

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 eptameri a
base tiofenica con sequenza

D-A₁-D-A-D-A₁-D per applicazioni in BHJ
solar cells

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Federica De Noia

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Dr.ssa Francesca Di Maria

Dr. Mattia Zangoli

ABSTRACT

Scientific and research interest is growing more and more among thiophene-based materials, owing to their impressive functional and semiconductive properties, which find application in many interdisciplinary fields, such as in organic photovoltaics. In this study, a novel oligothiophene T7-Bz-TSO₂ with D-A₁-D-A-D-A₁-D sequence and narrow band-gap has been synthesized using palladium catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling - microwave assisted - procedure, in order to obtain the target molecule in good yields. The focus of the present work was to introduce a new thiophene S,S-dioxide unit in the oligomeric backbone, so as to tune the optical and electrochemical properties of the novel material, used as the photoactive layer in a bulk heterojunction organic solar cell (BHJ OSC). The cell's parameter studies revealed a promising ambipolar nature of the new oligomer, not so common in this class of compounds and of very great interest in the development of all-organic photovoltaics devices.

RIASSUNTO

L'interesse della ricerca scientifica sta crescendo sempre più tra i materiali a base tiofenica, spinta dalle loro sorprendenti proprietà funzionali e semiconduttive. Gli oligotiofeni trovano infatti applicazione in molti campi interdisciplinari, in particolare nei dispositivi fotovoltaici organici. In questo studio è stato sintetizzato un nuovo eptamero T7-Bz-TSO₂ con sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D grazie alla reazione di cross-coupling Suzuki-Miyaura catalizzata da un complesso di palladio e assistita da microonde. Questo lavoro si è incentrato sull'introduzione di una nuova unità tiofenica S,S-diossidata lungo la catena oligomerica principale e sullo studio delle diverse proprietà ottiche ed elettrochimiche del nuovo materiale, utilizzato come strato fotattivo in una cella solare organica di tipo bulk heterojunction (BHJ). Lo studio dei parametri di cella ha rivelato una promettente natura ambipolare del T7-Bz-TSO₂, non comune in questa classe di composti e di grande interesse per lo sviluppo di dispositivi fotovoltaici organici.

1. INTRODUZIONE: MATERIALI A BASE TIOFENICA	1
1.1 PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEGLI OLIGOTIOFENI	4
1.2 REATTIVITÀ DEI TIOFENI	8
1.2.1 REAZIONE DI STILLE	10
1.2.2 REAZIONE DI SUZUKI-MIYAURA	11
1.2.3 REAZIONE DI BROMURAZIONE	13
1.2.4 FUNZIONALIZZAZIONE DELLO ZOLFO	15
1.3 PROPRIETÀ OTTICHE ED ELETTRICHE	17
2. APPLICAZIONI DI OLIGOTIOFENI IN CELLE SOLARI	20
2.1 STRUTTURA DI UNA CELLA SOLARE ORGANICA	20
2.2 OSC DI TIPO BULK HETEROJUNCTION	22
2.3 PRINCIPALI PROCESSI OTTICI	23
2.3.1 ASSORBIMENTO DELLA LUCE E GENERAZIONE DEGLI ECCITONI	24
2.3.2 DIFFUSIONE DEGLI ECCITONI E SEPARAZIONE DI CARICA	26
2.3.3 TRASPORTO DI CARICA	27
2.3.4 RACCOLTA DI CARICA AGLI ELETTRODI	27
2.4 PARAMETRI PER CARATTERIZZARE UN DISPOSITIVO OPV	28
BIBLIOGRAFIA	30
3. SCOPO DELLA TESI	34
4. STRUMENTAZIONI E METODI	36
4.1 TECNOLOGIE ABILITANTI	36
4.1.1 ULTRASUONI	36
4.1.2 MICRO-ONDE	39
4.2 SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO	42
4.3 SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE	45
4.4 CICLOVOLTAMMETRIA	48
4.5 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)	50
4.6 DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)	53
BIBLIOGRAFIA	57
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	58
5.1 SINTESI T7-Bz-TSO ₂	58

5.2	CARATTERIZZAZIONE SPETTROFOTOMETRICA	61
5.3	CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	65
5.5	CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA MEDIANTE XRD	70
5.6	STUDIO DEI PARAMETRI DI CELLA	78
6.	CONCLUSIONI	80
7.	PARTE SPERIMENTALE	82
7.1	REAGENTI	82
7.2	STRUMENTAZIONE	82
7.3	PROCEDURE DI SINTESI	84
7.4	SPETTRI H ¹ -NMR E C ¹³ -NMR	90
7.5	REALIZZAZIONE DELLE CELLE SOLARI	95
7.6	PREPARAZIONE DELLE CELLE PER STUDIO DELLA MORFOLOGIA	96

1. INTRODUZIONE: MATERIALI A BASE TIOFENICA

L'espansione del campo dell'elettronica organica è avvenuta in concomitanza con lo sviluppo di oligomeri e polimeri π -coniugati. Le loro peculiari caratteristiche chimico-fisiche li rendono materiali molto promettenti per la produzione di dispositivi a basso costo, caratterizzati da leggerezza, flessibilità e aventi un basso impatto ambientale. In particolare, gli oligomeri e i polimeri organici a base tiofenica rappresentano una classe unica di materiali grazie alle loro proprietà semiconduttive, elettrochimiche ed ottiche. Questo ha permesso loro di trovare applicazione in dispositivi come le celle solari organiche (OSC), i transistor a effetto di campo (OFET) e i diodi organici a emissione di luce (OLED) [1,2,3,4]. Non solo, grazie alle loro numerose diversità strutturali, vengono anche impiegati in dispositivi elettrocromici, sensori ottici e in applicazioni biologiche [5,6,7].

Con i progressi nel campo della sintesi organica, accoppiati ai miglioramenti nella comprensione dei meccanismi operativi di tali dispositivi elettronici, l'interesse si è spostato dallo studio delle proprietà semiconduttive e fotofisiche, verso l'analisi più approfondita dell'impatto che hanno piccole modifiche della struttura oligomerica o polimerica sulle performance di questi materiali coniugati in una data applicazione. Quello che li rende, infatti, particolarmente interessanti è la facilità di modulazione delle loro proprietà fisiche, come la solubilità e la cristallinità, ed elettroniche, tra cui il trasporto di carica e l'assorbimento di radiazioni, mediante semplici modifiche della struttura molecolare.

Il tiofene, ovvero il building-block di questa classe di materiali, è un composto eterociclico aromatico molto stabile chimicamente ed allo stesso tempo molto versatile, grazie alle numerose possibilità di funzionalizzazione (Fig.1-1), che può avvenire nelle posizioni α , β e *ipso*, sebbene le posizioni α e β siano più reattive rispetto alla funzionalizzazione dell'eteroatomo.



Figura 1-1 Struttura molecolare del tiofene e possibili funzionalizzazioni dell'anello tiofenico

Si possono così ottenere molteplici strutture molecolari [8,9,10,11], che spaziano da strutture lineari, ramificate, di tipo star-shaped ma anche dendrimeriche (Fig.1-2), con proprietà chimico-fisiche ben distinte. La progressiva incorporazione di unità tiofeniche in posizione α nella struttura consente di estendere la coniugazione lungo la catena principale, mentre l'introduzione di catene alchiliche laterali nelle posizioni α e β permette di migliorare la processabilità del prodotto in soluzione e di modificare la capacità di autoassemblaggio.

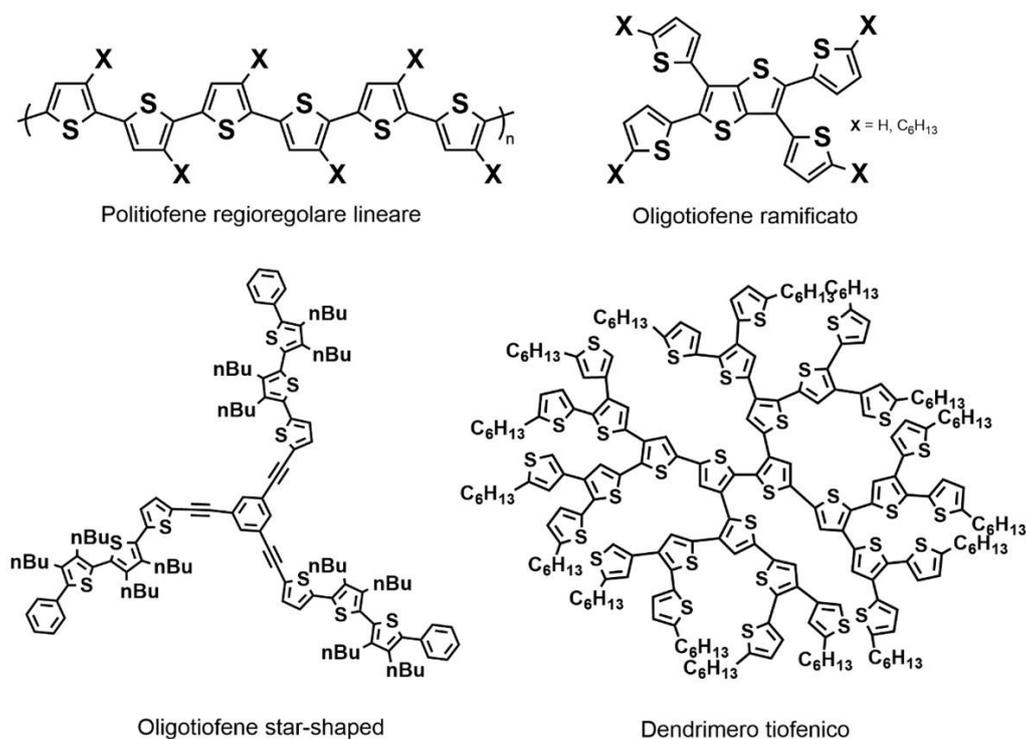


Figura 1-2 Esempi di oligo- e politiolfeni con diverse strutture molecolari

Il lavoro alla base della presente tesi, come anche parte della ricerca nel campo dell'optoelettronica, si è concentrato sull'investigazione e lo studio delle caratteristiche di materiali costituiti da molecole a basso peso molecolare per applicazioni in celle solari organiche di tipo *bulk heterojunction* (BHJ). A differenza dei polimeri coniugati, gli oligomeri, per loro intrinseca natura, presentano diversi vantaggi, tra cui composizione chimica ben definita, e proprietà fisiche ed elettroniche più facilmente riproducibili sinteticamente [12,13].

Un grande vantaggio degli oligomeri tiofenici è rappresentato dalla possibilità di modificare i livelli energetici molecolari, e quindi il band gap della molecola, ad esempio introducendo nella struttura una varietà di building-block elettron-ricchi (D, donatori) ed elettron-poveri (A, accettori). In particolare, il sistema oligomerico coniugato con struttura alternata di tipo donatore-accettore (D-A) permette di diminuire il band gap molecolare, grazie a una maggiore delocalizzazione degli orbitali molecolari, e quindi ampliare lo spettro delle radiazioni che il materiale è in grado di assorbire, migliorando le prestazioni di una OSC [14,15]. Alcuni esempi di oligomeri a base tiofenica con struttura di tipo D-A utilizzati in applicazioni optoelettroniche sono riportati in Fig.1-3.

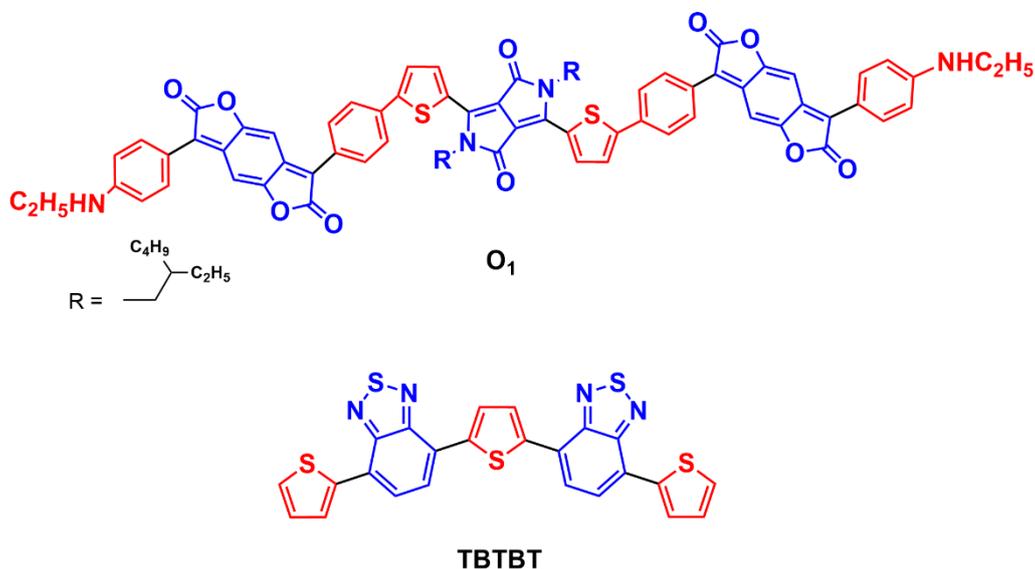


Figura 1-3 Esempi di oligomeri con struttura molecolare caratterizzata da blocchi alternati donatori-accettori [16,17]

Fino ad ora la maggior parte dell'attività di sintesi si è focalizzata sulla funzionalizzazione dello scheletro aromatico. Tuttavia, un'alternativa molto interessante per il controllo delle proprietà chimico-fisiche e funzionali di questi materiali consiste nella funzionalizzazione dell'atomo di zolfo degli oligotiofeni nel corrispettivo solfone (Fig.1-4). L'introduzione controllata del gruppo solfone (-SO₂) in posizione *ipso* compromette sì l'aromaticità dell'anello tiofenico, in quanto vengono utilizzate le coppie di elettroni presenti nel sistema, a favore però di un miglioramento della coniugazione del sistema polienico, che si traduce in una forte riduzione del band gap molecolare e di una più grande affinità elettronica ed energia di ionizzazione rispetto alla controparte aromatica non ossigenata ^[18,19,20].

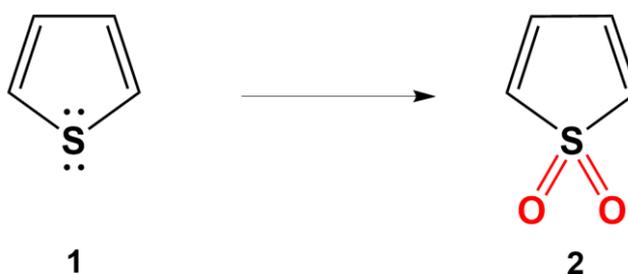


Figura 1-4 Tiofene aromatico (1), tiofene S,S-diossido non aromatico (2)

1.1 PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEGLI OLIGOTIOFENI

Gli oligomeri tiofenici sono una classe di macromolecole π -coniugate a basso peso molecolare, costituite dall'unione di un numero definito di anelli tiofenici ^[21]. La coniugazione di questi materiali è dovuta all'alternanza di legami singoli (σ) e doppi (π) che uniscono gli atomi di carbonio e che, per effetto della risonanza, possono essere delocalizzati lungo lo scheletro tiofenico. Maggiore è la lunghezza della catena oligomerica, più esteso sarà l'effetto di delocalizzazione degli orbitali molecolari. Il tipo di struttura appena descritto rende il sistema particolarmente adatto al trasporto di carica (elettroni o lacune) ed è per tale ragione che questi materiali si comportano come dei veri e propri semiconduttori.

Come è noto, i carboni coinvolti nei doppi legami del sistema coniugato sono carboni ibridati sp^2 , ovvero l'orbitale atomico 2s si ibrida con soli due orbitali atomici 2p, dando origine a tre orbitali atomici di tipo sp^2 che si dispongono su un piano a formare angoli di 120° l'uno dall'altro, in quella che viene chiamata geometria trigonale planare.

L'orbitale p che non partecipa all'ibridazione si posiziona invece perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali sp^2 (Fig.1.1-1).

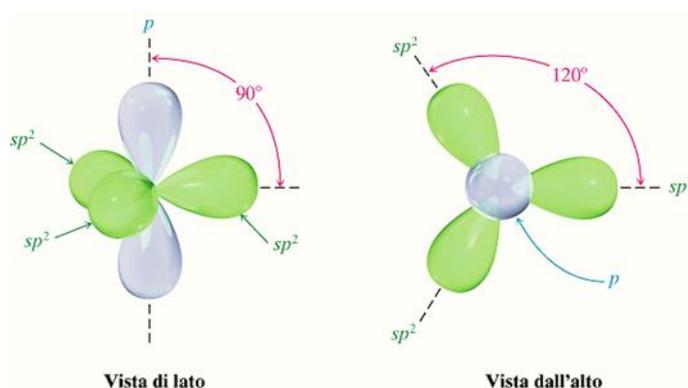


Figura 1.1-1 Rappresentazione degli orbitali molecolari ibridati sp^2

In questo modo, la sovrapposizione degli orbitali p di atomi di carbonio adiacenti genera un set di orbitali molecolari di legame (π) e uno di orbitali molecolari di antilegame (π^*), estesi lungo tutta la struttura oligomerica e che favoriscono lo scambio ed il trasporto dei portatori di carica, determinando quindi le proprietà di conduzione del materiale organico (Fig.1.1-2). Gli orbitali di frontiera appena descritti sono conosciuti comunemente come HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) rispettivamente, e la differenza energetica tra i due livelli viene definita Energy Gap (E_g).

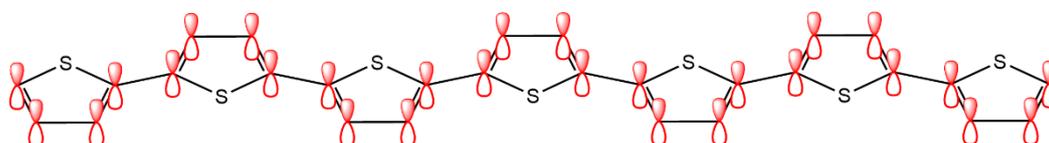


Figura 1.1-2 Orbitali p_z in una struttura oligotiofenica

Il fenomeno della delocalizzazione elettronica conferisce un contributo di stabilizzazione della struttura tiofenica, grazie alla forte energia di risonanza: maggiore è la distribuzione degli elettroni che si trovano negli orbitali p non ibridati lungo lo scheletro, minore sarà il valore di E_g . Uno dei fattori su cui si può quindi agire per

regolare l'energy gap molecolare è la lunghezza della catena oligomerica e quindi la variazione della coniugazione del sistema. Oligomeri più estesi presentano infatti degli energy gap ridotti e quindi differenti proprietà ottiche ed elettroniche, che verranno trattate nel paragrafo 1.3. Riducendo così la distanza tra gli orbitali molecolari di legame e quelli di antilegame, è possibile trovare un'analogia con la teoria delle bande nei semiconduttori inorganici e quindi assimilare i due livelli energetici degli oligomeri tiofenici rispettivamente alla banda di valenza e a quella di conduzione (Fig.1.1-3).

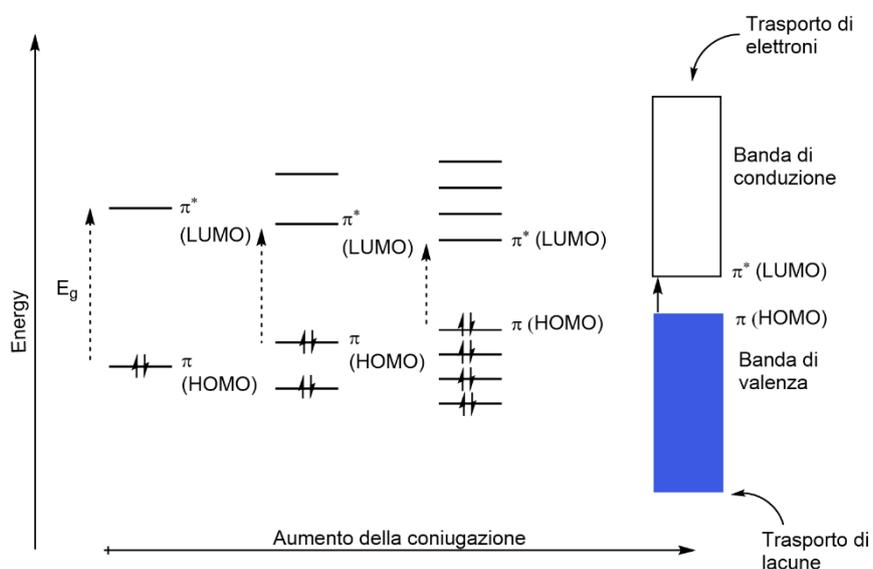


Figura 1.1-3 Variazione delle energie degli orbitali di frontiera al variare della coniugazione del sistema

Gli oligomeri tiofenici possono essere descritti attraverso la loro conformazione, generata dalla libera rotazione attorno al legame singolo che collega due anelli tiofenici adiacenti. L'angolo che viene a crearsi tra due unità tiofeniche collegate fra loro attraverso le posizioni α - α' è definito angolo rotazionale (ω). Dalla variazione di questo angolo si generano i diversi conformeri: la barriera energetica per l'interconversione tra le due forme estreme *syn* e *anti* (Fig.1.1-4) è molto piccola e può essere rapidamente superata in soluzione, al punto che nemmeno l'introduzione di sostituenti particolarmente ingombranti riesce ad inibire la mobilità conformazionale.

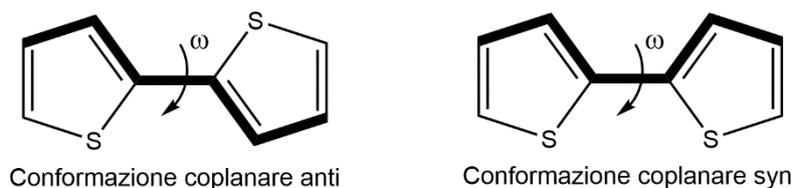


Figura 1.1-4 Rotazione attorno al legame singolo che collega due tiofeni adiacenti

Dal punto di vista della coniugazione della struttura, la variazione dell'angolo ω comporta degli effetti significativi: la sovrapposizione degli orbitali p di due carboni adiacenti legati fra loro in posizione α è massima nelle due conformazioni planari syn ($\omega = 0^\circ$) e anti ($\omega = 180^\circ$). Al contrario, aumentando la distorsione dalla planarità della struttura si inibisce l'estensione della coniugazione degli orbitali π e di conseguenza la delocalizzazione elettronica. In questo modo le energie dei livelli HOMO e LUMO subiranno delle variazioni, come anche le proprietà elettriche, ottiche ed elettrochimiche strettamente connesse al valore di E_g .

Un altro fattore che influisce fortemente sul grado di coniugazione, e quindi sulle caratteristiche elettroniche degli oligomeri tiofenici, è rappresentato dalla loro elevata flessibilità strutturale: gli anelli tiofenici hanno la peculiarità di essere facilmente deformabili grazie all'elevata polarizzabilità degli elettroni liberi e di legame dello zolfo ed alla lunghezza del legame C-S. Come conseguenza, lo scheletro aromatico di queste molecole è facilmente predisposto a adattare la sua geometria rispetto all'ambiente circostante, adeguando le lunghezze e gli angoli dei legami: l'anello tiofenico risulta così essere raramente un pentagono regolare.

L'elevata flessibilità della struttura tiofenica aromatica, in parte dovuta alla libera rotazione intorno all'angolo ω tra due anelli adiacenti, in parte attribuita alla facile deformabilità di questi ultimi, può generare negli oligomeri allo stato solido il fenomeno del polimorfismo ^[22,23], ossia la possibilità per queste macromolecole di impaccarsi in diverse modalità e conformazioni, causando variazioni nella coniugazione del sistema e quindi anche nelle proprietà elettroniche.

1.2 REATTIVITÀ DEI TIOFENI

Negli ultimi dieci anni, i numerosi studi sviluppati nel campo della sintesi dei materiali coniugati a base tiofenica hanno permesso di arricchire notevolmente la libreria molecolare di questa classe di composti. La ricerca oggi è quindi focalizzata sulla sintesi di nuove strutture molecolari che presentino migliori proprietà chimico-fisiche ed ottiche.

Come per la maggior parte delle sintesi organiche, anche nella produzione degli oligotiofeni la purezza e la riproducibilità sono due requisiti fondamentali, in quanto la minima presenza di agenti contaminanti può alterare le proprietà di trasporto di carica e di assorbimento.

Solitamente gli oligotiofeni vengono sintetizzati per successiva addizione di bromo, stagno e/o gruppi funzionali di acidi boronici per formare intermedi tiofenici che andranno poi a partecipare a reazioni di cross-coupling catalizzate da palladio, o più in generale da metalli di transizione. Tra le varie strategie di sintesi, queste sono infatti le più comuni e frequentemente usate, in quanto consentono di ottenere strutture aromatiche regio REGOLARI di varia natura, che differiscono per dimensione, forma e tipi di funzionalizzazione.

In generale, in una reazione di cross-coupling un arene sostituito con un gruppo uscente (Cl, Br, I, OTf, ecc.) viene fatto reagire con un arene derivatizzato con un organometallo come SnR_3 , B(OR)_3 , ZnR o MgX , in presenza di un catalizzatore metallico come, ad esempio, Nichel o Palladio (Fig.1.2-1).

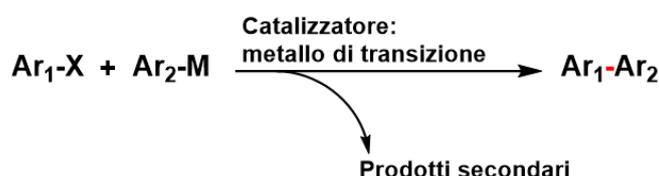


Figura 1.2-1 Reazione generica di cross-coupling per la formazione di un nuovo legame tra due arili

È importante sottolineare che la specie cataliticamente attiva è il metallo con stato di ossidazione formale M^0 : questo può essere introdotto come tale nell'ambiente di reazione oppure, come più comunemente avviene, generarsi in situ dalla riduzione della specie M^{II} . Il meccanismo generale, schematizzato nella Fig.1.2-2, comprende

come primo stadio l'addizione ossidativa dell'alogenuro arilico o del triflato al complesso di Pd(0) per formare la specie Pd(II).

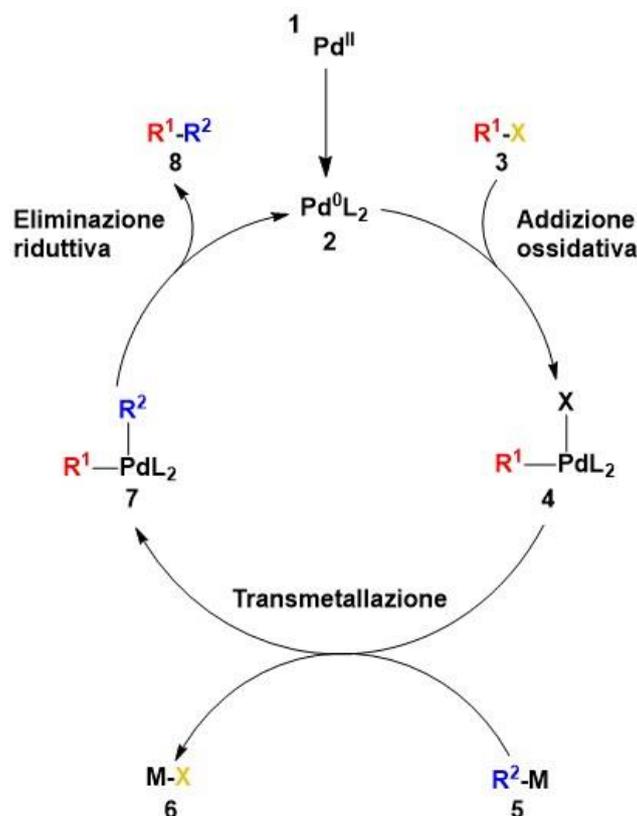


Figura 1.2-2 Ciclo catalitico per una reazione generica di cross-coupling

Lo step successivo di transmetallazione è lo stadio lento: il nucleofilo R² viene trasferito dal metallo del reagente organometallico (5) al complesso di palladio, scambiandosi con il sostituente alogenato. Il nuovo complesso di Pd(II) con i due nuovi leganti organici (7) subisce una eliminazione riduttiva, formando così il prodotto di coupling (8) e rigenerando il catalizzatore (2), pronto per un altro ciclo catalitico.

Nelle sezioni 1.2.1 e 1.2.2 verranno trattate le due principali reazioni di cross-coupling utilizzate negli ultimi decenni per la sintesi di questa classe di materiali, ovvero le reazioni di Stille e di Suzuki ^[24], catalizzate entrambe da palladio.

Nella sezione 1.2.3 si parlerà della preparazione dei derivati tiofenici alogenati, reagenti necessari per le reazioni di cross-coupling, mentre la sezione 1.2.4 sarà dedicata alla trattazione della funzionalizzazione dello zolfo, raramente discussa dalle pubblicazioni scientifiche in quanto presenta delle difficoltà sintetiche, ma che

influenza fortemente il carattere aromatico dell'anello e di conseguenza le proprietà funzionali degli oligomeri risultanti.

1.2.1 Reazione di Stille

Per la formazione del legame C-C tra due anelli tiofenici, la reazione di Stille ^[25] prevede di far reagire un tienil-stannato, con carattere debolmente nucleofilo, con un tienil-alogenuro (Cl, Br o I) in presenza di un complesso di palladio zero (Fig.1.2.1-1).

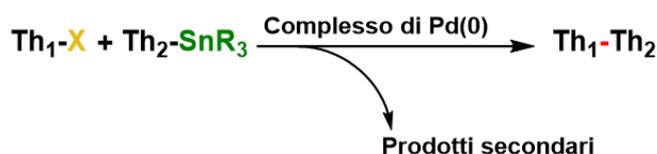


Figura 1.2.1-1 Reazione di Stille

Tra i vantaggi di questa reazione c'è la compatibilità con condizioni di processo blande e con una grande varietà di gruppi funzionali. I derivati organostannilati, infatti, possono essere preparati senza l'utilizzo di gruppi protettori delle funzionalità presenti nel reagente. Inoltre, questi sono meno sensibili all'umidità e all'ossigeno rispetto ad altri organometalli come, ad esempio, i reattivi di Grignard o i derivati organolitio.

Molto interessante è la regioselettività della reazione: i derivati stannilati, a confronto con gli analoghi a base di stagno e boro, sono meno basici, il che li rende meno nucleofili; questa caratteristica, unita alla presenza di gruppi ingombranti legati al nucleo metallico, fa sì che questi composti siano meno reattivi ma anche molto più selettivi.

Solitamente le rese sono buone, anche se è possibile che si verifichino delle reazioni indesiderate di scambio metallo-alogeno che possono provocare la formazione di sottoprodotti difficili da separare dalla molecola target.

Il meccanismo di reazione inizialmente ipotizzato da Stille segue l'andamento presentato nella Fig.1.2.1-2. Tuttavia, più recentemente è stato dimostrato che il ciclo catalitico è molto più articolato ^[26] e può comprendere, oltre ai tre principali step descritti precedentemente (addizione ossidativa, transmetallazione ed eliminazione

riduttiva), anche processi reversibili di isomerizzazione, dissociazione o sostituzione di leganti, che possono causare la formazione di prodotti indesiderati.

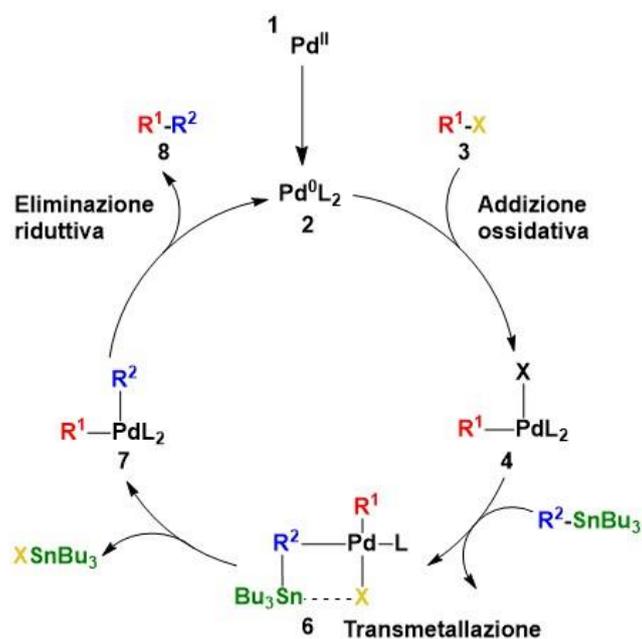


Figura 1.2.1-2 Ciclo catalitico della reazione di Stille catalizzata da un complesso di Palladio

1.2.2 Reazione di Suzuki-Miyaura

Dalla prima pubblicazione nel 1979 ^[27], la reazione di Suzuki è diventata una delle più importanti reazioni di sintesi per il coupling di due arili (Fig.1.2.2-1).

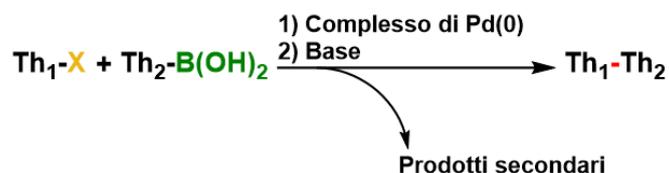


Figura 1.2.2-1 Reazione di Suzuki

I componenti chiave di questa reazione sono i derivati organoboronici: sono meno tossici rispetto ai corrispettivi composti a base di stagno ed anche in questo caso, come per la Stille, sono compatibili con una grande varietà di gruppi funzionali e condizioni di reazione. È interessante soffermarsi sulla natura del legame C-B caratteristico di questi composti. I due nuclei atomici coinvolti nel legame presentano elettronegatività

molto simili e questo conferisce un carattere perfettamente covalente al legame stesso, in parte anche attribuibile alla distanza tra i due atomi, che risulta essere molto simile a quella tipica del legame C-C. Inoltre, l'atomo di boro presenta un elettrone spaiato nell'orbitale esterno p, che lo rende propenso ad avere il caratteristico comportamento nucleofilo, necessario per la reazione di coupling.

