

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e proprietà di copolimeri
tiofenici funzionalizzati per
applicazioni fotovoltaiche**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Sara Medici

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Prof. Massimiliano Lanzi

Dott.ssa Valentina Cocchi

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

Introduzione

1. Celle fotovoltaiche

1.1 Quadro generale	1
1.2 Funzionamento delle celle fotovoltaiche	2
1.3 Celle a base di silicio	4
1.4 Fotogenerazione	6
1.5 Celle fotovoltaiche organiche	7
1.5.1 Meccanismo di fotogenerazione nelle OPV	8
1.5.2 Morfologie nelle celle solari organiche	10
1.5.3 Tecniche di preparazione delle celle OPV	16
1.6 Parametri tipici per valutare l'efficienza di un dispositivo fotovoltaico	19
<i>2. Polimeri conduttori π-coniugati</i>	
2.1 Quadro generale	25
2.2 Caratteristiche principali dei polimeri coniugati	26
2.3 Proprietà elettriche dei polimeri coniugati	28
2.4 Drogaggio	29
2.5 Applicazioni	33
2.5.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza	33
2.5.2 Dispositivi elettronici	36
<i>3. Politiofene</i>	
3.1 Caratteristiche generali	42
3.2 Metodi di polimerizzazione di tiofeni	46
3.2.1 Sintesi non regiospecifiche	46
3.2.2 Sintesi regiospecifiche	50
<i>4. Porfirine</i>	
4.1 Quadro generale	54
4.2 Proprietà	55
4.3 Spettri UV-vis di porfirine e metalloporfirine	56
4.4 Porfirina e polimeri conduttori	57
Bibliografia introduzione	60

Risultati e discussione

<i>1.Scopo dell'elaborato</i>	65
<i>2.Preparazione dei monomeri</i>	68
<i>2.1 Sintesi di 2,5BT6H</i>	68
<i>2.2 Sintesi di 2,5BT6Br</i>	68
<i>2.3 Sintesi di T6TPP</i>	71
<i>3. Preparazione dei polimeri</i>	73
<i>3.1 Sintesi dei copolimeri rr[P(T6H-co-T6Br)]</i>	74
<i>3.2 Sintesi dei copolimeri rr[P(T6H-co-T6TPP)]</i>	77
<i>3.3 Sintesi del copolimero non-regioregolare [P(T12H-co-T6TPP)]</i>	77
<i>3.4 Dati caratteristici dei polimeri ottenuti</i>	79
<i>4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri</i>	81
<i>4.1 Spettroscopia ¹H-NMR</i>	81
<i>4.2 Spettroscopia FT-IR</i>	85
<i>4.3 Analisi termiche TGA e DSC</i>	88
<i>4.4 Caratterizzazione UV-Vis</i>	90
<i>5. Caratterizzazione di un dispositivo fotovoltaico standard</i>	94
<i>6. Conclusioni</i>	99
Bibliografia risultati e discussione	101

Parte sperimentale

<i>1.Caratterizzazione dei prodotti</i>	105
<i>2. Solventi e reagenti utilizzati</i>	106
<i>3. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-esiltiofene [2,5BT6H]</i>	107
<i>4. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]</i>	108
<i>4.1 Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P]</i>	108
<i>4.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]</i>	109
<i>4.3 Sintesi di 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]</i>	110
<i>4.4 Sintesi di 2,5BT6Br</i>	111

5. Preparazione del monomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	113
5.1 Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH)	113
5.2 Sintesi di 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	114
6. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-(6-bromoesil)tiofene)] rr[P(T6H-co-T6Br)]	116
7. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] rr[P(T6H-co-T6TPP)]	118
8. Sintesi del copolimero non-regioregolare poli[3-dodeciltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T12H-co-T6TPP)]	121
9. Realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche	123
9.1 Schema della cella e suo design	123
9.2 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	123
9.3 Deposizione del film di PEDOT:PSS	124
9.4 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)	125
9.5 Realizzazione del catodo in alluminio	126
9.6 Studio delle performances delle celle	127
Bibliografia parte sperimentale	128

Introduzione

1. Celle fotovoltaiche

1.1 Quadro generale ^[1-3]

Il progressivo esaurirsi delle maggiori risorse energetiche utilizzate, in primis i combustibili fossili, sta spingendo l'intera comunità scientifica a ricercare fonti di energia alternativa e rinnovabili. Le risorse di petrolio stanno, infatti, esaurendosi a causa dell'incremento della popolazione mondiale e della crescente richiesta di energia da parte dei paesi in via di sviluppo. Un ulteriore fattore da tenere in considerazione è l'effetto che l'odierno sistema energetico ha sul clima, sull'ambiente e sulla salute.

