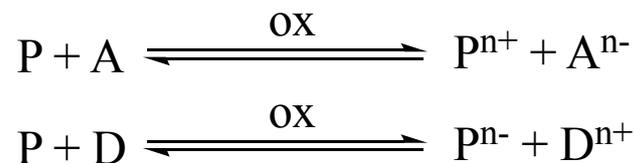


Figura 4. Drogaggio di un generico polimero P.

La formazione di un legame di questo tipo genera un difetto strutturale all’interno della lunga catena macromolecolare che aumenta la delocalizzazione della carica, abbassa l’ E_g ed innalza conseguentemente la conducibilità del materiale. I metodi più utilizzati per drogare un polimero sono:

- *Doping elettrochimico*: il polimero viene drogato all’interno di una cella elettrochimica di cui ne costituisce un elettrodo. Nel drogaggio elettrochimico, gli elettroni sono forzati in una data direzione mediante una sorgente di corrente;
- *Impianto di ioni*: il drogaggio avviene mediante il bombardamento con ioni i quali si legano covalentemente al materiale;
- *Doping chimico*: il polimero viene fatto reagire con specie elettrone-accettrici o elettrone-donatrici;

- *Doping fotochimico*: il polimero viene drogato trattandolo con una specie fotoattiva inerte verso il materiale che viene però attivata successivamente mediante radiazione UV.

1.2 POLITIOFENI

I politiofeni (PTs) sono importanti materiali polimerici che possono essere utilizzati per diversi scopi. Grazie all'elevata conducibilità, resistenza al calore ed atossicità, questi si prestano molto bene in applicazioni di tipo opto-elettronico, in particolare nel campo dei dispositivi fotovoltaici, rappresentando un'alternativa meno costosa ai semiconduttori inorganici utilizzati attualmente. Sono materiali estremamente stabili all'aria grazie all'elevato potenziale redox: allo stato neutro possono essere utilizzati fino a 300°C in aria e fino a 900°C in atmosfera inerte senza subire degradazione. Sono generalmente materiali semicristallini con una diversa percentuale di fase amorfa a seconda del metodo di sintesi impiegato⁽⁵⁾. Presentano una elevata cristallinità, proprietà che però non ne permette la facile processabilità.

1.2.1 Cenni storici

Le peculiari proprietà dei PTs e dei loro derivati hanno fatto sì che questi si guadagnassero un posto d'onore all'interno della classe degli ICPs. A partire dagli anni '70 lo studio delle loro proprietà e dei metodi di sintesi hanno portato allo sviluppo di nuovi materiali ed al miglioramento delle loro prestazioni. Una delle prime sintesi del politiofene fu proposta nel 1980 da Yamamoto⁽⁶⁾. Si trattava di un processo di policondensazione metallo-catalizzata che portava alla formazione di PT a basso peso molecolare per il 78% insolubile e contenente tracce di Mg non reagito (Figura 5).

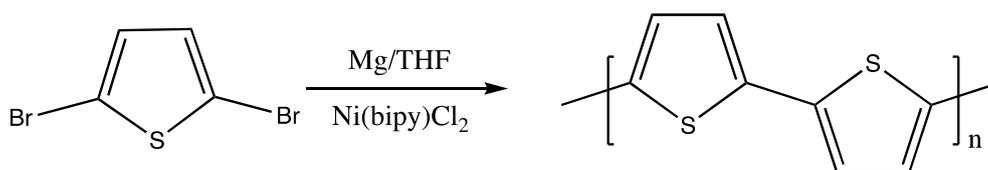


Figura 5. Sintesi del PT di Yamamoto.

Nello stesso anno fu proposta da Lin e Dudek⁽⁷⁾ una sintesi con procedura analoga (Figura 6), la quale però non portò a risultati migliori.

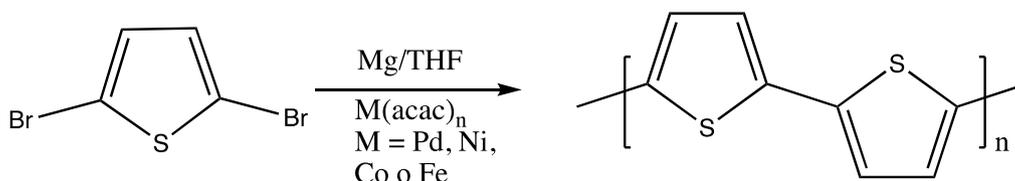


Figura 6. Sintesi dei PTs di Lin e Dudek.

Successivamente Yamamoto condusse ulteriori studi sulla polimerizzazione di 2,5-dialogenotiofeni (Figura 7) variando diversi fattori quali il solvente, la tipologia di catalizzatore, la concentrazione del monomero, l' alogeno sul monomero, la temperatura ed il tempo di reazione.

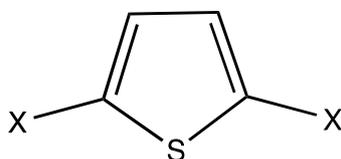


Figura 7. Struttura del 2,5-dialogenotiofene, dove X rappresenta un alogeno (F, Cl, Br, I).

Questi studi hanno portato ad efficienti metodi di sintesi dei politiofeni; tuttavia, i prodotti così ottenuti risultavano insolubili e quindi difficilmente processabili. La necessità di ottenere materiali facilmente lavorabili portò alla scoperta e allo studio dei poli[(3-alcil)tiofeni] (PATs), derivati tiofenici recanti in posizione 3 dell'anello tiofenico una catena alchilica che può essere di diversa lunghezza (Figura 8). La presenza della catena alchilica, grazie al suo effetto plastificante, consente di ottenere polimeri solubili in molti solventi organici quali THF, CH₂Cl₂, toluene o CHCl₃ anche ad elevati pesi molecolari.

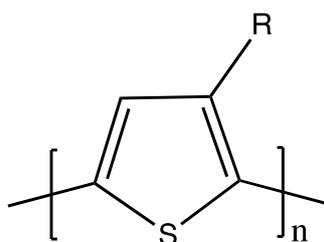


Figura 8. *Struttura di un generico poli[3-alkil]tiofene.*

1.2.2 Polialchiltiofeni (PATs)⁽⁸⁾

I PATs conservano tutte le proprietà dei PTs non funzionalizzati alle quali si va ad aggiungere una maggiore lavorabilità e la solubilità in solventi organici, il tutto senza penalizzare le proprietà conduttive del materiale. La lunghezza della catena alchilica inserita sull'anello risulta essere un parametro fondamentale in quanto è stato constatato che l'ottenimento di una buona solubilità si verifica solamente se viene introdotta una catena alchilica di opportuna lunghezza, ovvero recante almeno quattro atomi di carbonio per unità ripetente. La polimerizzazione dei 3-alkiltiofeni porta all'ottenimento di tre diversi isomeri strutturali in cui le unità tiofeniche possono avere concatenazione di tipo testa-coda (HT, cioè 2-5'), testa-testa (HH, cioè 2-2') oppure coda-coda (TT, cioè 5-5') (Figura 9).

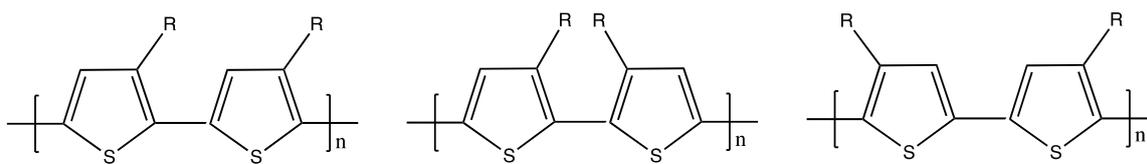


Figura 9. *Possibili configurazioni dei PATs.*

I poli(3-alkiltiofeni) recanti unicamente accoppiamenti di tipo HT presentano un maggiore ordine conformazionale ed una maggiore cristallinità, favorendo la planarità della catena macromolecolare. Ciò non accade con i PATs recanti anche accoppiamenti di tipo HH e TT, per i quali l'ingombro sterico delle catene alchiliche in posizione 3 impedisce la libera rotazione attorno ai legami carbonio-carbonio sfavorendo la planarità, con conseguente

diminuzione della coniugazione e quindi delle proprietà conduttive, oltre alla diminuzione di cristallinità del materiale polimerico finale.

1.2.3 Metodi di sintesi dei polialchiltiofeni

Le maggior parte delle sintesi portano all'ottenimento di PATs contenenti accoppiamenti HT e HH/TT, polimeri cioè regioirregolari, ma mediante opportune strategie è possibile ottenere anche polimeri regioregolari, con la presenza quasi esclusiva di concatenamenti testa-coda (HT).

1.2.3.1 Polimerizzazioni di cross-coupling metallo catalizzate ⁽⁹⁾

- CROSS-COUPLING DI KUMADA

La prima sintesi ad essere stata utilizzata per preparare PATs è stato il cross-coupling di Kumada. In questa sintesi, un 2,5-dialogeno-alchiltiofene viene trattato con un equivalente di Mg in THF, generando una miscela contenente l'intermedio reattivo di Grignard (Figura 10.a). Grazie all'azione catalitica del Ni(dppp)Cl₂ avviene infine la reazione di coupling che porta all'ottenimento del polimero desiderato. Analisi condotte sul prodotto ottenuto hanno però mostrato che il polimero così sintetizzato non solo è a basso peso molecolare ma presenta anche una scarsa regioregolarità.

- POLIMERIZZAZIONE CON NICKEL ZEROVALENTE

E' possibile ottenere PATs utilizzando come catalizzatore nichel zerovalente partendo dal medesimo monomero utilizzato per il cross-coupling di Kumada, il 2,5-dialogeno-3-alchiltiofene (Figura 10.b). Tale polimerizzazione procede prevalentemente con accoppiamenti 5-5' producendo un concatenamento di tipo HH-TT. Questo è probabilmente dovuto all'addizione selettiva del Ni in posizione 5 dell'anello tiofenico che è stericamente meno ingombrata rispetto alla 2. Con questo tipo di polimerizzazione si ottengono buone quantità di polimero a pesi molecolari discreti.

- *SINTESI DI YOSHINO E SUGIMOTO*

Un' altra metodologia di sintesi è stata proposta da Yoshino e Sugimoto nel 1986. Essa prevede l'uso del 3-alciltiofene come monomero di partenza e del tricloruro ferrico (FeCl_3) come agente polimerizzante (Figura 10.c). Quest'ultimo veste anche il ruolo di agente ossidante e consente di ottenere, mediante polimerizzazione ossidativa, PATs con pesi molecolari sufficientemente elevati e bassissime tracce di catalizzatori metallici.

- *SINTESI DI CURTIS*

La sintesi più recente è stata proposta da Curtis e i suoi collaboratori (Figura 10.d): mediante l'uso di rame in polvere e sfruttando l'azione catalitica del PdCl_2 , è possibile partire dal 2,5-bis(cloromercurio) e ottenere omopolimeri e copolimeri ancora una volta non regioregolari, con pesi molecolari elevati.

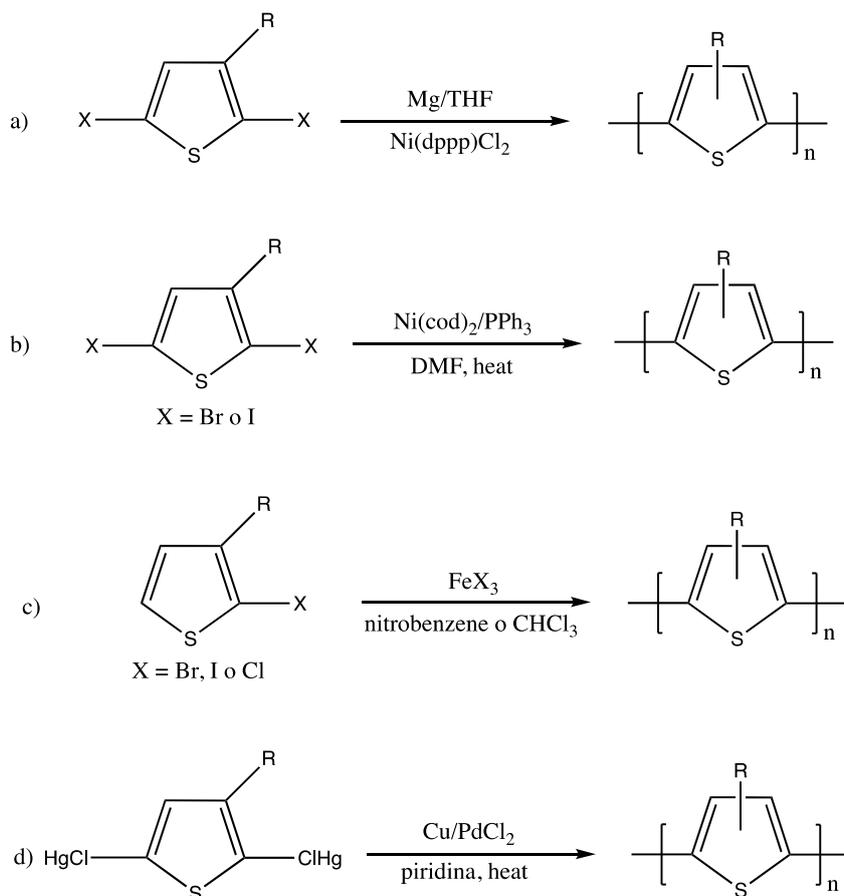


Figura 10. Polimerizzazioni di cross-coupling catalizzate da metalli.

1.2.3.2 Polimerizzazioni regioregolari

Le sintesi sopra descritte non consentono di avere un controllo regiochimico sul prodotto e generano poli(3-alciltiofeni) regioirregolari. I prodotti così ottenuti possiedono quindi concatenamenti caratterizzati da grande ingombro sterico che possono generare torsione degli anelli, con conseguente diminuzione dell'estensione di coniugazione e dunque delle proprietà conduttive finali del materiale.

METODO McCullough

La prima sintesi di PATs regioregolari fu riportata da McCullough all'inizio del 1992⁽¹⁰⁾. Il procedimento prevede l'utilizzo di un 3-alciltiofene come monomero di partenza che viene bromurato in posizione 2. Il 2-bromo-3-alciltiofene formatosi viene così trattato con LDA, poi con $MgBr_2$ ed infine polimerizzato utilizzando il catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) ($Ni(dppp)Cl_2$) (Figura 11). Con questo approccio si ottengono rese del 44-69% e una buona regioregolarità del prodotto.

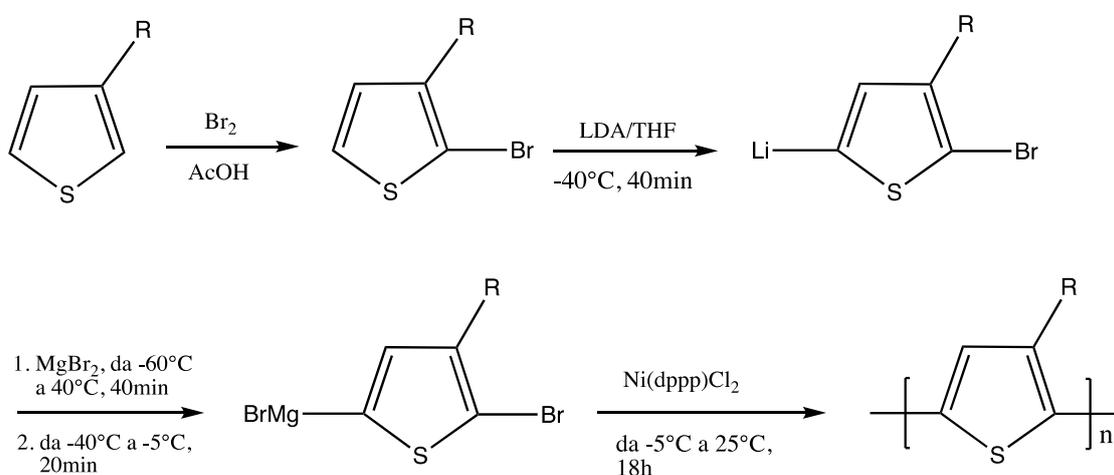


Figura 11. Polimerizzazione regioregolare mediante sintesi di McCullough.

La procedura studiata da McCullough necessita però di reagenti estremamente puri e va effettuata a temperature criogeniche per lungo tempo, caratteristiche che la rendono particolarmente laboriosa. Per questo motivo McCullough propose successivamente una strategia sintetica differente che non solo portava all'ottenimento di un polimero con elevata

regioregolarità, ma risultava più semplice ed economica della precedente. Questa sintesi, conosciuta come GRIM (Grignard Metathesis Polymerization), consiste nel far reagire il 2,5-dibromo-3-alciltiofene con un equivalente di CH_3MgBr . Si ottiene così una miscela di regioisomeri in cui prevale quello recante il metallo in posizione 5. La successiva aggiunta del catalizzatore [1,3- bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$), permette di ottenere il polimero desiderato con buona regioregolarità (Figura 12).

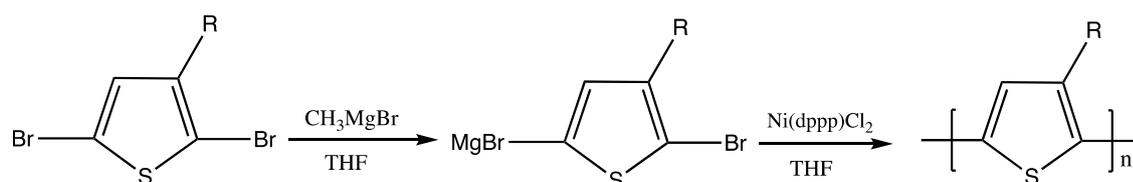


Figura 12. Polimerizzazione regioregolare GRIM.