La preparazione dei composti arilboronici è solitamente effettuata facendo reagire i corrispondenti derivati litati con degli esteri boronici organici (Fig.1.2.2-2).

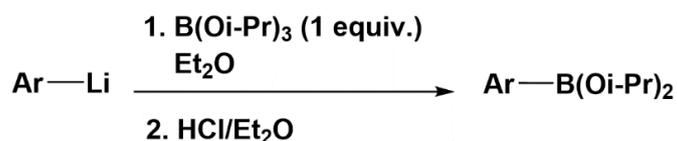


Figura 1.2.2-2 Sintesi di organoborani

Prolungando lo step di idrolisi si può ottenere il corrispondente acido boronico al posto dell'estere.

Tuttavia, il metodo appena illustrato permette di ottenere con difficoltà gli arilborati: un'alternativa per sintetizzarli è attraverso la reazione di borilazione conosciuta come reazione di Miyaura ^[28], che prevede la reazione di cross-coupling tra un alogenuro arilico e un pinacolato diboronico (B₂pin₂), in presenza di una base (Fig.1.2.2-3).

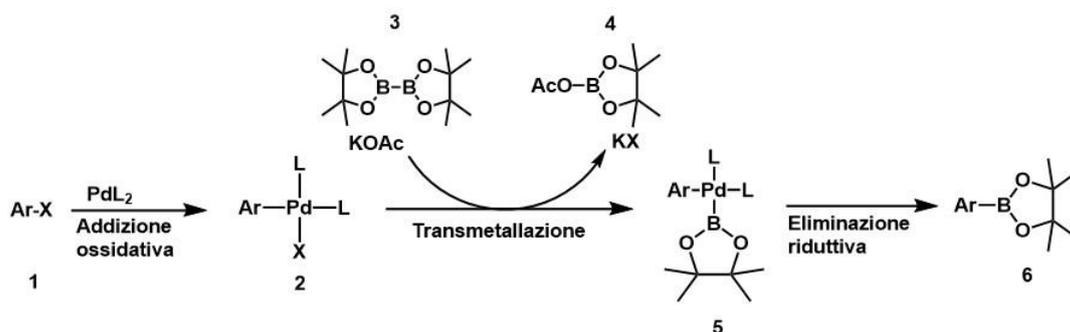


Figura 1.2.2-3 Reazione di Miyaura per la sintesi di arilborati

Essenziale per la riuscita della reazione di borilazione è la scelta di una base opportuna, poiché un'eccessiva attivazione del prodotto (6) può favorire una reazione competitiva di coupling tra questo ed il complesso iniziale (2).

Il ciclo catalitico completo della reazione di Suzuki-Miyaura è molto simile a quello proposto per la Stille e comprende i tre principali step reattivi: addizione ossidativa, transmetallazione ed eliminazione riduttiva (Fig.1.2.2-4).

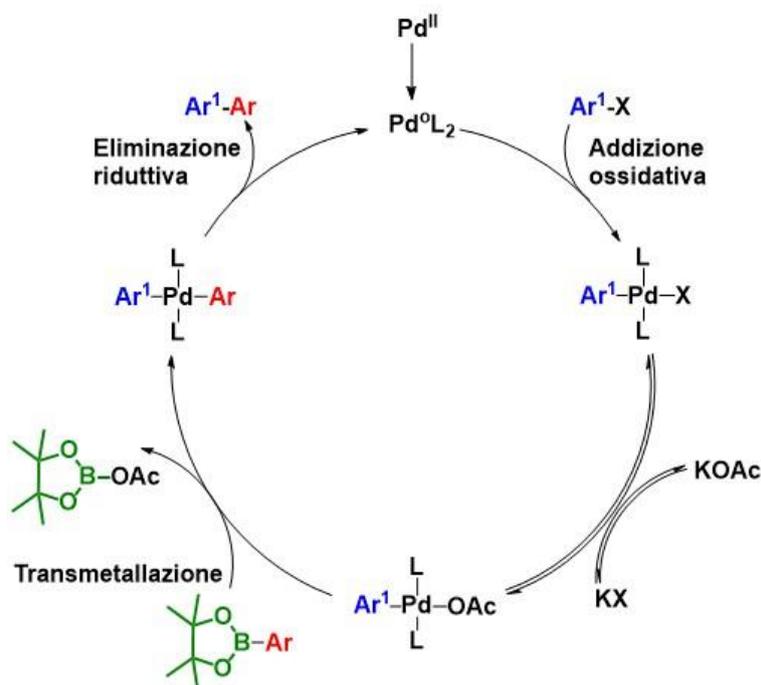


Figura 1.2.2-4 Ciclo catalitico della reazione di Suzuki-Miyaura

L'importante differenza sta nello step di transmetallazione, in cui risulta indispensabile la presenza di una base, solitamente etossido di sodio o di potassio, anche se è stata testata l'efficacia di altri composti come idrossidi o metossidi. Alcuni studi sulla cinetica della reazione hanno ipotizzato che la funzione di questo reagente sarebbe quella di accelerare lo step di transmetallazione aumentando il carattere nucleofilo del derivato boronico, coproducendo però specie arilboroniche non reattive.

1.2.3 Reazione di bromurazione

Il tiofene, essendo un composto eterociclico elettron-ricco, può essere facilmente bromurato attraverso una reazione di sostituzione elettrofila ^[29], di cui ancora oggi non è molto chiaro il meccanismo: le due ipotesi più accreditate lo descrivono come un meccanismo di tipo radicalico o ionico.

Le posizioni reattive nei confronti di questa reazione sono l' α e la β rispetto all'atomo di zolfo, in particolare la prima (Fig.1.2.3-1).

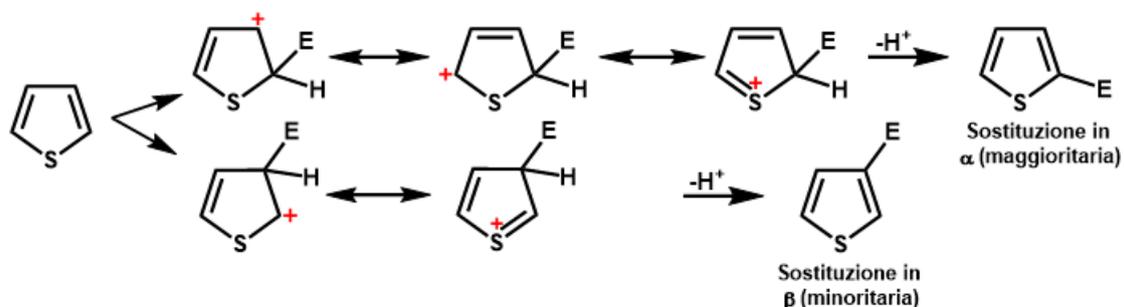


Figura 1.2.3-1 Sostituzione elettrofila dell'anello tiofenico

Solitamente la bromurazione viene eseguita utilizzando come agente alogenante il Br_2 , anche se spesso si ricorre alla N-Bromosuccinimide (NBS), un solido cristallino bianco molto più facile da maneggiare e meno irritante. L'NBS fornisce una bassa concentrazione di bromo durante l'alogenazione, minimizzando così la possibilità che si verifichino delle reazioni indesiderate.

Il meccanismo proposto (Fig.1.2.3-2) prevede la scissione radicalica omolitica del legame N-Br, con formazione di un radicale $\text{Br}\cdot$ in grado di strappare un idrogeno dall'anello tiofenico, generando così un tiofene radicale con coproduzione di acido bromidrico. Questo reagisce poi con un'altra molecola di NBS per dare Br_2 , ovvero la specie imputata dell'alogenazione dell'anello tiofenico, attraverso un pattern di reazione di tipo radicalico.

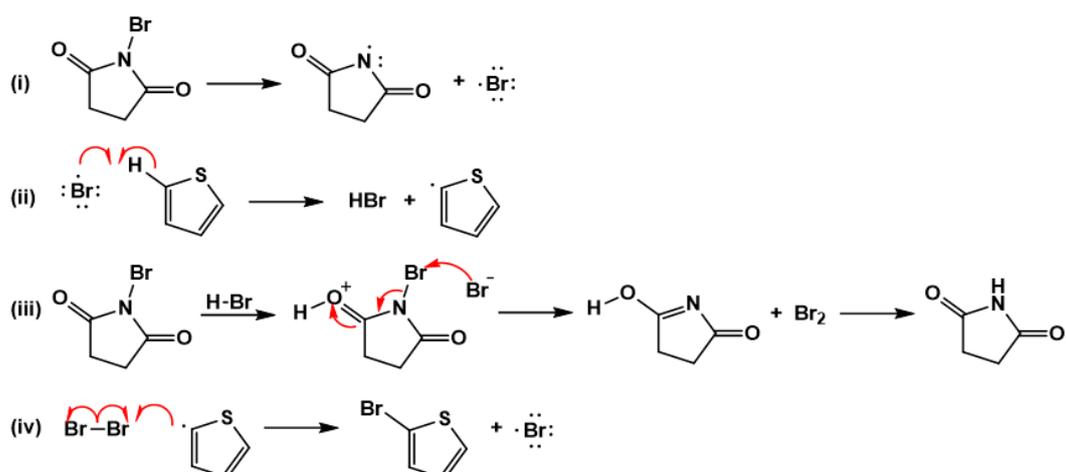


Figura 1.2.3-2 Ipotesi di meccanismo radicalico di bromurazione del tiofene

In alternativa, la bromurazione della specie tiofenica radicalica può anche essere spiegata ipotizzando un meccanismo ionico (Fig.1.2.3-3): la nube elettronica del tiofene attacca uno dei due atomi del bromo molecolare, generando così un anione bromuro, capace di strappare l'idrogeno dell'anello e ripristinarne l'aromaticità.

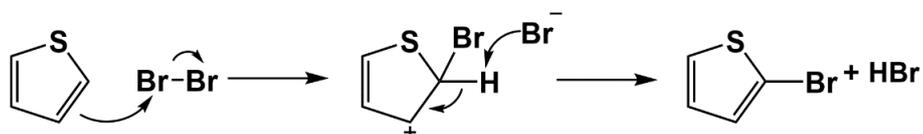


Figura 1.2.3-3 Ipotesi di meccanismo ionico

1.2.4 Funzionalizzazione dello zolfo

Lo zolfo dell'anello tiofenico si trova solitamente nel suo stato di ossidazione (+2) ed è circondato da due doppietti elettronici, uno dei quali è impegnato nell'aromaticità del sistema. Tuttavia, questo può presentare una natura ipervalente, circondandosi di più degli otto elettroni di valenza e costituire così un otetto espanso negli stati formali di ossidazione (+4) e (+6). La sua elevata polarizzabilità, oltre ad influire sulla stabilità della catena oligomerica, consente di effettuare varie trasformazioni con diversi gruppi funzionali, la più importante delle quali è rappresentata dall'ossidazione controllata di questo eteroatomo per ottenere tiofeni S-ossidati ed S,S-diossidati, dapprima esplorata nel 1998 dal gruppo di ricerca della Dr.ssa Giovanna Barbarella [30].

Tra gli agenti ossidanti più usati, il perossido d'idrogeno e i perossidi organici $RC(O)OOH$, come l'acido m-cloroperbenzoico (MCPBA), sono fra i più efficaci. Un nuovo forte ossidante è il reagente di Rozen, una forma stabile di acido ipofluoroso ed acetonitrile ($HOF \cdot CH_3CN$), che viene prodotta facendo fluire del fluoro in una soluzione acquosa di acetonitrile.

Il potere ossidante del peracido è strettamente correlato alla natura del sostituente R, che quindi gioca un ruolo fondamentale: in particolare, migliore è la capacità di R di stabilizzare la carica negativa, maggiore sarà la forza del perossiacido. Infatti, passando dall'acido trifluoroperacetico all'acido perossiacetico si osserva una diminuzione del potere ossidante.

In Fig.1.2.4-1 si riportano alcuni esempi di peracidi, in ordine decrescente di potere ossidante.

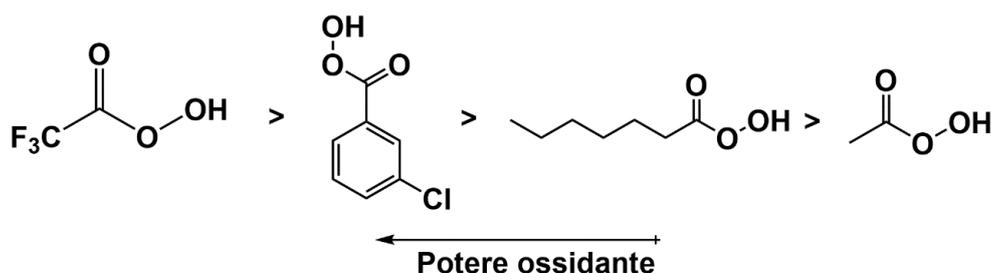


Figura 1.2.4-1 Esempi di peracidi in ordine decrescente di potere ossidante

Essendo il tiofene un eterociclo elettrone-ricco consente di velocizzare ulteriormente l'andamento della reazione, in quanto la presenza di gruppi elettrone-donatori agevola la sostituzione nucleofila sul perossiacido.

È importante sottolineare che l'utilizzo di agenti ossidanti forti come i perossidi organici non consente di fermarsi al primo step di mono-ossidazione e quindi di isolare la specie solforata (Fig.1.2.4-2). È per questa ragione che la maggior parte degli studi ad oggi esistenti si è focalizzata sulla sintesi di oligotiofeni, costituiti da blocchi tiofenici S,S-diossidati.

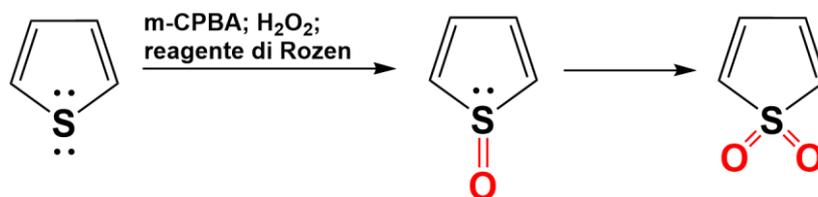


Figura 1.2.4-2 Ossidazione completa dello zolfo

1.3 PROPRIETÀ OTTICHE ED ELETTRICHE

La principale proprietà degli oligotiofeni per l'applicazione in dispositivi elettronici organici è costituita dal carattere semiconduttivo e quindi dalla loro capacità di trasporto di carica, fortemente dipendente dalla struttura molecolare di questi composti coniugati, nonché dal loro impaccamento allo stato solido. La mobilità della carica è, infatti, fortemente influenzata dal fenomeno di π - π stacking, ossia l'interazione tra le nubi elettroniche degli orbitali π di due oligomeri adiacenti.

Su una scala molecolare, le proprietà optoelettroniche nei sistemi organici semiconduttivi sono strettamente correlate al grado di coniugazione della struttura, e quindi all'estensione degli orbitali molecolari HOMO e LUMO. La coniugazione, e quindi il risultante gap energetico tra gli orbitali di frontiera, dipende essenzialmente da quattro variabili ^[31]: la variazione della lunghezza di legame (conosciuta come distorsione di Peierls), la torsione lungo lo scheletro oligomerico, l'effetto di risonanza aromatica e gli effetti elettronici attribuibili ai sostituenti laterali. Maggiore è il numero di unità monomeriche che si ripetono nella struttura dell'oligotiofene, maggiore sarà l'estensione della coniugazione del sistema: l'effetto che si ha è quello di un avvicinamento dei due orbitali molecolari di frontiera che comporta lo spostamento dell'assorbimento molecolare verso lunghezze d'onda maggiori (redshift).

Diminuendo così la distanza tra i due livelli energetici HOMO e LUMO, è possibile assimilarli alle due bande rispettivamente di valenza e di conduzione, tipiche dei semiconduttori o conduttori metallici. In particolare, gli oligotiofeni, avendo un numero di unità monomeriche definito, presentano una struttura elettronica con caratteristiche intermedie tra i materiali isolanti e i conduttori (Fig.1.3-1).

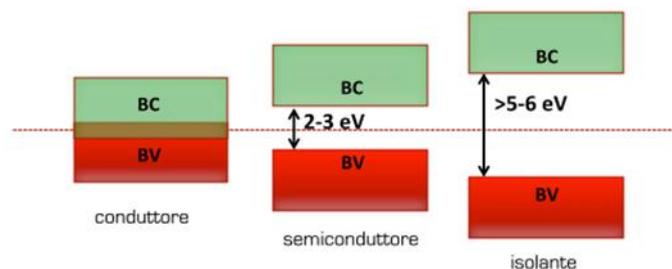


Figura 1.3-1 Struttura delle bande energetiche di materiali isolanti, semiconduttori e conduttori

I valori tipici di gap energetico per i materiali semiconduttori si aggirano intorno ai 2-3 eV, mentre per gli isolanti superano i 5 eV. Per migliorare quindi il carattere semiconduttivo è necessario minimizzare il band gap (solitamente per gli oligomeri π -coniugati è di circa 2 eV) ^[32] e quindi la distanza tra orbitali di valenza e orbitali di conduzione, così da facilitare il passaggio di elettroni tra le due bande quando il materiale viene eccitato.

La modulazione dell'energy gap viene effettuata principalmente con la modificazione della struttura molecolare, in quanto è strettamente dipendente dal tipo di impaccamento che questi materiali manifestano allo stato solido.

Una delle strategie utilizzate è quella di introdurre nella struttura molecolare principale unità elettrondonatrici ed elettroneaccettrici alternate così da agevolare il trasferimento elettronico dalla banda di valenza a quella di conduzione. Questa nuova configurazione permetterebbe, inoltre, di migliorare l'orientazione e l'impaccamento delle catene oligomeriche allo stato solido. In particolare, l'interazione π - π tra gli orbitali p_z del sistema aromatico viene massimizzata grazie alle interazioni di Van Der Waals tra i diversi gruppi funzionali elettrone-ricchi ed elettrone-poveri, in quello che viene definito fenomeno di π -stacking, che vede le catene oligomeriche orientarsi in una organizzazione molecolare di tipo parallelo. Tale tipo di interazione permette agli elettroni di muoversi anche fra due molecole vicine (salto inter-catena), migliorando così le proprietà conduttive del materiale.

Il fenomeno di trasporto di carica negli oligotiofeni con impaccamento di tipo planare ha carattere anisotropico lungo i tre assi: in Fig.1.3-2 viene rappresentata la struttura lamellare ^[33] per il P3HT, anche se il ragionamento può essere esteso a strutture oligotiofeniche che presentano il medesimo modello di impaccamento.

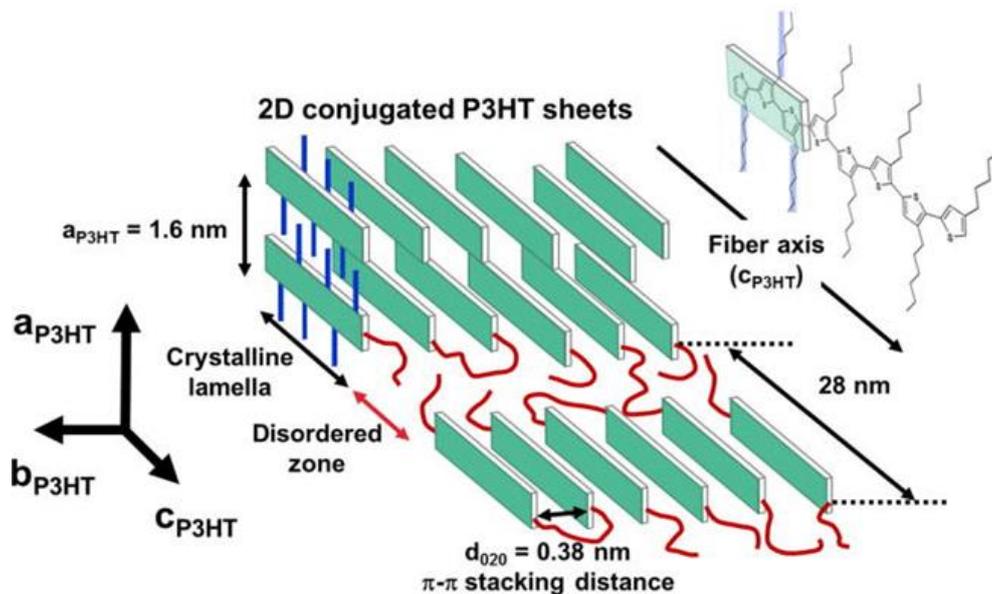


Figura 1.3-2 Struttura lamellare di P3HT

Viene definito asse a quello che segue l'accostamento parallelo delle catene in senso verticale e rappresenta la direzione in cui il trasporto di carica avviene in maniera più lenta. L'asse b è l'asse che descrive l'impaccamento π - π tra le lamelle polimeriche, attraverso il quale il trasporto di carica avviene abbastanza velocemente, mentre l'asse c descrive il senso della coniugazione dello scheletro aromatico, lungo il quale, grazie alla presenza di legami covalenti che legano più unità coniugate, la velocità del trasporto di carica è massimizzata.

Spesso negli oligotiofeni vengono introdotti dei sostituenti, nelle posizioni α e β , che hanno la funzione di migliorarne la stabilità chimica e la solubilità, ma che allo stesso tempo possono indurre la rotazione attorno al legame che collega due anelli tiofenici. L'effetto che si ha è quello di indebolimento della forza dominante sull'impaccamento cristallino, ossia l'interazione π - π tra le diverse catene, a causa di una minore sovrapposizione delle nubi elettroniche degli orbitali molecolari. Per evitare che questo si verifichi, è necessario adottare alcuni semplici accorgimenti come, ad esempio, l'incorporazione di sostituenti non troppo ingombranti in modo da minimizzare le interazioni steriche tra gli stessi ^[34].

2. APPLICAZIONI DI OLIGOTIOFENI IN CELLE SOLARI

Negli ultimi trent'anni sempre maggiori ricerche, sia in ambito accademico che industriale, si sono focalizzate sullo studio e l'approfondimento del comportamento di oligomeri e polimeri π -coniugati, per applicazioni in dispositivi nel campo dell'optoelettronica. L'attenzione viene rivolta non solo alle loro interessanti proprietà ottiche e semiconduttive, ma anche a caratteristiche meccaniche come la facilità con cui questi possono essere processati da soluzione, nonché alla loro intrinseca flessibilità, che li rende particolarmente adatti per specifici dispositivi fotovoltaici ed elettronici, altrimenti non fabbricabili con materiali inorganici.

Nonostante i numerosi vantaggi dei materiali organici, alcune limitazioni nei fenomeni di trasporto di carica e nella durabilità del prodotto hanno portato a considerare queste tecnologie solamente complementari, e non sostitutive, rispetto ai dispositivi optoelettronici basati su materiali inorganici.

Nel campo del fotovoltaico, la ricerca e l'approfondimento di nuove molecole organiche non si sono mai fermati, permettendo così un miglioramento continuo delle performance dei dispositivi fotovoltaici organici (OPV), che ha consentito di ottenere buoni risultati sia dal punto di vista dell'efficienza che della stabilità, due dei parametri chiave per la valutazione della qualità di una cella fotovoltaica. Studi recenti [35,36,37] hanno presentato diverse tipologie di celle solari che presentano efficienze dell'ordine del 15%, in condizioni standard di coefficiente di massa d'aria AM 1.5 (indice introdotto per tenere conto dell'attenuazione dell'irradianza spettrale in funzione del cammino ottico che la radiazione incidente effettua attraverso l'atmosfera con un angolo $z=48.2^\circ$ rispetto allo *zenit*) differenziabili non solo per i materiali costituenti lo strato fotoattivo ma anche in base all'architettura della cella stessa.

2.1 STRUTTURA DI UNA CELLA SOLARE ORGANICA

Ad oggi, le due principali architetture di un dispositivo OPV ad eterogiunzione sono di tipo "bilayer" o di tipo "bulk" [38,39,40] (Fig.2.1-1).

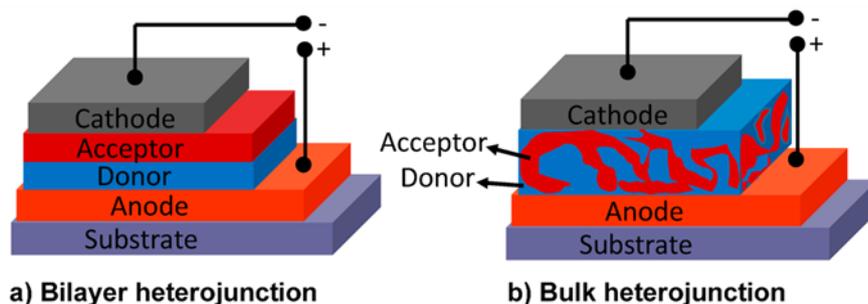


Figura 2.1-1 Schema strutturale di una tipica cella solare ad etero-giunzione doppia

Più in generale, un dispositivo fotovoltaico organico è costituito essenzialmente da almeno quattro strati, oltre al substrato trasparente, che rappresenta il lato del dispositivo che viene esposto alla radiazione luminosa. Per questo, è costituito solitamente da materiali come vetro, poliesteri o qualsiasi altro materiale che sia necessariamente trasparente, così da rendere efficace l'assorbimento dei fotoni e minimizzare il più possibile le perdite dovute alla riflessione della luce all'interfaccia aria-substrato. Superiormente viene poi depositato uno strato di un ossido conduttivo trasparente, come ad esempio l'ossido di indio e stagno (ITO), che svolge il ruolo di anodo, in grado di accogliere le lacune fotogenerate in seguito al processo di assorbimento. Per prevenire la diffusione degli elementi costituenti l'anodo verso il materiale attivo della cella ^[41], che potrebbe provocare il deterioramento del dispositivo, si deposita uno strato protettivo di poli(3,4-etilendioossitofene) polistirene solfonato (PEDOT: PSS), una miscela di due ionomeri (Fig.2.1-2) che ha come funzione quella di migliorare l'efficienza del trasporto delle lacune verso l'anodo e di omogeneizzare la superficie ruvida del vetro rivestito di ITO.

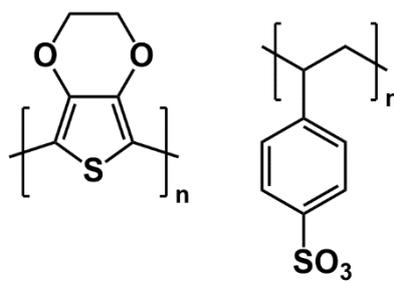


Figura 2.1-2 Struttura molecolare del PEDOT:PSS

Segue poi lo strato attivo costituito da materiali organici donatori (p-type) ed accettori (n-type), depositati in una geometria a doppio strato (bilayer heterojunction) oppure miscelati insieme per creare un blend (bulk heterojunction, BHJ). Nei materiali organici, infatti, la costante dielettrica è molto bassa ($\epsilon_r < 4$) e questo si riflette in un'elevata energia di legame (0.35-0.5 eV) della coppia lacuna-elettrone che si genera in seguito al fotoassorbimento. La presenza di una molecola organica accettrice facilita la separazione di carica, necessaria per la generazione di corrente elettrica, che altrimenti non si verificherebbe a temperatura ambiente, essendo il valore dell'energia di legame dell'eccitone maggiore di un ordine di grandezza rispetto al valore dell'energia termica [42]. Come componente donatrice vengono impiegati solitamente polimeri ed oligomeri π -coniugati, mentre per quanto riguarda la componente accettrice, i derivati fullerenici sono ad oggi i più usati.

Nei dispositivi con struttura di tipo bulk heterojunction risulta fondamentale lo strato di PEDOT:PSS, dal momento che i due semiconduttori sono in contatto con entrambi gli elettrodi: una volta generati i trasportatori di carica (elettroni e lacune), è possibile che questi migrino verso solo uno dei due elettrodi, causando un peggioramento delle performance della cella.

L'ultimo strato è il catodo, solitamente un metallo come alluminio, rame o un altro elemento che possiede una funzione lavoro idonea a favorire un efficace trasporto di elettroni.

2.2 OSC DI TIPO BULK HETEROJUNCTION

Più nel dettaglio, una cella solare organica di tipo BHJ [43,44,45] è organizzata secondo una geometria *multilayer*, in cui lo strato di materiale attivo è costituito da un blend dei due semiconduttori impiegati (donatore e accettore), che vengono a trovarsi in stretto contatto tra loro, incrementando così l'area interfacciale tra i due materiali.

Come per i dispositivi di tipo "bilayer heterojunction", anche in questo caso lo strato fotoattivo è posizionato tra i due elettrodi ed è isolato da essi grazie alla presenza di ulteriori due strati interfacciali: l'*hole transport layer* (HTL) e l'*electron transport layer* (ETL) che vengono depositati rispettivamente all'interfaccia anodo-materiale attivo e catodo-materiale attivo. La funzione di questi strati interfacciali è quella di migliorare la performance e la stabilità della cella solare.

Recentemente, con lo scopo di valutare la durabilità di questi dispositivi, sono state studiate celle solari BHJ con architettura invertita, ossia una struttura in cui l'elettrodo trasparente inferiore funge da catodo, mentre quello superiore da anodo. È emerso che le performance di questi dispositivi sono comparabili con quelle delle celle tradizionali, ma mostrano una maggiore stabilità rispetto a queste ultime ^[44]. In Fig.2.2-1 vengono riportate le architetture di dispositivi con struttura tradizionale ed invertita.

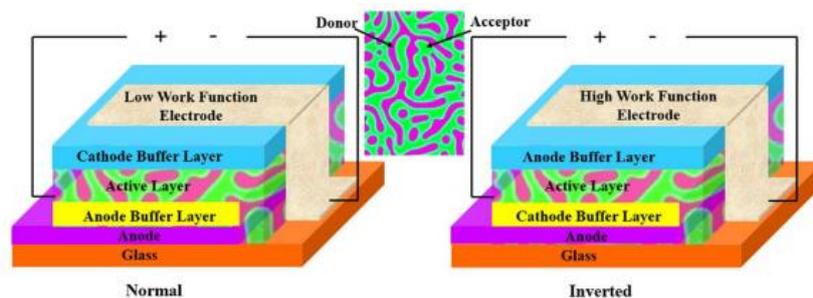


Figura 2.2-1 Struttura convenzionale ed invertita delle celle solari organiche BHJ

2.3 PRINCIPALI PROCESSI OTTICI

Il principio di funzionamento di una cella solare organica presenta delle analogie con i dispositivi tradizionali inorganici, ma anche importanti differenze a causa delle diverse proprietà fisiche dei semiconduttori organici.

I processi ottici che si verificano all'interno di un dispositivo OSC comprendono la trasmissione delle radiazioni elettromagnetiche e la loro riflessione all'interno del materiale costituente la cella. L'energia delle onde elettromagnetiche subisce un decadimento in seguito all'assorbimento da parte degli strati attivi fotovoltaici, ma anche degli strati strutturali e degli elettrodi.

Il meccanismo di generazione di corrente elettrica si può schematizzare in maniera semplificata in quattro step fondamentali: *assorbimento dei fotoni e formazione degli eccitoni, diffusione e splitting degli eccitoni, trasporto di carica e raccolta delle cariche agli elettrodi*, come illustrato in Fig.2.3-1.

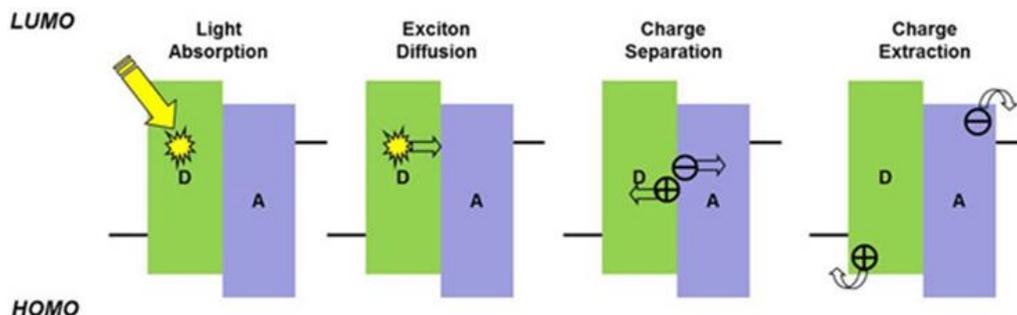


Figura 2.3-1 Processi ottici che si verificano in una OSC

In una cella solare BHJ la luce viene assorbita dal semiconduttore donatore, ossia i polimeri e gli oligomeri π -coniugati che costituiscono lo strato attivo. L'assorbimento di un fotone di energia sufficiente ($h\nu \geq E_g$) permette l'eccitazione di un elettrone dall'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) all'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO) del materiale donatore. Affinché si generi la coppia lacuna-elettrone (eccitone) è necessario che il valore di offset tra il LUMO del donatore e il LUMO dell'accettore sia nel range 0.1-1.4 eV: gli eccitoni devono diffondere all'interfaccia tra i due semiconduttori, in cui c'è un sufficiente calo di energia potenziale, tale da splittare queste particelle nelle rispettive cariche. Successivamente queste devono diffondere attraverso il bulk e raggiungere gli elettrodi, evitando possibili fenomeni di ricombinazione.