Una promettente alternativa è lo sfruttamento dell'energia solare tramite conversione fotovoltaica, tuttavia i pannelli fotovoltaici sono attualmente troppo dispendiosi, sia in termini di costi di produzione per le aziende, sia come costi di acquisto ed installazione per il cliente finale.

La necessità di sviluppare risorse energetiche rinnovabili a basso costo ha stimolato la ricerca scientifica verso dispositivi fotovoltaici efficienti e a basso costo.

L'uso di materiali organici permette la realizzazione di celle solari con processi di lavorazione e costo delle materie prime più bassi, al fine di incrementare il numero di installazioni private e incentivare la produzione di energia da fonti rinnovabili.

In questo contesto, le celle solari organiche stanno suscitando sempre più interesse grazie a particolari caratteristiche che le differenziano da quelle inorganiche, quali la possibilità di poter essere manipolate chimicamente (in quanto polimeri) con bassi costi di produzione. I semiconduttori organici, infatti, possono essere prodotti in larga scala con bassi costi, sono leggeri e consentono di produrre apparecchiature flessibili, avendo una produzione a basso impatto ambientale.

Un importante fattore che ha contribuito allo sviluppo di celle fotovoltaiche organiche è l'elevata quantità di energia che il sole irradia sulla superficie terrestre (120000 terawatt), pari a 6000 volte l'attuale tasso di consumo di energia del mondo (20 terawatt). L'energia solare è abbondante, ma possiede intensità bassa ed è intermittente su scala locale, in quanto è influenzata dalle condizioni meteorologiche e dall'alternarsi del giorno e della notte. Nell'attraversare l'atmosfera la radiazione solare si attenua, poiché in parte viene riflessa ed assorbita (soprattutto dal vapore d'acqua e dagli altri gas atmosferici), mentre la frazione che prosegue viene parzialmente diffusa dall'aria e dalle particelle solide in sospensione nell'aria.

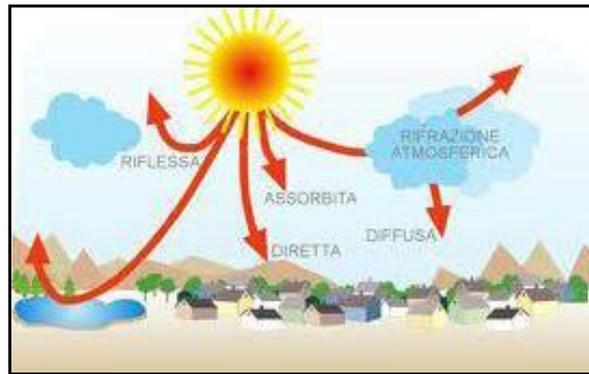


Fig. 1 Rappresentazione schematica della radiazione solare incidente sull'atmosfera terrestre.

La radiazione che giunge sulla superficie terrestre è pertanto composta da:

- *radiazione diretta*, associata all'irraggiamento diretto sulla superficie;
- *radiazione diffusa* che arriva sulla superficie dal cielo in ogni direzione;
- *radiazione riflessa* dal terreno e dall'ambiente circostante una data superficie.

L'energia solare può essere utilizzata per:

- *pannelli solari termici*: i raggi solari sono sfruttati per scaldare un liquido particolare che scorre all'interno dell'apparecchiatura che, grazie alla presenza di uno scambiatore di calore, è in grado di cedere calore all'acqua contenuta in un serbatoio;
- *pannelli fotovoltaici*: la presenza di un semiconduttore è in grado di produrre energia elettrica quando sottoposto a radiazione luminosa.

1.2 Funzionamento delle celle fotovoltaiche ^[2, 4]

Il solare fotovoltaico si basa sull'effetto fotovoltaico. Tale effetto, osservato per la prima volta nel 1839 da Alexandre Edmond Becquerel, costituisce una delle prove indirette della natura corpuscolare delle onde elettromagnetiche. Nel 1921, Albert Einstein vinse il premio Nobel per la fisica per averne fornito la teoria fisica di base.

L'effetto fotovoltaico consente la conversione diretta dell'energia solare in energia elettrica sfruttando il fenomeno fisico di interazione della radiazione luminosa con gli elettroni nei materiali semiconduttori.