- METODO RIEKE E CHEN

Un altro approccio sintetico per ottenere polialciltiofeni regioregolari è stato proposto da Chen e Rieke⁽¹¹⁾. Questo metodo prevede l'uso dello stesso monomero di partenza della GRIM ed il cosiddetto zinco di Rieke (Zn^*), ottenuto facendo reagire cloruro di zinco con potassio metallico. Lo zinco di Rieke reagisce quantitativamente con il monomero formando una miscela degli isomeri 2-bromo-3-alcil-5-(bromozinco)tiofene e 2-(bromozinco)-3-alcil-5-bromotiofene. Il rapporto tra questi due isomeri dipende dalla temperatura di reazione e, in misura minore, dall'ingombro sterico del sostituente alchilico. Questa sintesi (Figura 13) è caratterizzata da una minor regiospecificità rispetto alla sintesi proposte da McCullough quindi non è molto utilizzata.

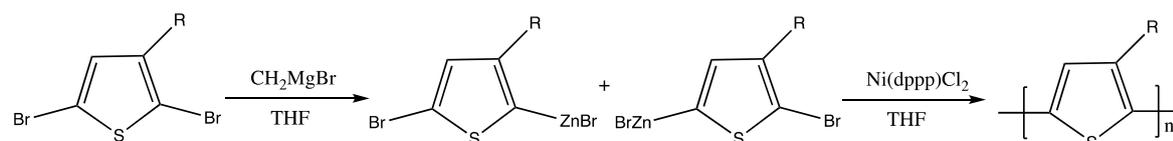


Figura 13. Polimerizzazione regioregolare di Rieke e Chen.

1.3 POLIELETTROLITI CONIUGATI (CPEs)

Le proprietà dei PATs possono essere modificate funzionalizzando la catena alchilica con determinati gruppi. A seconda dell'utilizzo finale del polimero, si possono inserire gruppi che gli conferiscano determinate caratteristiche chimico-fisiche oppure che ne modifichino la reattività. I polielettroliti coniugati (CPEs) sono molecole che presentano legami π coniugati e gruppi ionici in catena laterale. Questi materiali sono particolarmente interessanti in quanto combinano le proprietà tipiche dei polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs) con le caratteristiche del gruppo ionico e risultano essere particolarmente adatti ad utilizzi quali diodi o celle solari.

1.3.1 Quadro generale sui CPEs

I CPEs sono vengono studiati dalla metà degli '80 ed uno dei motivi di maggior interesse risulta la possibilità di impiegare solventi diversi da quelli utilizzati convenzionalmente durante i processi di sintesi. Questo risulta possibile in quanto la presenza del gruppo ionico favorisce la solubilità del materiale finale in solventi polari e meno tossici come l'acqua, favorendo meccanismi di produzione più ecosostenibili⁽¹²⁾. Tali polimeri sono generalmente formati da una struttura di base contenente legami π coniugati tipica degli ICPs, la quale viene scelta in base alla proprietà finali che si vogliono conferire al materiale, come ad esempio frequenza di emissione, potenziale di ionizzazione e affinità elettronica. I gruppi ionici invece, presenti in catena laterale, agiscono soprattutto su proprietà quali solubilità e trasporto di carica (Figura 14).

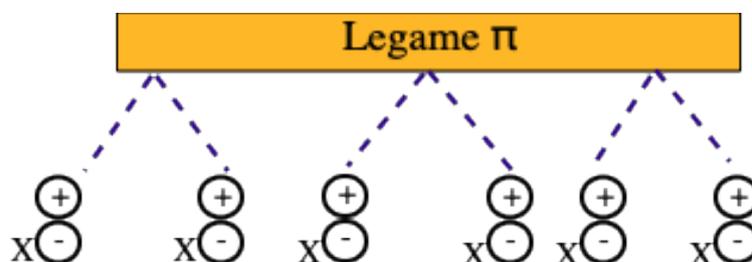


Figura 14. Struttura principale dei CPEs.

Le strutture di base più utilizzate per i CPEs sono poliparafenilene (PPP), polifenilenvinilene (PPV), polifenilene (PPE) e politiofene (PT)⁽¹³⁾. I CPEs si dividono principalmente in:

- CPEs anionici (ACPEs), i quali presentano gruppi ionici caricati negativamente come solfonato (SO_3^-) carbossilato (CO_2^-) o fosfonato (PO_3^{2-});
- CPEs cationici (CCPEs), caratterizzati dalla presenza di gruppi caricati positivamente come il gruppo ammonio (NR_3^+);
- CPEs zwitterionici, cioè recanti sia gruppi carichi positivamente che negativamente.

Il primo CPE fu sintetizzato nel 1987 da Wudl⁽¹⁴⁾, il quale introdusse un gruppo solfonato sulla catena laterale del politiofene (Figura 15). Questo polimero risultava essere insolubile in solventi organici polari come acetone o dimetilformammide (DMF), ma solubile in acqua.

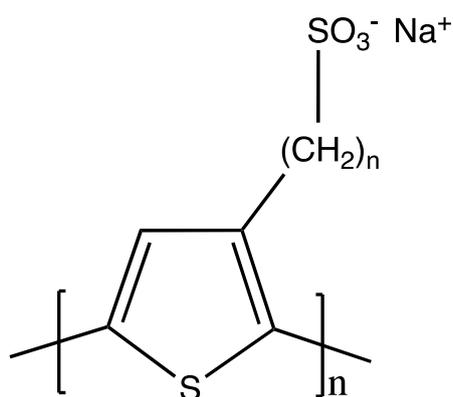


Figura 15. *Struttura del CPE di Wudl.*

I CPEs possono essere preparati per sintesi diretta a partire da un monomero funzionalizzato o per post-funzionalizzazione di un polimero precursore. La post-funzionalizzazione fu utilizzata per la prima volta da Wegner per sintetizzare un CPE a base di PPP e risultò estremamente versatile in quanto, essendo il polimero non funzionalizzato neutro, i processi di purificazione e le caratterizzazioni poterono essere eseguite utilizzando le classiche tecniche nei comuni solventi organici⁽¹⁵⁾. Attualmente i CPEs di maggiore interesse sono quelli a base di PT e PPP. I CPEs a base tiofenica presentano un'ottima stabilità ossidativa e

possono quindi essere maneggiati all'aria mentre quelli a base PPP presentano elevata stabilità chimica e termica⁽¹⁶⁾.

1.3.2 CPEs water-soluble

I CPEs water-soluble sono sostanze che, date le loro proprietà, suscitano molto interesse soprattutto nel campo delle celle fotovoltaiche⁽¹⁷⁾. Grazie alla buona stabilità all'aria, il polimero maggiormente utilizzato per questo scopo è il politiofene (PT). A tal proposito molti studi si sono concentrati sulla sintesi di composti a base tiofenica water-soluble, come nel caso dei politiofeni funzionalizzati con 1,2-dimetilimidazolo-3-etilcloruro (Figura 16).

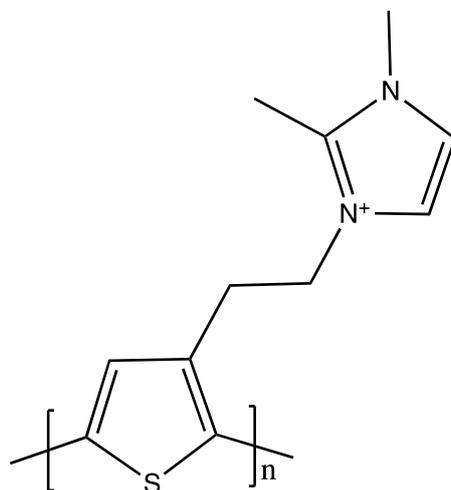


Figura 16. Struttura del politiofene post-funzionalizzato con 1,2-dimetilimidazolo-3-etilcloruro.

Nonostante si ottengano polimeri regioirregolari, la maggior parte di queste sintesi è stata effettuata mediante polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 .

1.4 APPLICAZIONI

I polimeri conduttori sono molto utilizzati nel campo della litografia, cioè nella realizzazione di piste conduttrici su matrici isolanti tramite electron-beam. Tale tecnica utilizza come matrice un CPEs in forma non conduttiva il quale però interagendo con la radiazione risulta successivamente essere conduttivo nel punto colpito. In tale ambito sono preferibili i WSCPs (water soluble conjugated polymers) in quanto gli scarti prodotti sono facilmente eliminabili per dissoluzione in acqua. I CPEs sono stati inoltre studiati come materiali per la costruzione di batterie ricaricabili, dispositivi elettrocromici e celle fotovoltaiche.

1.4.1 Dispositivi elettrocromici

L'elettrocromismo è un fenomeno che si verifica con il cambiamento di colore di un materiale attraverso processi elettrochimici reversibili: se viene applicata una differenza di potenziale, il polimero può passare dallo stato conduttivo a quello isolante cambiando notevolmente il colore. Tali dispositivi sono essenzialmente delle celle elettrochimiche nelle quali l'elettrodo elettrocromico ed il contro-elettrodo sono separati da un elettrolita solido o liquido⁽³⁾ ed il cambiamento di colore avviene tramite un processo di carica o scarica della cella quando viene applicata una differenza di potenziale (Figura 17).

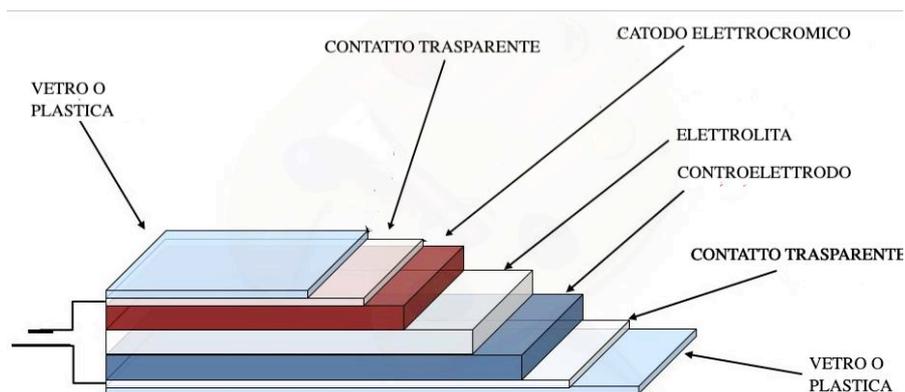


Figura 17. Schema di un dispositivo elettrocromico.

I dispositivi elettrocromici sono generalmente utilizzati come involucri per le batterie alcaline, in modo da valutare la carica della batteria e negli specchietti retrovisori delle automobili per evitare l'abbagliamento.

1.4.2 Batterie ricaricabili

Uno degli obiettivi che si possono perseguire con i polimeri intrinsecamente conduttori è la costruzione di batterie ricaricabili. Le batterie tradizionali sono costituite da metalli i quali tendono a deteriorarsi a causa dei vari cicli di carica e scarica del dispositivo. Nelle batterie in cui si utilizzano polimeri coniugati come elettrodi questo non avviene in quanto, durante i processi di carica e scarica, si hanno solo processi fisici reversibili: durante il processo di carica il materiale viene drogato mentre in quello di scarica viene dedrogato. Le batterie che utilizzano CPEs presentano quindi un tempo di vita maggiore. Solitamente queste batterie sono costituite da due elettrodi polimerici separati da un film di policarbonato saturo di elettrolita, il tutto posizionato all'interno di una matrice polimerica.

1.4.3 Sensori

I sensori chimici sono dispositivi in grado di misurare la concentrazione di diverse specie in fase liquida o gas. Per questo scopo sono molto utilizzati CPEs in quanto l'assorbimento di una data sostanza sulla superficie fa variare la conducibilità. L'assorbimento di sostanze nucleofile (come ammoniaca o alcol) genera una diminuzione della conducibilità mentre, se vengono assorbite sostanze elettrofile (come NO_x o SO₂), questa aumenta. Questi dispositivi vengono generalmente preparati elettro-polimerizzando polimeri conduttori su matrici polimeriche classiche come polistirene o policarbonato. I polimeri più utilizzati per questo scopo sono quelli a base di polipirrolo, politiofene e polianiline. I sensori a base di PT sono utilizzati come rilevatori di umidità o di radiazioni in quanto la loro conducibilità cambia notevolmente se esposti a date condizioni.

1.4.4 Celle solari⁽¹⁸⁾

Per far fronte allo sviluppo economico avvenuto negli anni passati, la domanda di combustibili fossili è aumentata esponenzialmente. Queste risorse, tuttavia, sono presenti in quantità limitate ed il loro massiccio utilizzo non fa altro che depauperare le risorse minerarie ed aumentare la quantità di gas serra in atmosfera. Per limitare la domanda di materie prime non rinnovabili si sta incrementando lo sviluppo di tecnologie basate sull'utilizzo di risorse energetiche rinnovabili come l'energia solare, eolica o idrica, le quali rappresentano un'alternativa molto più ecosostenibile. Le celle solari fotovoltaiche sono un metodo efficace e consolidato per la produzione di energia elettrica sfruttando la radiazione luminosa del sole per mezzo dell'effetto fotovoltaico. La radiazione solare è composta da fotoni a diverse lunghezze d'onda ognuna delle quali ha un'energia differente; tali fotoni colpiscono la cella solare e, a seconda della loro energia, possono essere assorbiti, riflessi o possono attraversarla. I fotoni che vengono assorbiti generano un voltaggio all'interno della cella il quale produce energia elettrica. Per la costruzione delle celle fotovoltaiche vengono utilizzati diversi materiali semiconduttori a base organica (OSCs) o inorganica (ISCs).

1.4.4.1 Celle solari inorganiche (ISCs)

Il materiale di gran lunga più utilizzato nella fabbricazione delle celle solari attualmente in commercio è il silicio (Si), un semiconduttore inorganico che però non presenta buone proprietà conduttive a temperatura ambiente⁽¹⁸⁾. Per risolvere questo problema il materiale viene solitamente drogato con sostanze come boro, alluminio, fosforo o arsenico. Le celle fotovoltaiche di questo tipo si dividono in tre tipologie a seconda della forma cristallina del materiale: silicio monocristallino, policristallino o amorfo. Le celle solari a base di silicio cristallino sono quelle più efficienti ma presentano i costi di fabbricazione più elevati. Inoltre, le celle solari a base inorganica presentano alcuni problemi come l'elevato costo ma anche un impatto ambientale piuttosto elevato e per questo motivo recenti studi si sono focalizzati sullo studio di celle solari organiche.

1.4.4.2 Celle solari organiche (OSCs)

Le celle solari a base organica, a differenza di quelle a base inorganica, presentano il vantaggio di essere costituite da materiali facilmente reperibili a basso costo. Nonostante le ottime premesse iniziali, le OSCs presentano diversi svantaggi: hanno infatti efficienza nettamente inferiore alle IPCs e risultano essere molto più sensibili all'azione degradativa di acqua e ossigeno. Il basso costo e la possibilità di ottenere processi di produzione semplici e più ecosostenibili le rende tuttavia un'allettante alternativa alle IPCs⁽¹⁹⁾. La struttura base di una cella fotovoltaica è di tipo "sandwich": è composta da un substrato, generalmente vetro, e da uno o più sottili strati di materiale fotoattivo, il tutto frapposto tra due elettrodi (Figura 18).

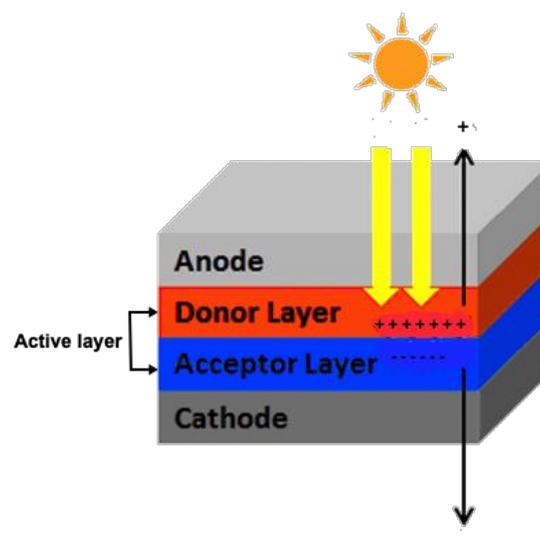


Figura 18. *Struttura base di una cella fotovoltaica organica.*

In base alla morfologia dello strato attivo, le celle solari vengono classificate in Single Layer, Bilayer o Bulk Heterojunction (BHJ). Recentemente, l'attenzione si è spostata sempre più verso una struttura di tipo BHJ, ovvero verso quel tipo di celle costituite da un singolo strato di materiale fotoattivo in cui la specie elettrone-donatrice (polimero π coniugato) e quella elettrone-accettrice (derivato del fullerene) sono mescolate in una blend fisica. In questo modo, l'area di contatto tra le due specie viene aumentata favorendo il trasporto di carica e quindi

l'efficienza finale del dispositivo. Il funzionamento di una OSC è generalmente suddiviso in 4 step (Figura 19):

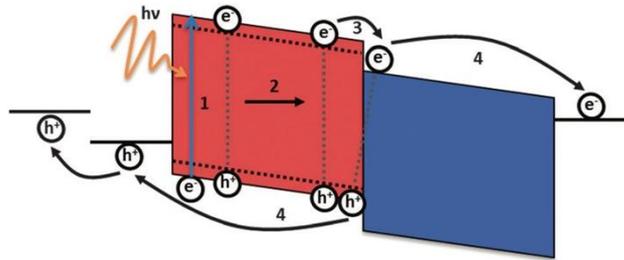


Figura 19. Schema del meccanismo di una cella fotovoltaica organica in cui è presente una interfaccia ED/EA⁽¹⁷⁾.