Di seguito viene riportata una descrizione più dettagliata dei singoli processi coinvolti, dall'assorbimento della luce fino alla raccolta dei trasportatori di carica.

2.3.1 Assorbimento della luce e generazione degli eccitoni

Il primo ed essenziale requisito per ottenere buoni valori di efficienza è che lo strato fotoattivo assorba la quantità massima di luce solare incidente. Affinché questo processo sia efficace, è necessario che il substrato, solitamente vetro o altro materiale polimerico, sia il più trasparente possibile, così da minimizzare le perdite dovute alla riflessione che può verificarsi all'interfaccia aria-substrato.

I semiconduttori organici sono caratterizzati, a differenza delle loro controparti inorganiche, da coefficienti di assorbimento molto elevati (10^7 m^{-1}). Questo permette

l'utilizzo di spessori dello strato attivo molto ridotti (compresi tra i 100 e i 300 nm) senza inficiare la resa di assorbimento e impiegando una quantità di materiale semiconduttivo minore nelle celle solari organiche. D'altra parte, spesso i semiconduttori organici presentano bande di assorbimento più strette (Fig.2.3.1-1) e questo si riflette nel fatto che i polimeri e gli oligomeri coniugati, comunemente usati nelle OSC, coprono solamente la regione del visibile dello spettro ottico, escludendo la zona del vicino infrarosso (NIR) e limitando quindi l'assorbimento al 60% della radiazione incidente [46].

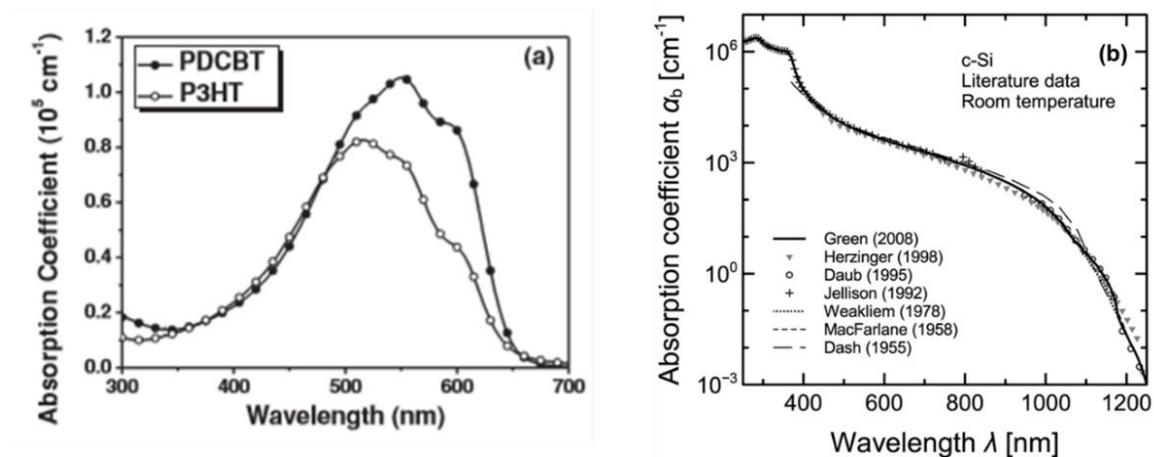


Figura 2.3.1-1 Bande di assorbimento caratteristiche di semiconduttori organici (a) e inorganici (b)

Fortunatamente è possibile incrementare l'assorbimento della luce, e quindi migliorare il valore di PCE del dispositivo organico, utilizzando semiconduttori organici donatori che presentano un band gap più stretto, solitamente inferiore a 2 eV, in modo da coprire il più possibile lo spettro solare. In generale, 1.1 eV può essere considerato un buon valore di band gap, dal momento che copre il 77% del flusso solare di fotoni, considerando come standard per caratterizzare le prestazioni della cella solare il coefficiente di massa d'aria AM 1.5.

Quando la parte trasparente corrispondente all'anodo viene irraggiata, si verifica l'eccitazione di un elettrone in seguito all'assorbimento di un fotone di energia sufficiente. Si crea così un eccitone con energia di legame 0.1-1.4 eV, che può migrare all'interfaccia tra il materiale donatore e quello accettore, costituenti il materiale attivo.

2.3.2 Diffusione degli eccitoni e separazione di carica

L'offset energetico tra il livello LUMO del materiale accettore e il LUMO del donatore permette di superare la forza attrattiva di Coulomb e provocare la dissociazione degli eccitoni. L'efficienza di una cella solare è maggiore tanto più sono gli eccitoni che porteranno alla formazione di portatori di carica liberi. Per avere una buona generazione di carica è importante che questo stato sia il percorso termodinamicamente e cineticamente favorevole per gli eccitoni. Quindi è necessario che l'energia dei fotoni assorbiti sia usata esclusivamente per la creazione di questo stato e non venga persa a causa di processi competitivi.

La maggior parte dei materiali π -coniugati genera eccitoni con tempi di vita molto corti, caratterizzati quindi da lunghezze di diffusione L_D solitamente dell'ordine di 5-10 nm e quindi decisamente inferiori rispetto al cammino ottico di assorbimento (~100-200 nm). Lo spessore dello strato fotoattivo è quindi un parametro critico per la formazione efficiente dei trasportatori di carica. Per agevolare questo processo, la differenza energetica tra l'HOMO e il LUMO rispettivamente della specie donatrice ed accettrice genera un campo elettrico all'interfaccia in grado di dissociare gli eccitoni in maniera efficace nei corrispondenti portatori di carica (elettroni e lacune). Successivamente gli elettroni liberi vengono accettati dal materiale con il livello LUMO ad energia minore, mentre le lacune dal materiale con l'HOMO ad energia maggiore (Fig.2.3.2-1).

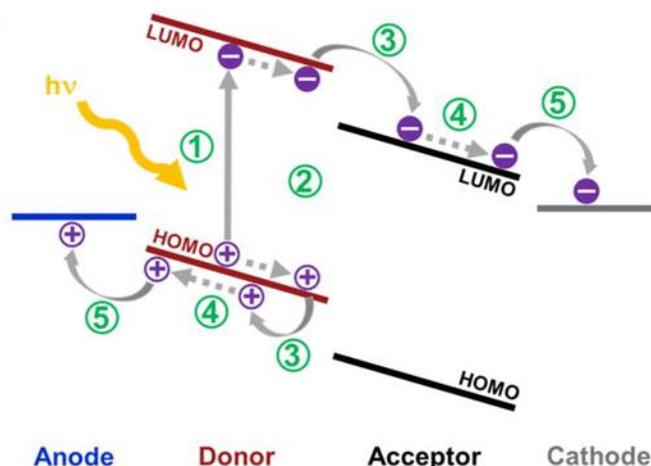


Figura 2.3.2-1 Fenomeno di dissociazione di un eccitone

Tuttavia, i trasportatori di carica possono andare incontro a fenomeni di ricombinazione o rimanere intrappolati in zone amorfe del materiale nel loro percorso verso gli elettrodi, e quindi peggiorare l'efficienza della separazione di carica.

2.3.3 Trasporto di carica

In seguito alla dissociazione degli eccitoni nei trasportatori di carica, questi dovrebbero migrare verso i corrispettivi elettrodi, ovvero il catodo nel caso degli elettroni e l'anodo per le lacune. Il trasporto delle cariche libere nei semiconduttori organici può essere spiegato attraverso un modello di *hopping* secondo il quale gli elettroni e le lacune "saltano" da uno stato localizzato all'altro. Il campo elettrico, generato internamente grazie alla differenza energetica dei livelli di Fermi dei due elettrodi, guida il trasporto delle cariche verso ciascuno di questi. In generale, un anodo con una bassa funzione lavoro accoppiato ad un catodo avente una funzione lavoro maggiore genera un campo elettrico interno che determina il voltaggio a circuito aperto (V_{oc}) della cella. Le cariche migrano in questo modo sia per effetto diffusivo, che con l'aiuto del campo elettrico indotto, tantoché la loro velocità è funzione sia della mobilità della carica che dell'entità del campo elettrico.

Il problema principale di un trasporto di cariche poco efficiente è la possibile ricombinazione delle stesse prima che riescano a raggiungere i rispettivi elettrodi. In generale, la mobilità dei materiali molecolari è molto più piccola di quella dei semiconduttori inorganici: in caso di bassa mobilità è possibile che gli elettroni e le lacune rimangano intrappolati in stati localizzati dal potenziale di Coulomb, e in questo modo che si ricombinino senza riuscire a raggiungere gli elettrodi. Come conseguenza, le celle solari sperimentano una significativa perdita di corrente fotogenerata.

2.3.4 Raccolta di carica agli elettrodi

Le cariche che non si sono ricombinate e che sono riuscite a raggiungere le superfici elettrodiche possono finalmente essere estratte dallo strato di materiale attivo. È quindi importante minimizzare la barriera di potenziale all'interfaccia strato fotoattivo/elettrodo e per fare questo la funzione lavoro rispettivamente del catodo e

dell'anodo devono essere il più simili possibile ai livelli energetici LUMO del materiale accettore e HOMO del materiale donatore. Se queste si abbinano abbastanza bene ai valori energetici degli orbitali di frontiera, si dice che le giunzioni sono di tipo Ohmico.

2.4 PARAMETRI PER CARATTERIZZARE UN DISPOSITIVO OPV

I parametri fondamentali per lo studio dell'efficienza di una cella solare organica sono quattro: *corrente di cortocircuito* (J_{sc}), il *voltaggio a circuito aperto* (V_{oc}), il *fattore di riempimento* (FF) e l'*efficienza* (η).

Il più importante per la valutazione delle prestazioni di una cella solare è l'efficienza η o PCE (Power Conversion Efficiency). È definita come la percentuale di energia solare (P_{in}) che colpisce la superficie del dispositivo convertita in potenza in uscita, ed è data dall'equazione:

$$\eta = \frac{FF * V_{oc} * J_{sc}}{P_{in}} = \frac{V_{MP} * J_{MP}}{P_{in}} \quad (1)$$

La corrente di cortocircuito J_{sc} è la massima densità di fotocorrente generata quando il potenziale applicato è uguale a zero, o in altre parole, rappresenta il numero di cariche prodotte e raccolte ai rispettivi elettrodi quando non viene applicato un potenziale.

Il potenziale a circuito aperto V_{oc} è, invece, il potenziale determinato quando non c'è passaggio di corrente ($J = 0$) e rappresenta il massimo valore di potenziale che una cella solare può raggiungere. Alcune teorie affermano che il valore di V_{oc} viene determinato dalla differenza energetica tra l'HOMO del materiale donatore e il LUMO del materiale accettore; tuttavia, studi recenti hanno dimostrato che questo parametro viene determinato dalla differenza tra le funzioni lavoro dei due elettrodi utilizzati nella struttura della cella ^[46].

Il fattore di riempimento, o fill factor FF, è un parametro molto importante per la determinazione dell'efficienza di conversione di potenza. Questo rappresenta il rapporto fra il valore teorico di potenza massima prodotta (P_{MP}), calcolabile dal grafico $J_{vs}V$ (Fig.2.4-1) come il prodotto tra J_{MP} e V_{MP} , e il prodotto $V_{oc} * J_{sc}$ (equazione 2).

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} * J_{sc}} \quad (2)$$

Il fattore di riempimento ci dà un'idea della qualità della corrente in uscita dalla cella e solitamente è compreso tra i seguenti valori: $0.7 < FF < 0.85$.

L'andamento della curva nel grafico rappresenta la difficoltà con cui la corrente viene fotogenerata: idealmente il valore di FF corrisponde al 100% quando la curva è esattamente rettangolare.

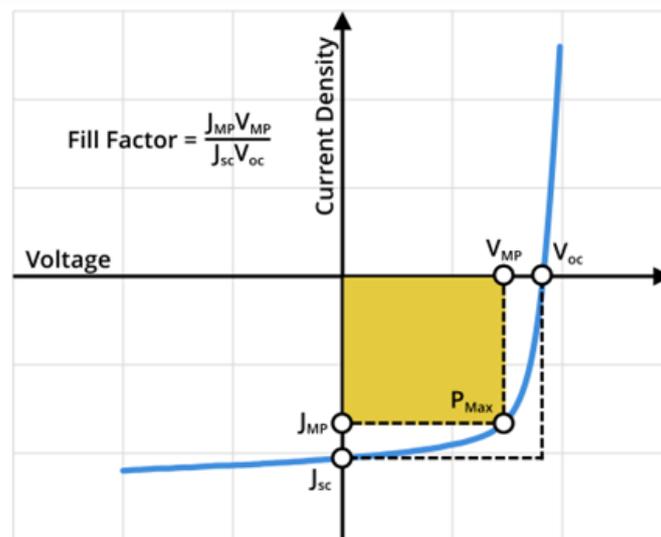


Figura 2.4-1 Curva caratteristica dell'andamento $J_{vs}V$ per una cella solare

Per riassumere, ciascuno di questi fattori gioca un ruolo essenziale nella determinazione ed ottimizzazione delle performance di una OSC. Ogni parametro che contribuisce all'efficienza del dispositivo deve essere perfezionato, migliorando la qualità degli elettrodi, dei materiali usati per ciascuno strato della struttura della cella BHJ, nonché le varie superfici interfacciali che la costituiscono.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Luo, X. Ren, S. Zhang, H. Wu, W.C.H. Choy, Z. He, Y. Cao, *Recent advances in organic photovoltaics: device structure and optical engineering optimization on the nanoscale*, *Small* 12 (2016) 1547–1571
- [2] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Conjugated polymer-based organic solar cells*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338
- [3] O. Ostroverkhova, *Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications*, *Chem. Rev.* 116 (2016) 13279–13412
- [4] J. Mei, Y. Diao, A.L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, *Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 6724–6746
- [5] P.M. Beaujuge, J.R. Reynolds, *Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices*, *Chem. Rev.* 110 (2010) 268–320
- [6] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Conjugated polymer-based chemical sensors*, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2537–2574
- [7] P. Lin, F. Yan, *Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing*, *Adv. Mater.* 24 (2012) 34–51
- [8] S.A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, B.-H. Huisman, A. Karbach, D. Drechsler, *Star-Shaped Oligothiophenes for Solution-Processible Organic Field-Effect Transistors*, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 591-596
- [9] Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, J. Roncali, *Planarized Star-Shaped Oligothiophenes with Enhanced π -Electron Delocalization*, *Org. Lett.* 6, 2 (2004) 273–276
- [10] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R.C. Advincula, A. Gies, W. Nonidez, *Characterization, Supramolecular Assembly, and Nanostructures of Thiophene Dendrimers*, *Am. Chem. Soc.* 126, 28 (2004) 8735–8743
- [11] Y.Z. Su, J.T. Lin, Y.-T. Tao, C.-W. Ko, S.-C. Lin, S.-S. Sun, *Amorphous 2,3-Substituted Thiophenes: Potential Electroluminescent Materials*, *Chem. Mater.* 14, 4 (2002) 1884–1890
- [12] F. Zhang, D. Wu, Y. Xua, X. Feng, *Thiophene-based conjugated oligomers for organic solar cells*, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17590-17600
- [13] G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, G. Gigli, R. Cingolani, *Thiophene-based oligomers with high photo- and electroluminescence efficiencies*

across the entire visible range, Proc. Volume 4105, Organic Light-Emitting Materials and Devices IV, (2 February 2001)

[14] M. Marinelli, M. Lanzi, A. Liscio, A. Zanelli, M. Zangoli, F. Di Maria, E. Salatelli, *Single-material organic solar cells with fully conjugated electron-donor alkoxy-substituted bithiophene units and electron-acceptor benzothiadiazole moieties alternating in the main chain*, J. Mater. Chem. C, 8 (2020) 4124-4132

[15] F. Di Maria, M. Biasiucci, F.P. Di Nicola, E. Fabiano, A. Zanelli, M. Gazzano, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Della Sala, G. Gigli, G. Barbarella, *Nanoscale Characterization and Unexpected Photovoltaic Behavior of Low Band Gap Sulfur-Overrich-Thiophene/Benzothiadiazole Decamers and Polymers*, J. Phys. Chem. C 119, 49 (2015) 27200–27211

[16] H. Zhang, R. Li, Z. Deng, S. Cui, Y. Wang, M. Zheng, W. Yang, *π -Conjugated oligomers based on aminobenzodifuranone and diketopyrrolopyrrole*, Dyes and Pigments 182 (2020)

[17] D.K. Sagdullinaa, I.E. Kuznetsova, A.V. Akkuratova, L.I. Kuznetsova, S.I. Troyanovb, P.A. Troshinc, *New alternating thiophene-benzothiadiazole electron donor material for small-molecule organic solar cells and field-effect transistors*, Synth. Met. 250 (2019) 7-11

[18] F. Di Maria, M. Zangoli, I. E. Palama, E. Fabiano, A. Zanelli, M. Monari, A. Perinot, M. Caironi, V. Maiorano, A. Maggiore, M. Pugliese, E. Salatelli, G. Gigli, I. Viola, G. Barbarella, *Improving the Property–Function Tuning Range of Thiophene Materials via Facile Synthesis of Oligo/Polythiophene-S-Oxides and Mixed Oligo/Polythiophene-S-Oxides/Oligo/Polythiophene-S,S-Dioxides*, Adv. Funct. Mater. Volume26, Issue38 (2016) 6970-6984

[19] F. Di Maria, A. Zanelli, A. Liscio, A. Kovtun, E. Salatelli, R. Mazzaro, V. Morandi, G. Bergamini, A. Shaffer, S. Rozen, *Poly(3-hexylthiophene) Nanoparticles Containing Thiophene-S,S-dioxide: Tuning of Dimensions, Optical and Redox Properties, and Charge Separation under Illumination*, ACS Nano 11, 2 (2017) 1991–1999

[20] S. Potash and S. Rozen, *New Conjugated Oligothiophenes Containing the Unique Arrangement of Internal Adjacent [All]-S,S-Oxygenated Thiophene Fragments*, Chem. Eur. J. 19 (2013) 5289 – 5296

[21] I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, 2 Volume Set (2009)

[22] J.D. Dunitz, J. Bernstein, *Disappearing Polymorphs*. Acc. Chem. Res. 28 (1995) 193–200.

- [23] F. Di Maria, E. Fabiano, D. Gentili, M. Biasiucci, T. Salzillo, G. Bergamini, M. Gazzano, A. Zanelli, A. Brillante, M. Cavallini, F. Della Sala, G. Gigli, G. Barbarella, *Polymorphism in Crystalline Microfibers of Achiral Octithiophene: The Effect on Charge Transport, Supramolecular Chirality and Optical Properties*, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 4943–4951
- [24] N. Chakingala, A.B. Puthirathb, M.V. Mahesh Kumara, A. Ayyappanc, S. Jayalekshmic, P.A. Unnikrishnana, S. Prathapana, *Growth of thiophene based oligomers using Stille and direct arylation methods for optoelectronic applications*, *Dyes and Pigments* 159 (2018) 367–377
- [25] J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 508-524
- [26] G. barbarella, M. Zangoli, F. Di Maria, *Synthesis and Application of Thiophene Derivatives as Organic Materials*, *Advances in Heterocyclic chemistry*, volume 123 (2017) 1-57
- [27] N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 866-867
- [28] N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457-2483
- [29] R.R. Gupta, M. Kumar, V. Gupta, *Five-Membered Heterocycles with One Heteroatom*, *Heterocyclic Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg (1999) 3-179
- [30] G. Barbarella, O. Pudova, C. Arbizzani, M. Mastragostino, A. Bongini, *Oligothiophene-S,S-dioxides: a New Class of Thiophene-based Materials*, *J. Org. Chem.* 63, 5 (1998) 1742-1745
- [31] L. Zhang, N.S. Colella, B.P. Cherniawski, S.C.B. Mannsfeld, A.L. Briseno, *Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 8 (2014) 5327–5343
- [32] R.M. Pankow, B.C. Thompson, *The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics*, *Polymer* 207 (2020)
- [33] A.D. Printz and D.J. Lipomia, *Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics*, *Applied Physics Reviews* 3, (2016)
- [34] C.J. Lee, F.M. Jradi, V.D. Mitchell, J.White, C.R. McNeill, J. Subbiah, S. Marderb and D.J. Jones, *A structural study of p-type A–D–A oligothiophenes: effects of regioregular alkyl sidechains on annealing processes and photovoltaic performances*, *J. Mater. Chem. C*, 8 (2020) 567-580
- [35] B. Fan, D. Zhang, M. Li, W. Zhong, Z. Zeng, L. Ying, F. Huang, Y. Cao, *Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells*, *Sci. China Chem.* 62 (2019) 746–752.

- [36] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages*, Nat. Commun. 10 (2019) 2515.
- [37] K. Jiang, Q. Wei, J.Y.L. Lai, Z. Peng, H.K. Kim, J. Yuan, L. Ye, H. Ade, Y. Zou, H. Yan, *Alkyl chain tuning of small molecule acceptors for efficient organic solar cells*, Joule 3 (2019) 3020–3033.
- [38] H. Hoppe and N.S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 7, (2004)
- [39] O.A. Abdulrazzaq, V. Saini, S. Bourdo, E. Dervishi, A.S. Biris, *Organic Solar Cells: A Review of Materials, Limitations, and Possibilities for Improvement*, Particulate Science and Technology, 31 (213) 427–442
- [40] W. Cao and J. Xue, *Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design*, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 2123-2144
- [41] X. Jing, D. Zhenbo, L. Chunjun, X. Denghui, X. Ying, G. Dong. *Effect of LiF buffer layer on the performance of organic electroluminescent devices*, Physica E, 28 (2005) 323–327
- [42] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, *Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*, Progress in Polym. Sci. 38 (2013) 1929-1940
- [43] J. Chen, Y. Chen, L.-W. Feng, C. Gu, G. Li, N. Su, G. Wang, S.M. Swick, W. Huang, X. Guo, A. Facchetti, T.J. Marks, *Hole (donor) and electron (acceptor) transporting organic semiconductors for bulk-heterojunction solar cells*, EnergyChem 2, (2020)
- [44] S. Rafiquea, S.M. Abdullaha, K. Sulaimana, M. Iwamoto, *Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 84 (2018) 43–53
- [45] P.W. Blom, V.D. Mihailetschi, L.J.A. Koster, D.E. Markov, *Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells*, Adv. Mater. 19 (2007) 1551–1566
- [46] N.K. Elumalai and A. Uddin, *Open circuit voltage of organic solar cells: an in-depth review*, Energy Environ. Sci. 9 (2015)

3. SCOPO DELLA TESI

Il lavoro di tesi, svolto presso i laboratori dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOF-CNR), si è concentrato sulla sintesi di un nuovo eptamero a base tiofenica T7-Bz-TSO₂ (Fig.3-1) con sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D, costituito da unità 2-esiltiofeniche (D) alternate a due diverse unità elettrone-accettrici, ovvero, tiofeni S,S-diossidati (A₁) agli estremi ed un benzotiadiazolo (A) centrale.

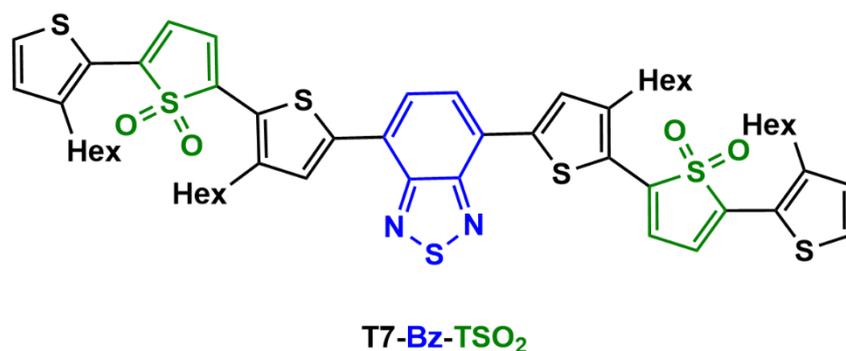


Figura 3-1 Struttura molecolare del T7-Bz-TSO₂ con sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D. In nero le unità esiltiofeniche donatrici; in blu l'unità centrale benzotiadiazolica; in verde le due unità tiofeniche S,S-diossimate

→ Il T7-Bz-TSO₂ è stato studiato dal punto di vista delle proprietà chimico-fisiche, termiche, ottiche ed elettrochimiche, al fine di valutare le variazioni correlate all'introduzione dell'unità tiofenica solfonata, caratterizzata da una elevata affinità elettronica. I risultati sono stati messi a confronto con quelli di tre analoghi eptameri *push-pull* (Fig.3-2), così costituiti:

T7-Bz-Bz₂: eptamero con unità tiofeniche sostituite in posizione 2 con catene esiliche, alternate ad unità benzotiadiazoliche

T7S-Bz-Bz₂: eptamero con unità tiofeniche sostituite in posizione 2 con catene tioesiliche, alternate ad unità benzotiadiazoliche

T7-Bz-Dp₂: eptamero con unità tiofeniche sostituite in posizione 2 con catene esiliche, alternate ad unità esterne elettrone-accettrici di N-esildichetopirrolidione ed unità centrale benzotiadiazolica

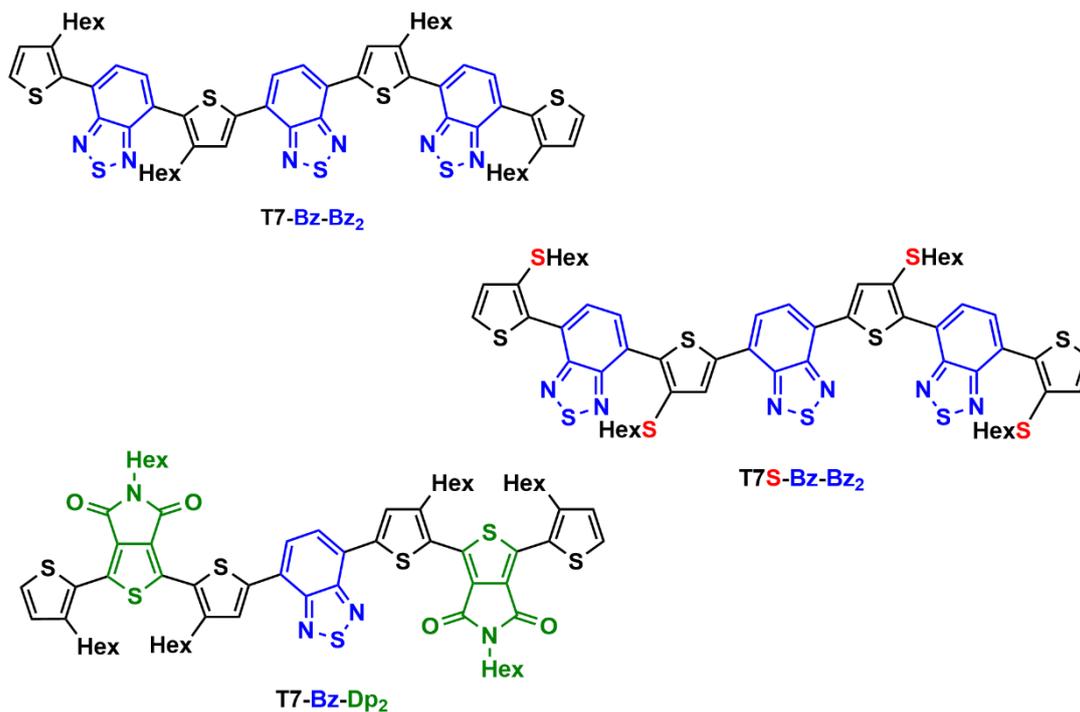


Figura 3-2 Strutture molecolari dei tre oligotiofeni analoghi al T7-Bz-TSO₂

- Dei quattro eptameri sono state investigate le strutture mediante diffrazione ai raggi X.
- È stata testata la potenzialità del T7-Bz-TSO₂ come materiale organico ambipolare ovvero, come donatore e/o accettore nello strato fotoattivo di una cella solare di tipo BHJ. L'oligomero è stato miscelato con i due principali materiali semiconduttori elettron-donatori ed elettron-accettori, ossia rispettivamente il poli-3-esiltiofene (P3HT) e il fenil-C61-butirrato di metile (PCBM).
- Infine, le blende depositate in thin-film sono state valutate sia dal punto di vista ottico, mediante analisi spettrofotometriche, che quello morfologico, attraverso analisi di diffrazione di raggi X.

4. STRUMENTAZIONI E METODI

4.1 TECNOLOGIE ABILITANTI

Per applicazioni in elettronica organica spesso viene richiesto un grado di purezza elevato degli oligomeri e dei polimeri coniugati, in quanto anche solo tracce di sottoprodotti possono alterarne le proprietà ottiche ed elettroniche e quindi inficiare le performance dei dispositivi elettronici organici.

Tuttavia, la purificazione di questi materiali è un processo molto lungo e dispendioso, che spesso richiede l'utilizzo di grandi quantità di solventi. Un approccio alternativo e più attento all'ecosostenibilità dei processi chimici è rappresentato dallo sviluppo di metodologie sintetiche in grado di massimizzare la selettività di una reazione e quindi ridurre la quantità di sottoprodotti indesiderati. Le due principali tecnologie usate nella sintesi degli oligo- e politiofeni sono gli ultrasuoni e le microonde, analizzate in dettaglio nelle seguenti sezioni.

4.1.1 Ultrasuoni

Una reazione chimica in fase liquida può essere condotta mediante l'ausilio degli ultrasuoni ^[1]: questi generano il fenomeno della cavitazione, che funge da sorgente energetica, migliorando di conseguenza il decorso del processo.

Gli ultrasuoni sono delle onde meccaniche sonore, caratterizzate da frequenze superiori a quelle mediamente udibili da un orecchio umano, che normalmente vanno dai 16 Hz ai 18 kHz, mentre il range degli ultrasuoni ricade tra i 20 kHz fino a 100 MHz. In sonochimica si utilizzano frequenze comprese tra 20 e 40 kHz, ovvero quelle raggiungibili dalle classiche strumentazioni da laboratorio. Gli ultrasuoni ad alta frequenza che superano i 5 MHz non sono più in grado di generare cavitazione e vengono utilizzati nelle tecniche di medical imaging.

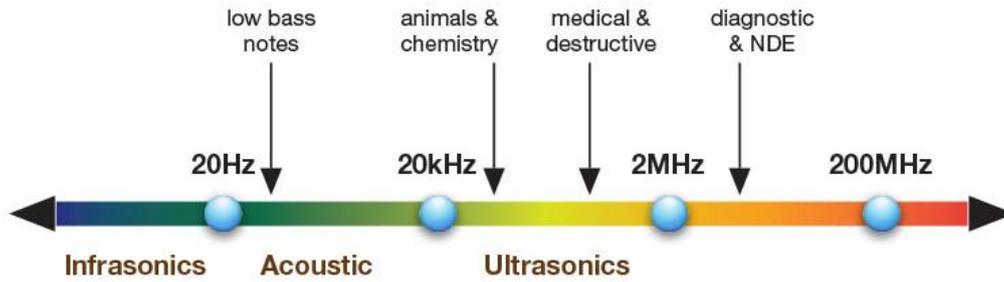


Figura 4.1.1-1 Range di frequenze del suono

La 'driving force' nel miglioramento delle prestazioni di una reazione chimica è la cavitazione ed affinché questa si verifichi, è necessario che almeno una fase del mix di reazione sia un liquido.

Gli ultrasuoni propagano, tra le molecole del mezzo, attraverso una serie di compressioni ed espansioni delle onde. Durante questi cicli, se la potenza è sufficientemente elevata, la rarefazione può vincere sulle forze attrattive tra le molecole di liquido e quindi generare la formazione di bolle di cavitazione. Le bolle continuano a crescere, inglobando a mano a mano vapore o gas dal mezzo (*rectified diffusion*), fino a raggiungere una dimensione di equilibrio, ovvero quando la frequenza di risonanza di queste coincide con la frequenza degli ultrasuoni applicati. Il campo acustico percepito dalle singole bolle, tuttavia, non è stabile a causa delle interferenze con altre bolle in accrescimento che oscillano intorno: alcune di queste subiscono un'espansione improvvisa, raggiungendo una dimensione non stabile e, come conseguenza, collassano violentemente.

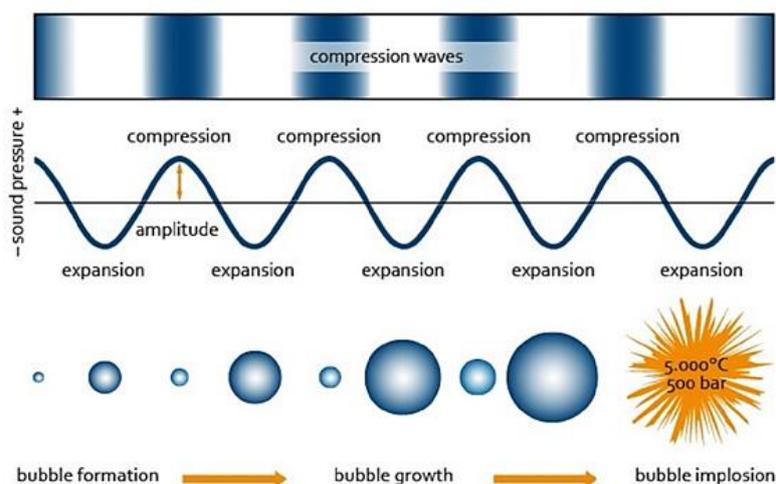


Figura 4.1.1-2 Processo di formazione e collasso di bolle di cavitazione dovuto alla propagazione del suono

Per capire in senso qualitativo come sia correlato il rilascio di energia con il fenomeno della cavitazione, è utile visualizzare ciascuna bolla di cavitazione come un microreattore localizzato, che in un sistema acquoso genera temperature di molte migliaia di gradi centigradi e pressioni superiori a più di mille atmosfere (teoria degli 'hot spots').