In un cristallo, come in un semiconduttore, gli elettroni formano una serie di bande energetiche: la banda più alta in energia è detta *banda di conduzione* ed è costituita dagli orbitali π di antilegame, mentre la banda più bassa in energia è detta banda di valenza ed

è costituita da orbitali π di legame; queste due bande sono separate da un salto energetico detto *energy gap* (E_g).

L'effetto fotovoltaico si realizza quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone.

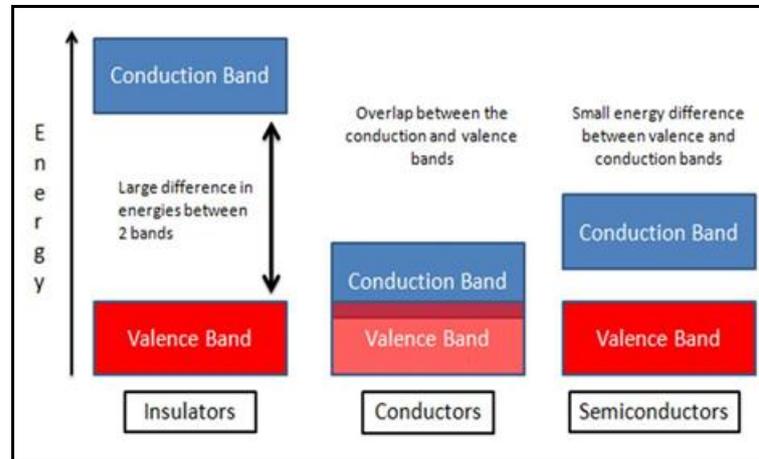


Fig. 2 Rappresentazione schematica di *energy gap* di materiali isolanti, conduttori e semiconduttori.

Nei *materiali conduttori* l'*energy gap* è praticamente nullo e si ha sovrapposizione delle due bande; in questo caso a temperatura ambiente c'è una continua creazione e distruzione di coppie elettrone-lacuna e l'energia necessaria alla creazione viene fornita direttamente dalle fluttuazioni termiche.

Nei *materiali isolanti* non è possibile promuovere elettroni in quantità sufficiente per avere conduzione, in quanto l' E_g è estremamente elevato per poter essere eguagliato dall'energia del fotone incidente sul materiale (E_g pari o superiore a 2.5 eV).

I *materiali semiconduttori* sono intermedi tra le due tipologie precedenti ed hanno piccola differenza di energia tra le due bande (E_g inferiore a 2.5 eV).

Per avere una buona conducibilità è perciò necessario ridurre la distanza tra le bande: in questo modo, il gap energetico tende asintoticamente a 1.5-1.3 eV, permettendo agli elettroni di passare dallo stato neutro allo stato eccitato e di popolare la banda di conduzione.

Quando la radiazione elettromagnetica investe il materiale può cedere energia agli elettroni più esterni degli atomi del materiale e, se questa è sufficiente, l'elettrone risulta libero di allontanarsi dall'atomo di origine lasciando una lacuna (assenza di elettrone). Per passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione è necessario che l'elettrone riceva una energia minima pari all'*Energy gap* del materiale in questione.

1.3 Celle a base di silicio ^[5]

I materiali semiconduttori che sono maggiormente utilizzati per costruire celle fotovoltaiche sono prevalentemente a base di silicio. Il silicio possiede 14 elettroni di cui 4 sono elettroni di valenza, cioè disponibili a legarsi in coppia con altri elettroni di valenza di altri atomi, sia di silicio che di altri elementi.

In una cella di silicio cristallino chimicamente puro, ciascun atomo è legato in modo covalente con altri 4 atomi cosicché all'interno del cristallo non vi siano elettroni liberi. Esiste quindi un forte legame elettrostatico tra un elettrone ed i due atomi che esso contribuisce a tenere uniti. Tale legame può essere spezzato con una quantità di energia (fotoni che irradiano) che permetta all'elettrone di passare dalla banda di valenza alla banda di conduzione; quando passa alla banda di conduzione, l'elettrone si lascia dietro una lacuna. Un elettrone vicino può facilmente riempire la lacuna, scambiandosi così di posto con essa.

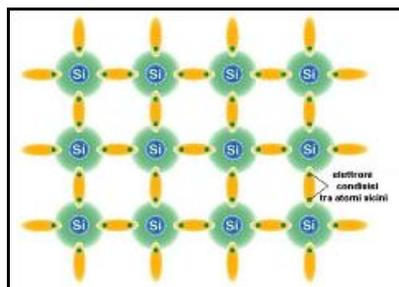


Fig. 3 Schema del cristallo di silicio puro.