- *Fotoassorbimento:* i fotoni della radiazione solare incidente sulla cella vengono assorbiti dal materiale fotoattivo ed un elettrone dell'elemento elettron-donatore (ED) viene eccitato passando dalla banda di valenza (VB) a quella di conduzione (VC); si forma così un eccitone, cioè una coppia lacuna-elettrone;
- *Diffusione:* l'eccitone si diffonde all'interfaccia donatore-accettore tramite potenziale chimico;
- *Trasferimento:* la carica si trasferisce dall'orbitale LUMO del donatore al LUMO dell'accettore;
- *Formazione di cariche libere:* le cariche libere sono attratte in direzione opposta e raccolte dagli elettrodi, grazie alla differenza di potenziale presente ai capi della cella.

Per la costruzione di celle fotovoltaiche trovano largo impiego i polimeri coniugati, in particolare i politiofeni i quali, grazie alle loro caratteristiche di solubilità e filmabilità, si prestano molto bene allo scopo⁽²⁰⁾.

Il funzionamento di una cella solare fotovoltaica può essere descritto mediante l'ausilio della curva densità di corrente/tensione (Figura 20)⁽²¹⁾.

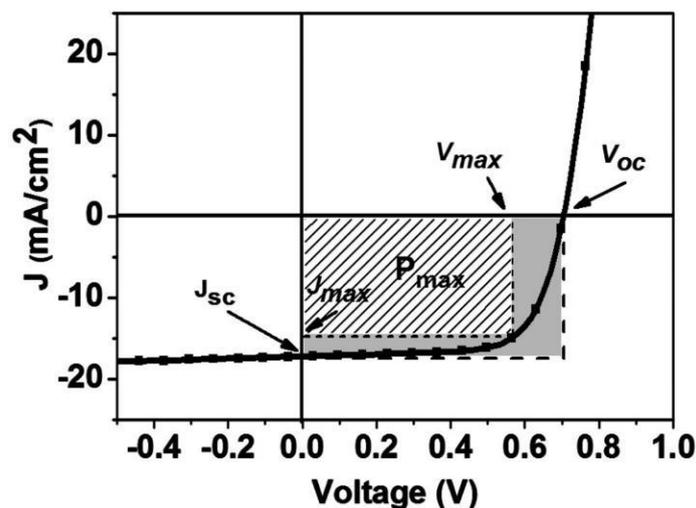


Figura 20. Curva densità di corrente/tensione di una cella solare ⁽²¹⁾.

In figura sono rappresentati i parametri principali tramite i quali si definisce il funzionamento di una cella. Il parametro indicato come P_{max} viene definito come potenza di picco della cella e rappresenta il punto in cui la cella genera la sua potenza massima. Si può inoltre osservare, indicata con I_{sc} , la corrente di corto circuito la quale corrisponde alla massima corrente generata dalla cella quando questa incontra resistenza nulla. Quando la cella non è percorsa da corrente il massimo valore di tensione ottenibile viene definito come tensione di circuito aperto ed è indicato con la sigla V_{oc} .

Le prestazioni di una cella vengono invece definite in termini di efficienza di conversione (η). Con efficienza di conversione si intende il rapporto tra la massima potenza ottenibile e la potenza della luce incidente (P_s). L'efficienza di conversione può essere definita anche in rapporto ad un parametro detto fattore di riempimento (FF):

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_s} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_s}$$

Il fattore di riempimento è un parametro che tiene conto della non idealità della cella e quindi fornisce dati più veritieri. Alternativamente η può essere definita come efficienza di conversione di potenza (PCE) in quanto questa corrisponde alla percentuale di fotoni realmente convertiti.

1.4.4.3 Celle solari a base di polimeri water-soluble (WSCPs)

Nello sviluppo delle celle solari, i polimeri coniugati water-soluble (WSCPs) hanno suscitato un gran interesse specialmente negli ultimi anni. Tali sostanze sono solubili in solventi polari e possono essere utilizzate per la produzione di dispositivi multistrato attraverso tecniche semplici ed ecosostenibili. Inoltre, la grande varietà di gruppi ionici e non con cui si possono funzionalizzare questi materiali permette di modificare l'interfaccia polimero-elettrodo in modo da migliorare le prestazioni finali della cella solare stessa. La scelta del polimero consente un maggior controllo sulle proprietà optoelettroniche del materiale, permettendo dunque una modulazione di quest'ultime, mentre la scelta del gruppo legato al polimero influisce sulla solubilità in diversi solventi più green.

L'interesse iniziale verso i WSCPs si è concentrato principalmente su applicazioni di tipo biochimico, come la costruzione di biosensori. Dato lo sviluppo che ha avuto il fotovoltaico negli ultimi anni, questi materiali sono stati anche utilizzati per la costruzione di celle solari. Possono essere impiegati nella fabbricazione di celle di tipo polimerico (PSCs) oppure celle solari ibrido/inorganiche (HSC). Le celle di tipo PSC e HSC hanno entrambe la classica struttura a sandwich in cui lo strato fotoattivo risulta essere direttamente collegato ai due elettrodi HCE (hole-collecting electrode) e ECE (electron-collecting electrode)⁽²²⁾. Per migliorare le proprietà del dispositivo, il materiale fotoattivo può essere ricoperto da un lato da uno strato di materiale che favorisce il trasporto di elettroni (ECL) e, dall'altro, è possibile inserire un materiale che favorisce la raccolta di elettroni (HCL) (Figura 21). Studi recenti sono rivolti all'utilizzo di polimeri water-soluble come materiale per lo strato attivo delle celle fotovoltaiche a base organica-polimerica.

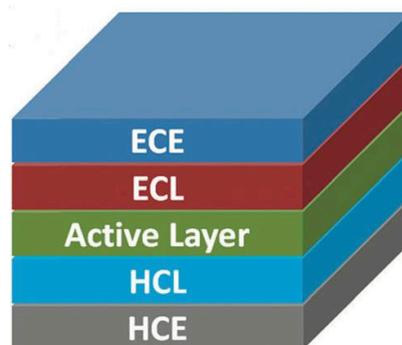


Figura 21. Schema di una cella OSC o HSC⁽²²⁾.

CAPITOLO 2

Analisi e discussione dati

2.1 PREMESSA

L'attività di ricerca qui presentata mira a sintetizzare il polimero PT6Br per poi post-funzionalizzarlo al fine di renderlo water-soluble. Per ottenere ciò si deve prima sintetizzare il monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5-BT6Br], il quale è estremamente funzionale per questa tipologia di sintesi. I due atomi di bromo in α all'anello tiofenico, infatti, consentono di eseguire una polimerizzazione regioregolare con concatenamento di tipo HT mentre la presenza di un ulteriore atomo di bromo sulla catena alchilica terminale consente di post-funzionalizzare facilmente il monomero stesso o il polimero in quanto il bromo risulta essere un eccellente gruppo uscente. Non essendo il 2,5-BT6Br un prodotto commerciale sono state eseguite delle sintesi preliminari per sintetizzarlo.

2.2 SCOPO DELLA TESI

Studi recenti sulla realizzazione di celle fotovoltaiche sono stati incentrati sull'uso di materiali fotoattivi molto promettenti ma che richiedono l'uso di solventi non eco-friendly per la loro sintesi e lavorazione. A tale scopo, in questo lavoro di tesi magistrale è stata realizzata una cella solare su piccola scala a basso impatto ambientale e processabile in acqua, il solvente "green" per eccellenza. Per la sua realizzazione è stata necessaria la sintesi di un polimero, il PT6buP⁺, e di un materiale elettron-accettore a base di fullerene (C₆₀ Radical Sponge), entrambi water-soluble. La sintesi del polimero precursore (PT6Br) è stata esaminata al fine di comprendere meglio l'azione del catalizzatore durante la reazione di polimerizzazione (GRIM) ed individuare il tempo di reazione ottimale. I polimeri sintetizzati (PT6Br e PT6buP⁺) sono stati caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche (¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis) ed analisi termiche (TGA, DSC). E' stata quindi realizzata una cella fotovoltaica su piccola scala costituita da una blend di PT6buP⁺ e C₆₀ Radical Sponge ed il dispositivo è stato poi caratterizzato mediante un Solar Simulator, strumento in grado di riprodurre la radiazione solare e che consente di verificare l'efficienza della cella.

2.3 SINTESI

2.3.1 Sintesi dell'1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano [B6P]

L'attività di ricerca è iniziata con la sintesi del B6P a partire dal 1,6-dibromoesano (B6B) e dal p-metossifenolo, reagenti commercialmente disponibili. La reazione avviene con la sostituzione di un atomo di bromo dell'1,6-dibromoesano con il gruppo protettore p-metossifenolo (Figura 22). La protezione con lo ione fenato è un passaggio chiave in quanto ci permette di eseguire la successiva reazione di coupling selettivamente su un lato della molecola e in seguito ci permette di ripristinare il bromo. Dato che la reazione potrebbe dare luogo alla sostituzione di entrambi gli atomi di bromo dell'1,6-dibromoesano, si lavora in eccesso di quest'ultimo (ca. 2:1). L'uso di un eccesso di B6B comporta diverse cristallizzazioni per purificare il prodotto finale: la presenza del reagente di partenza, infatti, potrebbe dare in un secondo momento la formazione di sottoprodotti che potrebbero compromettere le sintesi successive.

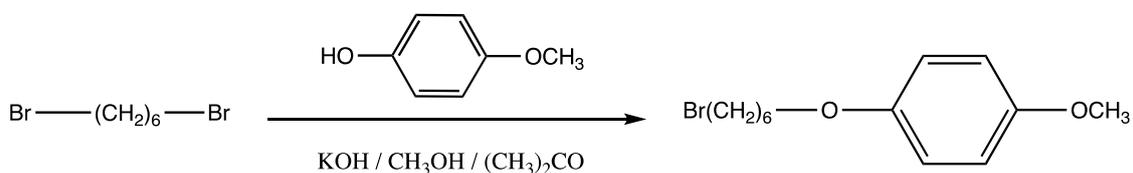


Figura 22. Sintesi del B6P.

2.3.2 Sintesi del 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]⁽²³⁾

La sintesi del 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P] consiste essenzialmente nella formazione del reattivo di Grignard del B6P e nella seguente reazione di coupling con il 3-bromotiofene (Figura 23). Per ottenere il Grignard si fa reagire il B6P precedentemente sintetizzato con magnesio metallico, in atmosfera inerte ed utilizzando dietil etere come solvente. L'intermedio di reazione così ottenuto viene trasferito in un secondo sistema dove avviene la reazione di coupling con il 3-bromotiofene catalizzata da [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) (Ni(dppp)Cl₂).

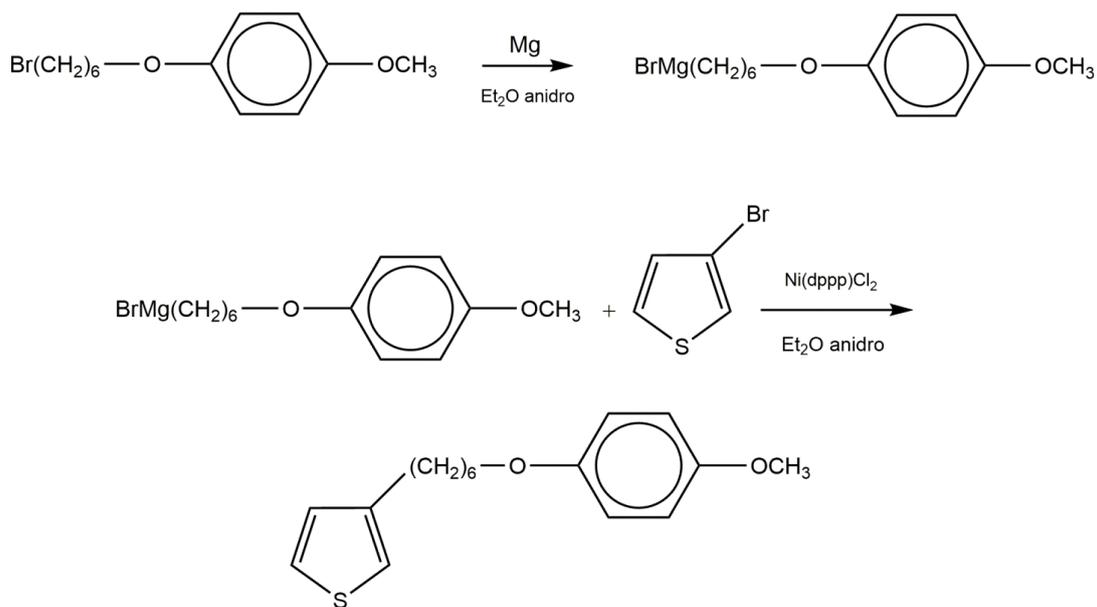


Figura 23. Sintesi del T6P.

Questa reazione porta alla formazione di alcuni sottoprodotti (Figura 24) in quanto il reattivo di Grignard formatosi partecipa a reazioni secondarie. Se nel sistema di reazione sono presenti tracce di acqua, questa reagisce con l'intermedio portando alla formazione dell'alcano oppure può avvenire una reazione di deidroalogenazione formando l'alchene corrispondente. Un altro sottoprodotto che si forma è il cosiddetto raddoppio (P12P), derivante dalla reazione del Grignard con se stesso a causa della presenza di un largo eccesso di quest'ultimo. Inoltre, nel sistema può avvenire anche la reazione di homo-coupling del 3-bromotiofene con se stesso, che genera come sottoprodotto il 3,3'-bitiofene. La presenza di questi sottoprodotti nel grezzo di reazione richiede dunque una serie di purificazioni, quali una cristallizzazione (per rimuovere il P12P) e la distillazione in vuoto (per rimuovere alcano, alchene e bitiofene) ottenendo una resa finale del 35%.

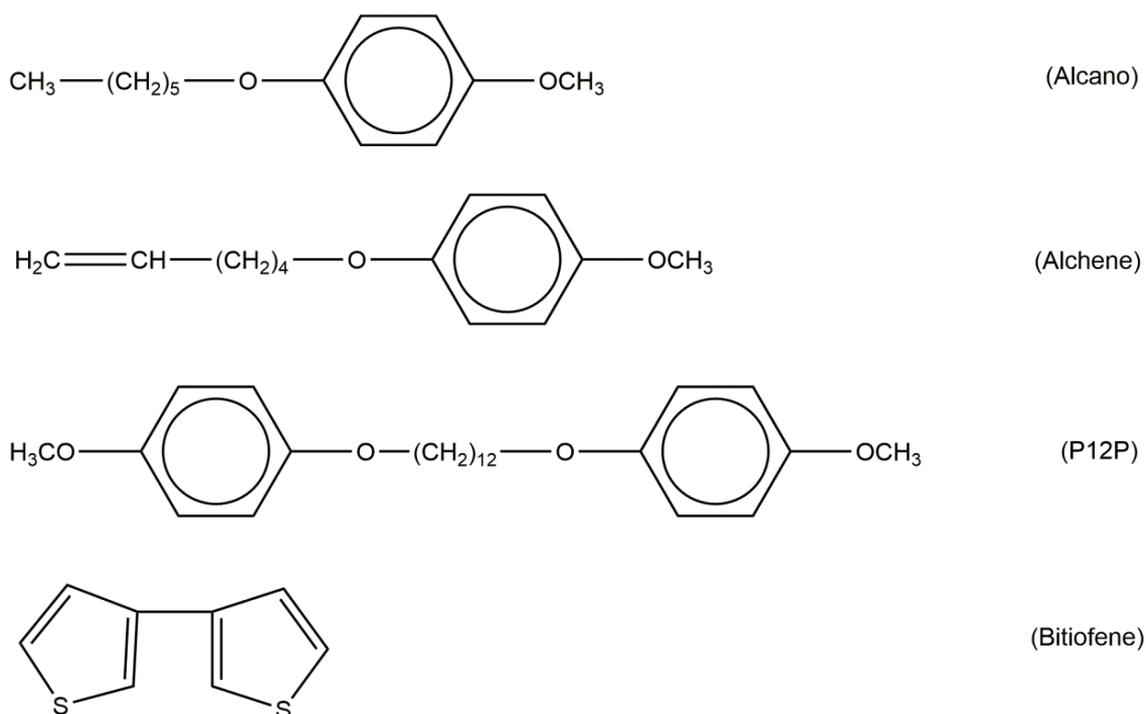


Figura 24. Sottoprodotti della sintesi del T6P.

2.3.3 Sintesi del 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br] dal T6P ⁽²⁴⁾

Il successivo step consiste nella sintesi del monomero T6Br. Tale composto consentirà successivamente di eseguire la post-funzionalizzazione della catena alchilica per conferire al polimero alcune delle proprietà desiderate. La deprotezione avviene facendo reagire il T6P con acido bromidrico (HBr) ed anidride acetica [(CH₃CO)₂O] (Figura 25). La reazione viene effettuata in atmosfera inerte, riscaldando la miscela a 90°C ed al buio (il T6Br è un composto fotosensibile). Grazie alla presenza dell'anidride nell'ambiente di reazione è possibile eliminare l'acqua contenuta nell'acido bromidrico, la quale altrimenti competerebbe col bromo nella reazione di sostituzione nella catena alchilica. La purificazione del grezzo di reazione avviene mediante colonna cromatografica con la quale si ottiene il T6Br puro con una resa pari al 45%.

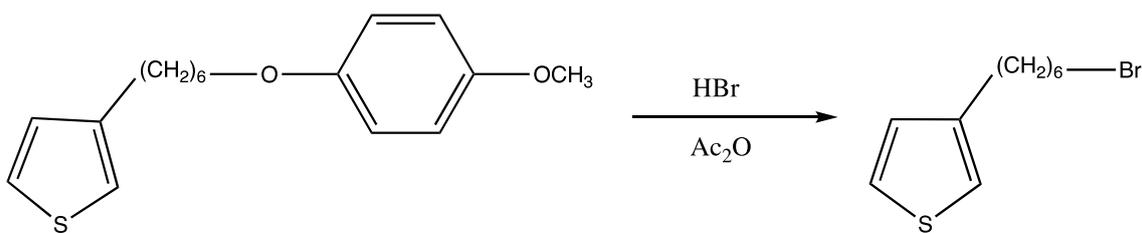


Figura 25. Sintesi del T6Br.