Lo strumento più comune in un laboratorio chimico è il bagno a ultrasuoni, che consente di operare con frequenze sui 40 kHz. Si tratta di un apparato molto semplice ed economico, costituito da un bagno di acqua in cui viene immerso il pallone di reazione (Fig.4.1.1-3). La quantità di energia che attraversa le pareti del pallone è genericamente bassa: si aggira intorno agli $1-5 \text{ W cm}^{-2}$.

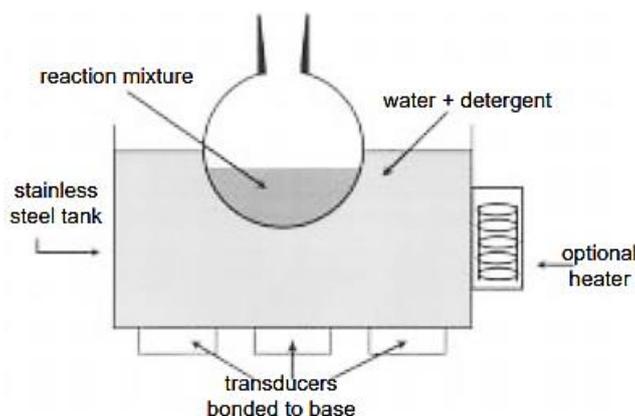


Figura 4.1.1-3 Set-up sperimentale di un bagno a ultrasuoni da laboratorio ^[1]

4.1.2 Micro-onde

In sintesi organica, il riscaldamento con metodi tradizionali prevede lunghi tempi di reazione, set up strumentali complicati e un elevato consumo di reagenti e solventi, con conseguenti problematiche sia di natura ambientale che dal punto di vista della sicurezza e della salute degli operatori. L'irraggiamento con microonde ^[2,3,4] costituisce un modo alternativo per riscaldare o trasferire energia all'interno di un sistema in maniera più efficiente, dal momento che il gradiente di temperatura è orientato dall'interno verso l'esterno dell'apparato di reazione, aumentando di conseguenza le velocità e le rese di reazione e migliorandone anche la selettività.

Le microonde sono onde elettromagnetiche che, nello spettro elettromagnetico, si collocano nella regione fra gli infrarossi e le onde radio, con lunghezze d'onda che vanno da 1 mm a 1 m e frequenze tra 0.3 e 300 GHz (Fig.4.1.2-1).

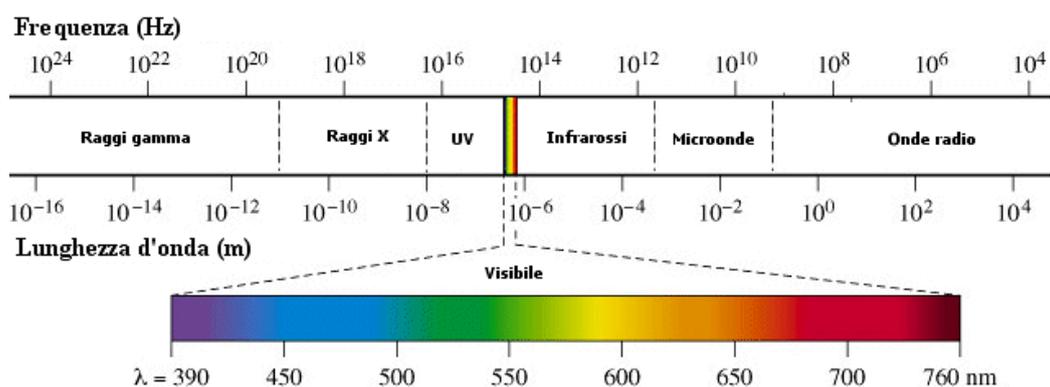


Figura 4.1.2-1 Spettro elettromagnetico

Non tutti i materiali, tuttavia, sono suscettibili al riscaldamento da microonde, dal momento che hanno modi diversi di rispondere a questa sollecitazione, e possono essere classificati come:

- materiali trasparenti alle microonde (es. zolfo)
- materiali che riflettono le microonde (es. rame)
- materiali che assorbono le microonde (es. acqua)

Gli ultimi elencati sono i più importanti.

Nel processo di riscaldamento sono coinvolti due principali meccanismi: la polarizzazione dipolare e la conduzione.

Polarizzazione dipolare

La componente elettrica del campo elettromagnetico oscillante della radiazione interagisce con molecole che possiedono dei momenti dipolari (solventi o soluti nella miscela di reazione), i quali tendono ad allinearsi con esso e a perdere l'energia assorbita in seguito a collisioni, generando il fenomeno della frizione molecolare, principale causa del riscaldamento.

Conduzione

Nei materiali conduttori e semiconduttori, il campo elettromagnetico oscillante provoca la mobilità degli elettroni o degli ioni. La corrente elettrica risultante subisce una resistenza interna del materiale stesso, che genera calore. I materiali molto conduttivi, tuttavia, riflettono la maggior parte della radiazione e quindi non sono adatti per questa tecnica di riscaldamento.

La quantità di calore generata è quindi direttamente proporzionale alla capacità del mezzo di reazione di allinearsi alla frequenza del campo elettromagnetico applicato, ovvero dalle proprietà dielettriche dello stesso. Se invece il dipolo non ha abbastanza tempo per allinearsi al campo, o se si orienta troppo velocemente ad esso, non viene generato calore nel sistema di reazione.

Quantitativamente, l'energia elettromagnetica assorbita e poi convertita, ad una certa frequenza e temperatura, viene determinata attraverso il *fattore di perdita* $\tan\delta$:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

definito come il rapporto tra l'*energia persa* (ϵ''), che indica l'efficienza della conversione della radiazione in calore, e la *costante dielettrica* (ϵ'), che rappresenta la polarizzabilità della molecola. Un elevato valore di $\tan\delta$ (> 0.5) del solvente alla frequenza operante di un classico forno a microonde (2.45 GHz) è necessario perché si verifichi assorbimento di energia e quindi riscaldamento efficiente della miscela (Tab.4.1.2-1).

Tabella 4.1.2-1 Fattori di perdita ($\tan\delta$) di diversi solventi (2.45 GHz, 20°C)

Solvent	$\tan\delta$	Solvent	$\tan\delta$
Ethylene glycol	1.350	1,2-Dichloroethane	0.127
Ethanol	0.941	Water	0.123
DMSO	0.825	Chloroform	0.091
Methanol	0.659	Acetonitrile	0.062
1,2-Dichlorobenzene	0.280	Tetrahydrofuran	0.047
NMP	0.275	Dichloromethane	0.042
Acetic acid	0.174	Toluene	0.040
DMF	0.161	Hexane	0.020

I reattori impiegati per condurre reazioni assistite con le microonde sono generalmente costituiti da materiali semi-trasparenti a queste radiazioni (teflon, borosilicati o quarzo), in modo che la maggior parte dell'energia venga assorbita dal mix di reazione, rendendo il riscaldamento altamente efficiente. La temperatura, che raggiunge in poco tempo valori molto elevati, viene monitorata attraverso sensori infrarossi o sonde, come le termocoppie. Il software dello strumento consente di impostare gli input di potenza, pressione e temperatura alle quali si vuole condurre il processo (Fig.4.1.2-2).

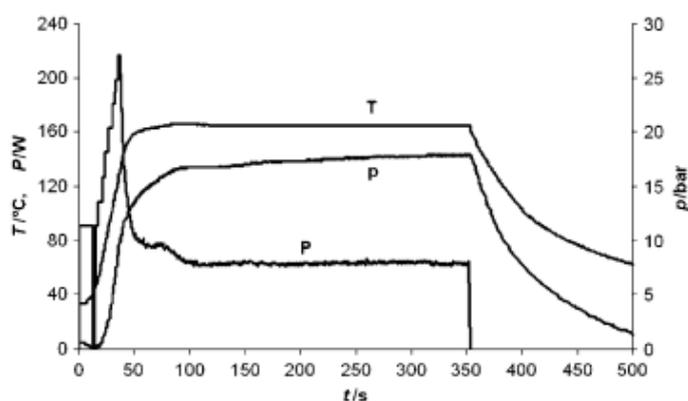


Figura 4.1.2-2 Profilo di temperatura (T), pressione (p) e potenza (P) di un campione di metanolo scaldato a 165°C [3]

4.2 SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO

Le radiazioni nello spettro della luce visibile e ultravioletta, quando vengono assorbite dalla materia, sono in grado di causare delle transizioni elettroniche nelle molecole, promuovendole da uno stato elettronico fondamentale S_0 ad uno stato elettronico eccitato a più alta energia S_1 (Fig.4.2-1). Le bande di uno spettro di assorbimento sono generalmente "larghe" poiché quando una molecola assorbe una radiazione di energia sufficiente a promuovere la transizione elettronica, si verificano anche transizioni rotazionali e vibrazionali [5].

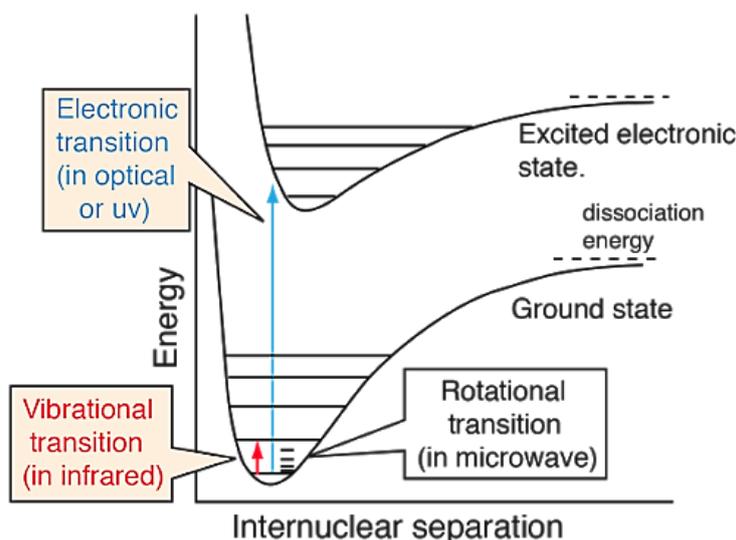


Figura 4.2-1 Transizioni elettroniche in seguito ad assorbimento di radiazioni aventi diverse lunghezze d'onda

In una molecola, gli orbitali coinvolti nel fenomeno dell'assorbimento sono: l'orbitale molecolare occupato a più alta energia, HOMO, e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia, LUMO.

Durante la transizione (Fig.4.2-1), un fotone avente sufficiente energia promuove il salto di un elettrone dall'orbitale molecolare di legame (σ o π) o di non legame (n) nello stato fondamentale, all'orbitale molecolare di anti-legame (σ^* o π^*). Questo si verifica se nel campione sono presenti molecole aventi gruppi cromofori, ovvero gruppi funzionali in grado di assorbire la luce, come i legami multipli C=C, i gruppi nitro $-\text{NO}_2$ o azo $-\text{N}_2$. Solo le transizioni di elettroni n e π hanno energie nel range tra 200-800 nm, e sono quindi rivelabili con analisi spettroscopiche nell'UV-visibile.

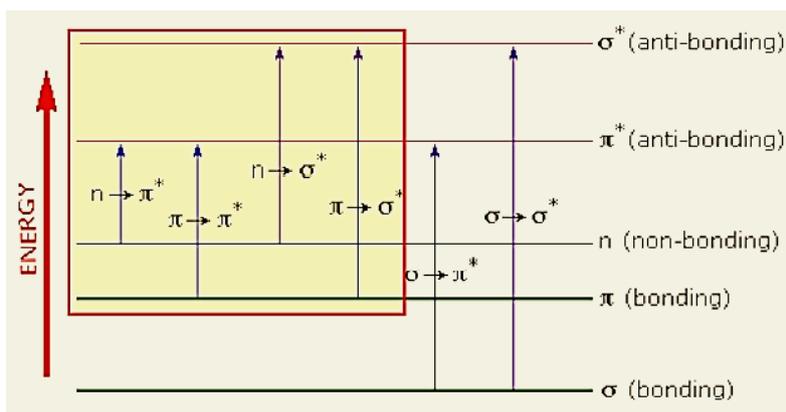


Figura 4.2-2 Diagramma dei livelli energetici e transizioni elettroniche

Quando la radiazione monocromatica attraversa il campione e viene assorbita, la *radianza* P_0 del raggio incidente, definita come l'energia per secondo per unità di area del fascio luminoso, viene attenuata ($P \leq P_0$).

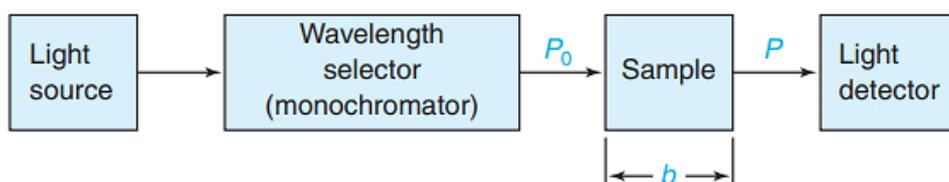


Figura 4.2-3 Diagramma schematico di un esperimento spettrofotometrico

Ciò che viene quindi misurato dal detector non è altro che la *trasmissione* T , definita come la frazione del fascio di luce che attraversa il campione e raggiunge il rivelatore, compresa in un range di valori tra 0 e 1:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

L'*assorbanza* A è una funzione della trasmissione e viene calcolata come:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

La legge di Lambert-Beer è l'espressione che correla la misura dell'assorbanza alla concentrazione della specie nel campione in grado di assorbire la radiazione, ed è definita come:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}bc$$

dove, l'assorbanza A è adimensionale, la *concentrazione* c del campione viene espressa in molarità [M], la *lunghezza del cammino ottico* b in centimetri [cm], mentre l'*assorbività molare* ε , o *coefficiente di estinzione molare*, in [M⁻¹cm⁻¹]. Quest'ultimo è una proprietà intrinseca del materiale, indice della quantità di luce che viene assorbita ad una determinata lunghezza d'onda: maggiore è il coefficiente ε , maggiore sarà l'assorbanza.

È importante precisare che la proporzionalità diretta descritta da questa legge è rispettata solo in determinate circostanze, ossia quando la radiazione del raggio incidente è monocromatica e se la soluzione di campione è molto diluita ($\leq 0,01$ M). Per soluzioni concentrate, le molecole di soluto, costrette in un volume di liquido ridotto, influenzano a vicenda le loro proprietà, inclusa l'assorbività molare.

In Fig.4.2-4 sono illustrate le componenti principali di uno spettrofotometro: la luce, generata da una sorgente continua, viene collimata da una lente e attraversa poi un monocromatore che isola una banda molto stretta di lunghezze d'onda; il raggio altamente monocromatico attraversa la cuvetta, generalmente fatta di quarzo fuso (SiO₂), contenente il campione. La radiazione trasmessa raggiunge il rivelatore (fotomoltiplicatore) che converte il segnale luminoso in un segnale elettrico.

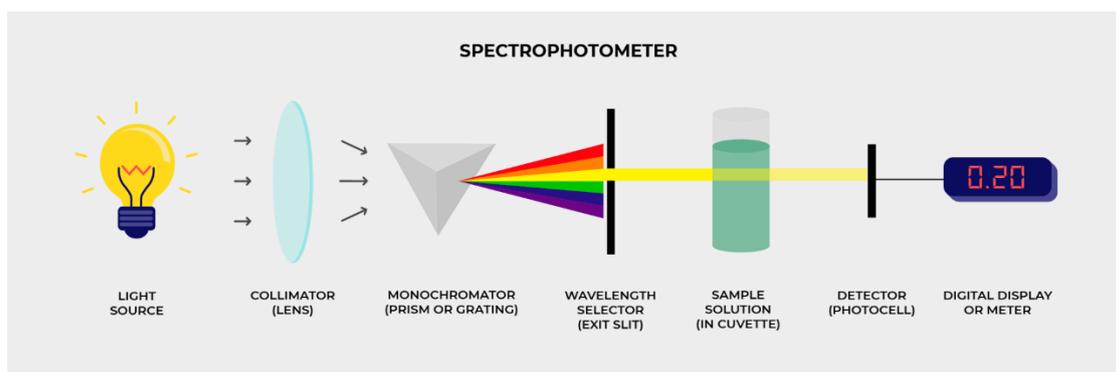


Figura 4.2-4 Schema delle componenti di uno spettrofotometro a singolo raggio

4.3 SPETTROSCOPIA DI EMISSIONE

In seguito all'eccitazione ad uno stato a maggiore energia S_1 , una molecola può tornare allo stato fondamentale in maniera radiativa o non radiativa. In un processo non radiativo, la molecola rilassa allo stato S_0 , cedendo la sua energia alle molecole circostanti attraverso collisioni. Al contrario, quando una molecola rilassa da uno stato eccitato S_1 allo stato a più bassa energia S_0 emettendo un fotone, si parla di transizione radiativa di fluorescenza ^[5] (Fig.4.3-1).

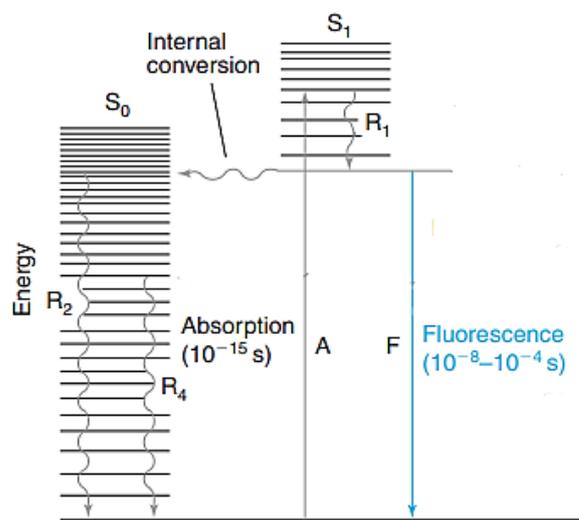


Figura 4.3-1 Rappresentazione di transizioni radiative e non radiative

Più precisamente, in questo processo inizialmente la molecola rilassa velocemente in maniera non radiativa dal sottolivello vibrazionale eccitato dello stato eccitato S_1 al sottolivello vibrazionale fondamentale del medesimo stato (transizione R_1); da qui decade allo stato elettronico fondamentale S_0 emettendo energia (transizione F) e, a seconda dello spostamento della curva di potenziale dello stato S_1 rispetto allo stato S_0 , la molecola può cadere in un sottolivello vibro-rotazionale eccitato dello stato fondamentale S_0 . L'energia emessa in fluorescenza è quindi inferiore rispetto a quella che viene assorbita dalla molecola. Ciò è evidente negli spettri di emissione, dal momento che le bande sono shiftate a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelle di assorbimento.

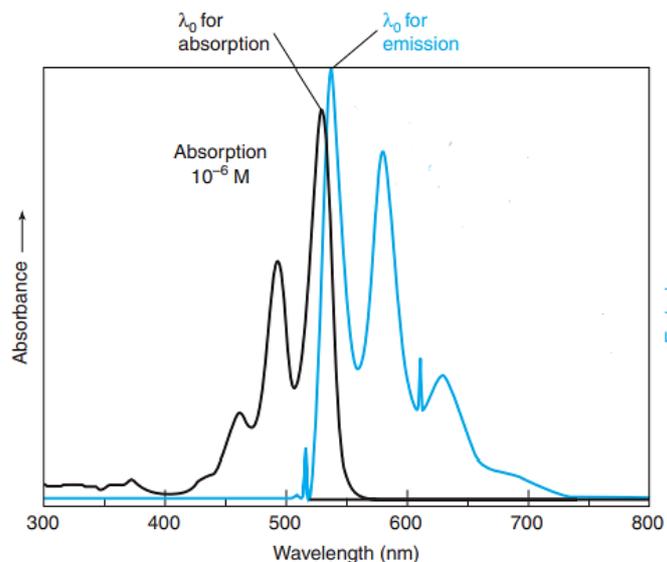


Figura 4.3-2 Shift dello spettro di emissione (in azzurro), a confronto con lo spettro di assorbimento (in nero)

Lo strumento utilizzato per registrare gli spettri di emissione è lo spettrofluorimetro. Come mostrato in Fig.4.3-3, è costituito da una sorgente luminosa nello spettro UV-Vis (lampada allo Xenon), un primo monocromatore che permette di selezionare la lunghezza d'onda di eccitazione (λ_{ex}), un secondo monocromatore, solitamente posizionato a 90° rispetto alla sorgente in modo da minimizzare l'intensità dello scattering della luce che raggiunge il detector, ed infine il rivelatore.

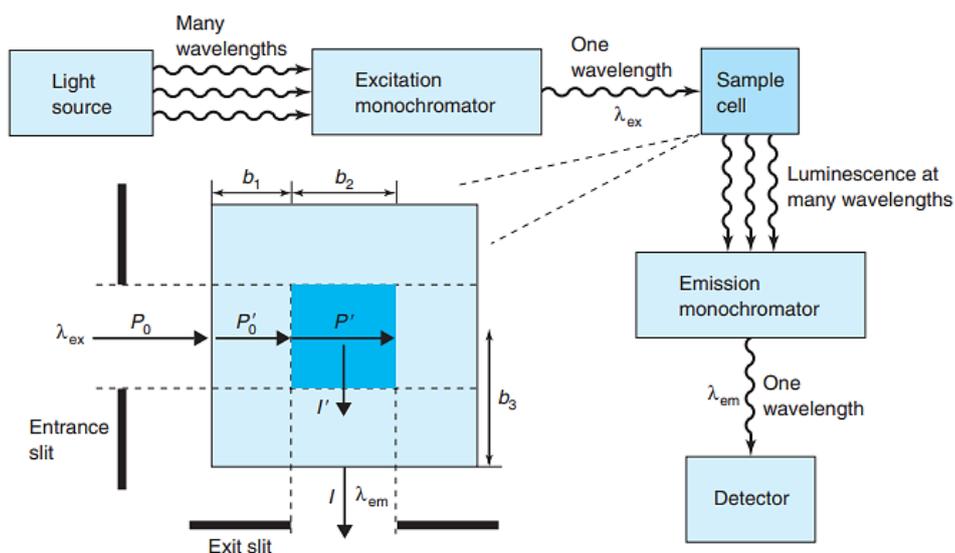


Figura 4.3-3 Rappresentazione schematica di un esperimento di fluorescenza

La *radianza* P'_0 che raggiunge la regione centrale del campione, dopo aver percorso la distanza b_1 , è proporzionale alla *radianza incidente* P_0 secondo l'equazione:

$$P'_0 = P_0 * 10^{-\varepsilon_{ex}b_1c}$$

dove ε_{ex} è l'*assorbività molare* alla lunghezza d'onda λ_{ex} e c è la *concentrazione* dell'analita. Dopo aver attraversato il secondo tratto b_2 si ha:

$$P' = P'_0 * 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}$$

Ci aspettiamo che l'intensità I' dell'emissione sia proporzionale alla radianza assorbita dalla regione centrale:

$$I' = k'(P'_0 - P')$$

con k' *costante di proporzionalità*. Tuttavia, non tutta la radiazione emessa viene osservata, bensì un po' viene assorbita nel tratto di cella b_3 . L'intensità di emissione I che emerge dalla cella viene descritta dalla legge di Lambert-Beer:

$$I = I' * 10^{-\varepsilon_{em}b_3c}$$

dove ε_{em} è l'*assorbività molare* alla lunghezza d'onda λ_{em} e b_3 è la distanza dalla regione centrale all'estremità della cella. Combinando le ultime due equazioni e sostituendo le espressioni che definiscono P'_0 e P' , si ottiene una relazione che correla la radianza incidente all'intensità di emissione:

$$I = k'P_0 10^{-\varepsilon_{ex}b_1c} (1 - 10^{-\varepsilon_{ex}b_2c}) 10^{-\varepsilon_{em}b_3c}$$

in cui è possibile distinguere i tre contributi rispettivamente di perdita di intensità nella regione 1, assorbimento nella regione 2 e perdita di intensità nella regione 3.

Considerando le soluzioni di campione molto diluite ed operando le dovute approssimazioni, si ottiene l'espressione semplificata:

$$I = kP_0c$$

che mette in relazione l'intensità di emissione con la concentrazione di analita.

4.4 CICLOVOLTAMMETRIA

La voltammetria ciclica ^[6] è una tecnica elettrochimica potenziodinamica molto versatile, che permette di studiare il comportamento di specie elettroattive, e fornisce una risposta rapida in un ampio campo di potenziali. Si basa sulla misura della corrente generata durante l'applicazione di una scansione di potenziale, nel caso in cui in soluzione sia presente una specie in grado di ossidarsi o ridursi.

L'apparecchiatura per effettuare questo tipo di analisi è costituita da un potenziostato, collegato a tre elettrodi inseriti in una cella voltammetrica, contenente la soluzione da analizzare. I tre elettrodi sono: l'*elettrodo di lavoro* (WE), l'*elettrodo di riferimento* (RE) ed il *controlettrodo* (CE). La scansione di potenziale viene applicata al WE, sulla cui superficie si verifica la reazione di ossido-riduzione della specie. La corrente generata viene misurata tra il WE e il CE, mentre la presenza del RE, la cui caratteristica fondamentale è quella di essere non polarizzabile, permette di controllare il potenziale che viene applicato all'elettrodo di lavoro. La misura va effettuata in pieno regime diffusivo della specie elettroattiva: per eliminare i contributi convettivi, la soluzione viene mantenuta a temperatura ambiente e in condizione di quiescenza, evitando qualsiasi fenomeno di perturbazione; per quanto riguarda invece la migrazione, si ricorre all'utilizzo di un elettrolita di supporto che attenua le forze attrattive e repulsive fra l'elettrodo di lavoro e gli ioni presenti in soluzione.

La ciclovoltammetria può essere considerata come una successione della voltammetria a scansione lineare (LSV: linear sweep voltammetry), in cui, a differenza di quest'ultima, viene applicata all'elettrodo di lavoro una tensione variabile nel tempo secondo un profilo triangolare: dopo aver applicato una rampa lineare di potenziale tra t_0 e t_1 , questa viene invertita per tornare al valore di potenziale iniziale al tempo t_2 . In Fig.4.4-1 vengono illustrati l'andamento della scansione di potenziale e l'analogo voltammogramma.

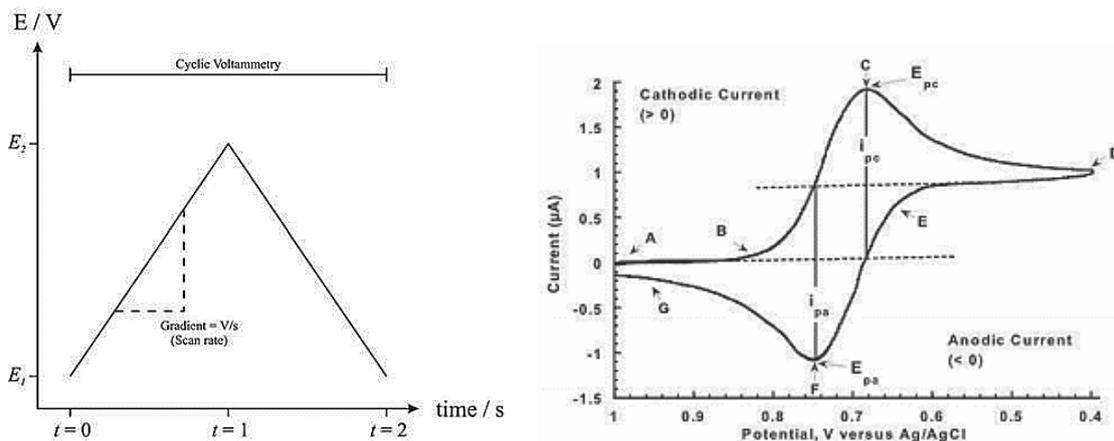


Figura 4.4-1 A sinistra andamento triangolare della scansione di potenziale applicata all'elettrodo di lavoro. A destra rappresentazione di un tipico voltammogramma ciclico

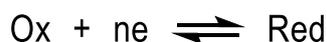
Il grafico E vs i ha un caratteristico andamento a ciclo chiuso, la cui forma dipende sensibilmente dalla specie studiata e dalla reversibilità della reazione redox. È possibile suddividere il grafico in due sezioni: la sezione individuata in figura dalle lettere A, B, C e D, rappresenta la *scansione catodica* di potenziale, mentre la sezione indicata con le lettere E, F, G rappresenta la *scansione anodica* in cui viene invertita la rampa di potenziale. Ciò che si osserva nel tratto A è una corrente residua iniziale, dovuta a diverse cause, come, ad esempio, la resistenza della cella, la scarica di possibili tracce di ossigeno, la corrente capacitiva ed il rumore di fondo del circuito. Qui, il potenziale non è ancora sufficientemente negativo per far avvenire la scarica della specie. Il successivo tratto ascendente B indica un aumento della velocità della reazione di riduzione all'elettrodo: lo strato di diffusione si impoverisce della specie elettroattiva, che, raggiunta la superficie elettrodica, viene ridotta ($O + ne^- \rightarrow R$). Superato il massimo della curva, corrispondente al punto C, l'andamento del grafico diventa discendente fino al punto D: la specie depolarizzante è stata quasi completamente consumata e la corrente diminuisce poiché la velocità di diffusione dal bulk della soluzione alla superficie catodica è molto più lenta della velocità di scarica della specie.

Nella sezione anodica invece, identificata dalle lettere E, F e G, si inverte la rampa applicando un potenziale più positivo: qui la concentrazione della specie ridotta diminuisce poiché va incontro alla reazione di ossidazione ($R \rightarrow O + ne^-$).

La forma del voltammogramma è strettamente correlata alla velocità della reazione di ossidoriduzione e quindi alla reversibilità della coppia redox analizzata: minore è la reversibilità della coppia, maggiore sarà la distorsione del grafico.

Da esso si possono ricavare varie informazioni: le principali sono il *potenziale di picco* E_p , correlato al potenziale di riduzione della coppia redox, e la *corrente di picco* I_p .

Prendendo in esame una generica coppia redox $Ox \leftrightarrow Red$, la reazione di ossidoriduzione può essere espressa come:



Per una reazione reversibile, la distanza tra i due picchi, catodico e anodico, è data da:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{0,05916}{n} V$$

dove n è il numero di elettroni scambiati durante il processo di ossidoriduzione.

Nel caso in cui il processo sia irreversibile, tale distanza aumenta.

In questo modo è possibile esprimere il potenziale di una coppia redox come la semisomma dei potenziali di picco anodico, E_p^a , e catodico, E_p^c :

$$E_{red} = \frac{1}{2} (E_p^a - E_p^c) = E_{\frac{1}{2}}$$

Il potenziale così calcolato viene definito potenziale di mezz'onda, e corrisponde al valore di potenziale nel momento in cui la concentrazione della specie ossidata è la metà di quella al tempo zero.

4.5 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale ^[7] (DSC) è la principale analisi termica per la caratterizzazione di molti tipi di materiali, come polimeri, metalli o anche materiali ceramici. Il principio di funzionamento di questa tecnica, in condizioni dinamiche,

consiste nel ricavare informazioni sulle transizioni di fase sperimentate dal materiale in esame, in seguito ad un riscaldamento o raffreddamento controllato. In particolare, la DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione oggetto d'analisi ed un riferimento (solitamente una capsula vuota), mentre vengono entrambi sottoposti alla medesima variazione di temperatura.

La relazione su cui si basa questa tecnica è la l'equivalente termico della legge di Ohm, che correla il *flusso di calore* dQ alla *variazione di temperatura* dT , secondo l'espressione:

$$dQ = \frac{dT}{R}$$

dove R è la *resistenza termica* del disco termoelettrico, usato per il processo di riscaldamento.

Due crogioli identici isolati termicamente, costituiti da un materiale idoneo a resistere alle alte temperature senza interferire con il campione, come, ad esempio, alluminio, vengono posizionati negli alloggiamenti all'interno della fornace. Uno dei due portacampioni rimane vuoto, in quanto costituisce il riferimento per la misura differenziale.

All'interno della camera di riscaldamento viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di argon o azoto, così da evitare possibili fenomeni ossidativi che interferirebbero con l'analisi. Una volta impostato il programma termico, generalmente una rampa lineare di temperatura, un disco termoelettrico riscaldato elettricamente cede il proprio calore ai due crogioli in egual misura: la variazione di temperatura che si registra tra i due provini è dovuta alle transizioni di fase che il campione sperimenta, in particolare una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una reazione endotermica avrà l'effetto opposto. Per la rilevazione delle variazioni di temperatura, lo strumento è equipaggiato con un sistema di termocoppie.