Una coppia lacuna-elettrone è detta *eccitone*, cioè una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un solido; può essere visto, nel caso di un isolante o in un semiconduttore, come uno stato legato di un elettrone e di una lacuna, interagenti mediante una forza di Coulomb.

Per sfruttare l'elettricità è necessario creare un moto coerente di elettroni e di lacune, ovvero una corrente, mediante campo elettrico interno alla cella.

E' possibile, a tale scopo, drogare il materiale inserendo una piccola quantità di atomi del quinto o del terzo gruppo in modo da ottenere due strutture differenti, una con un numero di elettroni eccessivo, l'altra con un numero di elettroni insufficiente. La quantità delle impurità introdotte è dell'ordine di una parte per milione.

Generalmente si utilizzano il *boro* (terzo gruppo) ed il *fosforo* (quinto gruppo) per ottenere rispettivamente una struttura di *tipo p* (con un eccesso di lacune) ed una di *tipo n* (con un eccesso di elettroni).

L'aggiunta di atomi pentavalenti di *fosforo* permette l'introduzione di elettroni liberi che non partecipano ai legami covalenti aumentando la conducibilità del semiconduttore.

L'aggiunta di atomi trivalenti di *boro* crea un'assenza di elettroni di valenza, lasciando in pratica un posto vuoto (formazione di lacune). Anche in questo caso il fenomeno aumenta la conducibilità del semiconduttore.

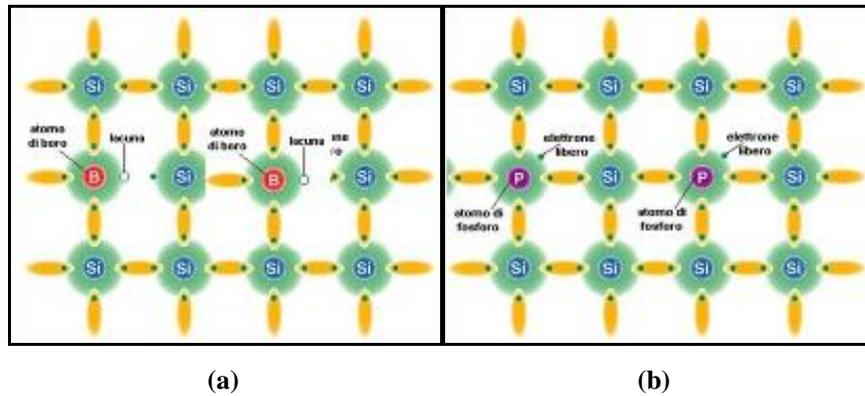


Fig. 4 Schema del cristallo di silicio drogato con boro (a) e fosforo (b).

Ponendo a contatto le zone drogate con i differenti elementi si ottiene una giunzione p-n.

Illuminando la giunzione p-n dalla parte del silicio tipo n, si generano delle coppie elettrone-lacuna in entrambe le zone n e p.

Il campo elettrico separa gli elettroni in eccesso generati dall'assorbimento della luce dalle rispettive lacune, spingendoli in direzioni opposte: gli elettroni verso la zona n (carica positivamente) e le lacune verso la zona p (carica negativamente), creando una zona centrale detta di svuotamento.

Una volta attraversato il campo, gli elettroni liberi non tornano più indietro, perché il campo, agendo come un diodo, impedisce loro di invertire la marcia.

Quindi, se si connette la giunzione p-n con un conduttore, nel circuito esterno si otterrà un flusso di elettroni che parte dallo strato n, a potenziale maggiore, verso lo strato p, a potenziale minore. Fino a quando la cella resta esposta alla luce, l'elettricità fluisce con regolarità sotto forma di corrente continua.

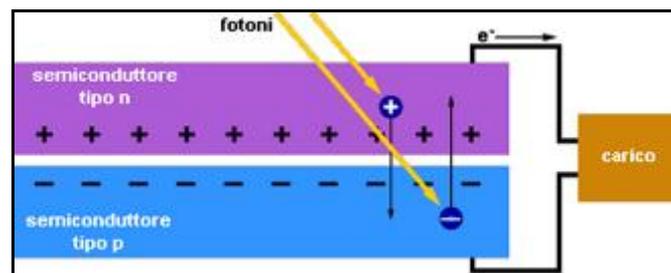


Fig. 5 Giunzione p-n.

Nella Fig. 6 viene riportata la sezione di una cella fotovoltaica commerciale.