2.3.4 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) mediante GRIM (Grignard Metathesis Polymerization)

Per ottenere una maggiore coniugazione dei sistemi tiofenici, è necessario sintetizzare polimeri altamente regioregolari, cioè con un'alta percentuale di concatenamenti HT delle unità tiofeniche. A tal fine è stata scelta come via sintetica la GRIM (Grignard Metathesis Polymerization), la quale ha permesso di polimerizzare il T6Br in modo regioregolare. Il primo passaggio prevede la sintesi del monomero di partenza, il 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene, per dibromurazione del T6Br (Figura 26).

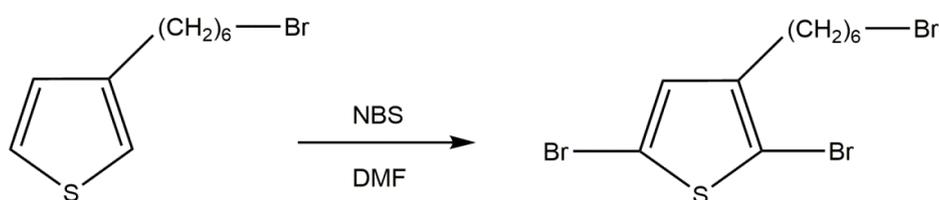


Figura 26. Sintesi del 2,5-BT6Br.

Inizialmente viene addizionato lentamente un quantitativo equimolare di N-bromosuccinimide (NBS), per favorire la formazione del derivato monobromurato e, successivamente, un eccesso di NBS (1,5:1) per favorire la bromurazione dell'altra posizione in α dell'anello tiofenico. Essendo il prodotto fotolabile, entrambi gli step di reazione vengono condotti in atmosfera inerte e al buio. Il grezzo di reazione viene successivamente purificato ottenendo una resa pari all'80%. In seguito all'ottenimento del monomero si procede con la polimerizzazione del 2,5-BT6Br a poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br). Il primo passaggio consiste nella formazione del reattivo di Grignard sul monomero per reazione di quest'ultimo

con CH_3MgCl 3M in THF anidro (Figura 27). Tale reazione procede con la formazione preferenziale del Grignard in posizione 5 dell'anello tiofenico poiché meno ingombra (isomero a) rispetto a quella in 2 (isomero b), con un rapporto di circa 75:25⁽²⁵⁾.

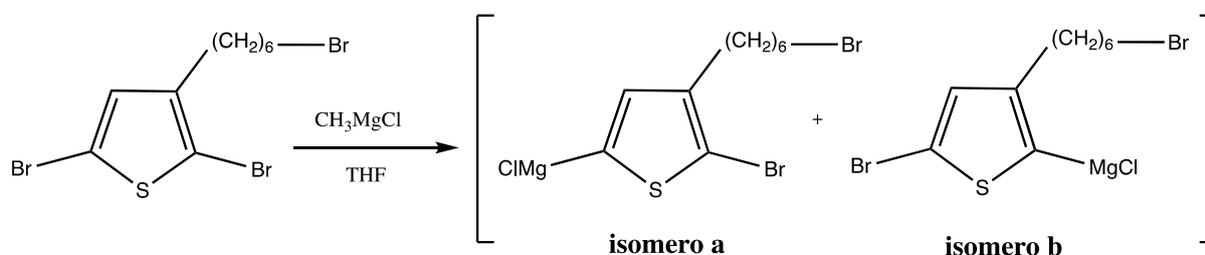


Figura 27. Sintesi dell'intermedio di Grignard.

Il secondo passaggio prevede l'uso del catalizzatore $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$, ampiamente utilizzato per la sua selettività nelle reazioni di cross-coupling con intermedi di Grignard. La reazione procede dapprima con la generazione di un composto di bis(organo)nicel dovuto alla reazione del catalizzatore con due equivalenti del monomero. Successivamente, tramite eliminazione riduttiva, si ha la formazione del dimero 5,5'-dibromobitiofene (avvenuta mediante accoppiamento TT) e $\text{Ni}(0)$. I composti entrano poi nel ciclo catalitico (Figura 28) e, tramite addizione ossidativa su $\text{Ni}(0)$, si genera un composto di organonichel(II) che, in seguito all'addizione di un'altra unità monomerica e successiva eliminazione riduttiva, determina l'accrescimento della catena polimerica. Il polimero così ottenuto presenta prevalentemente concatenamento di tipo HT ad eccezione delle unità terminali in cui si ha accoppiamento di tipo TT a causa del meccanismo della reazione stesso.

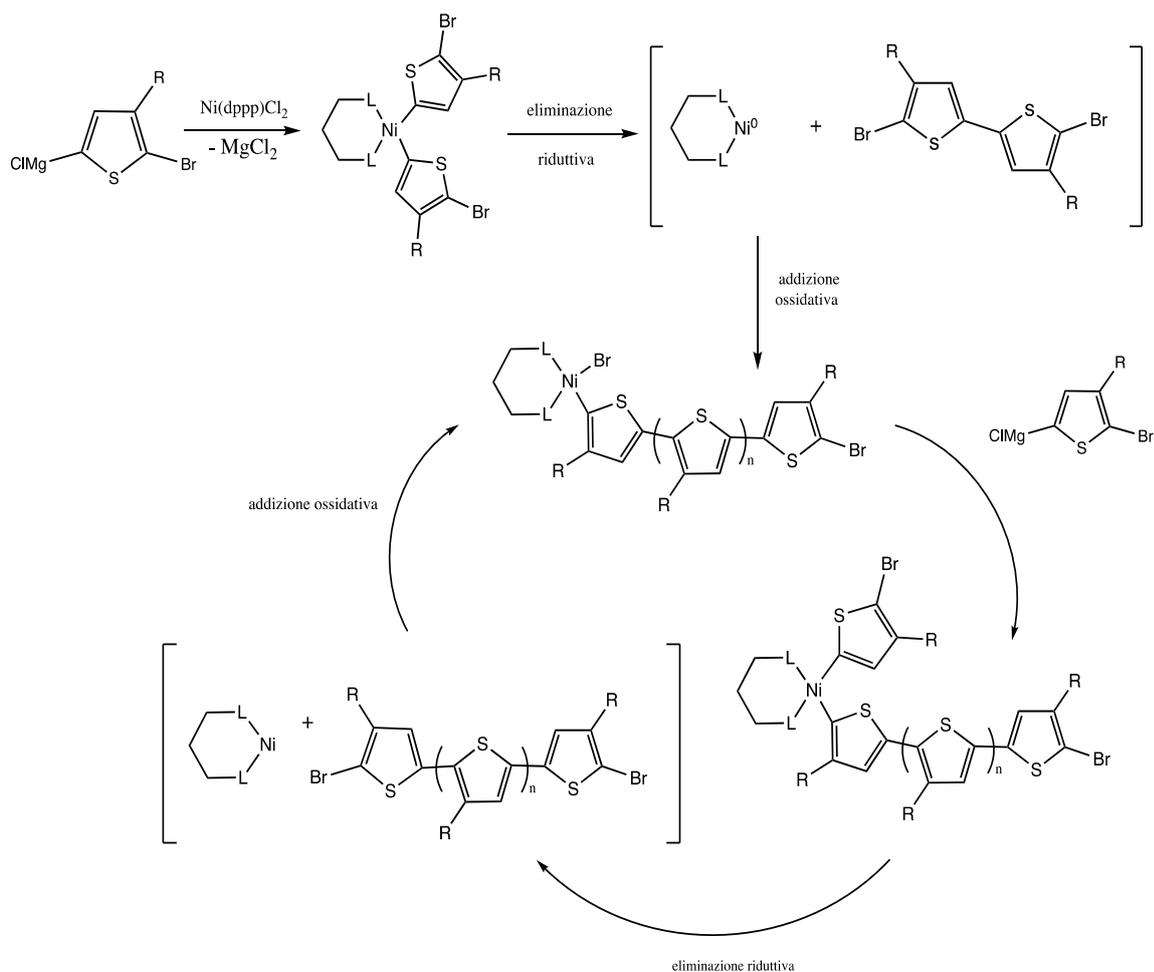


Figura 28. Meccanismo di polimerizzazione tramite GRIM.

Per studiare l'avanzamento della reazione durante l'azione catalitica del Ni(dppp)Cl_2 sono stati eseguiti due prelievi a tempi diversi (30 e 60 min). Il resto della miscela di reazione è stato lasciato invariato fino al termine previsto (90 min). Terminata la reazione, il prodotto è stato precipitato in un non solvente (metanolo) a temperatura ambiente e purificato mediante Soxhlet, ottenendo il polimero desiderato con resa pari al 21%. Il PT6Br ottenuto presenta peso molecolare medio numerale pari a 14,9 KDa con $\text{PDI} = 1,15$ e $\text{DP}_n = 61$, valori ottenuti mediante analisi GPC, ed una elevata regioregolarità (95% da $^1\text{H-NMR}$).

2.3.5 Post-funzionalizzazione del PT6Br con tributilfosfina $[P(Bu)_3]^{(26)}$

Per ottenere un polimero water-soluble è stato deciso di post-funzionalizzare il PT6Br precedentemente sintetizzato con la tributilfosfina (Figura 29).

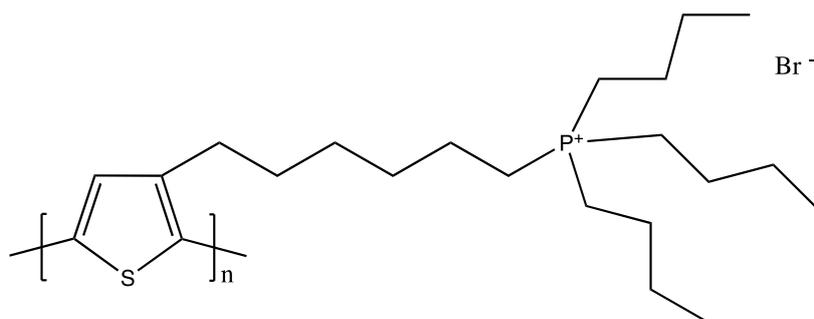


Figura 29. Struttura PT6buP⁺.

La reazione di sostituzione nucleofila è avvenuta lavorando in un sistema inerte a 90°C per 24h. L'utilizzo di toluene come solvente consente di favorire la precipitazione del polimero desiderato in quanto insolubile nel solvente di reazione. La purificazione di quest'ultimo avviene con semplice riprecipitazione ottenendo una resa del 98%. A differenza del PT6Br, il polimero così ottenuto non è stato caratterizzato mediante GPC a causa della sua scarsa solubilità nei solventi comunemente impiegati come fase mobile (THF o CHCl₃). Nonostante ciò è possibile stimarne il peso medio ($M_n = 27,2$ KDa) in quanto il numero medio delle unità ripetitive del polimero sarà all'incirca lo stesso del suo precursore poiché la reazione non prevede modifiche strutturali della catena macromolecolare principale e la post-funzionalizzazione è pressoché quantitativa. Anche la percentuale di regioregolarità (95% HT) resta la medesima del precursore.

2.3.6 Sintesi di C₆₀ water-soluble (Radical Sponge)⁽²⁷⁾

Dal momento che il materiale elettron-donatore sintetizzato è water-soluble, per la realizzazione di una cella di tipo BHJ è necessario che anche il materiale elettron-accettore sia solubile in solventi polari. A tal proposito è stato deciso di sintetizzare un derivato fullerenico

con queste caratteristiche, chiamato Radical Sponge. Sfruttando quindi la solubilità in acqua ed in alcoli del poli(1-vinilpirrolidone-co-vinilacetato) [P(PV-co-VA)] e le proprietà del fullerene, è stato possibile ottenere un materiale water-soluble con un core fullerenico per semplice miscelazione del polimero con il materiale accettore.

2.4 CARATTERIZZAZIONE ¹H-NMR

Mediante spettroscopia ¹H-NMR è stato possibile verificare la riuscita delle sintesi e la purezza dei relativi prodotti ed intermedi di reazione. In particolare, è stato possibile effettuare uno studio sull'andamento della GRIM analizzando con questa tecnica spettroscopica i prelievi effettuati in diversi momenti. Le analisi relative a questa reazione ed al PT6Br sono stati eseguite in CDCl₃, mentre per il polimero funzionalizzato con la fosfina (PT6buP⁺) in CD₃OD (entrambi i solventi sono contrassegnati nei relativi spettri da un asterisco (*)). Di seguito è riportato lo spettro relativo al prelievo dalla miscela di polimerizzazione effettuato a 30 min ed opportunamente trattato (Figura 30).

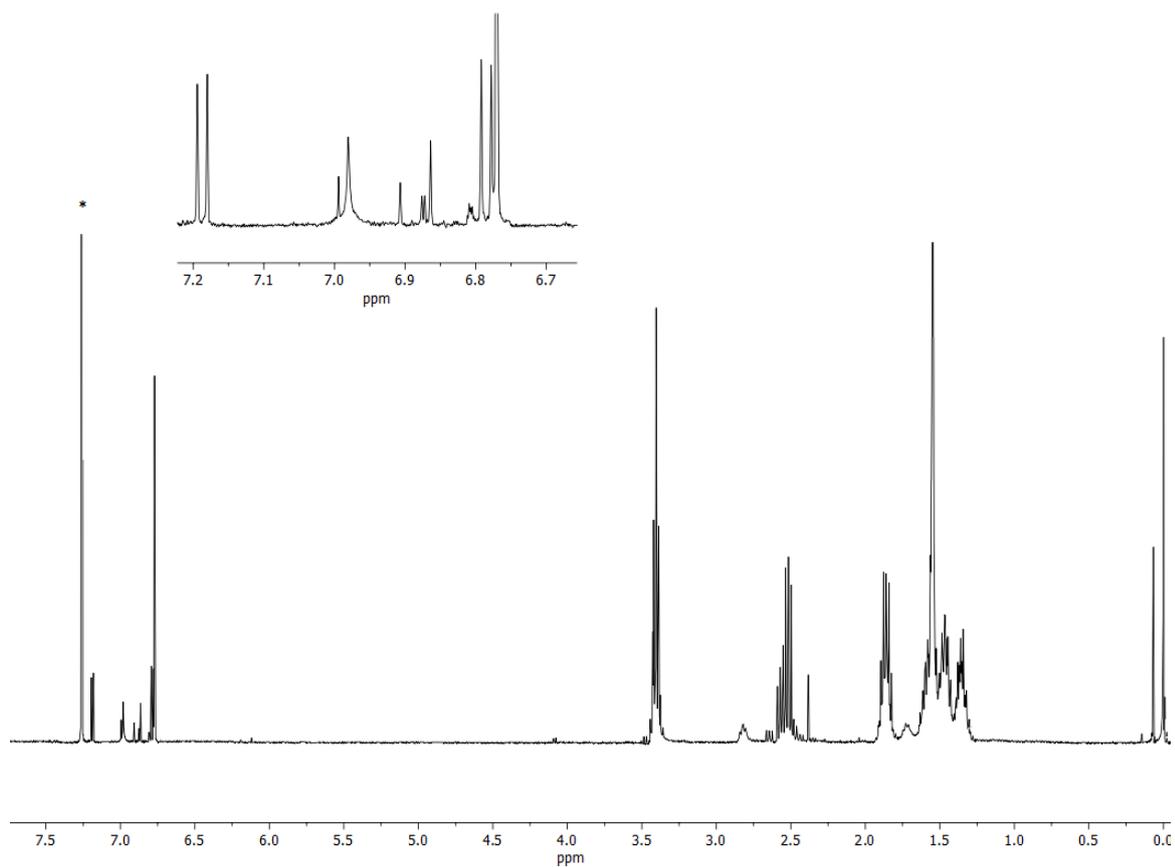


Figura 30. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del prelievo della miscela di reazione effettuato a 30 min.

Da questa analisi è possibile osservare che sono presenti anche i reagenti di partenza e gli intermedi di reazione (Figura 31).