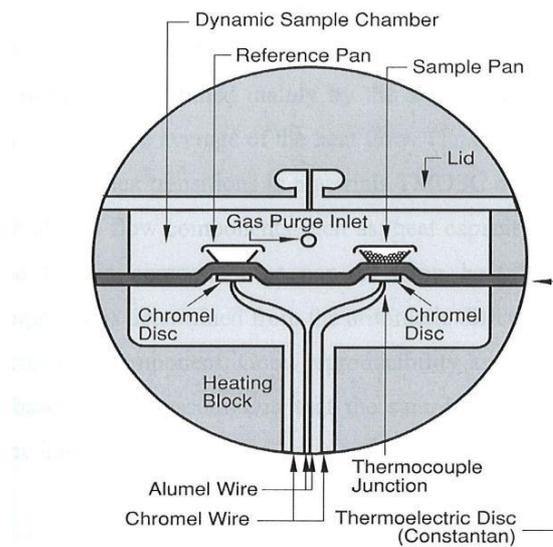


Figura 4.5-1 Sezione di una fornace per analisi DSC

Il *flusso di calore differenziale* (dH/dT) all'interno dei due portacampioni è direttamente proporzionale alla differenza dei due segnali in uscita dalle due giunzioni delle termocoppie, secondo l'equazione:

$$\frac{dH}{dT} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

dove H è l'*entalpia* in [J/mol], C_p è la *capacità termica specifica* in [J/K·mol] e $f(T, t)$ è la *risposta cinetica del campione* in [J/mol].

I termogrammi così ottenuti (Fig.4.5-2) presentano sull'asse delle ascisse la temperatura alla quale si verifica la transizione fisica, mentre sull'asse delle ordinate il flusso di calore che la caratterizza.

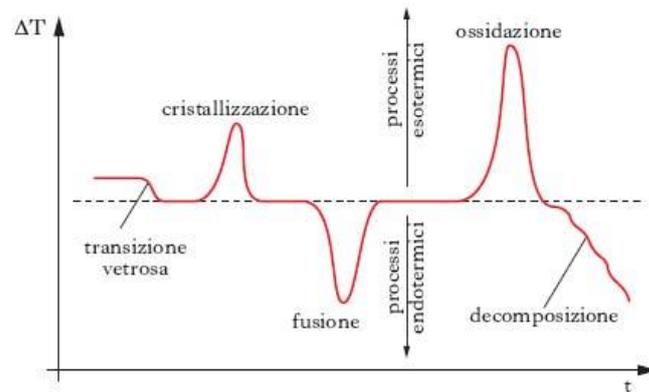


Figura 4.5-2 Rappresentazione delle transizioni fisiche in un termogramma

Grazie all'elevata sensibilità della tecnica, dai risultati si possono ricavare numerose informazioni sulle variazioni energetiche subite dal materiale esaminato, alcune delle quali sono:

- capacità termica (C_p)
- temperatura di fusione (T_f), cristallizzazione (T_c)
- temperatura di transizione vetrosa (T_g)
- entalpia di fusione (ΔH_f) e di cristallizzazione (ΔH_c)
- grado di cristallinità
- stabilità ossidativa e di decomposizione

4.6 DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)

La determinazione della struttura di sistemi molecolari viene effettuata attraverso l'uso di diverse metodologie, una delle quali è la diffrazione dei raggi X [7].

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da lunghezze d'onda da 10^{-6} nm a 10 nm, generate da transizioni elettroniche che interessano gli *elettroni di core*. La sorgente più comunemente usata nelle strumentazioni di laboratorio è il tubo a raggi X, o *tubo di Coolidge* (Fig.4.6-1).

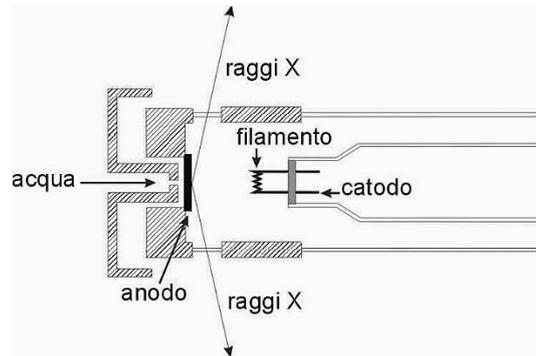


Figura 4.6-1 Struttura di un tubo a raggi X

In un filamento di tungsteno (catodo), posto all'interno di un tubo di vetro tenuto sottovuoto, viene fatta passare un'elevata corrente, che causa la generazione di elettroni per effetto termoionico. Questi vengono poi accelerati verso l'anodo metallico, solitamente una lastra di Cu o altro metallo, grazie all'elevato voltaggio (ordine di decine di kiloelettronvolts). La collisione con la lastra provoca l'espulsione di un elettrone di *core*, causando in questo modo una riorganizzazione elettronica a cascata: un elettrone da un guscio più esterno decade per colmare la lacuna generata dall'espulsione dell'elettrone di *core*, emettendo radiazioni X in tutte le direzioni e la cui lunghezza d'onda dipende dalla natura del materiale usato come anodo. La radiazione così prodotta non è una radiazione monocromatica, in quanto il decadimento elettronico può verificarsi da stati vibro-rotazionali a diversa energia. Generalmente si seleziona una sola lunghezza d'onda utilizzando degli opportuni filtri, che siano in grado di assorbire la maggior parte delle radiazioni diverse rispetto a quella selezionata, e degli elementi ottici, come, ad esempio, i monocromatori.

Il principio di funzionamento di questa tecnica si basa sullo studio dell'interazione tra la radiazione X ed il campione in esame. La radiazione penetra all'interno del reticolo cristallino del materiale e viene successivamente diffratta in tutte le direzioni, generando un pattern di diffrazione caratteristico di ciascun materiale. I raggi diffusi creano dei fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva, dovuti alla riflessione delle onde da parte di diversi piani cristallini paralleli (Fig.4.6-2).

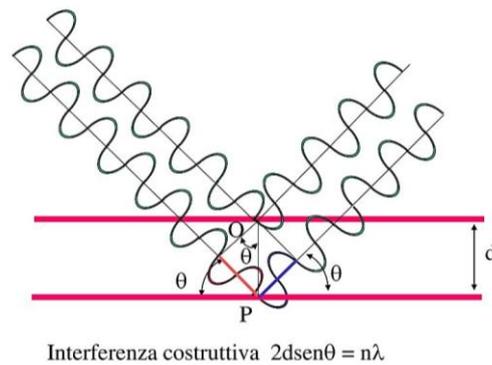


Figura 4.6-2 Fenomeno di diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo

La relazione che correla la lunghezza d'onda della radiazione alla distanza dei piani cristallografici, in funzione dell'angolo θ di riflessione, è la Legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Sfruttando questo effetto, è possibile risalire alle distanze interatomiche ed intermolecolari e quindi ricostruire la struttura di un materiale.

Le analisi di diffrazione dei raggi X possono essere effettuate sia su cristalli (Single Crystal-XRD), che su polveri (XRD-Powder). La XRPD è una tecnica molto più versatile, in quanto permette di analizzare materiali solidi policristallini.

Lo spettro di diffrazione che si ottiene con questa tecnica riporta l'intensità della radiazione che raggiunge il detector in funzione dell'angolo tra questo e la sorgente, posizionati con una precisa geometria all'interno di un apparato chiamato goniometro (Fig.4.6-3).

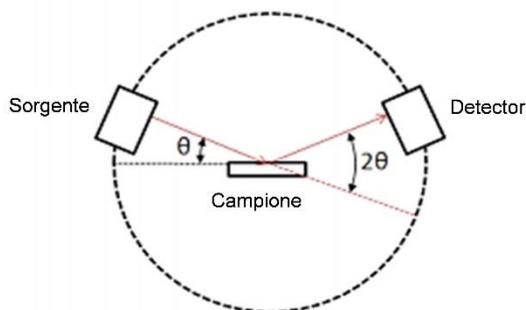


Figura 4.6-3 Schema del funzionamento di uno strumento per analisi XRD

Da un diffrattogramma (Fig.4.6-4) si possono ricavare informazioni sia qualitative che quantitative. Per quanto riguarda l'analisi qualitativa, esistono dei database contenenti gli spettri caratteristici di quasi tutte le specie cristalline conosciute: è possibile così confrontare il diffrattogramma ottenuto con questi, e risalire all'identificazione del materiale esaminato. La larghezza di una riga ci dà informazioni sulle dimensioni dei domini cristallini: maggiore è la grandezza dei domini, più stretto sarà il picco. Dalle intensità relative dei picchi, invece, si può individuare la composizione percentuale delle varie fasi presenti nel campione.

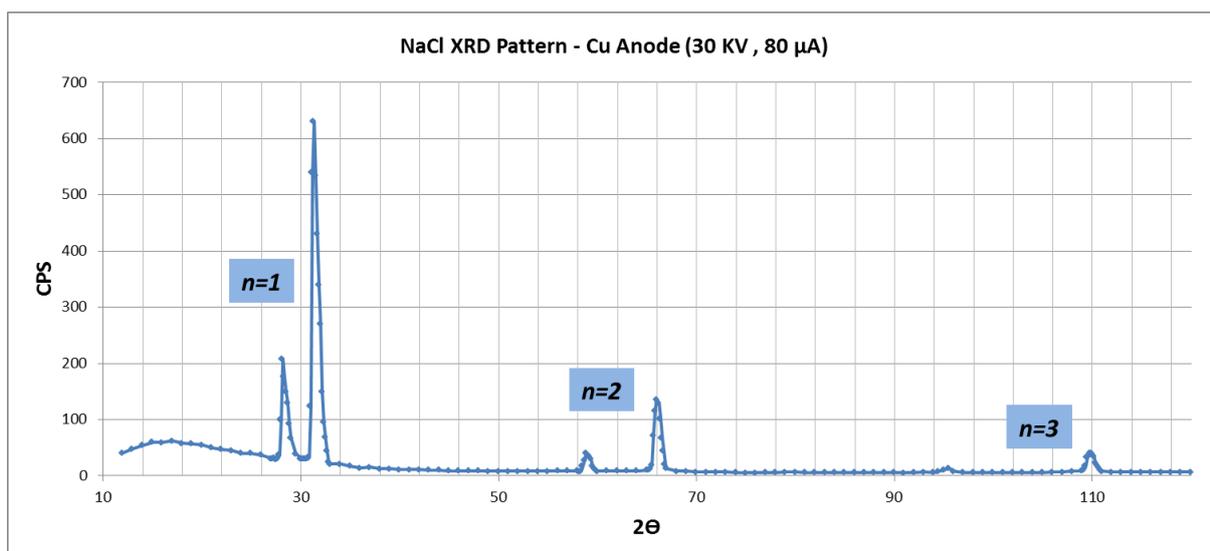


Figura 4.6-4 Esempio di un diffrattogramma

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.J. Mason, *Ultrasound in synthetic organic chemistry*, Chemical Society Reviews 26 (1997) 443-451
- [2] A.S. Grewal, K. Kumar, S. Redhu, S. Bhardwaj, *Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach*, Int. Res J Pharm. App Sci. 3 (2013) 278-285
- [3] C.O. Kappe, *Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry*, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1127–1139
- [4] S. Alesi, F. Di Maria, M. Melucci, D.J. Macquarrie, R. Luque, G. Barbarella, *Microwave-assisted synthesis of oligothiophene semiconductors in aqueous media using silica and chitosan supported Pd catalysts*, Green Chem.10 (2008) 517-552
- [5] David S. Hage, James D. Carr, *Chimica analitica e analisi quantitativa*, Piccin (2015)
- [6] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, Wiley (2000)
- [7] D.A. Skoog, J.F Holler, S.R Crouch, L. Sabbatini, *Chimica analitica strumentale*, Edises: Napoli, (2009)

5. RISULTATI E DISCUSSIONE

5.1 SINTESI T7-Bz-TSO₂

Come descritto nello scopo della tesi, l'obiettivo di questo lavoro è quello di investigare le proprietà chimico-fisiche, ottiche ed elettrochimiche di un nuovo eptamero a base tiofenica in cui sono stati introdotti in maniera alternata due diversi blocchi elettron-accettori: il benzotriadiazolo e il tiofene S,S-diossidato.

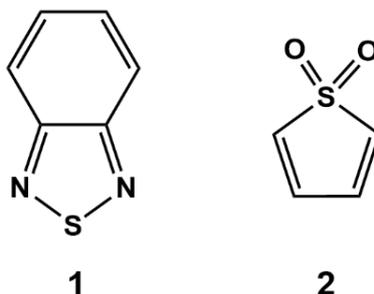


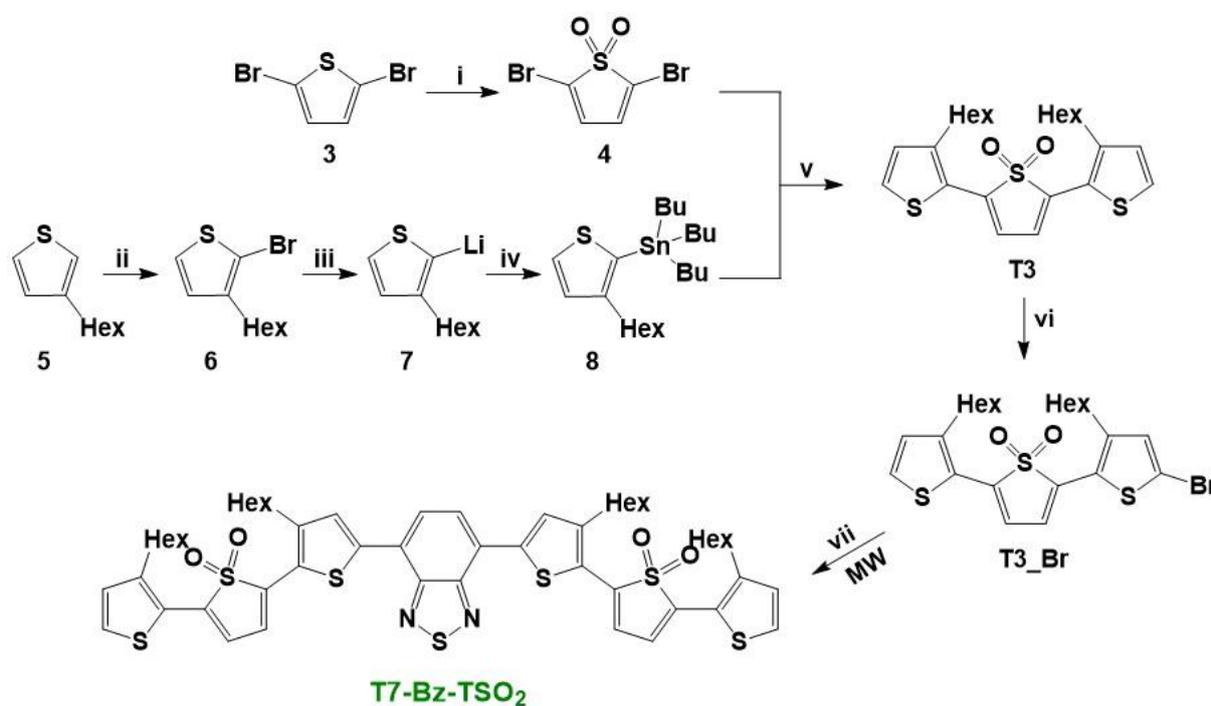
Figura 5.1-1 Strutture del benzotriadiazolo (1) e del tiofene S,S-diossidato (2)

L'eptamero presentato in questo studio è strutturato con sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D, cioè alterna unità elettron-ricche, costituite dal 3-esiltiofene, ad unità elettron-povere, ovvero il benzotriadiazolo (Bz) ed il tiofene S,S-diossidato (TSO₂). Particolare attenzione è stata rivolta a questa seconda unità: lo zolfo tiofenico possiede due coppie di elettroni che partecipano all'aromaticità del sistema e che possono essere sfruttate per la formazione di nuovi legami. Quando i due doppietti si trovano impegnati nel legame con gli ossigeni, si perde il carattere aromatico dell'anello tiofenico, con conseguenti variazioni delle energie degli orbitali di frontiera HOMO e LUMO. È stato infatti osservato che gli oligotiofeni aventi in catena questa unità diossidata presentano ridotti Energy Gap (E_g), affinità elettronica più elevata ed energie di ionizzazione maggiori rispetto alle analoghe molecole non ossigenate. Quindi, grazie a queste proprietà, il tiofene S,S-diossidato si presta ad essere utilizzato come unità elettron-accettrice all'interno di materiali fotoattivi utilizzati nelle celle solari organiche. Inoltre, la presenza del gruppo funzionale -SO₂ in catena principale potrebbe favorire la formazione di ulteriori interazioni intermolecolari, e.g. legami a idrogeno, portando ad una diversa capacità aggregativa del materiale tiofenico.

In dettaglio, il T7-Bz-TSO₂ presenta una struttura altamente coniugata con due unità tiofeniche ossidate periferiche ed una unità centrale di benzotiadiazolo.

Le quattro unità tiofeniche restanti sono funzionalizzate in posizione 3 con catene lineari esiliche, che favoriscono la solubilità dell'oligomero in comuni solventi organici come diclorometano, cloroformio, THF e diclorobenzene.

La strategia di sintesi utilizzata per la preparazione del T7-Bz-TSO₂ è presentata nello schema 5.1-1.



Schema 5.1-1 Schema sintetico del T7-Bz-TSO₂. i) 2 eq. H₂O₂ (50%, v/v), CF₃COOH:CH₂Cl₂ (1:2, v/v). ii) 1.1 eq. NBS, CH₃COOH glaciale/ CH₂Cl₂ (1:2, v/v). iii) 1.1 eq. BuLi, THF anidro. iv) 1.2 eq. Sn(Bu)₃Cl. v) Pd[P(Ph)₃]₄ (5% per attacco), toluene. vi) 0.6 eq. NBS, CH₂Cl₂. vii) 1 eq. di estere pinacolico dell'acido 2,1,3- benzotiadiazolo-4,7- bis(boronico), Pd(dPPF)Cl₂ (5% per attacco), 4 eq. NaHCO₃, H₂O:THF (1:2, v/v), condotta a 80°C, assistita da microonde (MW)

Inizialmente sono stati sintetizzati i due starting material (4) e (8) per la formazione del trimero (T3). Il 2,5-dibromotiofene (3), disponibile commercialmente, viene ossidato selettivamente in posizione ipso, utilizzando come agente ossidante il perossido d'idrogeno. Parallelamente viene preparato il derivato tiofenico stannilato (8), a partire dal 3-esiltiofene, anch'esso disponibile commercialmente, sfruttando reazioni di

bromurazione e di stannilazione. I due intermedi (4) e (8) vengono fatti reagire mediante Stille cross-coupling per formare il trimero, che viene successivamente monobromurato con N-bromosuccinimide. Infine, l'intermedio (T3_Br) viene fatto reagire con l'estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(borónico), mediante reazione di Suzuki assistita da microonde, portando alla formazione del T7-Bz-TSO₂ con resa di reazione del 49%.

Le caratteristiche di questo nuovo materiale sono state confrontate con quelle di altri tre eptameri con analoga struttura (Fig.5.1-2), sintetizzati in un precedente lavoro di tesi, che differiscono per i gruppi elettron-poveri ed elettron-ricchi della catena principale.

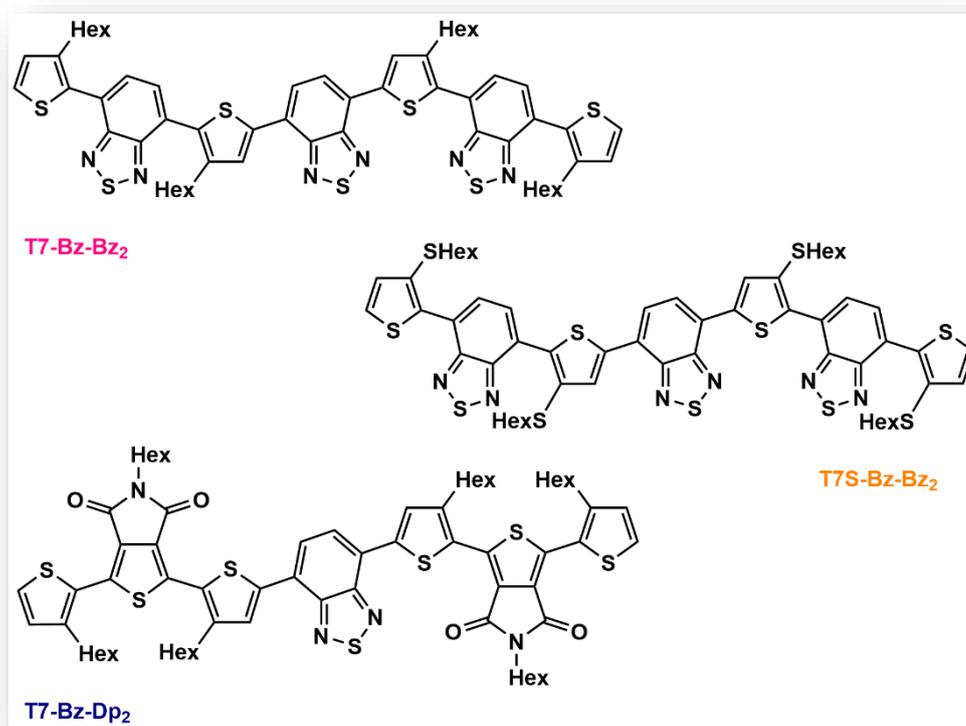


Figura 5.1-2 Struttura molecolare di tre oligotiofeni analoghi al T7-Bz-TSO₂

Nello specifico, il T7-Bz-Bz₂ presenta quattro unità elettro-donatrici esiltiofeniche, alternate a quattro unità elettron-accettrici benzotriadiazoliche; il T7S-Bz-Bz₂ differisce dal T7-Bz-Bz₂ per la presenza di catene tioesiliche in catena laterale; infine, il T7-Bz-Dp₂ è costituito da quattro unità elettro-donatrici esiltiofeniche, alternate a due diverse

unità elettron-accettrici, ovvero un benzotriadiazolo centrale e due dichetopirroli periferici.

5.2 CARATTERIZZAZIONE SPETTROFOTOMETRICA

Gli spettri di assorbimento UV-Vis e di fotoluminescenza dell'eptamero T7-Bz-TSO₂ sono stati registrati sia in soluzione di diclorometano che in solido, in seguito a deposizione per drop casting in thin-film. Inoltre, sono stati registrati gli spettri di assorbimento del composto in esame in blenda sia con il PCBM che con il P3HT, in rapporto 1:1; le blende, in soluzione di o-diclorobenzene, sono state depositate in thin-film mediante *Doctor Blade*.

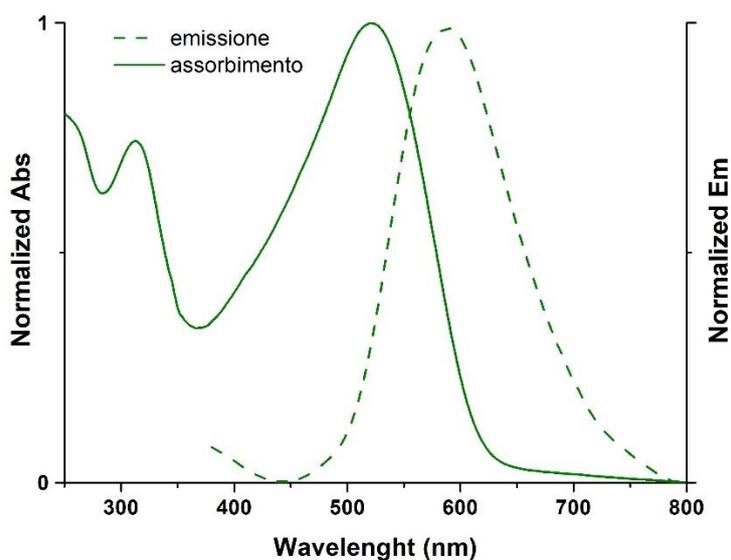
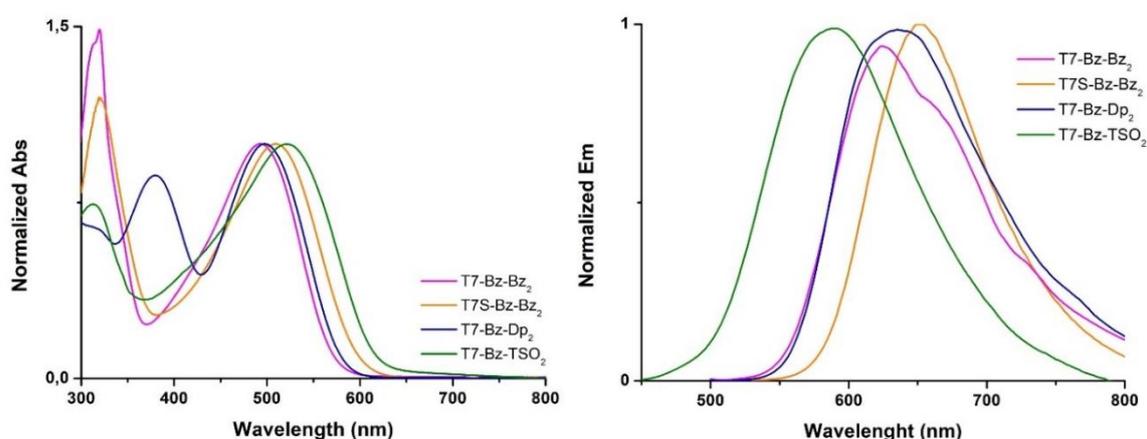


Figura 5.2-1 Spettri di assorbimento UV-Vis (—) e di fotoluminescenza (- - -) del T7-Bz-TSO₂

Dall'analisi spettrofotometrica del T7-Bz-TSO₂ si osservano due massimi di assorbimento, rispettivamente a 312 nm e 520 nm, la cui banda ad energia inferiore (e quindi maggiore lunghezza d'onda) è attribuibile alla transizione elettronica intramolecolare $\pi \rightarrow \pi^*$. Inoltre, la molecola presenta un massimo di emissione a 590 nm, con uno *Stokes' shift* risultante di circa 70 nm, indicando che il cambiamento delle

proprietà elettroniche (momento di dipolo) tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato è molto piccolo.

Gli spettri di assorbimento e di emissione del T7-Bz-TSO₂ sono stati inoltre confrontati con le caratteristiche ottiche dei tre analoghi eptameri T7-Bz-Bz₂, T7S-Bz-Bz₂, T7-Bz-Dp₂.



	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes' shift (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
T7-Bz-Bz₂	320, 495	620	125	39000
T7-Bz-Dp₂	380, 500	640	140	36000
T7S-Bz-Bz₂	320, 510	652	142	37000
T7-Bz-SO₂	312, 522	590	68	37000

Figura 5.2-2 Confronto degli spettri di assorbimento e di fotoluminescenza del T7-Bz-TSO₂ con i tre analoghi eptameri

Come si osserva in Fig.5.2-2, nel caso dello spettro di assorbimento, il T7-Bz-TSO₂ presenta uno shift batocromico rispetto agli tre eptameri, ovvero presenta il picco di assorbimento ad una lunghezza d'onda λ_{abs} maggiore. L'introduzione in catena principale della funzionalità -SO₂ (unità elettrone-accettrice A₁) altamente elettronegativa, causa una diminuzione dell'*energy gap* molecolare, che si manifesta con un assorbimento a lunghezze d'onda più elevate. Per quanto riguarda, invece, lo spettro di emissione, il nuovo eptamero T7-Bz-TSO₂ presenta uno shift ipsocromico verso lunghezze d'onda λ_{em} più basse, che si traduce in un valore di *Stokes' shift* più

piccolo rispetto agli altri tre oligomeri. Questo potrebbe essere dovuto ad una maggiore rigidità e planarità della struttura molecolare, in soluzione, attribuibile alla presenza di gruppi funzionali, come il gruppo solfonico, che favoriscono le interazioni intra- e intercatena.

Il coefficiente di estinzione molare ϵ , calcolato per una concentrazione unitaria, risulta essere pari a circa $37000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, in linea con i valori ottenuti per gli altri tre eptameri.

Successivamente sono state investigate le proprietà ottiche del T7-Bz-TSO₂ in solido, e in blenda con P3HT e PCBM (Fig.5.2-3).

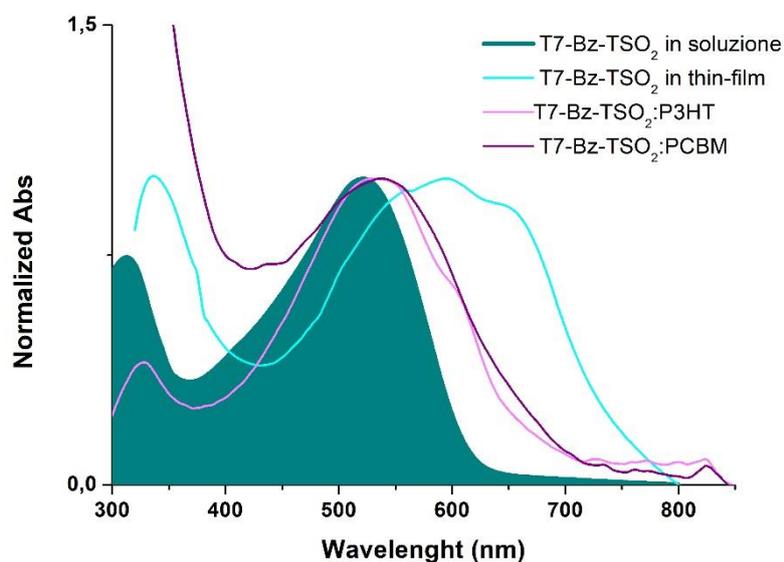


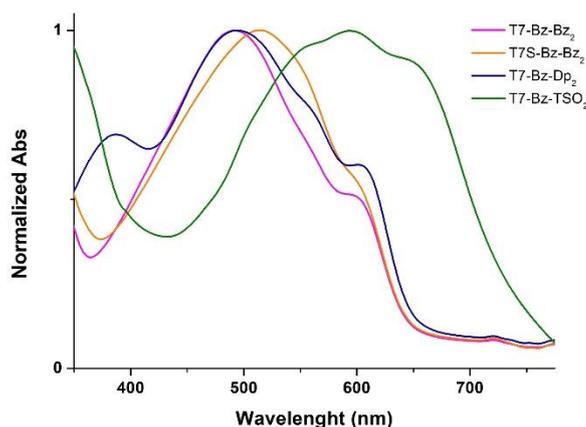
Figura 5.2-3 Spettri di assorbimento del T7-Bz-TSO₂ in soluzione, in thin-film, in blenda con P3HT e in blenda con PCBM

In particolare, si osserva che, passando dalla soluzione al thin-film, la banda di assorbimento subisce uno shift di circa 70 nm verso lunghezze d'onda maggiori. Inoltre, il picco dello spettro in thin-film risulta nettamente più allargato e presenta ulteriori bande vibroniche a circa 560 nm e 645 nm, derivante da un più alto grado di ordine delle catene oligomeriche allo stato solido.

Per quanto riguarda gli spettri di assorbimento corrispondenti alle due blende, è possibile anche in questo caso osservare uno spostamento batocromico, seppur in misura minore rispetto allo spettro in solido. Per entrambe le blende si osserva un

allargamento dei picchi, che consente di coprire la maggior parte del range visibile, da 400 nm a 700 nm.

Lo spettro di assorbimento in solido T7-Bz-TSO₂ è stato inoltre confrontato con quelli degli altri tre eptameri (Fig.5.2-4): in accordo con quanto emerso dallo spettro di assorbimento in soluzione, anche in questo caso lo spettro del T7-Bz-TSO₂ presenta il maggiore shift batocromico, con una λ_{abs} pari a 595 nm. In tutti e quattro gli spettri degli eptameri in thin-film è possibile osservare un allargamento di banda, se confrontati con gli analoghi spettri in soluzione, anche in questo caso dovuto ad una maggiore rigidità delle macromolecole allo stato solido, che favorisce la complanarità tra le strutture e quindi un miglior impaccamento.



	λ_{abs} (nm)
T7-Bz-Bz ₂	490
T7-Bz-Dp ₂	495
T7S-Bz-Bz ₂	514
T7-Bz-SO ₂	595

Figura 5.2-4 Spettri di assorbimento dei quattro eptameri in thin-film

Infine, sono state valutate le differenze spettrali in assorbimento in solido di tutti e quattro gli eptameri aventi sequenza generale D-A-D-A-D-A-D, blendati con P3HT e PCBM (Fig.5.2-5).

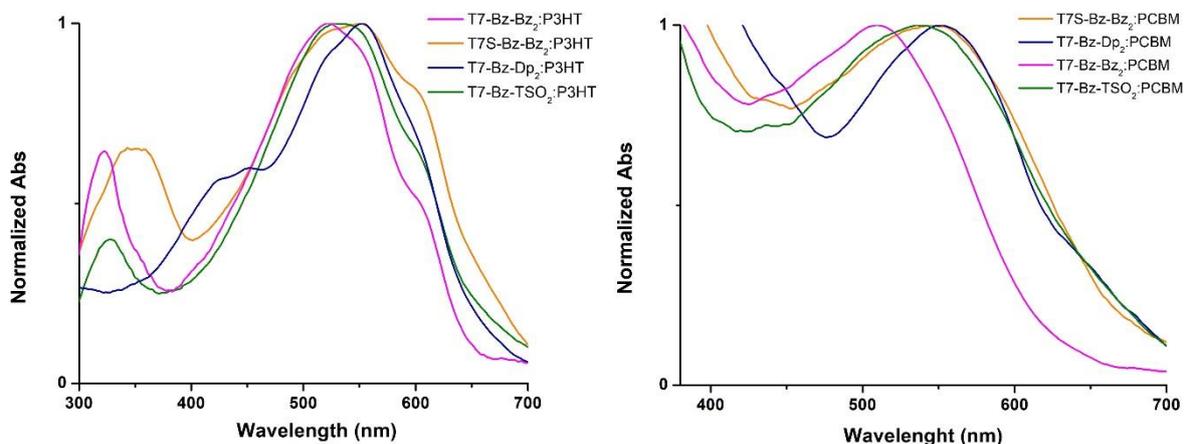


Figura 5.2-5 Da sinistra, spettri di assorbimento degli eptameri blendati con P3HT e spettri di assorbimento degli eptameri blendati con PCBM

In particolare, si osserva che, sia nel caso delle blende con P3HT che con PCBM, le bande di assorbimento subiscono un leggero shift batocromico e risultano più allargate rispetto alle bande degli oligomeri non blendati, coprendo un intervallo tra 300 nm e 700 nm.