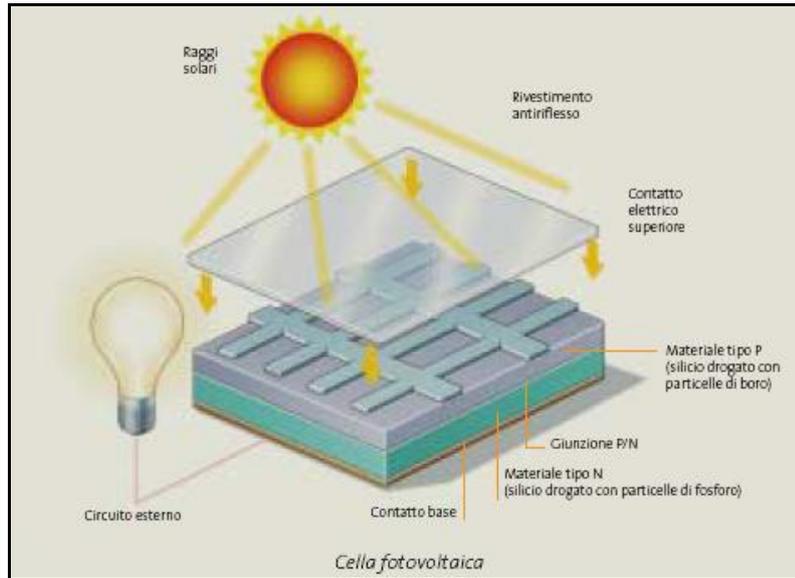


Fig. 6 Sezione di una cella fotovoltaica commerciale in silicio.

Si può notare come il contatto anteriore sia realizzato in forma di griglia a maglie molto larghe, in modo da lasciar passare la massima frazione della luce incidente.

La *zona N*, molto drogata, ha uno spessore piccolo (circa 0.2-0.3 micron) così da lasciar penetrare i fotoni fino alla zona della giunzione, dove esiste il campo elettrico.

La *zona P* è poco drogata e spessa circa 250 micron, in modo da assorbire tutti i fotoni della radiazione.

Il campo elettrico della giunzione si estende praticamente all'interno di tutta la *zona P*. Il contatto posteriore è costituito da uno strato metallico continuo, spesso qualche micron. Davanti alla *zona N* è depositato uno strato di materiale trasparente di caratteristiche ottiche tali da impedire la riflessione della luce da parte della superficie del silicio (strato antiriflesso).

1.4 Fotogenerazione ^[1]

La fotogenerazione elettrica ha due obiettivi:

- rivelare la presenza di radiazioni luminose (fotorivelatori)
- produrre energia da sorgenti luminose (celle solari)

Entrambi sono basati sullo stesso principio di funzionamento: la conversione della luce incidente sul dispositivo in corrente elettrica.

La *fotogenerazione elettrica* prevede i seguenti passaggi:

1. assorbimento della luce (fotone)
2. creazione di eccitoni (coppia elettrone-lacuna)
3. diffusione degli eccitoni fino al raggiungimento dell'interfaccia
4. separazione dell'eccitone in cariche libere
5. trasporto delle cariche e generazione di corrente elettrica all'interno del materiale
6. raccolta delle cariche agli elettrodi: gli elettroni viaggiano attraverso il dispositivo verso un elettrodo carico positivamente (anodo), mentre le buche vengono trasportate verso l'elettrodo opposto (catodo)

Nella fabbricazione dei dispositivi optoelettronici è necessario ottimizzare, riducendo al minimo, sia le perdite (per riflessione e trasmissione) che le ricombinazioni delle cariche. Come detto precedentemente, la progressiva diminuzione delle risorse energetiche associate ai combustibili fossili ha contribuito allo sviluppo di nuovi semiconduttori, alternativi al silicio, che permettessero metodi di rivelazione più semplici ed economici. I semiconduttori organici rappresentano una valida alternativa ai semiconduttori inorganici in quanto presentano proprietà elettriche simili al silicio e modificabili per via chimica.

Questi semiconduttori alternativi possono essere processati in soluzione, non richiedono temperature elevate (deposizione a bassa temperatura) e possono essere posti su substrati flessibili, rendendo meccanicamente flessibili i relativi componenti.

1.5. Celle fotovoltaiche organiche (OPV) ^[6]

Come detto in precedenza, il settore di conversione dell'energia luminosa ad energia elettrica ha acquisito notevole rilevanza in questi ultimi anni, specialmente quello relativo alle celle fotovoltaiche organiche (*Organic Photovoltaic Cells*, OPV). Esse infatti presentano numerosi vantaggi quali versatilità nella funzionalizzazione, leggerezza e bassi costi di lavorazione.