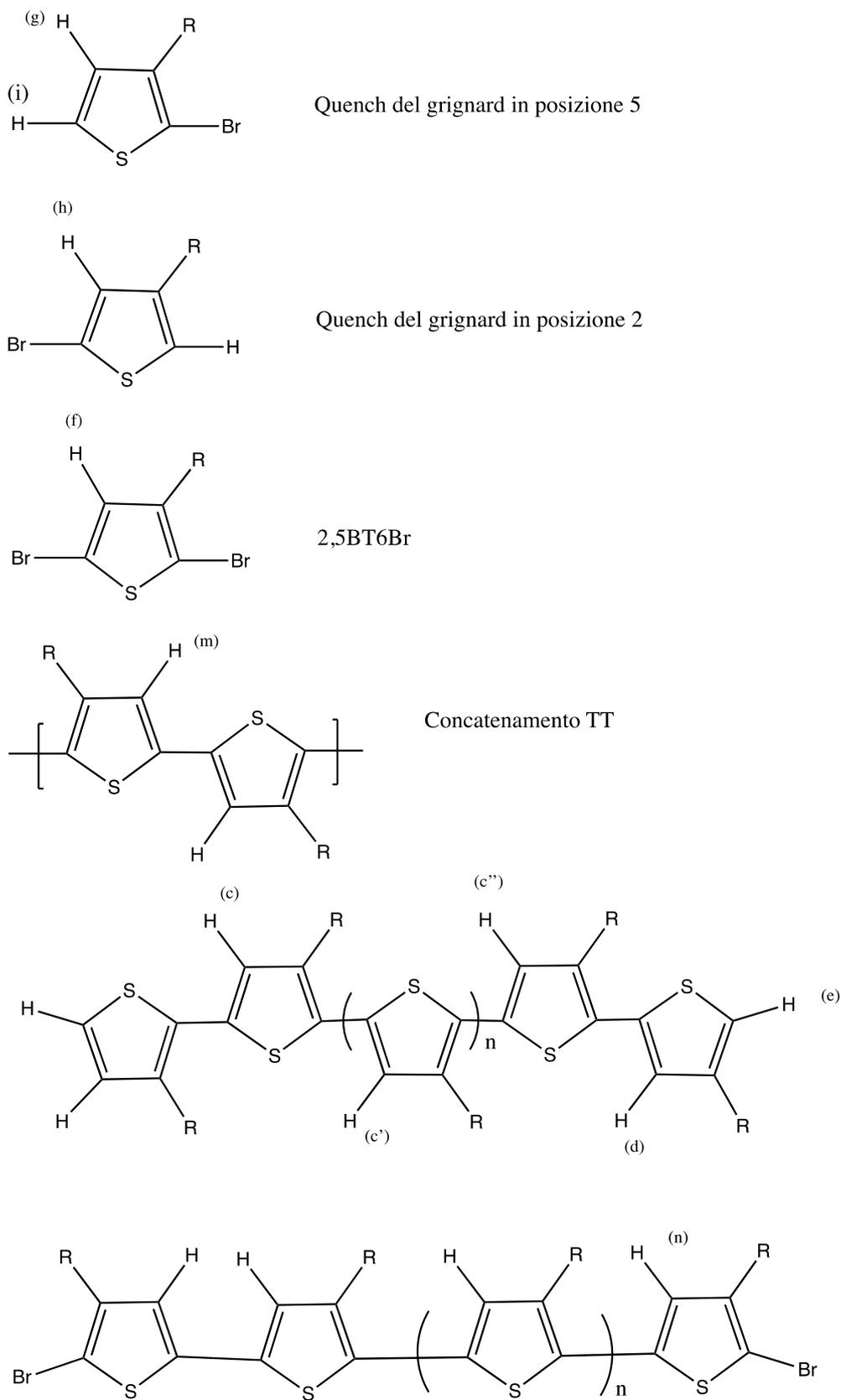


Figura 31. Intermedi di reazione presenti nel sistema.

Partendo dalla zona aromatica dello spettro, si riscontra la presenza del doppietto a 7,19 ppm ($J^3 = 5,67$ Hz) attribuibile al protone dell'anello tiofenico derivante dal quench del rispettivo Grignard formatosi in posizione 5 (Figura 31. "i")⁽²⁸⁾. Con medesima costante di accoppiamento, a 6,79 ppm si trova l'altro doppietto attribuibile al protone in posizione quattro del medesimo anello tiofenico (Figura 31. "g")⁽²⁹⁾. La formazione del Grignard in posizione 2, anche se sfavorita, è riscontrata dalla presenza del doppietto a 6,88 ppm ($J^4 = 1,89$ Hz) attribuibile al protone in 2 derivante dal quench del Grignard nella medesima posizione (Figura 31. "h")⁽²⁹⁾. Oltre alla presenza degli intermedi di reazione, è possibile notare la presenza anche del reagente di partenza (2,5-BT6Br) individuabile grazie al singoletto a 6,77 ppm riconducibile al protone in 4 (Figura 31. "f")⁽²⁹⁾. Il segnale che consente di affermare che la reazione di polimerizzazione sta avvenendo è il multipletto a 6,81 ppm in quanto è riconducibile al protone in 4 dell'anello tiofenico con concatenamento coda-coda (Figura 31. "m")⁽³⁰⁾. I segnali relativi al polimero si possono invece trovare a 7,00 ppm, dove cade il singoletto dell'idrogeno in posizione 4 del concatenamento TT-HT (Figura 31. "c")⁽³¹⁾, ed a 6,91 ppm dove si trova un singoletto attribuibile all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico dell'unità ripetitiva con concatenamento HT-HT (Figura 31. "c' ")⁽³¹⁾. Tale segnale indica che la polimerizzazione del 2,5-BT6Br sta avvenendo ma la presenza di tutti gli altri segnali suggerisce che la reazione sia alla fase iniziale e che il polimero stia "crescendo". Altri segnali attribuibili al polimero sono i due singoletti rispettivamente a 6,91 ppm e 6,87 ppm, il primo relativo al protone dell'anello tiofenico terminale della catena polimerica principale che presenta un bromo in posizione 2⁽³²⁾, mentre il secondo attribuibile al protone in posizione 4 dell'anello tiofenico terminale legato tramite la posizione 5 alla catena polimerica principale⁽³³⁾.

Nella zona alifatica dello spettro si riscontrano invece i segnali relativi alla catena alchilica in posizione 3 rispetto all'anello tiofenico e recante un bromo in fondo alla catena esilica, genericamente indicata come "R". Possiamo infatti osservare a 3,41 ppm il tripletto riconducibile ai protoni in posizione α rispetto al bromo della catena laterale del 2,5-BT6Br ed a 2,52 ppm il multipletto relativo ai protoni in α all'anello tiofenico del medesimo tiofene. I segnali relativi al polimero sono invece a 2,83 ppm, dove si trova il tripletto relativo ai protoni in α al tiofene con concatenamento HT rispetto all'unità successiva, a 2,65 ppm dove è presente il tripletto attribuibile al CH_2 in α all'anello tiofenico terminale della catena polimerica⁽³³⁾ ed a 1,73 ppm, dove è invece presente un multipletto relativo ai protoni metilenici in β al tiofene della catena laterale. Anche nella zona alifatica è possibile riscontrare che la reazione di polimerizzazione sta avendo luogo grazie alla presenza del

doppio a 2,39 ppm ($J^7 = 1,41$ Hz) attribuibile ai protoni in α al tiofene nell'accoppiamento TT, tipico del primo ciclo catalitico sulle unità tiofeniche. Infine, a 1,86 ppm è presente il segnale assegnabile ai protoni in beta al bromo mentre i multipletti a 1,56 ppm, 1,47 ppm e a 1,36 ppm, sono riconducibili ai CH_2 centrali della catena alifatica⁽³⁴⁾.

Analizzando lo spettro relativo al prelievo effettuato a 60 min (Figura 32) si osserva che i segnali della zona aromatica ed alifatica rimangono pressoché invariati rispetto al prelievo effettuato a 30 min. Si può pertanto affermare che, anche dopo 60 minuti, non è avvenuta la completa polimerizzazione mediante GRIM.

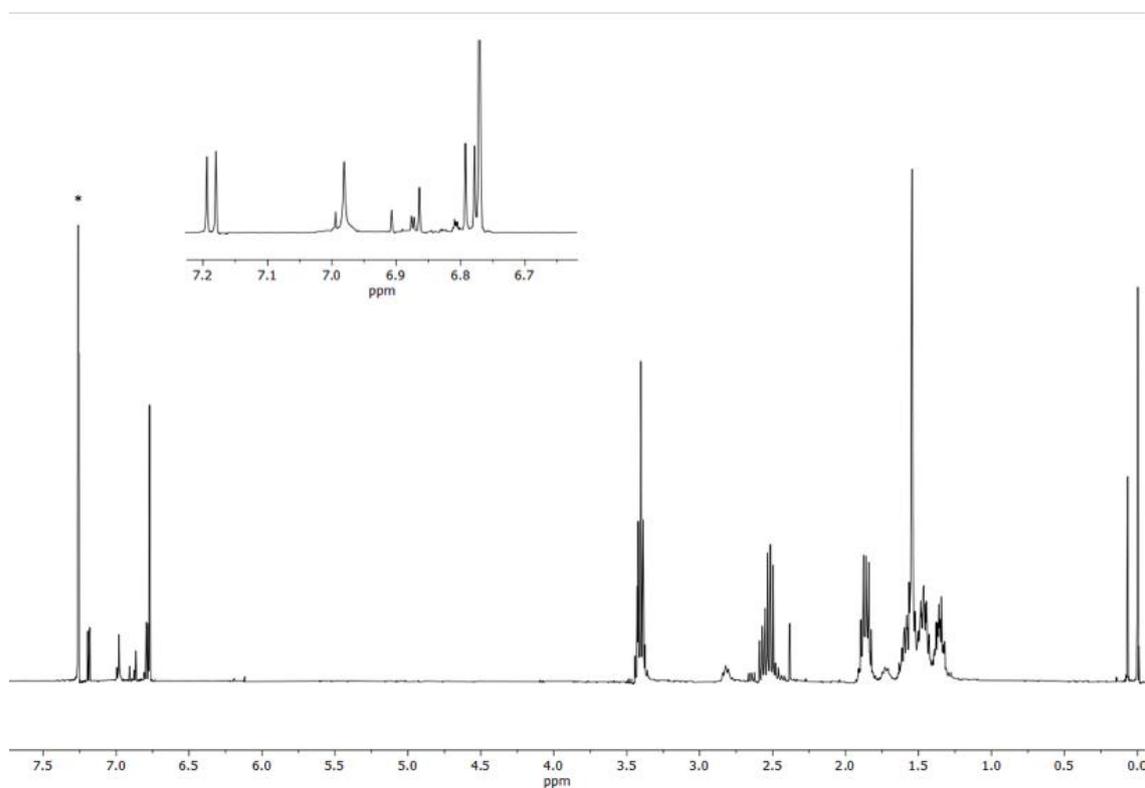


Figura 32. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del prelievo della miscela di reazione effettuato a 60 min.

Nello spettro relativo al polimero finale (dopo 90 minuti dall'inizio della reazione, Figura 33) si osserva nella zona aromatica un unico segnale a 6,98 ppm, relativo all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico (Figura 31. "c' "). La presenza esclusiva di questo segnale e l'assenza degli altri segnali precedentemente riscontrati indicano l'effettiva polimerizzazione del 2,5-BT6Br. Spostandosi verso la zona tipica dei gruppi alifatici si nota un tripletto a 3,43 ppm attribuibile ai protoni della catena alchilica in posizione α rispetto al bromo. Tramite il

rapporto tra gli integrali dei tripletti a 2,82 ppm e 2,59 ppm, relativi ai protoni in α rispetto all'anello tiofenico dei due diversi concatenamenti delle unità ripetitive, si può determinare la percentuale di regioregolarità del polimero, la quale risulta essere pari al 95% in concatenamenti HT. I multipletti a 1,90 ppm, 1,73 ppm e 1,49 ppm sono infine attribuibili agli 8 protoni centrali della catena alifatica.

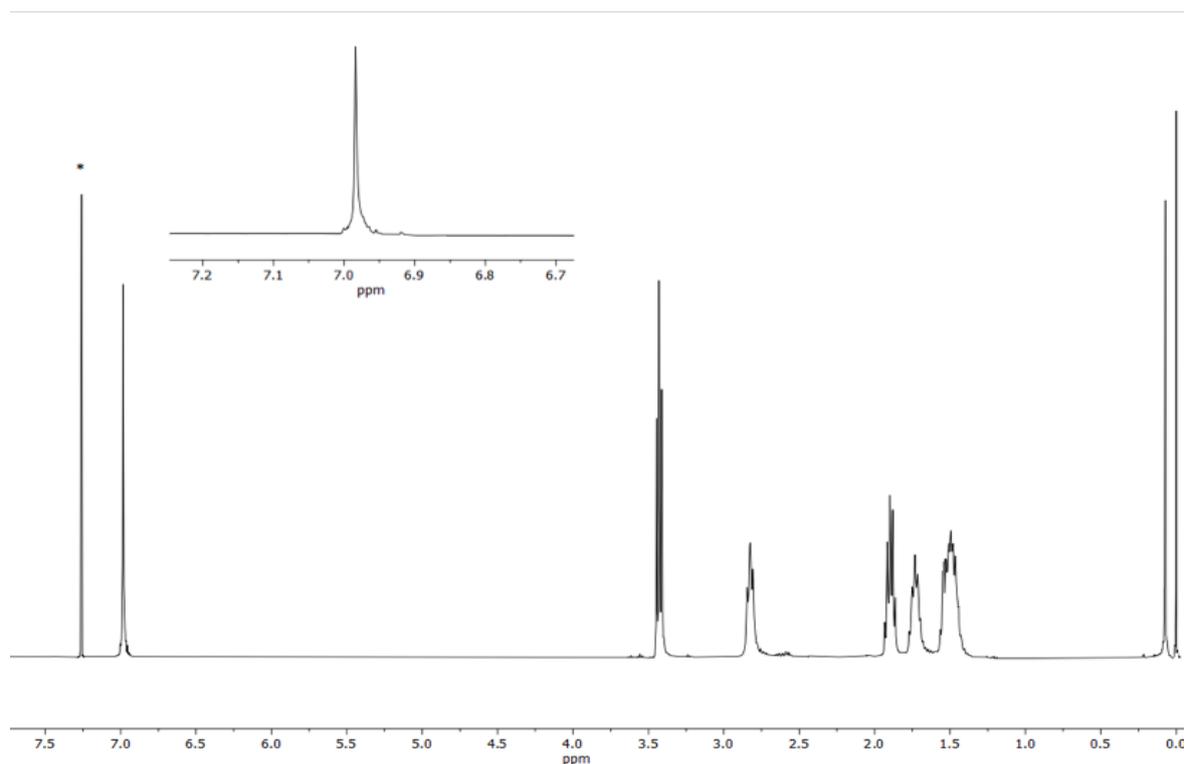


Figura 33. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PT6Br .

Per valutare l'effettiva riuscita della reazione di post-funzionalizzazione e l'entità della sostituzione è stato analizzato anche lo spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al PT6buP^+ (Figura 34). L'analisi è stata effettuata utilizzando come solvente CD_3OD i cui segnali sono contrassegnati nello spettro da un asterisco (*). Nella zona aromatica dello spettro si nota a 7,13 ppm il singoletto riconducibile al protone in posizione quattro dell'anello tiofenico. Procedendo con l'analisi della zona alifatica, si osserva a 2,90 ppm il singoletto dovuto ai protoni in α al tiofene ed a 2,24 ppm il tripletto riconducibile ai quattro CH_2 in α alla fosfina mentre a 1,76 ppm, un multipletto allargato relativo ai protoni in β all'anello tiofenico. Infine a 1,52 ppm è

presente un altro multipletto allargato, attribuibile ai protoni centrali della catena alchilica della fosfina, mentre a 0,98 ppm si osserva un multipletto riconducibile ai protoni metilici terminali delle ramificazioni laterali della fosfina.

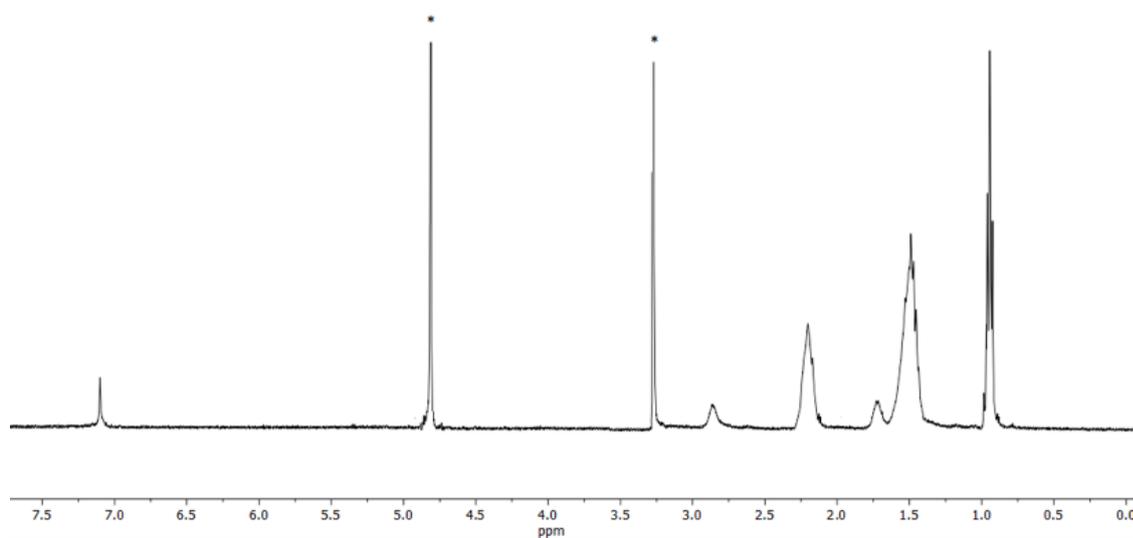


Figura 34. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PT6buP^+ .

2.5 CARATTERIZZAZIONE FT-IR

Per caratterizzare il precursore ed il polimero finale è stata utilizzata anche la spettroscopia infrarossa mediante Trasformata di Fourier (FT-IR) (Figura 35). Tale tecnica prevede l'utilizzo di un film di polimero su disco di germanio o di una pastiglia di KBr contenente il campione di interesse. Per la realizzazione di quest'ultima si omogenizzano 100 mg di KBr con 1 mg di campione e si pongono all'interno di un apposito portacampione per poterlo sottoporre in un secondo momento ad elevate pressioni per generare la pastiglia.