5.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

Le misure ciclovoltammetriche sono state effettuate a diverse velocità di scansione, in un range tra 200 mV/s e 10 mV/s. L'intervallo di potenziali osservato va da -1.35 eV a +1.45eV. In Fig.5.3-1 si riporta il risultato dell'eptamero T7-Bz-TSO₂:

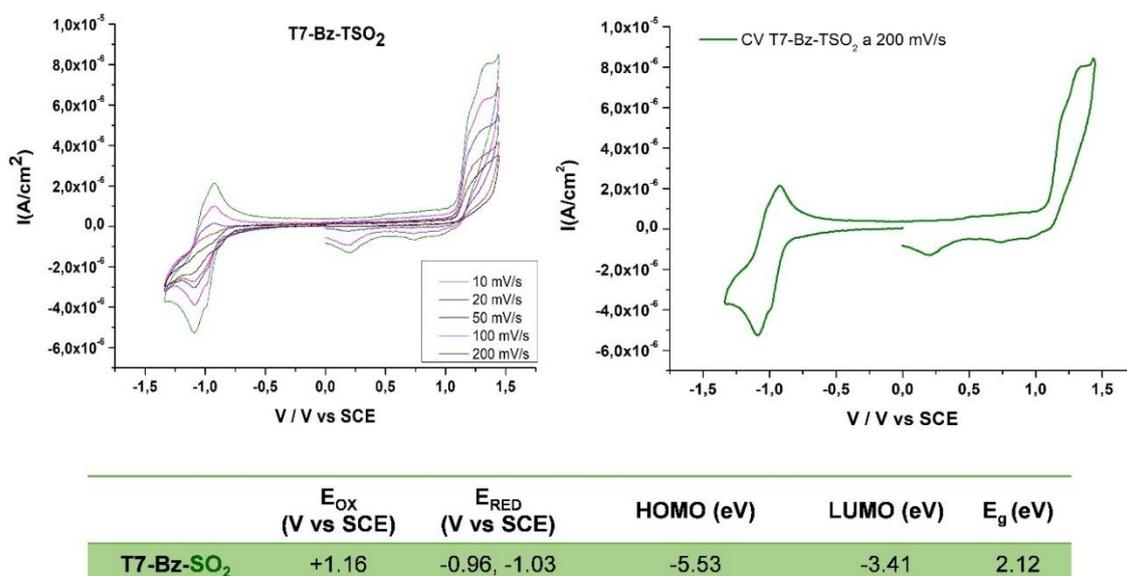


Figura 5.3-1 Da sinistra, voltammogramma dell'eptamero T7-Bz-TSO₂ a diverse velocità di scansione e voltammogramma del T7-Bz-TSO₂ alla velocità di scansione di 200 mV/s

Come è possibile osservare dai voltammogrammi, a potenziali negativi (riducenti), si osserva la presenza di due onde di riduzione consecutive molto vicine, quasi reversibili. Questo significa che, in riduzione, il T7-Bz-TSO₂ è in grado di accogliere due elettroni, probabilmente in due siti redox ad energia molto simile, rimanendo comunque molto stabile. Tenendo in considerazione la quasi reversibilità delle due reazioni di riduzione, è stato possibile calcolare i rispettivi potenziali di riduzione nel seguente modo:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{Red,1}^0 = \frac{1}{2} (E_p^c + E_p^a) = \frac{1}{2} (-1.00 - 0.926) = -0.963 \text{ V}$$

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{Red,2}^0 = \frac{1}{2} (E_p^c + E_p^a) = \frac{1}{2} (-1.086 - 0.973) = -1.030 \text{ V}$$

Per quanto riguarda, invece, la sezione a potenziali anodici, si osserva che la reazione risulta essere decisamente irreversibile. Di conseguenza, per stimare il potenziale di ossidazione (+1.16 V) si deve tenere in considerazione il potenziale di semionda, estrapolato dal grafico in corrispondenza della corrente di semionda $I_{1/2}$.

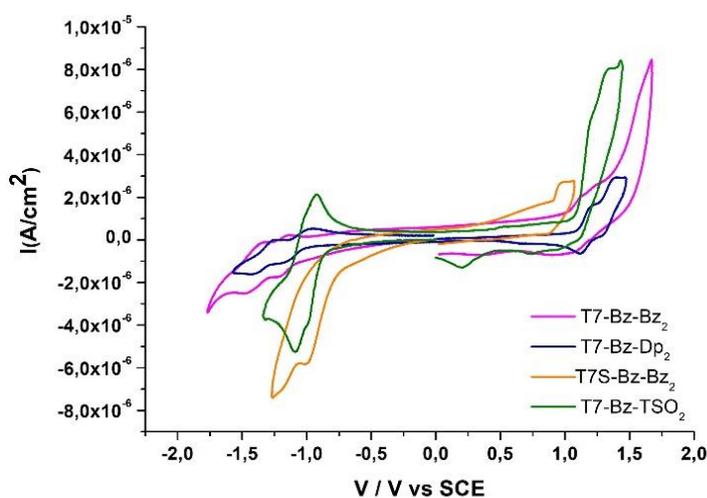
Dal voltammogramma in cui vengono confrontate le diverse scansioni a differenti velocità è possibile notare che, diminuendo la velocità di scansione di potenziale, si va via via perdendo la reversibilità della reazione di riduzione, in quanto le molecole, una volta ridotte, hanno più tempo per riorganizzarsi all'interno della soluzione e quindi assumere una geometria sfavorevole alla reazione inversa di ossidazione. Si osserva anche, come ulteriore conseguenza della diminuzione della velocità di scansione, la riduzione dell'intensità di corrente misurata.

A questo punto, fissato il valore di riferimento del livello di energia della coppia ferrocenio/ferrocene (utilizzato come riferimento esterno) a 4.84 eV rispetto al potenziale dell'elettrone nel vuoto, e tenendo in considerazione che il potenziale della stessa coppia risulta 0.47 eV rispetto all'elettrodo di riferimento SCE utilizzato per la misura, è possibile calcolare i valori energetici dei due orbitali molecolari HOMO e LUMO nel seguente modo:

$$E_{LUMO} = -4.84 - (E_{Red,1}^0 - 0.47) = -4.84 - (-1.433) = -3.41 \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} = -4.84 - (E_{Ox} - 0.47) = -4.84 - (0.690) = -5.53 \text{ eV}$$

In ultimo, il voltammogramma del T7-Bz-TSO₂ è stato messo a confronto con quelli dei tre analoghi eptameri (Fig.5.3-2).



	E_{OX} (V vs SCE)	E_{RED} (V vs SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
T7-Bz-SO₂	+1.16	-0.96, -1.03	-5.53	-3.41	2.12
T7-Bz-Bz₂	+1.10	-1.18, -1.40	-5.78	-3.50	2.28
T7-Bz-Dp₂	+1.17+1.33	-1.08, -1.32	-5.85	-3.60	2.25
T7S-Bz-Bz₂	+0.92	-1.12, -1.25	-5.60	-3.56	2.04

Figura 5.3-2 Confronto dei voltammogrammi registrati per ciascuno dei quattro eptameri

Nel range di potenziale investigato, i voltammogrammi ciclici delle quattro molecole presentano due onde di riduzione ed una di ossidazione, ad eccezione del T7-Bz-Dp₂ che mostra due onde anche nella scansione anodica. I due potenziali di riduzione del T7-Bz-TSO₂ corrispondenti a -0.96 V e -1.03 V sono meno negativi rispetto agli altri tre eptameri, suggerendo una maggiore propensione della molecola ad essere ridotta. Il potenziale di ossidazione, invece, risulta essere di +1.16 V, comparabile a quello dell'oligomero T7-Bz-Dp₂ e superiore rispetto ai potenziali riferiti al T7-Bz-Bz₂ e al T7S-Bz-Bz₂. Probabilmente, la presenza del gruppo altamente elettronegativo -SO₂ causa una maggiore difficoltà nel sottrarre un elettrone durante il processo di ossidazione. Confrontando i valori di energy gap (Fig.5.3-3) è possibile osservare che gli eptameri T7-Bz-SO₂, oggetto di studio di questo lavoro, e T7S-Bz-Bz₂ mostrano i valori più bassi. In particolare, nel caso del T7-Bz-TSO₂ la presenza dei tiofeni S,S-diossidati ha permesso di diminuire contemporaneamente le energie dei due orbitali molecolari HOMO e LUMO.

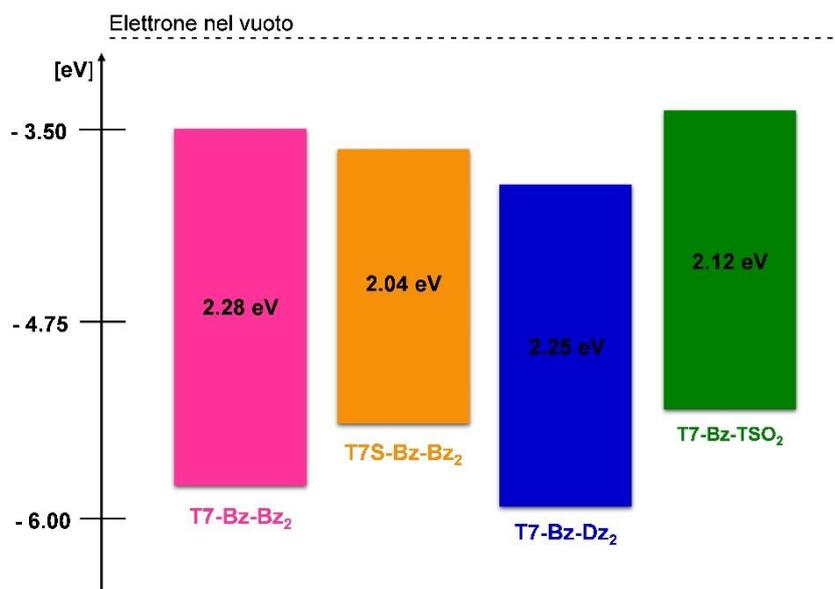


Figura 5.3-3 Energie in eV dei livelli HOMO e LUMO e relativi valori di Energy Gap degli eptameri studiati

5.4 CARATTERIZZAZIONE TERMICA

In Fig.5.4-1 viene riportato il risultato dell'analisi termica effettuata sull'eptamero T7-Bz-TSO₂ avente sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D.

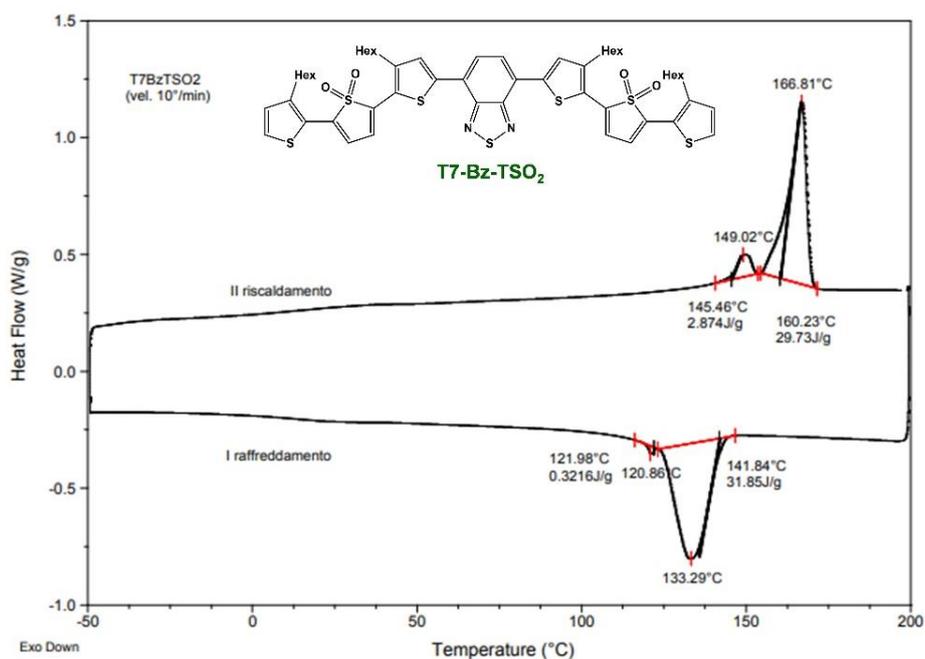


Figura 5.4-1 Termogramma dell'eptamero T7-Bz-TSO₂

Nel termogramma sono presenti due picchi endotermici di fusione (T_f) molto ravvicinati a 149°C e a 167°C, e nessun picco corrispondente a transizione vetrosa. La forma stretta del secondo picco dell'endoterma di fusione suggerisce la presenza di domini cristallini nel materiale analizzato, successivamente investigato anche mediante analisi XRD. Nell'esoterma di cristallizzazione osserviamo un picco di cristallizzazione (T_c) a 133°C, spostato rispetto alla T_f di circa 34°C. Questo fenomeno non è nuovo per le macromolecole organiche: per loro natura, infatti, queste tendono ad avere più difficoltà a cristallizzare rispetto ai materiali a basso peso molecolare. Il risultato è un picco esotermico allargato ed un sottoraffreddamento più marcato, con differenza di qualche decina di grado tra la T_f e la T_c .

L'eptamero in esame presenta, inoltre, una buona stabilità termica, come emerge dal termogramma, in quanto non sono visibili fenomeni di decomposizione fino a 200°C.

5.5 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA MEDIANTE XRD

Grazie all'analisi dei quattro eptameri per diffrazione mediante raggi X, è stato possibile valutarne l'organizzazione molecolare e quindi la possibile natura cristallina. È stata studiata la morfologia sia degli oligomeri allo stato solido depositati in thin-film da due diversi solventi, un bassobollente (cloroformio, T_{eb} : 61.2°C) e un altobollente (toluene, T_{eb} : 110,6°C), sia delle celle solari; in quest'ultimo caso, le celle per la caratterizzazione mediante XRD sono state preparate seguendo la medesima procedura per le celle solari organiche di cui è stata valutata l'efficienza, escludendo però la realizzazione del catodo metallico.

In Fig.5.5-1 viene presentato il diffrattogramma relativo al nuovo oligomero sintetizzato, il T7-Bz-TSO₂: come si può notare dal grafico, l'eptamero in cui sono state introdotte due unità tiofenice S,S-diossimate presenta un'ottima capacità a cristallizzare, meglio da toluene che da cloroformio. Il riflesso principale a basso angolo corrispondente a 2.1 nm, caratterizzato da un'elevata intensità e da una forma stretta, suggerisce la presenza di cristalli singoli nel campione studiato. Per quanto riguarda il diffrattogramma relativo alle blende, si nota, oltre allo stesso riflesso osservato per il T7-Bz-TSO₂ depositato per drop casting, un altro debole segnale corrispondente a 1.6 nm e dei riflessi a più alto angolo attribuibili però al supporto vetroso.

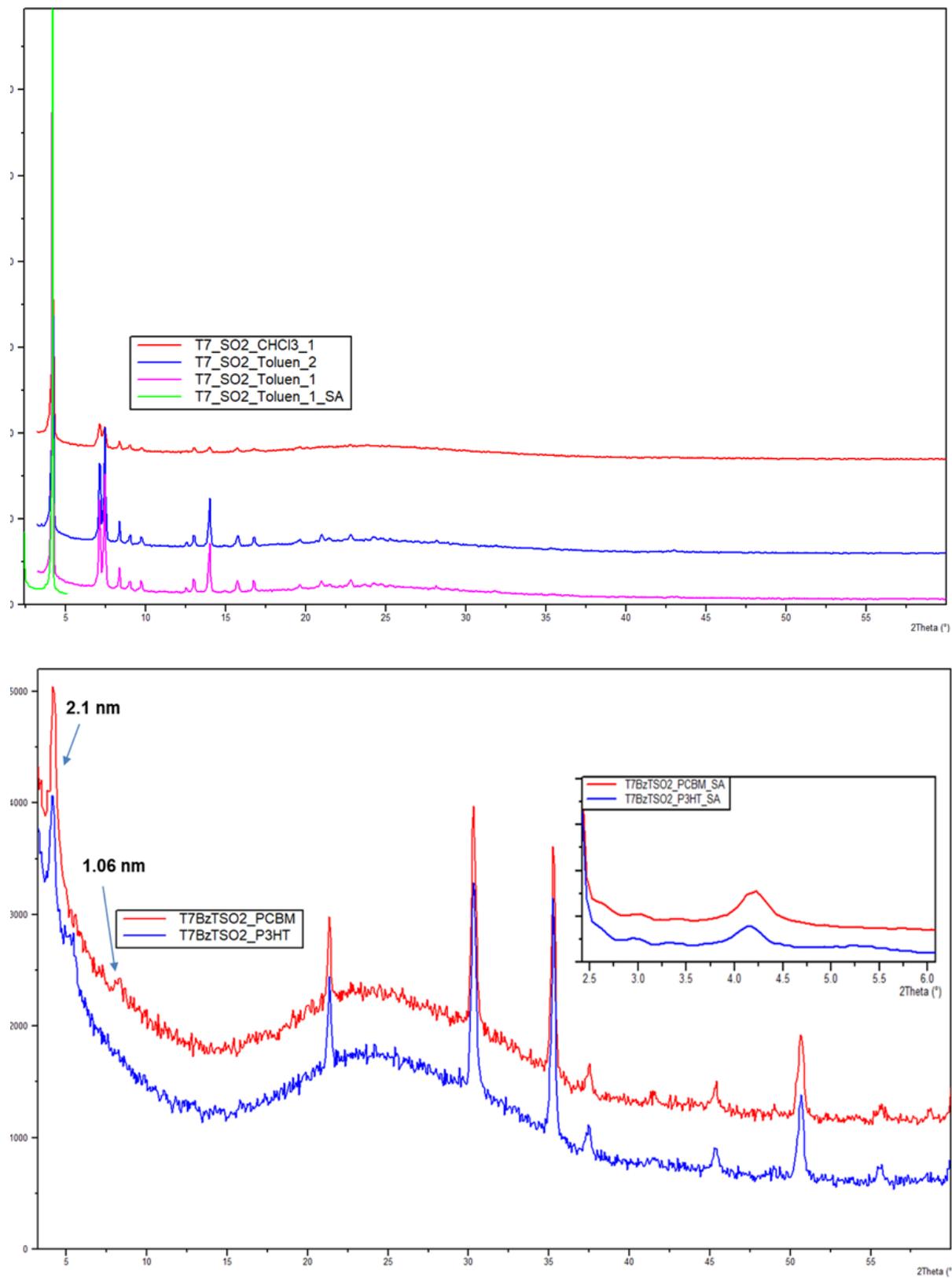


Figura 5.5-1 In alto il diffrattogramma relativo al T7-Bz-TSO₂ depositato da cloroformio (in rosso) e da toluene (in blu, rosa e verde); in basso diffrattogramma del T7-Bz-TSO₂ blendato con P3HT (in blu) e con PCBM (in rosso)

Dalla Fig.5.5-2 si osserva, invece, che l'eptamero T7-Bz-Bz₂, depositato da toluene e cloroformio, in entrambi i casi non risulta cristallino. Nel campione depositato da toluene, è evidente un piccolissimo segnale a basso angolo, corrispondente ad un valore di d pari a 2.4 nm, che tuttavia può essere trascurato data la bassa intensità del riflesso. Sembra quindi che l'oligomero, caratterizzato da unità elettronicamente ricche esiltiofeniche (D) ed unità elettronicamente povere di benzotriadiazolo (A), non abbia tendenza a formare domini cristallini e si organizza in una struttura prevalentemente amorfa, suggerendo che nessuno dei building-block presenti in catena principale favorisca una geometria planare idonea affinché si verifichi un buon impaccamento intermolecolare. Per quanto riguarda, invece, il diffrattogramma relativo alle blende (Fig.5.5-3), è possibile osservare la comparsa di diversi riflessi, dovuti anche in questo caso al supporto su cui è stato depositato il materiale. Complessivamente il campione non mostra attitudine a cristallizzare.

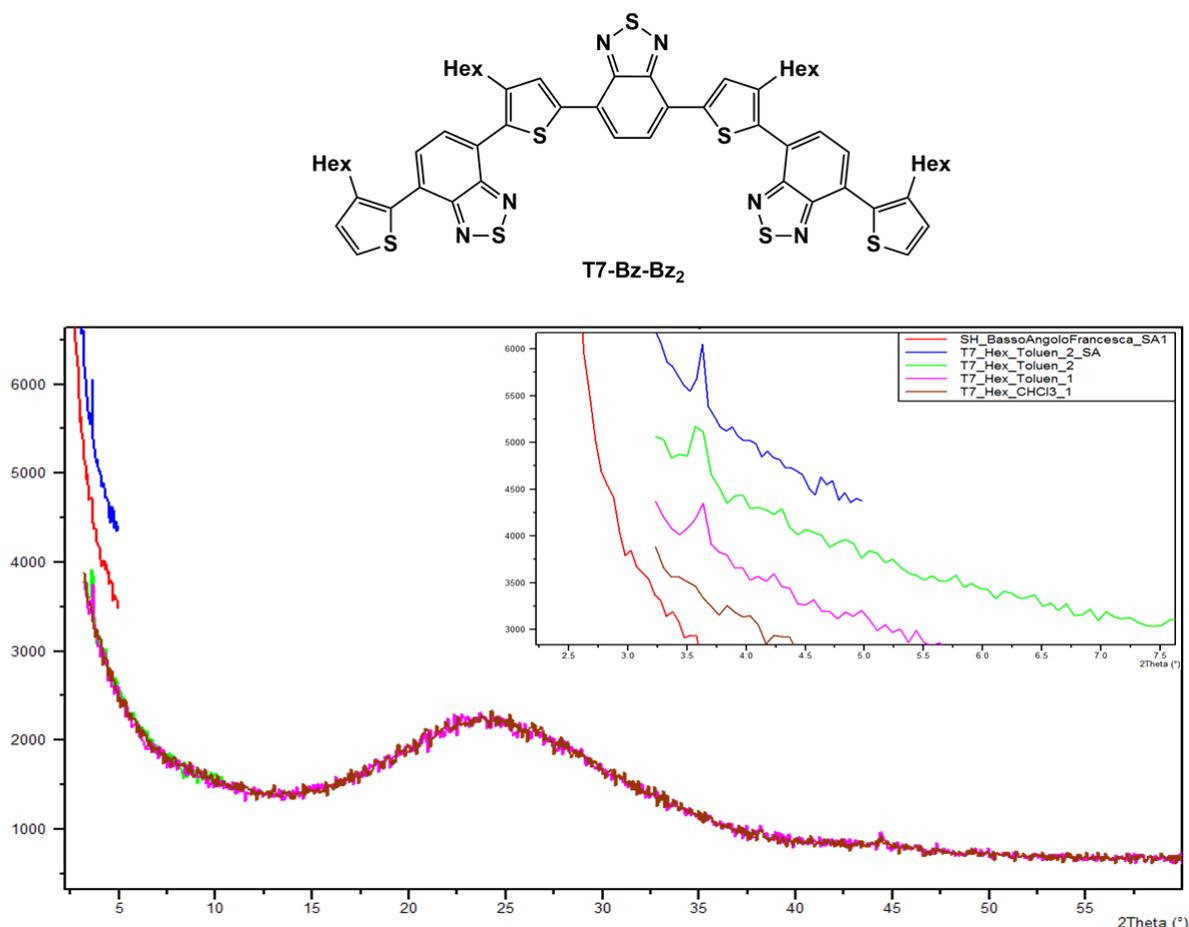


Figura 5.5-2 Diffrattogramma relativo al T7-Bz-Bz₂ depositato in thin-film da toluene (in blu, verde e rosa) e da cloroformio (in marrone)

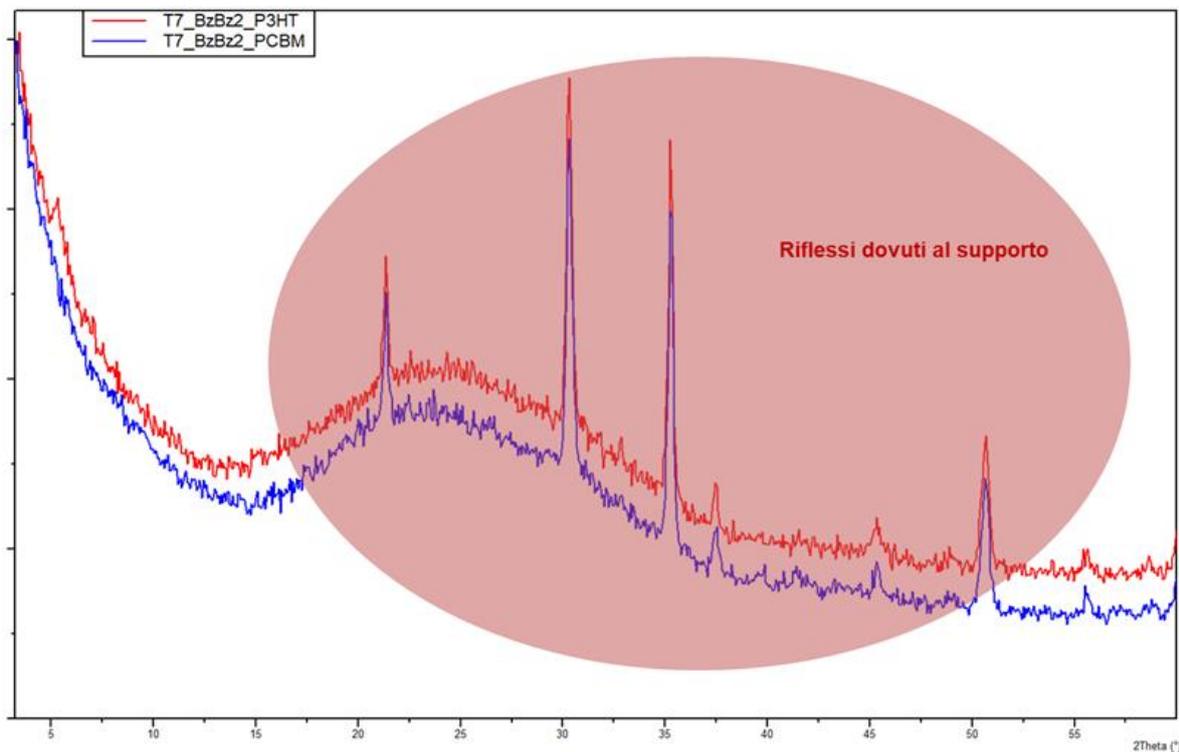


Figura 5.5-3 Diffratogramma relativo al T7-Bz-Bz₂ blendato rispettivamente con P3HT e PCBM

In Fig.5.5-4 viene presentato il diffratogramma relativo al T7S-Bz-Bz₂, in cui è possibile notare un debolissimo segnale allargato corrispondente a 2.3-2.5 nm, ma di difficile interpretazione. Rispetto al T7-Bz-Bz₂, l'introduzione dello zolfo in catena laterale non sembra aver migliorato la propensione dell'eptamero a disporsi in strutture organizzate.

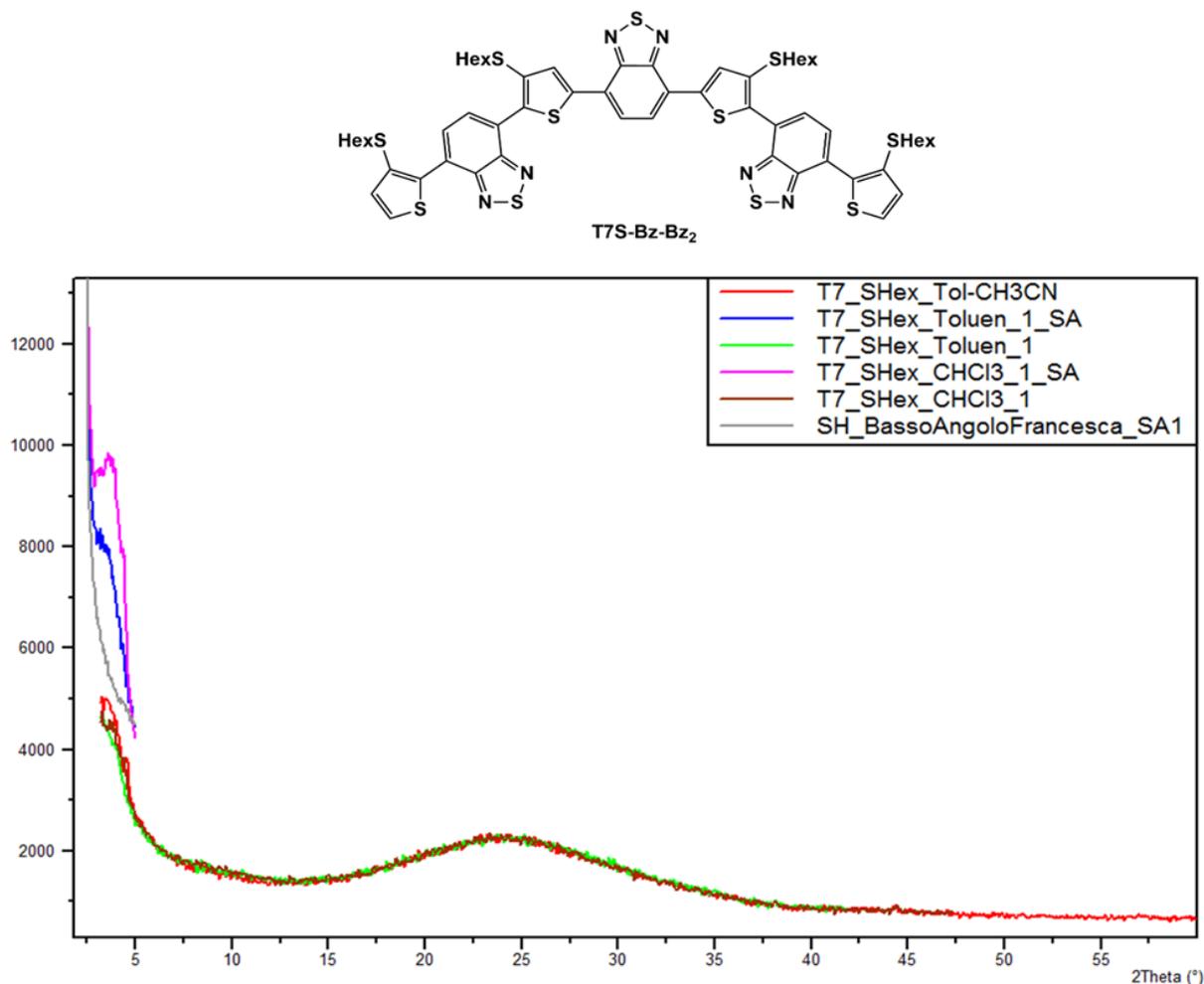


Figura 5.5-4 Diffrattogramma del T7S-Bz-Bz₂, depositato da cloroformio (in rosa e marrone) e da toluene (in blu e verde) in thin-film

In particolare, per quanto riguarda il T7S-Bz-Bz₂ si è voluto approfondire il probabile comportamento liquido cristallino, emerso in precedenti analisi termiche. Le celle solari, su cui è stato depositato lo strato fotoattivo, sono quindi state trattate a tre diverse temperature di annealing (120°C, 85°C e 75°C), così da valutare la possibile diversa riorganizzazione molecolare. Dai risultanti diffrattogrammi, relativi alla blenda con P3HT e alla blenda con PCBM (Fig.5.5-5), si osserva che l'annealing a più alta temperatura sembra migliorare il piccolissimo riflesso a basso angolo nella blenda con P3HT, mentre nella blenda con PCBM sembra scomparire completamente. Analogamente ai diffrattogrammi del T7-Bz-Bz₂ e del T7-Bz-TSO₂ blendati, si possono osservare i riflessi attribuibili al supporto di vetro rivestito di ITO.