Le celle solari organiche attualmente utilizzano soprattutto polimeri π -coniugati.

La retro-donazione dei polimeri π -coniugati consiste in una serie lineare di sovrapposizioni di orbitali p_z formati da un'ibridazione sp^2 , in modo da creare una catena coniugata a densità elettronica delocalizzata; questa interazione degli elettroni π determina le caratteristiche del polimero stesso.

La conducibilità elettrica dei polimeri coniugati dipende dalla loro struttura elettronica; infatti la presenza di un numero sufficientemente elevato di orbitali π dà luogo a bande di valenza e di conduzione praticamente continue (come conduttori).

All'aumento della lunghezza di coniugazione, cioè all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, si verifica una diminuzione della distanza tra i livelli energetici (diminuzione dell'Energy gap) tra banda di valenza e banda di conduzione, che porta ad avere una struttura a bande simile a quella osservata nei semiconduttori inorganici allo stato solido.

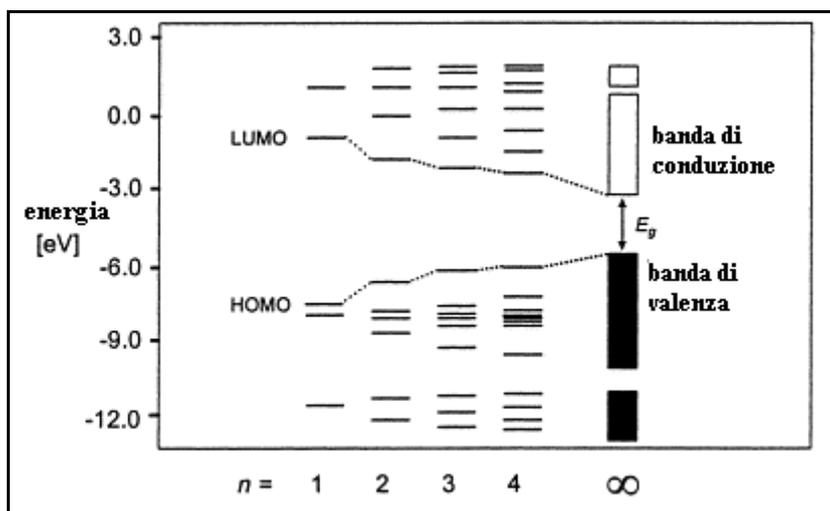


Fig. 7 Variazione della distribuzione dei livelli energetici per gli elettroni π nei polieni, in funzione del numero di doppi legami coniugati (n).

Per la maggior parte, le celle sono costituite da polimeri che una volta sottoposti a drogaggio possono diventare conduttori: di questa famiglia il politiofene è uno dei più utilizzati.

Le celle solari organiche, a differenza di quelle inorganiche, presentano una schermatura da parte delle cariche opposte più debole ed una costante dielettrica più bassa perciò l'interazione tra le cariche positive e quelle negative fotogenerate risulta essere più forte.

1.5.1 Meccanismo di fotogenerazione nelle OPV ^[6]

Il meccanismo di fotogenerazione nelle OPV si basa su semplici scambi di cariche all'interfaccia tra materiale donatore e accettore.

- I fotoni, provenienti da un fascio di luce incidente, colpiscono il materiale donatore di elettroni. Si tratta per lo più di un polimero coniugato o di una piccola molecola

organica in grado di condurre cariche positive. All'interno del materiale donatore, si verifica il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza (HOMO) alla banda di conduzione (LUMO) con formazione di stati eccitati (o eccitoni).

Gli eccitoni fotogenerati migrano, diffondendo fino all'interfaccia con l'accettore, il quale cattura gli elettroni che altrimenti decadrebbero nella banda di valenza emettendo luce o calore, disperdendo quindi la corrente elettrica.