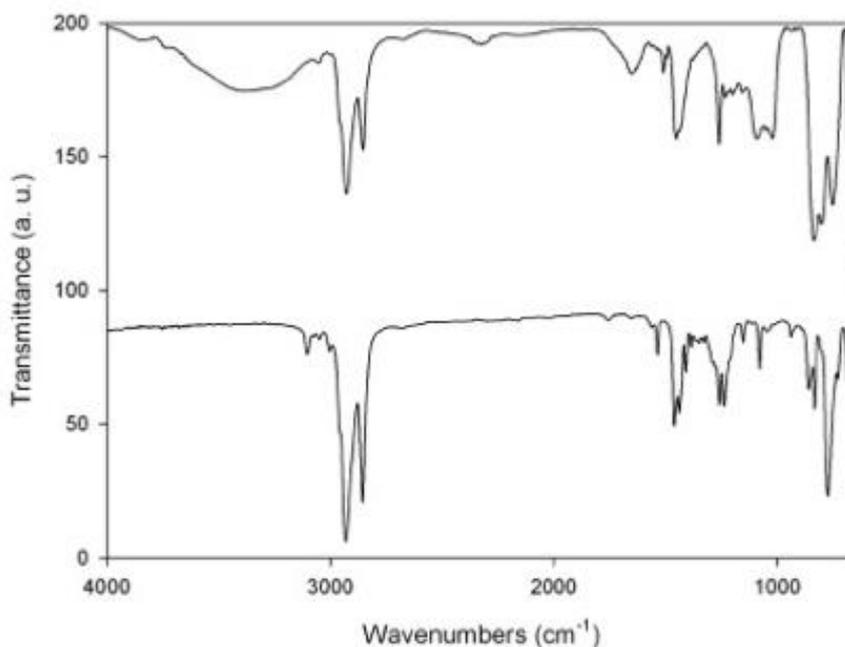


Figura 35. Spettri IR del PT6buP⁺ (in alto) e del PT6Br (in basso).

Confrontando lo spettro del precursore con quello del polimero post-funzionalizzato PT6buP⁺ (Figura 35) possiamo confermare ulteriormente l'effettiva post-funzionalizzazione del PT6Br: oltre ai segnali relativi all'anello tiofenico, nel caso del PT6buP⁺ sono presenti i segnali tipici della fosfina a 1412 e 1330 cm⁻¹, assenti invece nel precursore polimerico come atteso (Tabella 1).

Tabella 1. Principali bande di assorbimento dei polimeri.

<i>PT6Br</i>	<i>PT6buP⁺</i>	Attribuzione
2929	2931	$\nu_{\text{as}} - \text{CH}_2$
2852	2870	$\nu_{\text{sim}} - \text{CH}_2$
1508	1507	$\nu_{\text{as}} \text{ C}=\text{C}$ tiofene
1452	1463	$\nu_{\text{sim}} \text{ C}=\text{C}$ tiofene
-	1412	$\nu_{\text{as}} \text{ P}-\text{CH}_2-\text{R}$
-	1330	$\nu_{\text{sim}} \text{ P}-\text{CH}_2-\text{R}$
800	835	γCH tiofene
725	723	Rocking CH ₂
641, 558	-	$\nu \text{ C}-\text{Br}$ alifatico

2.6 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS

Le proprietà ottiche dei polimeri, PT6Br e PT6buP⁺, sono state valutate sia in soluzione (Figura 36) che in film sottile, ottenuto per drop-casting dalla rispettiva soluzione su vetrino di quarzo (Figura 37).

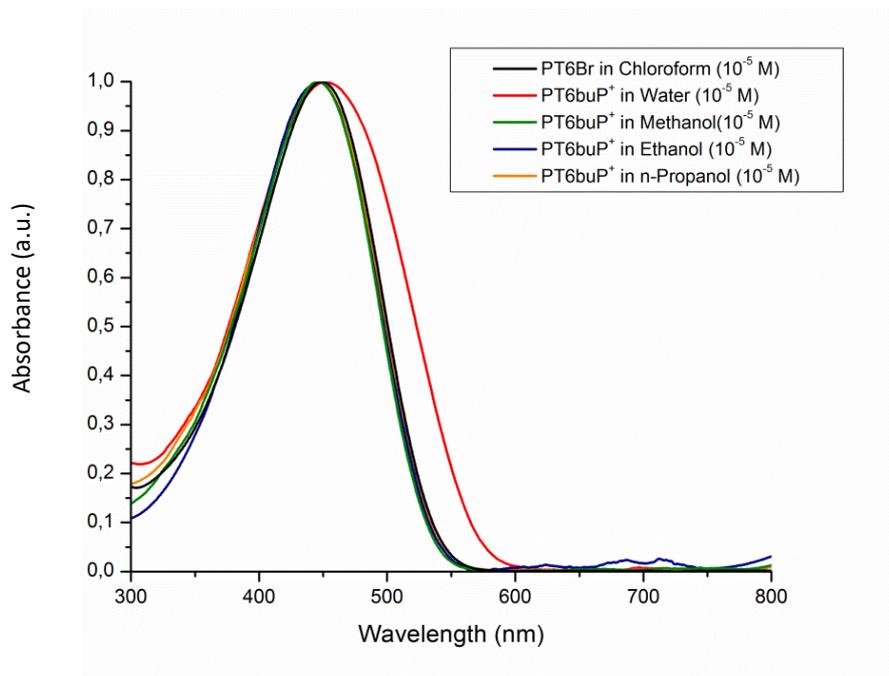


Figura 36. Spettri di assorbimento normalizzati del PT6Br e PT6buP⁺ in soluzione.

La lunghezza d'onda del massimo di assorbimento (λ_{\max}) è correlata all'estensione della coniugazione dello scheletro polimerico. Gli spettri UV-Vis del polimero post-funzionalizzato in soluzione mostrano valori di λ_{\max} molto simili (Tabella 2), anche se nel caso in cui si usa l'acqua come solvente si ha un lieve shift batocromico del massimo di assorbimento; ciò è probabilmente dovuto alla formazione di microaggregati che, attraverso fenomeni di interazione tra le catene laterali, consentirebbero al polimero di disporsi in modo più ordinato. In ogni modo, cambiando il solvente non si hanno variazioni significative del profilo spettrale ed inoltre anche la λ_{\max} del precursore polimerico cade all'incirca nella stessa zona.

Tabella 2. Lunghezze d'onda relative al massimo di assorbimento UV-Vis.

	Solvente	λ_{\max} in soluzione (nm)	λ_{\max} film (nm)
<i>PT6buP⁺</i>	Acqua	451	467
	Metanolo	446	467
	Etanolo	447	469
	n-Propanolo	446	467
<i>PT6Br</i>	Cloroformio	449	538

Utilizzando gli stessi solventi, sono state valutate le proprietà ottiche dei due polimeri anche in stato solido (Figura 37).

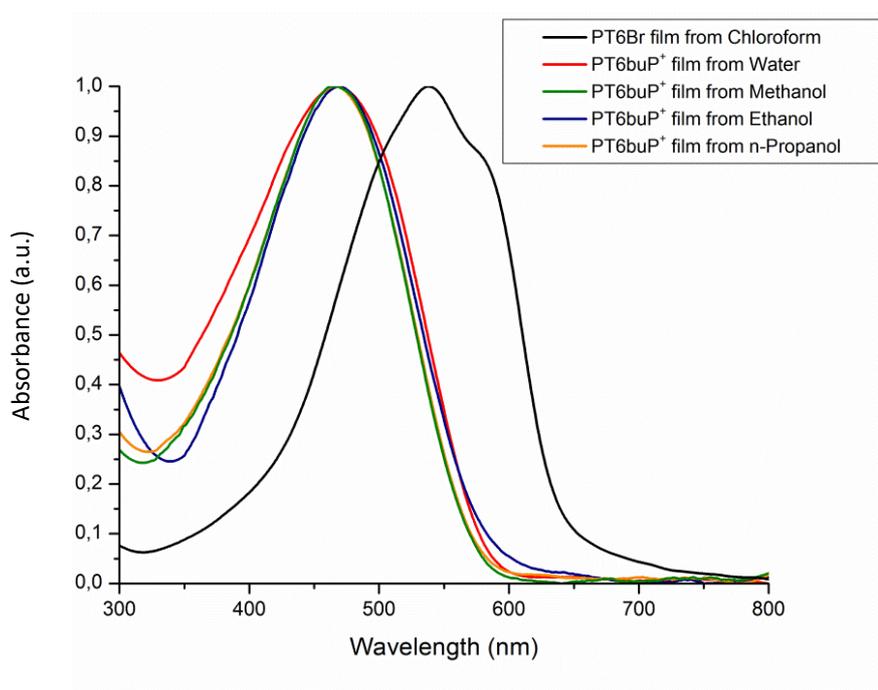


Figura 37. Spettri di assorbimento normalizzati del *PT6Br* e *PT6buP⁺* in film.

Gli spettri di assorbimento registrati in film sottile sono caratterizzati da una λ_{\max} maggiore rispetto quella in soluzione: ciò è molto comune ed è dovuto alla possibilità per i polimeri di riorganizzarsi in un sistema più planare e ordinato tipico dello stato solido. Gli spettri relativi

al PT6buP⁺ presentano anche in questo caso λ_{\max} all'incirca nella stessa zona. Tuttavia, se si confrontano con lo spettro del PT6Br, si nota che quest'ultimo presenta un red-shift del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori (ca. 70 nm). Tale fenomeno potrebbe essere dovuto ad un maggior ordine conformazionale dovuto alla presenza di un sostituente in catena laterale molto meno ingombrante di quello fosfinico. Il blu-shift del massimo di assorbimento potrebbe indicare che il PT6buP⁺ sia meno efficiente del suo precursore in applicazioni nell'ambito del fotovoltaico, tuttavia esso risulta processabile in una vasta gamma di solventi polari, meno nocivi del cloroformio, senza evidenziare significative variazioni della λ_{\max} al variare del solvente. Tale caratteristica rappresenta un valore aggiunto in quanto, a seconda delle condizioni di lavorazione (temperatura, tempo) si può scegliere in che modo processarlo.

2.7 ANALISI TGA

Tramite l'analisi termogravimetrica (TGA) è stata valutata la stabilità termica dei polimeri sintetizzati (Figura 38). L'analisi è stata condotta in azoto con una rampa di 10°C/min fino a 600°C.

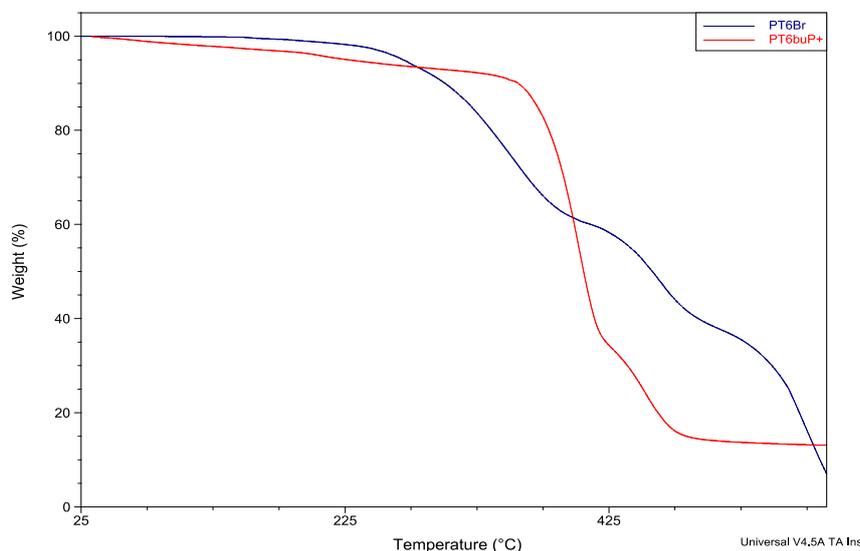


Figura 38. Termogramma del PT6Br e del PT6buP⁺.

Dal relativo termogramma, il polimero precursore (PT6Br, in blu) mostra tre perdite di peso, riconducibili al progressivo processo di degradazione dalla catena laterale fino alla catena principale. La prima perdita di peso, corrispondente a circa il 30% del peso iniziale, avviene a

353°C ed è plausibilmente riconducibile alla perdita di HBr. L'ultima perdita di peso avviene a 573°C ed è attribuibile alla degradazione del sistema politiofenico. A differenza del polimero precursore, il PT6buP⁺ presenta una lieve perdita di peso iniziale attribuibile all'acqua, che sottolinea la natura igroscopica del polimero. Successivamente, si hanno due perdite di peso principali: la più consistente avviene a 402°C ed è riconducibile alla perdita della catena laterale la quale corrisponde circa a 77% del peso dell'unità ripetitiva, a 454°C ha inizio invece la degradazione della catena macromolecolare principale, che non giunge a compimento nell'intervallo di temperatura esaminato. Dal confronto con le temperature di inizio degradazione (Tabella 3) è possibile constatare che i polimeri sintetizzati possiedono entrambi una buona stabilità termica in vista della applicazione finale, in particolare il polimero post-funzionalizzato. La temperatura alla quale inizia a degradare, infatti, è maggiore rispetto a quella relativa al suo precursore, probabilmente a causa di una maggiore stabilità del gruppo fosfinico.

Tabella 3. Temperature di inizio degradazione (T_d) e di massima velocità di degradazione ($T_{d_{max}}$) ricavate dai termogrammi dei due polimeri.

	PT6Br	PT6buP⁺
T_{d_1} (°C)	282	191
T_{d_2} (°C)	433	374
T_{d_3} (°C)	550	442
$T_{d_{1max}}$ (°C)	353	204
$T_{d_{2max}}$ (°C)	464	402
$T_{d_{3max}}$ (°C)	573	454

2.8 ANALISI DSC

Un'altra tecnica utilizzata per la caratterizzazione dei polimeri dal punto di vista termico è la calorimetria a scansione differenziale (DSC), effettuata in atmosfera inerte di azoto utilizzando una rampa di 10°C/min.

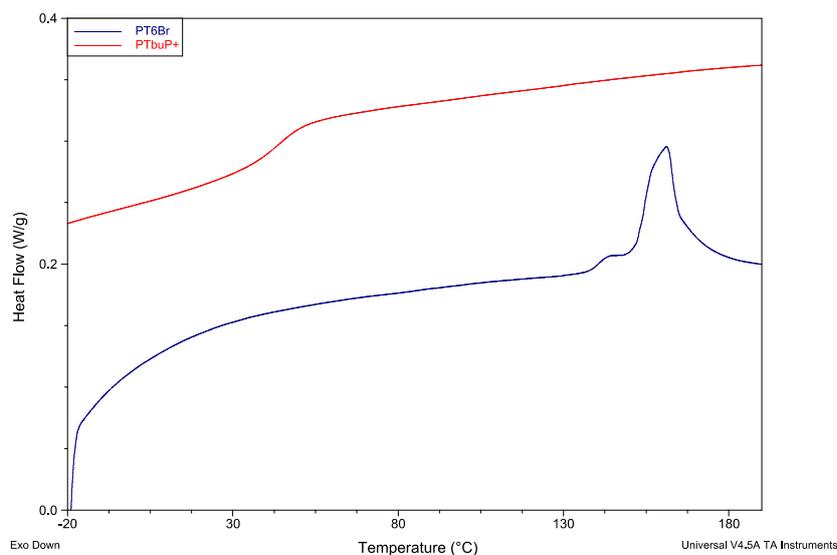


Figura 39. Secondo scan in riscaldamento del PT6Br e del PT6buP⁺.

Dall'analisi del secondo scan in riscaldamento del PT6Br e del PT6buP⁺ (Figura 39) si nota che la presenza del gruppo fosfinico in catena laterale influenza notevolmente le proprietà termiche del materiale. La T_g, in particolare, risulta essere a temperature molto più basse: essendo la tributilfosfina un sostituito molto ingombrante ma con ramificazioni flessibili, queste fanno sì che il polimero subisca una diminuzione della T_g (Tabella 4). Inoltre la cristallizzazione del polimero post-funzionalizzato è così sfavorita che nel termogramma non si osserva alcun picco di fusione, a differenza del PT6Br.

Tabella 4. Temperatura di transizione vetrosa (T_g) e di fusione (T_f) ricavate dai termogrammi dei due polimeri.

	T _g (°C)	T _f (°C)
PT6Br	141	161
PT6buP ⁺	45	-

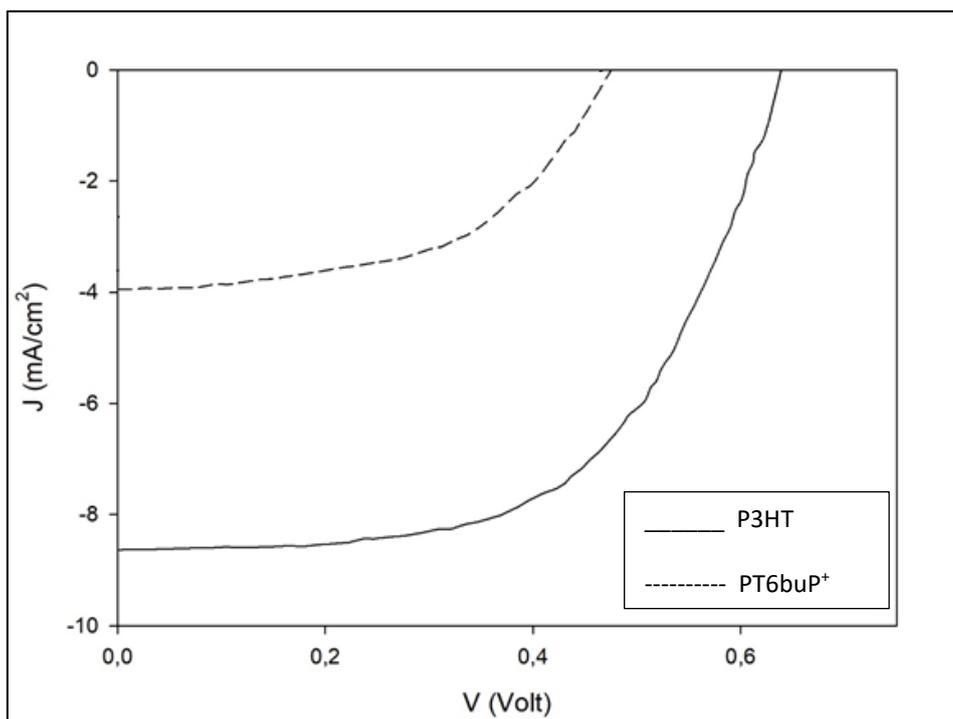
2.9 CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE

Le celle sono state realizzate depositando su un substrato vetroso degli strati in successione di ITO (ossido di indio e stagno, anodo), PEDOT (polietilendiossitiolfene) in miscela con PSS (polistirene solfonato) in isopropanolo, polimero (P3HT e PT6buP⁺) ed alluminio (catodo). Per misurare l'efficienza della cella è stato utilizzato un elettrometro collegato ad un simulatore in grado di riprodurre la radiazione solare. Tale strumento consente di valutare l'assorbimento della cella stessa in contemporanea al fenomeno del trasporto di carica. Il parametro fondamentale al quale ci si riferisce per valutare le prestazioni di una cella solare è l'efficienza di conversione (η), cioè la percentuale di fotoni assorbiti e convertiti in potenza erogabile dalla cella quando si trova collegata ad un circuito elettrico. Tale parametro dipende da diversi fattori quali il voltaggio di circuito aperto (V_{OC}), la corrente di corto circuito (I_{SC}), ed il fattore di riempimento (FF), necessari per poter fare un confronto dettagliato delle prestazioni.