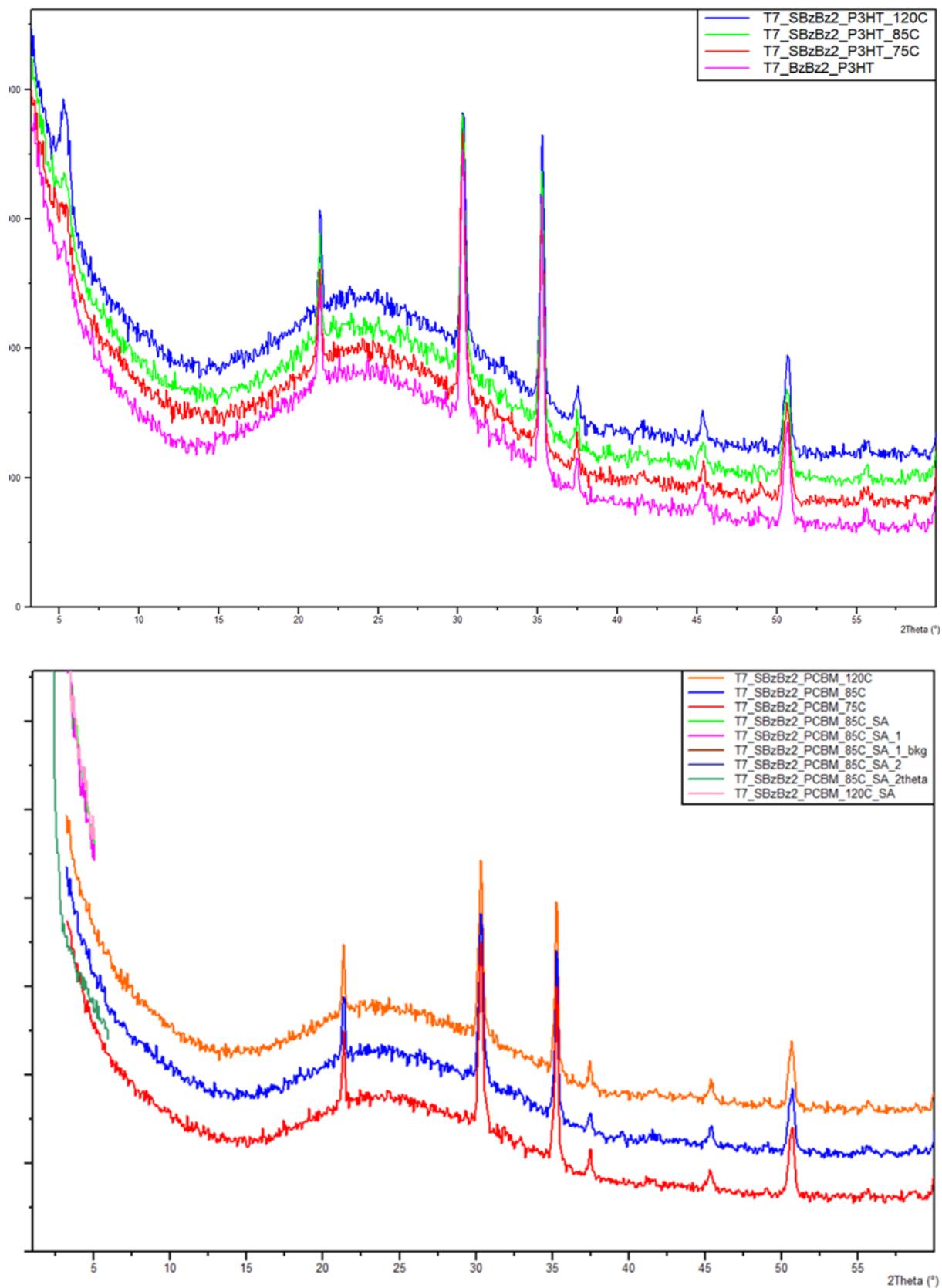


Figura 5.5-5 In alto il diffrattogramma relativo alla blenda T7S-Bz-Bz₂:P3HT e in basso quello relativo alla blenda T7S-Bz-Bz₂:PCBM, alle diverse temperature di annealing

Infine, l'eptamero T7-Bz-Dp₂, a differenza del T7-Bz-Bz₂ e del T7S-Bz-Bz₂, risulta essere un materiale cristallino. Nel diffrattogramma (Fig.5.5-6) si individuano tre distinti riflessi, corrispondenti ad ordini diversi di uno stesso periodo del reticolo cristallino. In particolare, si evidenzia una lieve differenza di spaziatura a seconda del solvente utilizzato per la deposizione in drop casting.

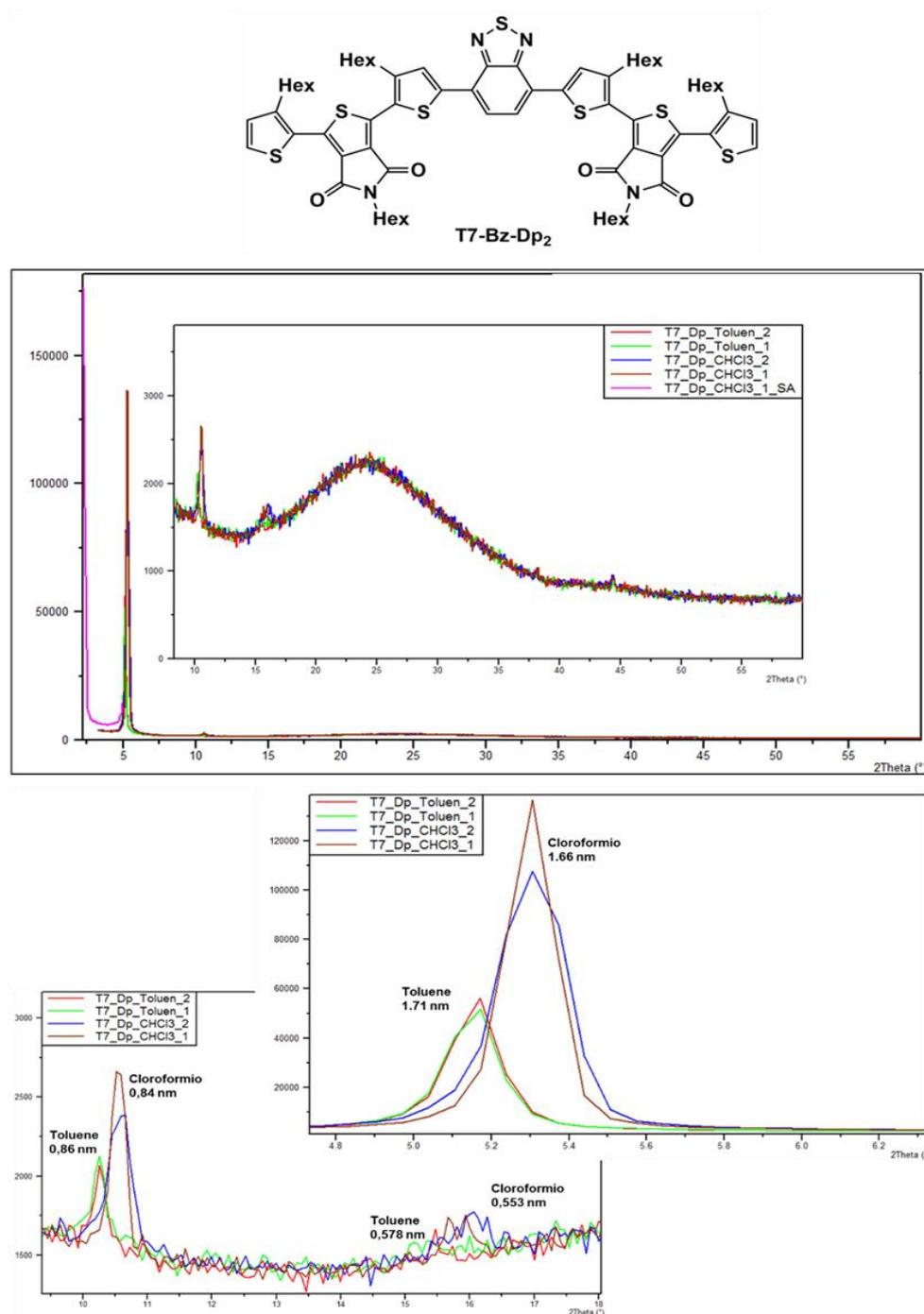


Figura 5.5-6 Diffrattogramma del T7-Bz-Dp₂ depositato da cloroformio (in marrone e blu) e da toluene (in rosso e verde) in thin-film, con relativi ingrandimenti

Dalla caratterizzazione in blenda è emerso che il T7-Bz-Dp₂ mantiene una modesta capacità di organizzarsi sia in miscela col P3HT che con il PCBM: si notano due riflessi di una stessa periodicità 1.74 nm, simile a quella osservata per deposizione da toluene, e a più alto angolo i riflessi dovuti al supporto su cui è stato depositato il materiale. In generale non sembrano esserci miglioramenti strutturali significativi nella blenda rispetto al cast film.

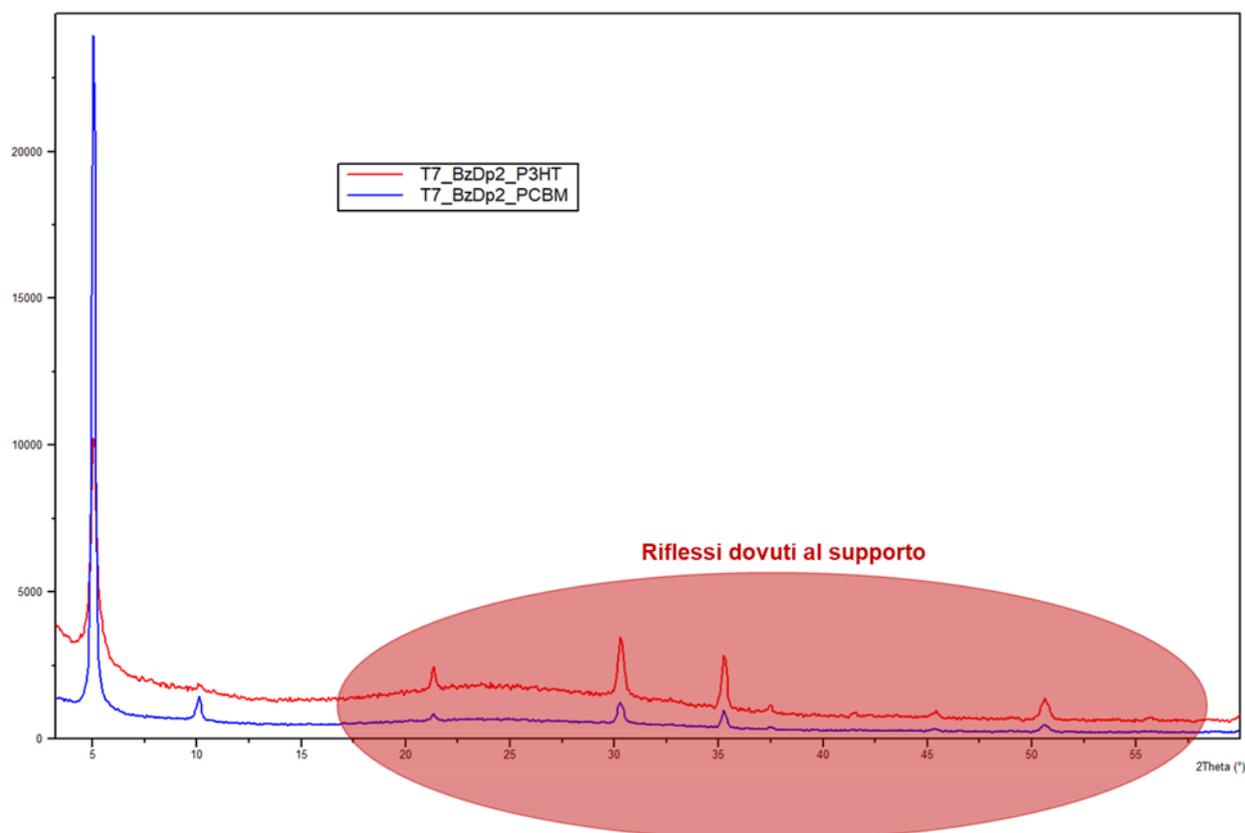
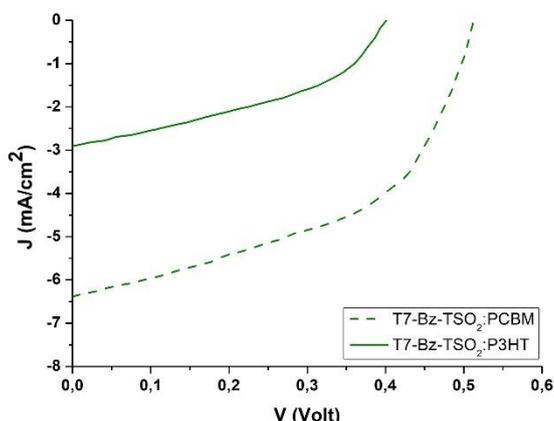


Figura 5.5-7 Diffrattogramma del T7-Bz-Dp₂ in blenda con P3HT (in rosso) e con PCBM (in blu)

5.6 STUDIO DEI PARAMETRI DI CELLA



	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
T7-Bz-SO ₂ : P3HT	2.95	0.41	0.50	0.61
T7-Bz-SO ₂ : PCBM	6.41	0.52	0.55	1.83
T7-Bz-Bz ₂ : P3HT	5.35	0.46	0.45	1.11
T7-Bz-Bz ₂ : PCBM	6.55	0.53	0.47	1.63
T7S-Bz-Bz ₂ : P3HT	5.02	0.43	0.48	1.04
T7S-Bz-Bz ₂ : PCBM	7.07	0.56	0.49	1.94
T7-Bz-Dp ₂ : P3HT	5.55	0.48	0.46	1.22
T7-Bz-Dp ₂ : PCBM	5.81	0.62	0.45	1.62

Figura 5.6-1 In alto, curva caratteristica $J_{vs}V$ del T7-Bz-TSO₂ blendato con P3HT (—) e con PCBM (- -); in basso i parametri estrapolati graficamente e l'efficienza delle celle solari eptamero:P3HT ed eptamero:PCBM

Durante lo studio dei parametri della cella solare organica, si è voluta valutare la risposta del nuovo eptamero T7-Bz-TSO₂ allo stimolo della luce solare, riprodotta in laboratorio tramite un *Solar Simulator*. Per studiare il comportamento ambipolare del materiale sono state preparate due celle solari in cui lo strato attivo è costituito in un caso da una miscela di eptamero e PCBM (usato come materiale accettore) e nell'altro da una miscela di eptamero e P3HT (usato come materiale donatore).

In Fig.5.6-1 sono riportati il grafico della curva caratteristica $J_{vs}V$ del T7-Bz-TSO₂ e la tabella contenenti i valori dei parametri studiati, ovvero la corrente a circuito chiuso (J_{sc}), il voltaggio a circuito aperto (V_{oc}), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza della cella fotovoltaica (PCE).

Ciò che emerge dai risultati è che il T7-Bz-TSO₂ in blenda con P3HT presenta il più basso valore di corrente a circuito aperto, che si traduce in un valore risultante di PCE

di 0.61%. Probabilmente, la forte tendenza di questo eptamero ad aggregare, grazie alle interazioni intermolecolari promosse dalle funzionalità $-SO_2$, causa segregazione dei materiali, determinando quindi una diminuzione del grado di contatto tra il materiale donatore e quello accettore, comportando così una meno efficiente generazione di specie cariche.

Lo stesso oligomero blendato con PCBM mostra, invece, un'efficienza pari a circa il triplo rispetto al valore precedente, suggerendo che questo eptamero risulta particolarmente adatto come materiale donatore nella miscela di strato attivo. Complessivamente questa caratteristica è riscontrabile anche negli analoghi tre oligomeri: in tutti e quattro i casi le miscele fotoattive costituite da eptamero:PCBM presentano un'efficienza maggiore rispetto alle blende con P3HT, che vanno da valori di 1.62% a 1.94%.

6. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi, incentrato sull'utilizzo di nuove macromolecole a basso peso molecolare in applicazioni fotovoltaiche, è stata messa a punto una metodologia di diossidazione in posizione *ipso* dell'anello tiofenico, al fine di introdurre una nuova unità accettrice all'interno dello scheletro oligomerico. La sintesi è stata effettuata mediante l'utilizzo degli ultrasuoni, una tecnologia abilitante che ha permesso di ridurre drasticamente i tempi di reazione e aumentare le rese.

L'eptamero così ottenuto, denominato con la sigla T7-Bz-TSO₂, presenta una sequenza di tipo D-A₁-D-A-D-A₁-D in cui si alternano unità elettrondonatrici (D), costituite da anelli tiofenici β-sostituiti con catene esiliche, ad unità elettrondonatrici, nello specifico tiofeni S,S-dioossidati (A₁) e benzotiadiazolo (A). Questo oligomero è stato caratterizzato in maniera approfondita, così da studiarne l'organizzazione molecolare e le proprietà ottiche ed elettrochimiche, utili per definirne le potenzialità come materiale ambipolare nello strato fotoattivo di una cella solare con architettura semplificata BHJ. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di tre eptameri aventi analoga struttura chimica, ma che presentano diversi building-block donatori ed accettori, in modo da valutare l'influenza delle diverse unità A-D sulle proprietà ottiche ed elettrochimiche.

Dalle analisi XRD emerge che il T7-Bz-TSO₂ presenta una spiccata tendenza a cristallizzare, osservata tra gli altri oligomeri solo nel T7-Bz-Dp₂, probabilmente promossa dalla presenza degli anelli tiofenici ossidati, che conferiscono un'elevata planarità e rigidità alla struttura molecolare, facilitando così la formazione di domini cristallini nel materiale.

Dalle analisi spettrofotometriche ed elettrochimiche, si osserva che i risultati dell'eptamero sintetizzato in questo lavoro sono in linea con quelli dei tre oligomeri (appartenenti alla stessa classe di composti): tutte e quattro le molecole esibiscono delle bande di assorbimento allargate, capaci di coprire lo spettro elettromagnetico da 400 nm a 700 nm, e caratterizzate da elevati coefficienti di estinzione molare, raggiungendo valori di $3.9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In particolare, l'introduzione della nuova unità ossidata, altamente elettronegativa, ha avuto come effetto quello di diminuire il valore di *Energy Gap* rispetto agli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7-Bz-Dp₂. Il bandgap osservato (2.12 eV) suggerisce che il T7-Bz-TSO₂ ha delle buone potenzialità come materiale fotoattivo in dispositivi OPV.

L'iniziale caratterizzazione delle proprietà fotovoltaiche utilizzando il PCBM come materiale accettore ha consentito di ottenere un dispositivo a base di T7-Bz-TSO₂:PCBM con una PCE massima di 1.83% e un valore di V_{OC} di 0.52 V. Per quanto riguarda, invece, la cella solare a base di T7-Bz-TSO₂:P3HT, questa ha fornito risultati più bassi rispetto alla cella T7-Bz-TSO₂:PCBM, presentando un'efficienza di 0.61% e un valore di V_{OC} di 0.41 V. Complessivamente quindi si riscontra un comportamento ambipolare del nuovo materiale tiofenico sintetizzato, una proprietà peculiare e poco comune fra le macromolecole organiche. Nello specifico, il nuovo oligomero T7-Bz-TSO₂ mostra una migliore attitudine a comportarsi come materiale donatore, anche se i bassi valori di efficienza di conversione energetica non lo rendono ancora sufficientemente competitivo rispetto alle attuali tecnologie in commercio a base di materiali inorganici, che presentano efficienze del 10% circa.

In conclusione, gli oligomeri con struttura a base tiofenica ad oggi continuano a rappresentare una classe di composti molto promettente nell'ambito dei materiali coniugati per applicazioni fotovoltaiche, grazie alla loro elevata stabilità termica, facilità di lavorazione e modulazione delle proprietà elettriche. È stato dimostrato che l'alternanza di unità elettrone-accettrici ad unità elettrone-donatrici lungo lo scheletro oligomerico determina uno shift batocromico delle bande di assorbimento, coprendo una più ampia fascia dello spettro solare, e una diminuzione dell'energy gap tra i due orbitali di frontiera HOMO e LUMO, parametro fondamentale per la generazione degli eccitoni nel processo fotovoltaico. Tuttavia, per migliorare ulteriormente le performance di questi dispositivi OPV sono necessari maggiori studi che coinvolgono non solo l'ottimizzazione dei livelli energetici delle molecole costituenti lo strato fotoattivo, ma anche l'architettura del dispositivo fotovoltaico. Utilizzando, infatti, varie tecniche di deposizione, che spaziano dallo *spin coating* e *dip coating*, fino a tecniche più complesse come il *vacuum deposition*, e valutando diversi solventi per la deposizione stessa, si possono ottenere spessori nanometrici omogenei dello strato fotoattivo, con possibilità di modulare l'organizzazione molecolare all'interno del materiale organico.

7. PARTE SPERIMENTALE

7.1 REAGENTI

La sintesi di alcuni reagenti, utilizzati nella fase sperimentale, non è stata riportata in quanto sono commercialmente disponibili (Sigma-Aldrich, Alfa-Aesar). Questi sono stati impiegati senza esser stati soggetti ad ulteriori purificazioni.

7.2 STRUMENTAZIONE

Gli spettri H^1 -NMR e C^{13} -NMR sono stati acquisiti a temperatura ambiente mediante spettrometro "Varian Mercury" operante ad una frequenza di 400 MHz, in $CDCl_3$. I valori di chemical shift sono espressi in ppm (δ) rispetto al riferimento interno tetrametil silano (TMS). L'analisi di massa è stata acquisita con la strumentazione "Waters Micromass ZQ 4000", riportando il rapporto massa su carica (m/z) dello ione molecolare.

Per la sintesi organica è stato utilizzato il forno a microonde "Milestone Microsynth Labstation" in condizioni di lavoro di 2450 MHz, interfacciato ad una unità di controllo automatico della temperatura ed equipaggiato con agitazione magnetica, sensori di pressione e di temperatura; le reazioni sono state condotte in un reattore in vetro con capacità di 10 mL e sigillato mediante un setto.

Gli spettri di assorbimento UV-vis e di fotoluminescenza (PL) sono stati registrati con strumentazione rispettivamente "Agilent Technologies Cary 100 UV-vis" e "Perkin Elmer LS50B", predisponendo il campione, sciolto in CH_2Cl_2 , in cuvette di quarzo da 1 cm.

Le ciclovoltammetrie (CV) sono state eseguite in diclorometano distillato su P_2O_5 e in tetrabutylammonio perclorato (TBAP) 0,1 M. Il campione analizzato era a concentrazione nota $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Prima di eseguire le misure si fa gorgogliare dell'argon per alcuni minuti all'interno della cella per degassare completamente la soluzione in esame. I tre elettrodi utilizzati per l'analisi sono un elettrodo di lavoro costituito da un disco di platino di diametro 1 mm, un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE) ed un contro elettrodo a spirale in platino. Lo strumento utilizzato è costituito da un sistema elettrochimico AMEL modello 5000 operante a 100 V in corrente continua. L'intervallo di potenziale scelto è compreso tra +1,45 V e -1,35

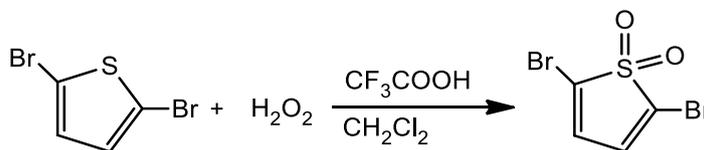
V, mentre le misure sono state condotte a diverse velocità di scansione, comprese tra 10 e 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'analisi termica è stata condotta in atmosfera inerte (N_2), utilizzando il calorimetro differenziale "TA Instruments DSC Q2000" dotato di un sistema di raffreddamento RCS. Il programma di temperatura scelto consiste in due cicli di riscaldamento e raffreddamento consecutivi da -50°C a 200°C , eseguiti ad una velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La realizzazione delle celle solari è stata effettuata mediante deposizione con metodo "Doctor Blade" dei blend di materiale fotoattivo su di una lastrina rivestita con ITO (anodo), di dimensioni 2 cm^2 . La pistola termica usata per il processo di annealing è la Büchi GKR-50). Il catodo è stato realizzato per sublimazione di alluminio mediante evaporatore Edward 6306A, raggiungendo pressioni di 10^{-6} millibar.

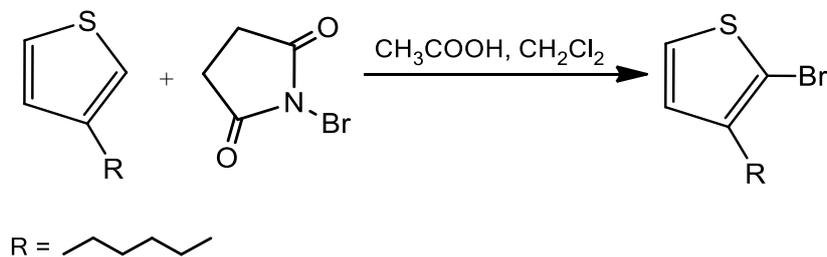
I parametri di cella sono stati acquisiti utilizzando un multimetro "Keithley 2400" (LS150 Solar Simulator AM 1.5).

7.3 PROCEDURE DI SINTESI

SINTESI 2,5-DIBROMO-1,1-DIOSSIDO

	Equivalenti	PM (g/mol)	Densità (g/mL)	mmol	mg	mL
2,5-DIBROMOTIOFENE	1	242		1.24	300	
H₂O₂ (50%, v/v)	2	34	1.1	2.48	84	0.152
CF₃COOH						1.5
CH₂Cl₂						3

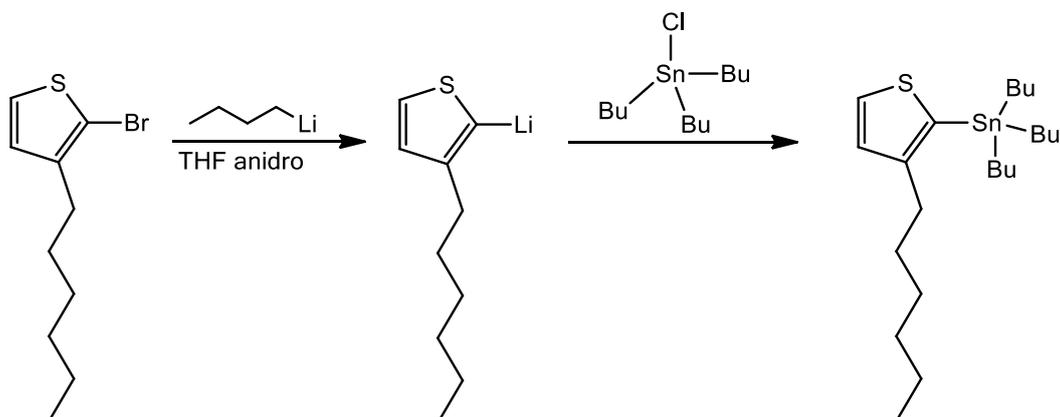
Si uniscono in un vial di opportune dimensioni, il 2,5-dibromotiofene (300 mg, 1.24 mmol), il CH₂Cl₂ e il CF₃COOH (2:1, v/v, 4.5 mL) ed infine il perossido di idrogeno (152 µL). Tale procedimento viene effettuato in altri tre vial. Questi vengono chiusi assicurandoli con del parafilm e si lascia reagire agli ultrasuoni per 60 min. Trascorso tale tempo si verifica con TLC (cicloesano:CH₂Cl₂, 70:30, v/v) il procedere della reazione: nel caso in cui risultasse la presenza dello starting material, si aggiungono altri 200 µL di agente ossidante ed eventualmente altro solvente e si lascia reagire agli ultrasuoni per altri 30 min. La miscela di reazione viene poi estratta con una soluzione acquosa satura di NaHCO₃ e CH₂Cl₂. La fase organica viene portata a secco sotto pressione ridotta. Il crudo di reazione viene purificato tramite cromatografia su gel di silice (si fa un gradiente di polarità della miscela eluente di cicloesano:CH₂Cl₂, 80:20 v/v, 70:30 v/v, 60:40 v/v). Le frazioni raccolte vengono fatte evaporare sotto pressione ridotta. Si ottiene un solido bianco (612 mg, 60%).

SINTESI 2-BROMO-3-ESILTIOFENE

	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	mg	mL
3-ESILTIOFENE	1	168	2.08	350	
N-BROMOSUCCINIMIDE	1.1	178	2.30	408	
CH₃COOH glaciale					5
CH₂Cl₂					10

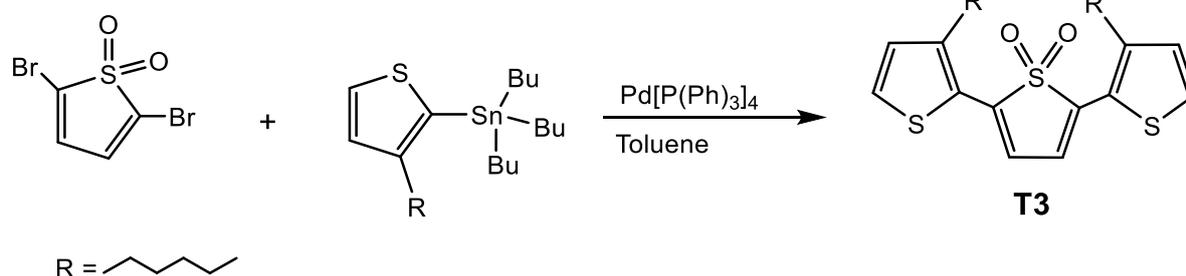
Ad una soluzione di CH₂Cl₂ e CH₃COOH glaciale (2:1, v/v, 15 mL) si aggiunge il 3-esiltiofene (350 mg, 2.08 mmol) ed in seguito l'N-bromosuccinimide (408 mg, 2.30 mmol). Si lascia reagire sotto agitazione per circa 16h, a temperatura ambiente. Successivamente la miscela viene estratta con una soluzione acquosa satura di NaHCO₃ e CH₂Cl₂. Raccolta la fase organica, il solvente viene evaporato sotto pressione ridotta. Il crudo di reazione viene quindi purificato tramite cromatografia su gel di silice (eluente: cicloesano). Il prodotto ottenuto (500 mg, >95 %) è un liquido trasparente.

SINTESI 3-ESILTIOFENE-2-TRIBUTILSTAGNO



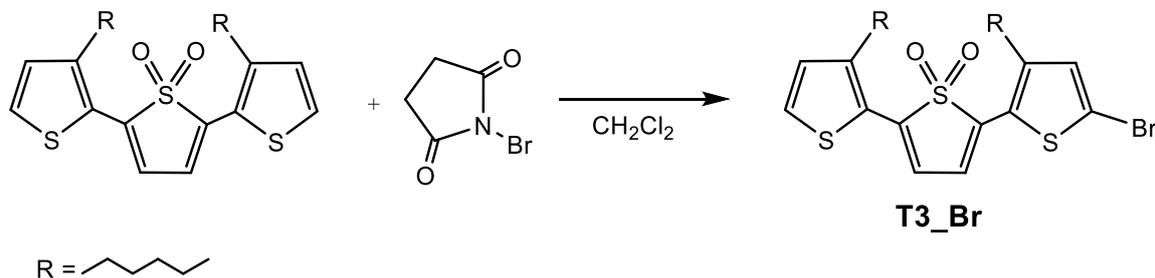
	Equivalenti	PM (g/mol)	M (mol/L)	mmol	mg	mL
2-BROMO-3-ESILTIOFENE	1	246		2.24	550	
Bu-Li (in cicloesano)	1.1		2.5	2.46		0.98
Tributilstagno cloruro	1.2	325.5		2.68	873	
THF anidro						10

In un pallone collegato alla linea Schlenk vuoto-azoto, in cui ci si assicura di fare il vuoto e successivamente di portare in ambiente inerte, si aggiunge il 2-bromo-3-esiltiofene (550 mg, 2.24 mmol) insieme al solvente (THF precedentemente anidrificato in un tubo Schlenk mediante l'ausilio di zeoliti, 10 mL). Il sistema viene poi immerso in un bagno di acetone e portato a -78°C con azoto liquido. Si procede quindi con l'aggiunta del butili-litio (0.98 mL, 2.46 mmol) con una siringa Hamilton, goccia a goccia per 15 min. Terminata l'aggiunta, si lascia reagire sotto agitazione per 1h. Si aggiunge quindi il cloruro di tributilstagno (873 mg, 2.68 mmol) in un'unica volta. Si lascia reagire per 16h. La miscela viene estratta con acqua distillata e CH_2Cl_2 . La fase organica raccolta viene portata a secco sotto pressione ridotta. Il prodotto ottenuto è un liquido trasparente (0.99 g, >95 %).

SINTESI T3

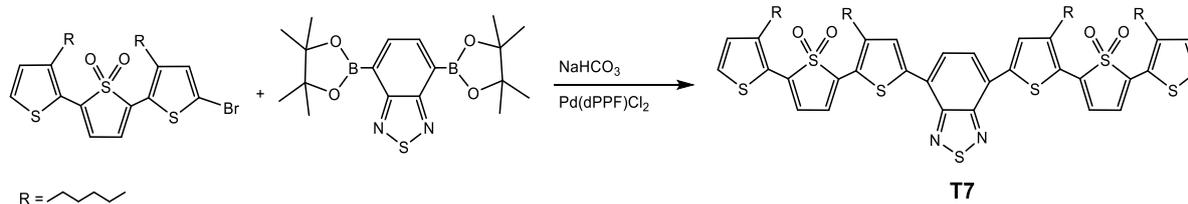
	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	mg	mL
2,5-DIBROMO-1,1-DIOSSIDO	1	274	0.839	230	
3-ESILTIOFENE-2-TRIBUTILSTAGNO	2.2	456	1.85	842	
Pd[P(Ph)₃]₄	5% per attacco	1156	0.042	48	
TOLUENE					10

Per la sintesi del T3, si aggiungono in un pallone il 2,5-dibromo-1,1-diossido (230 mg, 0.839 mmol), il 3-esiltiofene-2-tributilstagno (842 mg, 1.85 mmol), il toluene (10 mL) e per ultimo il catalizzatore (0.042 mmol, 48 mg). Si procede facendo il vuoto nel sistema e si passa poi in azoto. Si scalda quindi in un bagno d'olio, fino a 110°C (temperatura di riflusso del toluene). Si lascia reagire per 16h e terminato il tempo si verifica l'andamento della reazione con TLC (cicloesano:CH₂Cl₂, 70:30). La miscela di reazione viene purificata tramite cromatografia su gel di silice (si opta per un gradiente di polarità della miscela eluente cicloesano:CH₂Cl₂, 80:20 v/v, 70:30 v/v, 60:40 v/v). Il solvente della fase organica raccolta viene evaporato sotto ridotta pressione. Si ottiene un prodotto oleoso di colore rosso bordeaux (244 mg, 65%).