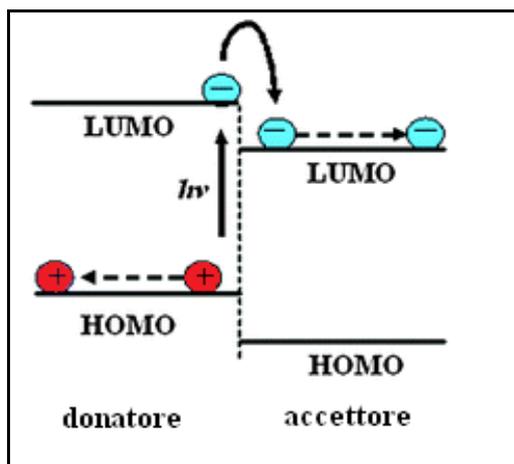


Fig. 8 Diagramma di livelli di energia all'interfaccia donatore/accettore relativo alla fotoeccitazione di un elettrone nel LUMO del donatore, seguito dal trasferimento di questo elettrone nel LUMO dell'accettore e dalla migrazione della carica separata lontano dall'interfaccia donatore/accettore.

- Il trasferimento di carica all'accettore, detto *hopping*, avviene in maniera estremamente veloce e molto efficiente in quanto i meccanismi di perdita della separazione di carica risultano essere molto più lenti rispetto a tale fenomeno. Per avere un efficace trasferimento di carica dal LUMO del donatore al LUMO dell'accettore, è necessario che la banda di valenza e quella di conduzione dell'accettore cadano in successione, altrimenti si avrebbe la ricombinazione dell'elettrone con la lacuna.

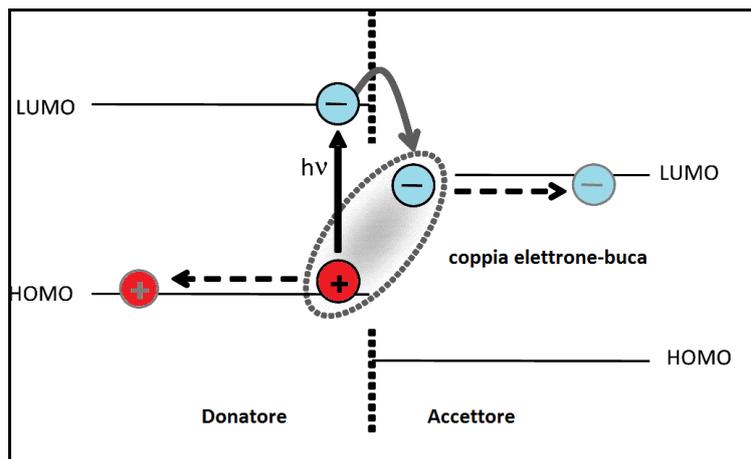


Fig. 9 Illustrazione della formazione della coppia elettrone-buca all'interfaccia tra donatore e accettore.

- La separazione di carica avviene ai capi della cella: le cariche positive e negative saranno perciò attratte verso i rispettivi elettrodi di segno opposto, generando una differenza di potenziale e formazione di un campo elettrico interno.

Comprendere appieno il meccanismo di fotogenerazione della carica all'interfaccia donatore/ accettore non è solo di interesse accademico, ma ha importanza soprattutto a livello tecnologico per capire l'efficienza dei dispositivi fotovoltaici organici.

1.5.2 Morfologie delle celle solari organiche

Le celle solari sono fabbricate con geometria sandwich, in diverse tipologie.

Single Layer OPV^[3,7]

Sono le prime celle solari sviluppate, formate da un unico strato polimerico e due elettrodi con differenti funzioni. Solitamente tali elettrodi sono costituiti da uno strato di ITO (ossidi di indio e stagno) e da un metallo quale alluminio, magnesio o calcio.

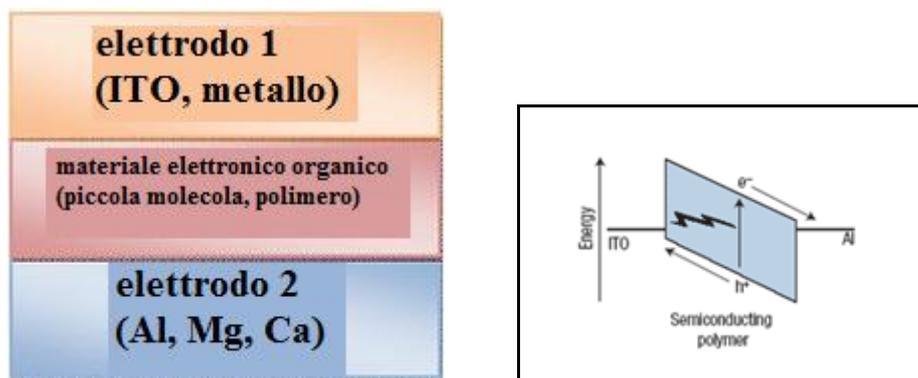


Fig. 10 Schema di una cella OPV single layer.