La cella costruita presenta uno strato di materiale fotoattivo costituito da una blend di PT6buP⁺ (materiale donatore) e derivato fullerenico (materiale accettore) in rapporto 1:1 in peso. Le prestazioni di questo dispositivo sono state confrontate con quelle di una cella di riferimento il cui strato fotoattivo è costituito da P3HT (materiale donatore) in blend con PC₆₁BM (estere metilico dell'acido fenil-C₆₁-butirrico, materiale accettore), in rapporto 1:1 in peso. Tale confronto è però puramente indicativo in quanto i materiali fotoattivi ed i solventi con cui sono state costruite le due celle sono differenti. Grazie a queste misurazioni è stato possibile ricavare le curve J/V delle due celle (Figura 40) ed i relativi parametri (Tabella 5).

Tabella 5. *Dati relativi alle misure delle celle.*

Campione	J_{sc} (mA cm⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
<i>P3HT</i>	8.63	0.64	0.58	3.20
<i>PT6buP⁺</i>	3.95	0.48	0.53	1.00



Figur 40. Curve J/V sotto radiazione luminosa dei dispositivi preparati dai polimeri sintetizzati.

Dai valori ottenuti, la cella costituita da P3HT presenta un'efficienza (PCE) maggiore rispetto a quella di PT6buP⁺. Tale fattore potrebbe essere dovuto ad una minore planarità del sistema polimerico del PT6buP⁺ che causa una minor estensione di coniugazione, rendendo la cella meno efficiente. Inoltre il materiale elettron-accettore (EA) del PT6buP⁺ è un C₆₀ Radical Sponge, cioè un core fullerenico racchiuso in un guscio di polimero. La mancanza di un efficace contatto tra la specie ED e quella EA può diminuire il trasporto di carica e di conseguenza l'efficienza della cella, cosa che invece non accade nel caso della cella costituita da P3HT e dal classico EA, il PCBM. Il PT6buP⁺ ha comunque dimostrato di avere delle ottime proprietà che lo rendono un materiale molto promettente per applicazioni nel fotovoltaico "green". Nella cella preparata con il polimero sostituito con la fosfina, sia il materiale elettron-donatore che quello elettron-accettore sono solubili in solventi ad impatto ambientale praticamente nullo. Il compromesso tra solubilità in acqua e proprietà fotovoltaiche della nuova blend fotoattiva sperimentata non è ancora pienamente accettabile e per questo motivo la ricerca si indirizzerà sulla sintesi di altre molecole elettron-accettrici water-soluble da accoppiare al PT6buP⁺.

2.10 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata studiata la polimerizzazione del 2,5-BT6Br mediante GRIM (Grignard Metathesis Polymerization), in particolare durante l'azione catalitica del Ni(dppp)Cl₂. Il monomero di partenza è stato preventivamente sintetizzato per dibromurazione del T6Br, ottenuto mediante una sequenza sintetica a partire dal B6P e 3-bromotiofene. Tale attività di ricerca ha reso possibile uno studio approfondito dell'andamento della reazione nel tempo e l'individuazione del tempo di reazione ottimale. Mediante analisi ¹H-NMR di tre campioni prelevati in tre diversi momenti (30, 60 e 90 minuti) è emerso che la polimerizzazione ha inizio quasi istantaneamente all'aggiunta del catalizzatore ma per ottenere un polimero regioregolare ad elevato peso molecolare è necessario che la reazione proceda per almeno 90 minuti. Per i primi 60 minuti, infatti, è stata riscontrata all'interno della miscela di reazione la presenza degli intermedi di reazione e dei reagenti di partenza. Terminando la reazione a 90 minuti, invece, è stato possibile ottenere PT6Br altamente regioregolare e con ottime proprietà termiche, determinate mediante TGA e DSC.

L'attività di tesi ha previsto anche la post-funzionalizzazione del polimero ottenuto in modo da renderlo solubile, e quindi processabile, nel solvente green per eccellenza: l'acqua. A tale scopo è stata utilizzata la tributilfosfina con la quale è stato possibile ottenere il PT6buP⁺ a partire dal PT6Br. Il polimero così ottenuto presenta, in relazione all'applicazione finale, ottime proprietà termiche e risulta solubile in acqua e in solventi organici polari quali metanolo ed etanolo. Grazie alla solubilità del PT6buP⁺ è stato possibile realizzare una cella fotovoltaica su piccola scala partendo da una soluzione acquosa. Tale dispositivo ha però fornito bassi valori di efficienza, probabilmente a causa del materiale utilizzato come elettrone-accettore (EA), che rende meno efficace il trasferimento elettronico con il polimero coniugato. Il polimero ED sintetizzato risulta comunque molto interessante in quanto la sua solubilità in solventi green lo rende più ecosostenibile e semplifica la realizzazione dei dispositivi fotovoltaici. Studi futuri mirati alla sintesi di un materiale EA più performante e di un polimero a maggior peso molecolare, potrebbero portare alla realizzazione di dispositivi più efficienti che potrebbero essere competitivi nell'ambito del fotovoltaico organico.

CAPITOLO 3

- Parte sperimentale –

3.1 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

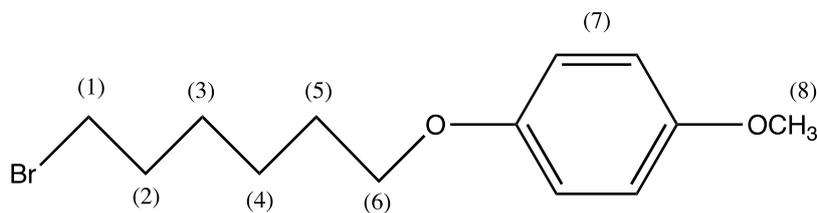
- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer – Spectrum One.
- Spettrofotometro UV-Vis-NIR: LAMBDA 19 – Perkin Elmer.
- Analisi GPC: Pompa HPLC Lab Flow 2000 e colonna cromatografica Phenomenex Phenogel/mixed bed 5 MXL; eluente: THF (flow rate 1 mL/min); detector: RI; calibrazione con standard di Polistirene.
- DSC: TA Instruments DSC 2000 con sistema di raffreddamento RCS -90; flusso di azoto 50 mL/min.
- Analisi termogravimetrica (TGA): TA Instruments SDT Q600; flusso di azoto o aria 100 mL/min.
- ¹H-NMR: Varian Mercury Plus, 400 MHz.
- Elettrometro KEITHLEY 2401 interfacciato ad un Solar Simulator ABET TECHNOLOGIES LS100.

3.2 SOLVENTI

3.2.1 Etere etilico (*Et₂O*) e Tetraidrofurano (*THF*) anidri⁽³⁵⁾

In un pallone dotato di refrigerante si inseriscono la quantità desiderata di solvente, sodio metallico e potassio elementare . Dopo aver lasciato il sistema in agitazione in atmosfera inerte per 60 minuti, si aggiunge una punta di spatola di benzofenone per verificare la presenza di eventuali tracce di acqua. Successivamente si riscalda fino a portare il sistema a riflusso. Quando la soluzione assume una colorazione blu, sempre in atmosfera inerte, si procede con la distillazione raccogliendo il solvente in un pallone contenente dei setacci molecolari.

3.3 SINTESI 1-BROMO-6-(4-METOSSIFENOSSI)ESANO [B6P]

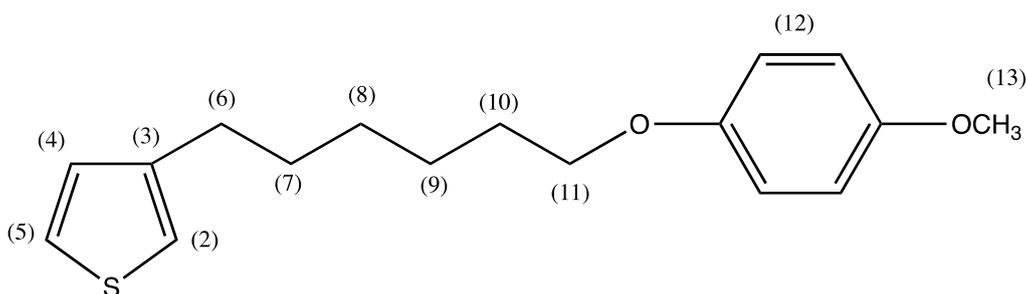


In una beuta posta in un bagno di ghiaccio, si inseriscono 32,3 g (0,575 mol) di idrossido di potassio (KOH) disciolti in 80,0 mL di metanolo e si lascia sotto agitazione per 90 min. Alla soluzione precedentemente preparata, si aggiungono lentamente 49,6 g (0,359 mol) di p-metossifenolo. La miscela viene quindi trasferita in un imbuto sgocciolatore e aggiunta, goccia a goccia, ad un pallone a due colli contenente 160 mL di acetone e 200 g (0,820 mol) di 1,6-dibromoesano (B6B), mantenendo il sistema sotto agitazione e sotto battente di argon. Terminato lo sgocciolamento, la miscela viene portata a riflusso e lasciata in agitazione per 60 min.

Si raffredda fino a temperatura ambiente, si filtra la miscela di reazione su buchner e si lava il solido con acetone (3 x 100 mL). La soluzione filtrata viene concentrata a pressione ridotta fino a totale rimozione del solvente. Il residuo viene ridisciolto in 1L di dietil etere e filtrato su filtro a pieghe. La soluzione organica viene quindi lavata più volte con una soluzione di idrossido di sodio (NaOH 2% ,4 x 150 mL) ed in seguito con acqua distillata (3 x 300 mL) fino a neutralità. Si anidrifca la fase organica con sodio solfato (Na₂SO₄), si filtra su filtro a pieghe e si evapora il solvente a pressione ridotta. Per una completa purificazione del prodotto di reazione, si eseguono 3 cristallizzazioni a caldo in dietiletere (100 mL), durante le quali viene eseguito un clean up con silice (SiO₂). Si filtra la silice su filtro a pieghe e si porta la soluzione a basse temperature per facilitare la cristallizzazione. Il solido formatosi viene filtrato su filtro a pieghe e lavato con etere di petrolio. Si ottengono 92,4 g di prodotto (0,322 mol) con una resa dell'80%.

- TLC: SiO₂, n-eptano:etere etilico (9:1).
- ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 6.83 (s, 4H, H7); 3.91 (t, 3H, H6); 3.77 (s, 3H, H8); 3.42 (t, 2H, H1); 1.90 (m, 2H, H5); 1.78 (m, 2H, H2); 1.50 (m, 4H, H3+H8).

3.4 SINTESI DEL 3-[6-(4-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE [T6P]



3.4.1 Preparazione del reattivo di Grignard

In un pallone a tre colli si inseriscono 1,75 g (72,0 mmol) di magnesio e 20,0 g (69,6 mmol) di 1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano (B6P). Mediante imbuto sgocciolatore, si aggiungono 150 mL di dietil etere anidro. Terminata l'aggiunta si porta il sistema a riflusso e si lascia reagire per 24 ore sotto agitazione ed in atmosfera inerte.

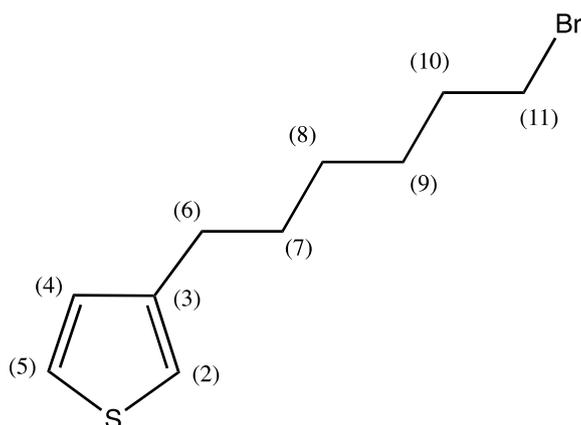
3.4.2 Reazione di Coupling

In un pallone a 3 colli, munito di imbuto sgocciolatore, si introducono 5,70 mL (60,1 mmol) di 3-bromotiofene e 71,0 mg (0,131 mmol) di catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) (Ni(dppp)Cl₂) in atmosfera inerte. Si trasferisce quindi il reattivo di Grignard nello sgocciolatore utilizzando una cannula di Teflon, operando sotto atmosfera inerte e si sgocciola l'intermedio mantenendo il pallone di reazione immerso in un bagno di ghiaccio e sale. Successivamente si porta a riflusso e si lascia reagire per 16 ore sotto agitazione. Al termine della reazione la miscela appare di colore marrone scuro tendente al verde. Si raffredda la miscela fino a temperatura ambiente e la si trasferisce in un imbuto separatore in cui vengono aggiunti 200 mL di HCl al 2%.

Successivamente si estrae la fase acquosa con etere etilico (100 mL) mentre la fase organica viene lavata con acqua distillata fino a neutralità. Dopodiché, si anidrifca la fase organica con solfato di sodio (Na_2SO_4), si filtra su filtro a pieghe e si evapora il solvente a pressione ridotta. Si riprende il grezzo con etere di petrolio (ca. 1,50 L) e si scalda per 90 minuti a 40°C mantenendo il tutto sotto agitazione. Successivamente si filtra a caldo su membrana di teflon (porosità $0,5\ \mu\text{m}$) mediante filtro Whatman e si riduce il volume a pressione ridotta (ca. 300 mL). Si eseguono due clean up a caldo con silice, si filtra su filtro a pieghe e si concentra a pressione ridotta (ca. 150 mL). Si lascia cristallizzare il prodotto a basse temperature, si filtra a freddo su buchner e si ottengono 6,12 g (21,1 mmol) di T6P con una resa del 35 %.

- **TLC:** SiO_2 , n-eptano:etere etilico (9:1).
- **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 7.24 (m, 1H, H5); 6.94 (m, 2H, H4+H2); 6.83 (m, 4H, H12); 3.91 (t, 2H, H11); 3.77 (s, 3H, H13); 2.65 (t, 2H, H6); 1.77 (m, 2H, H10); 1.66 (m, 2H, H7); 1.50 (m, 2H, H9); 1.41 (m, 2H, H8).

3.5 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br]

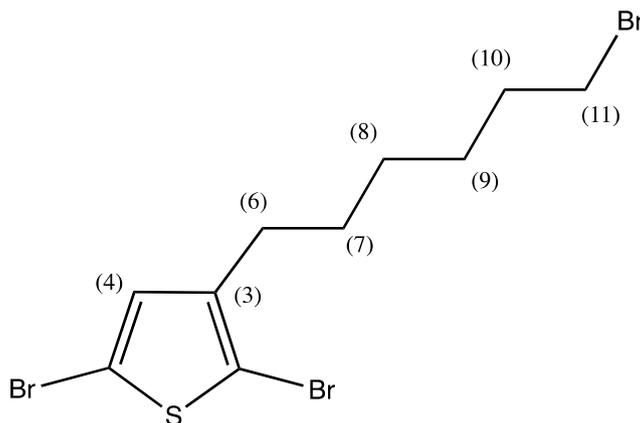


In una beuta da 200 mL si inseriscono 14,7 mL (130 mmol) di acido bromidrico (HBr 48%) e si aggiungono lentamente 19,7 mL (204 mmol) di anidride acetica $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 98%]. L'aggiunta viene effettuata alla temperatura di 0°C, raggiunta mediante l'utilizzo di un bagno di acqua e ghiaccio. Si aggiunge, sotto agitazione, la soluzione al pallone contenente 6,16 g (21,2 mmol) di 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P] precedentemente sintetizzato. Si porta il sistema a 90°C e si lascia reagire per 24 ore al buio ed in battente di argon. Terminata la reazione, si porta la miscela a temperatura ambiente e la si versa lentamente in una beuta contenente acqua distillata-ghiaccio (ca. 200 mL). Si eseguono ripetute estrazioni con etere di petrolio (8 × 100 mL), si lava la fase organica prima con 250 mL di soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) e successivamente con acqua distillata fino a neutralità. Si anidrifca la fase organica con solfato di sodio (Na_2SO_4), si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta. Si ottengono 4,66 g di prodotto grezzo il quale viene purificato mediante colonna cromatografica, ottenendo 2,37g (9,59 mmol) di T6Br con una resa del 45 %.

- **TLC:** SiO_2 , n-eptano:etere etilico (95:5).
- **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 7.24 (m, 1H, H5); 6.93 (m, 2H, H4+H2); 3.41 (t, 2H, H11); 2.64 (t, 2H, H6); 1.86 (m, 2H, H10); 1.64 (m, 2H, H7); 1.47 (m, 2H, H9); 1.36 (m, 2H, H8).