BROMURAZIONE T3

	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	mg	mL
T3	1	448	0.397	178	
N-BROMOSUCCINIMIDE	0.6	178	0.238	42	
CH₂Cl₂					25

Per la bromurazione del trimero, si aggiunge a 25 mL di CH₂Cl₂ il T3 (0.397 mmol, 178 mg) e si lascia sotto agitazione per qualche minuto. Si aggiunge successivamente l'N-bromosuccinimide (0.238 mmol, 42 mg) in sei volte, così da favorire la monobromurazione. Durante il procedere della reazione, si controlla l'andamento tramite TLC (fase eluente cicloesano:CH₂Cl₂, 60:40 v/v). Si lascia reagire a temperatura ambiente per 16h. Si estrae con acqua distillata e si raccoglie e porta a secco la fase organica sotto ridotta pressione. Il crudo di reazione viene purificato tramite cromatografia su gel di silice (si fa un gradiente di polarità della miscela eluente di cicloesano:CH₂Cl₂, 80:20 v/v, 70:30 v/v, 60:40 v/v). Raccolta la fase organica, si evapora il solvente sotto ridotta pressione. Si ottiene un composto oleoso di colore rosso intenso (45 mg, 38%).

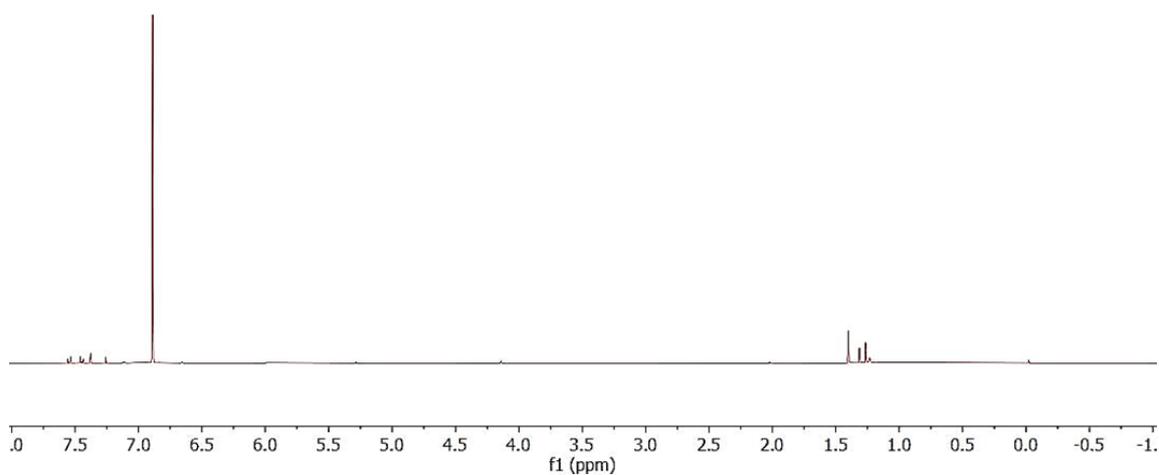
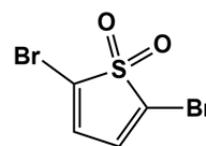
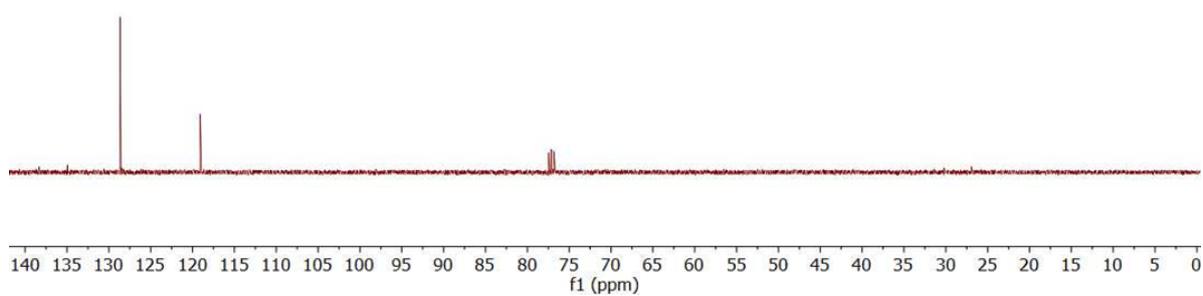
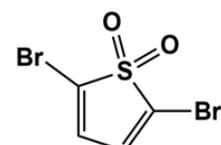
SINTESI T7

	Equivalenti	PM (g/mol)	mmol	mg	mL
T3_Br	2	527	0.085	45	
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotriazolo-4,7- bis(boronic)	1	388	0.043	16	
NaHCO₃	4	84	0.172	14	
Pd(dPPF)Cl₂	5% per attacco	816.64	0.0043	3.5	
H₂O					1
Tetraidrofurano					2

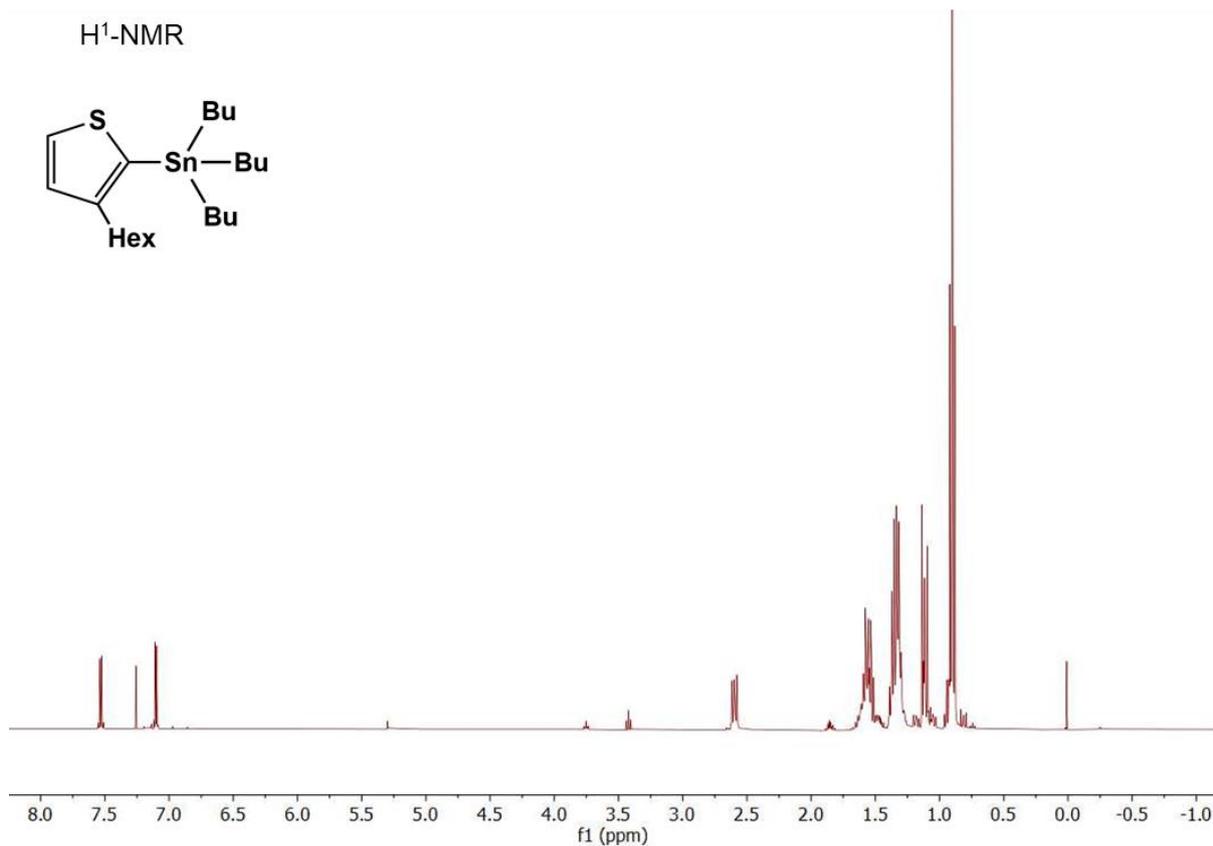
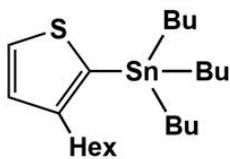
In un reattore da microonde, si aggiungono nel seguente ordine: il derivato boronico (0.043 mmol, 16 mg), il bicarbonato di sodio (0.172 mmol, 14 mg), il catalizzatore (0.0043 mmol, 3.5 mg), il trimero monobromurato (0.085 mmol, 45 mg) ed infine soluzione di H₂O e THF (1:2 v/v, 3 mL) assicurandosi che il sensore di temperatura sia immerso nella miscela di reazione.

Impostate le condizioni di reazione tramite il programma del forno a microonde (250 W, 80°C), si lascia reagire per 30 min. Il crudo di reazione viene poi raffreddato fino a temperatura ambiente ed estratto con acqua distillata. Si raccoglie la fase organica e si evapora sotto ridotta pressione. Il prodotto viene purificato con cromatografia su gel di silice (miscela eluente cicloesano:CH₂Cl₂, 60:40 v/v). Si ottiene un solido viola cristallino (20 mg, 49%).

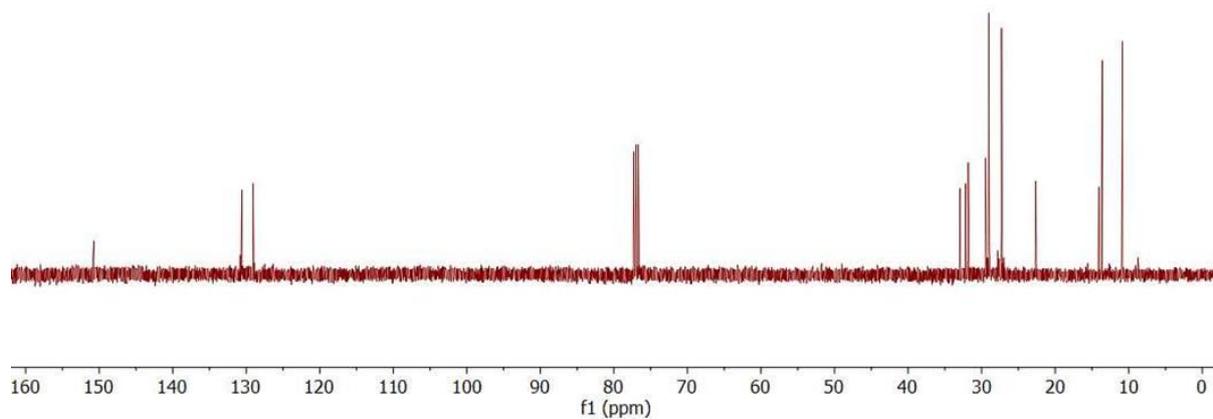
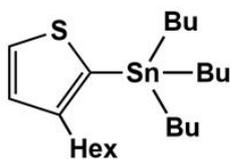
ES-MS m/z 1051 (100%) [M+Na]⁺

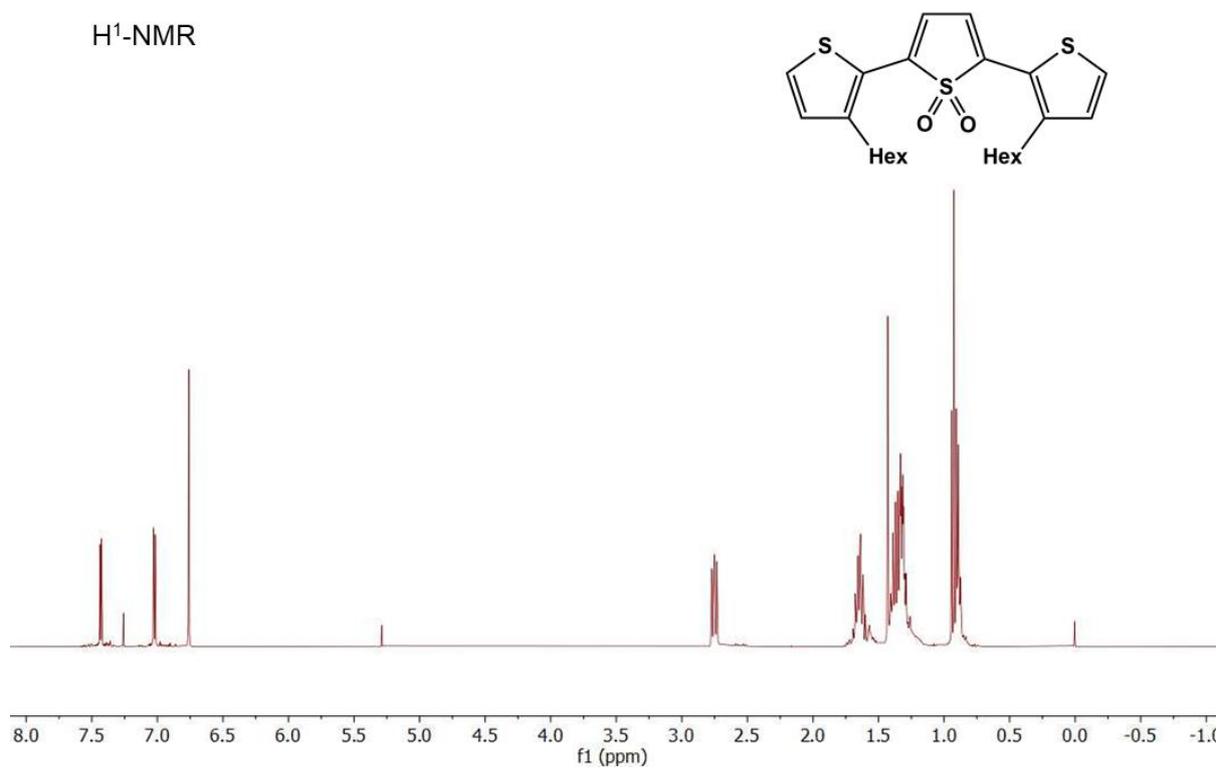
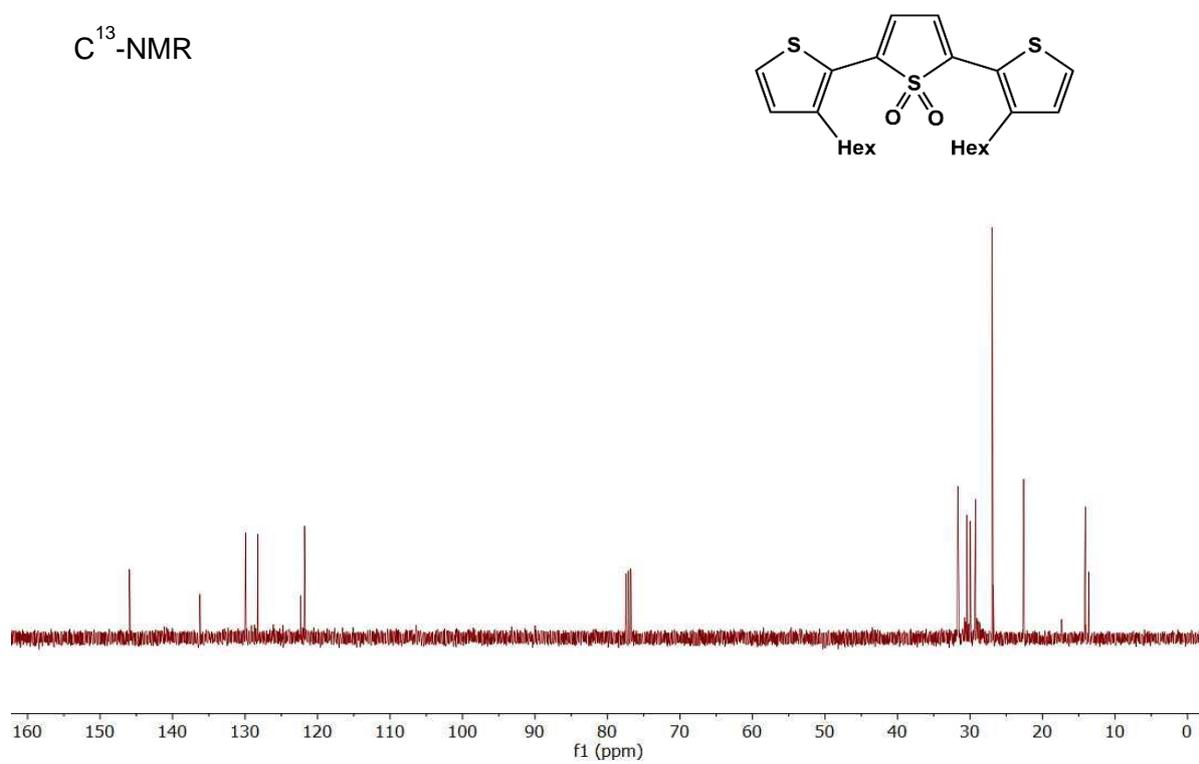
7.4 SPETTRI H¹-NMR E C¹³-NMRH¹-NMRC¹³-NMR

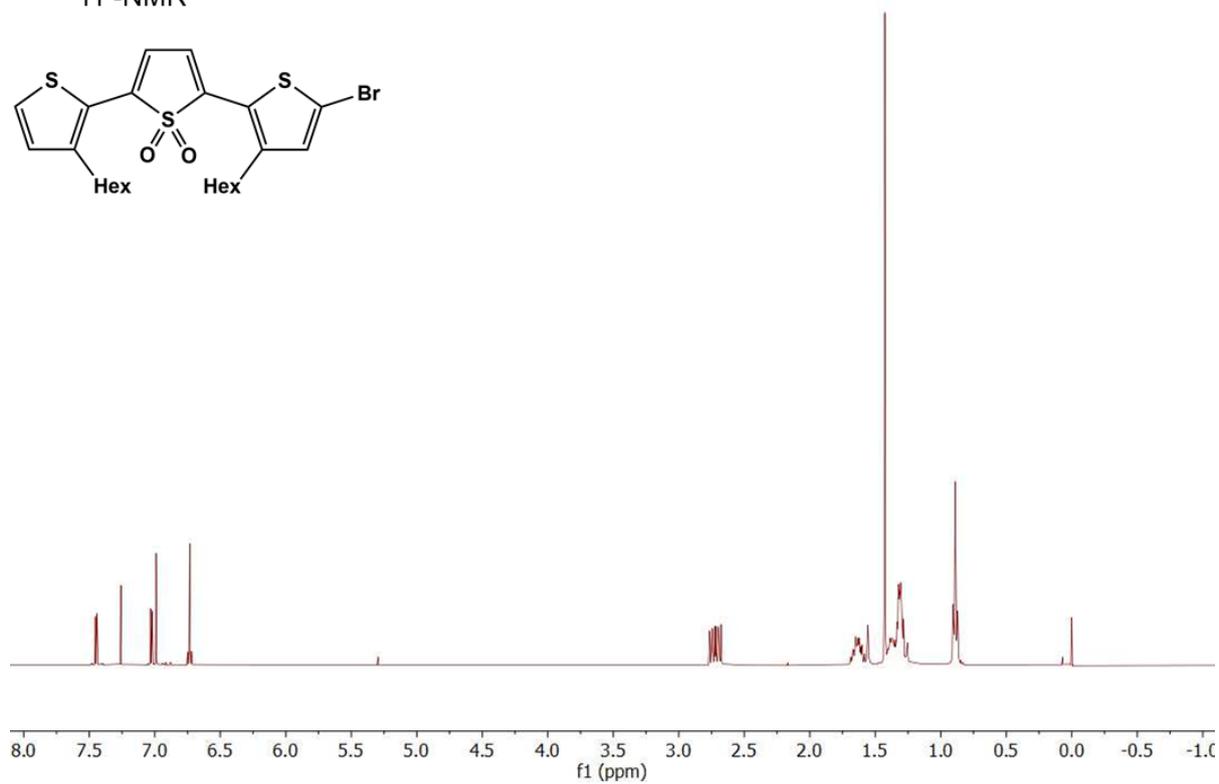
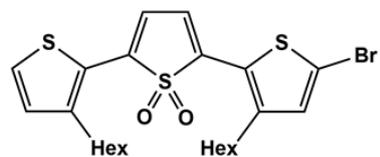
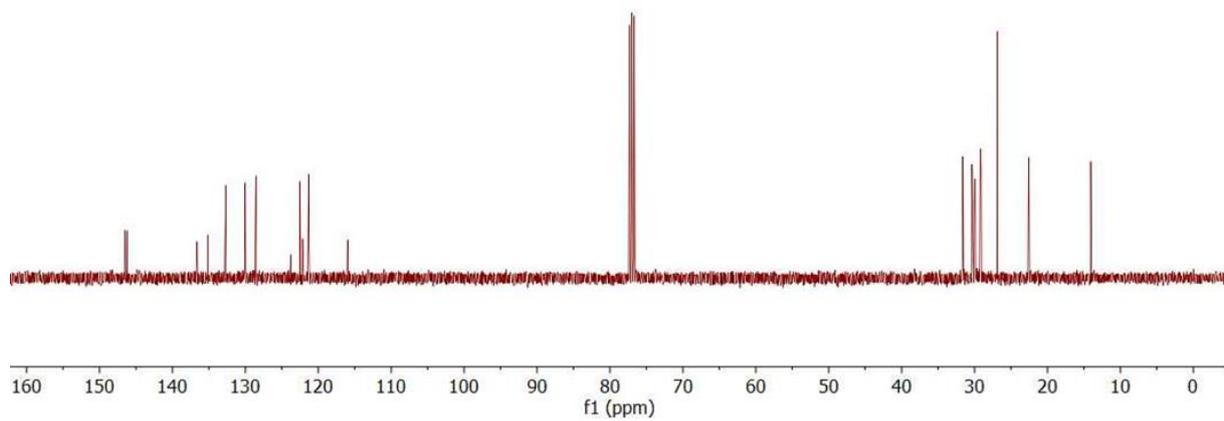
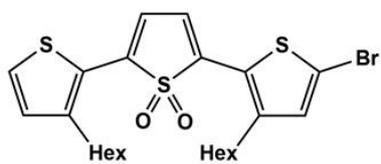
$^1\text{H-NMR}$

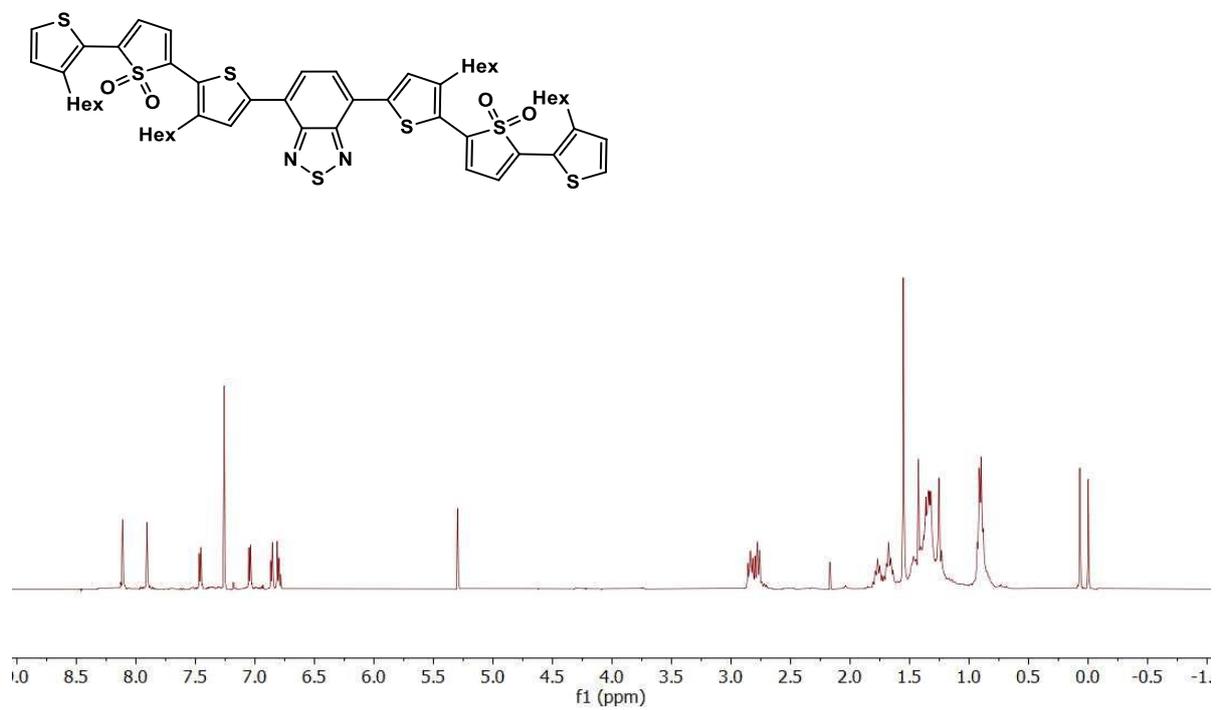
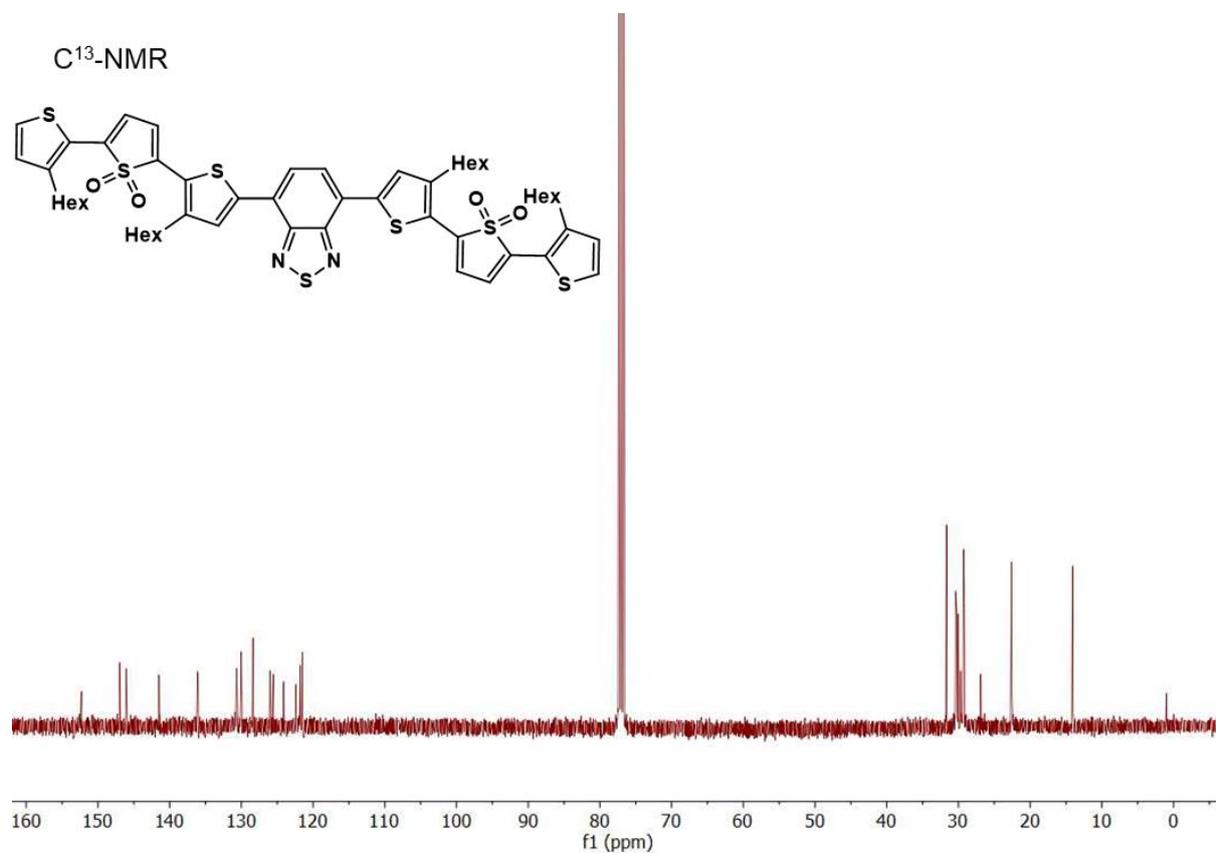


$^{13}\text{C-NMR}$



^1H -NMR ^{13}C -NMR

$^1\text{H-NMR}$  $^{13}\text{C-NMR}$ 

^1H -NMR ^{13}C -NMR

7.5 REALIZZAZIONE DELLE CELLE SOLARI

REALIZZAZIONE DELL'ANODO DI ITO CON ETCHING SUPERFICIALE

L'anodo è costituito da un sottile film di ossido conduttivo, in questo caso un ossido misto di indio e stagno (ITO), sul quale avviene il passaggio delle cariche positive, formatesi durante il processo di dissociazione degli eccitoni. L'ITO è caratterizzato da una bassa resistenza, circa 20Ω , e da un'elevata trasparenza. Su delle lastre in vetro di dimensioni $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ depositate con uno strato uniforme di ITO, si crea con dello scotch una mascherina protettiva sulla zona in cui si desidera mantenere intatto lo strato di ossido conduttivo. Il vetrino così protetto viene trattato a caldo (circa 60°C) con una soluzione di HCl al 10%, per 15 minuti. Si rimuove lo scotch e si lavano le lastre con acqua distillata e poi con alcol isopropilico; si lascia quindi ad asciugare. In questo modo l'ITO viene rimosso per etching superficiale nelle zone non protette dallo scotch: il risultato finale è un anodo di superficie $1.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$.

DEPOSIZIONE DEL FILM DI PEDOT:PSS

La soluzione acquosa commerciale di PEDOT:PSS (3,4-etilendiossitiolfene acido polistirensolfonico, disperso in acqua, 2.8% m/v) viene diluita 1:1 con alcol isopropilico e lasciata sonicare per circa 15 minuti per ottenere una perfetta omogeneizzazione. La miscela viene poi stesa tramite l'uso del "Doctor Blade" sulle lastre rivestite di ITO. La lama regolabile in altezza dello strumento consente di ottenere spessori nanometrici del film polimerico. Si lascia evaporare il solvente e si effettua un trattamento termico sottovuoto (per evitare la degradazione del materiale) in pistola termica a 120°C per 2 ore (processo di annealing). Scaldando il film in vuoto, sopra la temperatura di transizione vetrosa, si dà modo alle catene polimeriche di riarrangiarsi e riorganizzarsi in maniera più uniforme nel film.

PREPARAZIONE DELLE BLENDE PER LO STRATO FOTOATTIVO

Il T7-Bz-TSO₂ è stato miscelato con P3HT e PCBM, in rapporto 1:1 m/m, in clorobenzene. In due vial si pesano 2.5 mg di oligomero, si aggiungono rispettivamente 2.5 mg di P3HT e 2.5 mg di PCBM e si scioglie con 2.5 mL di clorobenzene. Le miscele

vengono sonicate per qualche minuto prima di essere depositate sulle lastrine, in modo da renderle più omogenee.

DEPOSIZIONE DELLO STRATO FOTOATTIVO

Le blende così ottenute sono state depositate tramite l'uso del "*Doctor Blade*". Dopo l'evaporazione del solvente si esegue un trattamento termico delle lastrine a 120°C sottovuoto in pistola termica, per 30 minuti.

REALIZZAZIONE DEL CATODO DI ALLUMINIO

Il catodo, costituito da un sottile strato di alluminio (circa 100 nm), viene realizzato depositando il metallo per sublimazione a pressione ridotta sulle celle rivestite dello strato attivo. Il processo viene effettuato attraverso un *evaporatore Edward*: una piccola quantità di carta d'alluminio viene posta all'interno di una spirale di tungsteno che, grazie ad una elevata corrente, viene resa incandescente. Ad una pressione di circa 10^{-6} mbar l'alluminio sublima, depositandosi sulle celle che si trovano all'interno dello strumento. Le celle così ottenute sono pronte per essere misurate.

7.6 PREPARAZIONE DELLE CELLE PER STUDIO DELLA MORFOLOGIA

Le celle realizzate per l'indagine morfologica sono state preparate con le stesse procedure appena descritte. In questo caso non è stato necessario effettuare l'etching per la rimozione dell'ITO in eccesso. Lo strato di PEDOT:PSS è stato depositato direttamente sui vetrini rivestiti completamente di ITO e successivamente è stato effettuato il trattamento termico sottovuoto a 120°C per 2 ore.

Lo studio morfologico con analisi di diffrazione dei raggi X è stato eseguito per tutti e quattro gli oligomeri. Le blende ottenute sono così costituite:

Tabella 7.5-1 Composizione miscele per materiale fotoattivo e temperatura di annealing

	P3HT	PCBM	Temperatura di annealing		
T7-Bz-Bz₂	✓		120°C		
T7-Bz-Bz₂		✓	120°C		
T7-Bz-Dp₂	✓		120°C		
T7-Bz-Dp₂		✓	120°C		
T7-Bz-TSO₂	✓		120°C		
T7-Bz-TSO₂		✓	120°C		
T7S-Bz-Bz₂	✓		120°C	85°C	75°C
T7S-Bz-Bz₂		✓	120°C	85°C	75°C

Le sei blend dei primi tre oligomeri elencati in tabella 7.5-1 hanno subito un trattamento termico sottovuoto a 120°C per 30 minuti. Nel caso del T7S-Bz-Bz₂, ciascuna blenda è stata depositata in tre vetrini diversi. Ognuno di questi è stato sottoposto ad annealing a tre diverse temperature, rispettivamente 120°C, 85°C, 75°C, per 30 minuti, per valutarne il possibile comportamento liquido cristallino.

La morfologia delle celle così ottenute è stata studiata mediante diffrazione di raggi X