3.6 SINTESI DEL PT6Br DA GRIM (Grignard Metathesis Polymerization)

3.6.1 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]

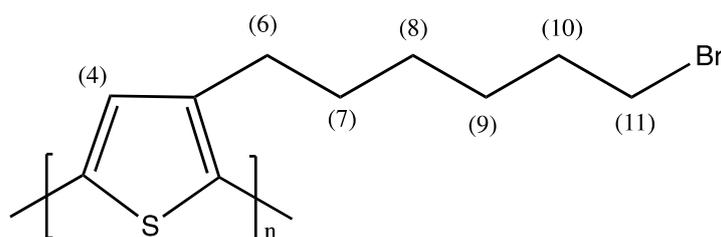


In un pallone a 3 colli si solubilizzano 1,01 g (4,10 mmol) di T6Br in 4,02 mL di N,N-dimetilformammide (DMF) mentre si inseriscono 0,730 g (4,10 mmol) di N-bromosuccinimide (NBS) e 4,17 mL di DMF in un imbuto sgocciolatore. Tale miscela viene addizionata lentamente al T6Br sotto agitazione e, terminata l'aggiunta, si lascia reagire per 6 ore a temperatura ambiente, al buio ed in atmosfera inerte. Nello stesso sistema di reazione viene quindi addizionata una seconda soluzione di 1,09 g (6,15 mmol) di NBS in 6,15 mL di DMF. Al termine dell'aggiunta, si lascia reagire per ulteriori 24 ore a temperatura ambiente, al buio e in atmosfera inerte. Terminata la reazione, si aggiungono 130 mL di soluzione di NaCl mezza satura e si estrae con etere di petrolio (5 x 100 mL). La fase organica viene lavata con acqua distillata fino a neutralità, successivamente anidrificata con solfato di sodio (Na_2SO_4), filtrata ed infine il solvente allontanato a pressione ridotta. Si ottengono 1,33 g (3,28 mmol) di 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2,5BT6Br) con una resa dell' 80%.

- TLC: SiO_2 , cicloesano.

- **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 6.77 (s, 1H, H4); 3.41 (t, 2H, H11); 2.52 (t, 2H, H6); 1.86 (m, 2H, H10); 1.56 (m, 2H, H7); 1.47 (m, 2H, H9); 1.34 (m, 2H, H8).

3.6.2 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] da 2,5BT6Br [PT6Br]

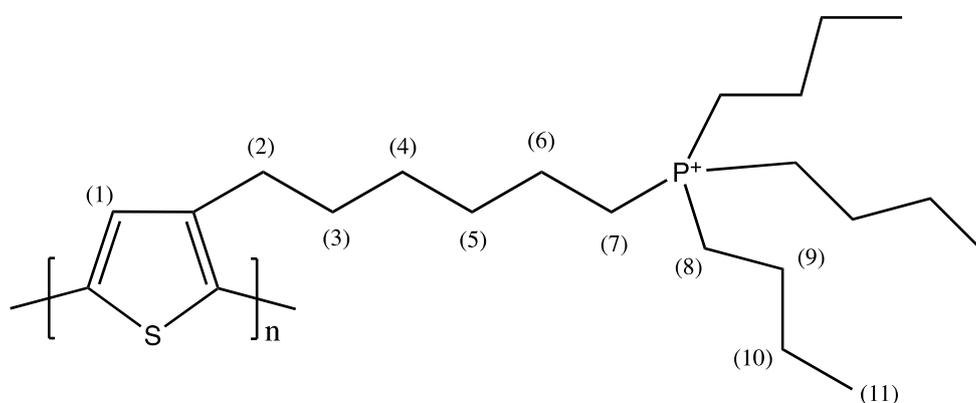


In un pallone a 3 colli, mantenuto in battente di argon, si solubilizzano 800 mg (1,98 mmol) di 2,5BT6Br in 16,0 mL di THF anidro e si aggiungono 0,660 mL di una soluzione 3M di CH₃MgCl (1,98 mmol) in n-butiletere. Si scalda fino a riflusso e si lascia reagire per 2 ore, sotto agitazione ed in atmosfera inerte. Mantenendo la miscela di reazione a riflusso, si aggiungono 5,37 mg (0,0099 mmol) di catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) (Ni(dppp)Cl₂) e si lascia reagire per 90 minuti. Durante la reazione vengono effettuati due prelievi della miscela di reazione (ca. 2,00 mL) a 30 min e 60 min che saranno quenchatati con ca. 1,00 mL di HCl 2,5M e analizzati in seguito. Trascorsi i 90 minuti, si lava la fase organica con H₂O distillata fino a pH neutro, si anidrifca con solfato di sodio (Na₂SO₄), si filtra su buchner e si elimina il solvente a pressione ridotta. Al grezzo di reazione, portato a temperatura ambiente, si aggiungono 15,0 mL di HCl 2,5M e si esegue un'estrazione utilizzando 90,0 mL di cloroformio (CHCl₃). La fase organica viene nuovamente lavata con 100 mL di HCl 1M, successivamente con 100 mL di NaHCO₃ ed infine con H₂O distillata fino a pH neutro. Si anidrifca con sodio solfato (Na₂SO₄), si filtra su buchner e si riduce il volume (ca. 30,0 mL) a pressione ridotta. Si procede con la precipitazione sgocciolando lentamente la soluzione del polimero grezzo in 300 mL di

metanolo acido freddo (MeOH/HCl 5%). Successivamente si estrae il precipitato mediante Soxhlet, prima con MeOH poi con cloroformio. Si concentra la soluzione cloroformica ottenuta a pressione ridotta (ca. 30,0 mL) e si procede nuovamente con la precipitazione in metanolo acido freddo. Si filtra il precipitato su membrana di teflon (porosità 0,5 μm) mediante filtro Whatman e si lava il solido con MeOH. Si ottengono 0,101g (0,412 mmol) di PT6Br con resa pari al 21%.

- **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , 400 MHz, ppm): 6.98 (s, 1H, H4); 3.43 (t, 2H, H11); 2.82 (m, 2H, H6), 1.90 (m, 2H, H10); 1,73 (m, 1H, H7); 1.49 (m, 4H, H8+H9).
- **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 2929, 2852, 1508, 1452, 1259, 1089, 800, 725, 641, 558.

3.7 POST-FUNZIONALIZZAZIONE PT6Br (PT6buP+)



3.7.1 Post-funzionalizzazione del PT6Br con trietilfosfito prima prova

In un pallone a tre colli vengono solubilizzati 80,1 mg (0,327 mmol) di PT6Br in 6,00 mL di toluene. Successivamente si aggiungono 2 mL (1,14 mmol) di trietilfosfito [$\text{P}(\text{OEt})_3$] e si fa reagire a 90°C per 24 ore. Si raffredda fino a temperatura ambiente ed il grezzo di reazione viene aggiunto lentamente a 50 ml di pentano freddo, in cui precipita un solido. Si filtra il solido su membrana di teflon (porosità 0,5 μm) mediante filtro Whatman ottenendo 0,412 g di prodotto.

3.7.2 Post-funzionalizzazione del PT6Br con trietilfosfito seconda prova

La procedura è stata ripetuta utilizzando 100 mg (0,408 mmol) di PT6Br, 7,65 mL di trietilfosfito [P(OEt)₃], variando la temperatura di reazione (120°C). e la purificazione del grezzo (distillazione in vuoto) Si ottengono 0,358 g di prodotto.

3.7.3 Post-funzionalizzazione del PT6Br con tributilfosfina

In un pallone a tre colli si solubilizzano 200 mg (0,816 mmol) di PT6Br in 12,0 mL di toluene. Mantenendo il sistema in battente di argon, si aggiungono tramite una siringa a tenuta 2,00 mL di tributilfosfina (PBU₃), e si lascia reagire a 90°C per 24 ore. Si raffredda il sistema fino a temperatura ambiente, dopodichè si allontana il surnatante dal solido formatosi. Quest'ultimo viene recuperato in 60,0 mL di metanolo e successivamente concentrato a pressione ridotta (ca. 30,0 mL). Il prodotto viene precipitato in 200 mL di dietil etere. Si elimina il solvente a pressione ridotta, ottenendo 0,359 g (0,802 mmol) di prodotto con una resa del 98,4%.

- **FT-IR** (Ge, cm⁻¹): 2957, 2870, 1622, 1463, 1232, 1098, 833, 723.
- **¹H-NMR** (CDCl₃, 400 MHz, ppm): 7.13 (s, 1H, H1); 2.90 (s, 2H, H2); 2.24 (t, 8H, H7 + 3 • H8), 1.76 (m, 2H, H3); 1,52 (m, 6H, H7); 0.98 (m, 8H, 3 • H11).

3.8 SINTESI DI C₆₀ WATER-SOLUBLE MEDIANTE RADICAL SPONGE

In un pallone da 50,0 mL si si introducono 0,174 g (0,24 mmol) di poli(1-vinilpirrolidone-co-vinilacetato) [P(PV-co-VA)] e 2,00 mL di cloroformio. In una beuta da 25,0 mL si solubilizzano 2,00 mg di C₆₀ in 2,00 mL di toluene., che vengono quindi aggiunti lentamente alla soluzione polimerica, lasciando la reazione in forte agitazione per 20 ore. Il solvente viene allontanato a pressione ridotta e si aggiunge al solido ottenuto 3,00 mL di H₂O distillata. Mediante decantazione, si allontana il solido dal surnatante.

- **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): 2924, 1738, 1689, 1462, 1426, 1383, 1238, 1182, 1022, 843.

3.9 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA

3.9.1 Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale

Il supporto di questi dispositivi consiste in vetri quadrati di piccole dimensioni sui quali è depositato un sottile strato di una miscela di ossidi (ITO), composta da In_2O_3 e SnO_2 . Il primo step prevede la realizzazione dell'anodo mediante etching di una porzione ben definita: mediante l'uso di nastro adesivo si crea una maschera al centro del vetrino (1,0 x 1,5 cm) al fine di proteggere una porzione di ITO che non dovrà essere rimossa. Con lo strato di ITO rivolto verso l'alto, si immerge il vetrino in una petri contenente HCl 10% (ca. 50 mL) a 60°C per 10 minuti (etching). Trascorso il tempo necessario, si asciugano i vetri e si verifica mediante l'uso di un tester che le zone esposte all'acido non conducano corrente elettrica. In seguito, si lavano i vetri con acqua distillata e con alcool isopropilico.

3.9.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Per realizzare un film uniforme di PEDOT:PSS sul substrato vetroso, la deposizione di questo avviene utilizzando il DoctorBlade, uno strumento dotato di una lama regolabile a diverse altezze.

Per prima cosa, la miscela da depositare viene diluita 1:1 con alcool isopropilico ed inserita all'interno di un bagno ad ultrasuoni per favorire la miscelazione dei due polimeri nel solvente. Dopodiché, si fissa il vetrino sull'apposito supporto prestando attenzione al fissaggio e coprendo 0,50 cm di ITO. Si dispone il DoctorBlade in linea con lo scotch, si depositano ca. 4 gocce tra la lama ed il vetrino e si fa scorrere lentamente la lama fino a ricoprire interamente il vetrino. Si lascia asciugare all'aria e, dopo aver rimosso accuratamente lo strato di scotch, si dispone il vetrino all'interno della pistola termica. Si procede quindi con l'annealing termico sotto vuoto a 120°C per 90 minuti.

3.9.3 Realizzazione dello strato fotoattivo

Sui vetri ancora caldi sono state depositate, mediante l'utilizzo del DoctorBlade, due blend:

- 2,50 mg di PT6buP⁺ + 2,50 mg di C₆₀ water-soluble + 0,50 mL di H₂O

- 2,50 mg di P3HT (riferimento) + 2,50 mg di PCBM + 0,50 mL di clorobenzene

Una volta evaporato il solvente si procede nuovamente con l'annealing termico a 120°C per 45 minuti.

3.9.4 Realizzazione del catodo di alluminio

Per la realizzazione del catodo, i vetrini vengono fissati su un supporto metallico posizionando lo scotch come fatto in precedenza. Dopodiché il supporto viene posizionato all'interno dell'evaporatore Edwards, uno strumento utilizzato per depositare diversi metalli. La camera in cui avviene tale operazione presenta al suo interno un filamento di tungsteno in cui viene posta una piccola quantità di alluminio da evaporare. Impostando la pressione di esercizio a ca. 10^{-6} mbar e regolando la temperatura del filamento, si deposita mediante procedura standard un sottile strato di alluminio sui vetrini. Una volta terminata la deposizione le celle vengono conservate in un essiccatore al buio per eseguire in un secondo momento le misure.

BIBLIOGRAFIA

1. Y. P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev, *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, European polymer Journal 38 (2002), 1887-1897.
2. Abhishek Kumar Mishra, *Conducting Polymers: Concepts and Applications*, Journal of atomic, molecular condensate and nanophysics, 5 (2018) 159-193.
3. Giacomo Ruggeri, *Polimeri conduttori*, La chimica nella scuola, 2002.
4. D. Fichou, G. Horowitz in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, p. 5748-5758, Elsevier Science, 2001.
5. Richard D. McCullough, *The Chemistry of Conducting Polythiophenes*, Advanced materials, 10 (1998) 93-116.
6. R. Gangopadhyay, A. De, *Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview*, Chem. Mater. 12 (2000) 608–662
7. J. Roncali, *Conjugated Polythiophenes: Synthesis, functionalization, and application*, Chem. Rev., 92 (1992) 711-738.
8. B. Dufour, M. Zagorska, S. Quilliard, *Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of a Poly(alkylthiophene)-Oligoaniline Hybrid Polymer*, Macromolecules, 35 (2002) 6112-6120.
9. D. Fichou in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, p. 1-5, Wiley-VCH, 1999.
10. R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *Design, Synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous Poly(3-alkylthiophenes)*, J. Org. Chem., 58 (1993) 904-912.
11. Tian-An Chen, R. D. Rieke, *First regioregular Head-to-Tail Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*, J. Am. Chem. Soc, 114 (1992) 10087-10088.
12. C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T. Nguyen, *Recent Applications of Conjugated Polyelectrolytes in Optoelectronic Devices*, Advanced Materials, 20 (2008) 3793-3810.
13. M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis and Applications*, Synthesis, 9 (2002) 1293-1309.

14. K Lee, Hyong-Jun Kim, J. Kim, *Design Principle of Conjugated Polyelectrolytes to Make Them Water-Soluble and Highly Emissive*, *Advanced functional materials*, 22 (2002) 1076-1086.
15. W. Lee, J. H. Seo, H. Y. Woo, *Conjugated polyelectrolytes: A new class of semiconducting material for organic electronic devices*, *Polymer*, 54 (2013) 5104-5121.
16. C. T. Burns, S. Lee, S. Seifert, M. A. Firestone, *Thiophene-based ionic liquids: synthesis, physical properties, self-assembly, and oxidative polymerization*, *Polymers for advanced technologies*, 19 (2008) 1369-1382.
17. K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *The future of organic photovoltaics*, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 78-90.
18. O. A. Abdulrazzaq, *Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement*, *Particulate Science and Technology*, 31 (2013) 427-442.
19. H. Zhou, L. Yang, W. You, *Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells*, *Macromolecules*, 45 (2012) 607-632.
20. L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells*, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 12666–12731.
21. C. Duan, K. Zhang, C. Zhong, F. Huang, Y. Cao, *Recent advances in water/alcohol-soluble p-conjugated materials: new materials and growing applications in solar cells*, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 9071-9104.
22. Seung-Hwan Oh, Seok-In Na, Jang Jo, Bogyu Lim, Doojin Vak, and Dong-Yu Kim, *Water-Soluble Polyfluorenes as an Interfacial Layer Leading to Cathode-Independent High Performance of Organic Solar Cells*, *Advanced materials*, 20 (2010) 1977-1983.
23. M. Niemi, P. Knuutila, *Polymerization of 3 alkylthiophenes with FeCl₃*, *Polymer* 33 (1992) 1559-1562.
24. K. K. Stokes, K. Heuzé, R. D. McCullough, *New Phosphonic Acid Functionalized Regioregular Polythiophenes*, *Macromolecules*, 36 (2003) 7114-7118.
25. M. Iovu, E. Sheina, R. Gil, R. McCullough, *Experimental Evidence for the Quasi - "Living" Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes)*, *Macromolecules*, 38 (2005) 8649-8656.
26. S. Hladysh, A. Murmiliuk, J. Vohlídal, D. Havlíček, V. Sedlařík, M. Štěpánek, J. Zedník, *Combination of phosphonium and ammonium pendant groups in cationic conjugated polyelectrolytes based on regioregular poly(3-hexylthiophene) polymer chains*, *European polymer journal*, 100 (2018) 200-208.

27. L. Xiao, H. Takada, X. Gan, N. Miwa, *The water-soluble fullerene derivative 'Radical Sponge exerts cytoprotective action against UVA irradiation but not visible-light-catalyzed cytotoxicity in human skin keratinocytes*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16 (2006) 1590-1595.
28. R.H. Lochwasser, *Toward Perfect Control of End Groups and Polydispersity in Poly(3-hexylthiophene) via Catalyst Transfer Polymerization*, *Macromolecules*, 44 (2011) 3388-3397.
29. M. Jeffries-El, G. Sauvè, R. McCulloch, *Facile Synthesis of End-Functionalized Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) via Modified Grignard Metathesis Reaction*, *Macromolecules*, 38 (2005) 10346-10352.
30. T. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 233-244.
31. F. Koch, P. Smith, M. Heeney, *"Fibonacci's Route" to Regioregular Oligo(3-hexylthiophene)s*, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 13695-13698.
32. M. Lovu, E. Sheina, R. Gil, R. McCullough, *Experimental Evidence for the Quasi-"Living" Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes)*, *Macromolecules*, 38 (2005) 8649-8656.
33. M. Sato, H. Monoi, *Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene)*, *Macromolecules*, 24 (1991) 1196-1200.
34. J. Leonard, B. Lygo, *Organomagnesium Methods in Organic Chemistry*, Academic Press London, 1995.