Esistono due diverse geometrie per le celle Single Layer OPV: normale e invertito.

- Nelle *celle normali* tipicamente l'anodo è ITO e il catodo è un metallo con una funzione di lavoro inferiore all' ITO (ad esempio alluminio, litio). Le celle OPV regolari sono più facili da scalare e richiedono un minor numero di elementi.

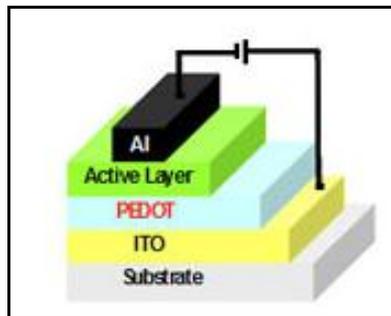


Fig. 11 Cella OPV single layer normale.

- Nel caso di *celle invertite*, il catodo è ITO e l'anodo è un metallo con una funzione di lavoro superiore all'ITO (per esempio argento). Le celle OPV invertite sono più stabili e generalmente mostrano una maggiore efficienza.

Gli elettrodi costituiti di ITO sono trasparenti e conduttivi ma estremamente costosi: si stanno attualmente effettuando nuove ricerche al fine di sostituire questi materiali con materiali più economici.

Uno dei problemi principali di questi dispositivi è il piccolo campo elettrico generato tra i due elettrodi, che non permette di rompere gli eccitoni fotogenerati, causando la ricombinazione degli elettroni con le lacune prima dell'arrivo all'elettrodo.

La scarsa efficienza di tali dispositivi ha reso necessario ricercare altre tipologie di celle, come quelle a multistrato organico.

Bilayer OPV ^[3, 8, 9]

In questo caso troviamo due strati di materiale organico (donatore ed accettore) posti tra due elettrodi: questi due strati differiscono per affinità elettronica ed energia di ionizzazione, che permettono di sviluppare all'interfaccia tra i due una forza elettrostatica in grado di guidare la dissociazione degli eccitoni.

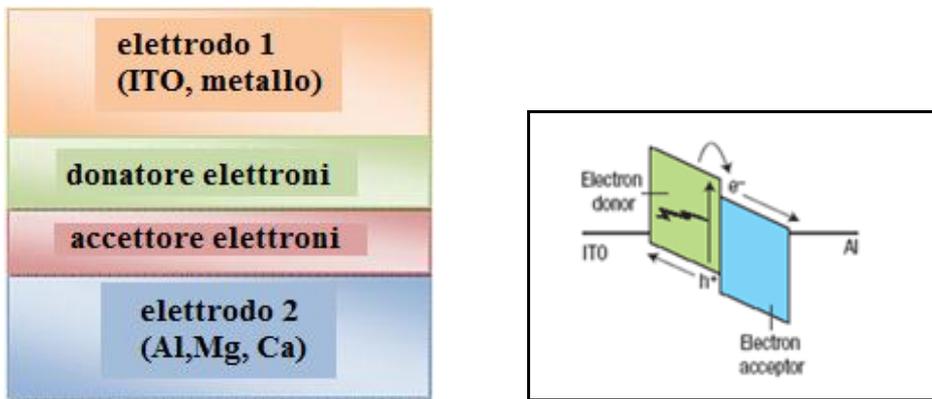


Fig. 12 Schema di una cella OPV bilayer.

La differenza di potenziale creata tra i due materiali consente di creare una differenza di potenziale tale da rompere gli eccitoni in maniera più efficiente rispetto alla cella “single layer”. L'accettore è lo strato con maggiore affinità elettronica e maggiore potenziale di ionizzazione, mentre l'altro è il donatore.

In queste celle si viene a formare una struttura detta *planar donor-acceptor heterojunction*.

L'efficienza di questi dispositivi è però limitata dalla diffusione dal donatore verso l'accettore all'interfaccia, che tipicamente richiede uno spessore dello strato che sia inferiore alla profondità di assorbimento ottico.

Il problema di questi dispositivi è la breve lunghezza di diffusione degli eccitoni attraverso il materiale organico che limita le performances del materiale.

L'eccitone migra per diffusione all'interno del materiale organico per un tratto pari alla lunghezza di cammino del materiale (detta *lunghezza di diffusione*) di circa 20 nm, oltre la quale gli eccitoni si ricombinano e l'eccitone stesso termina la propria vita.

Finché il processo di dissociazione dell'eccitone è confinato all'interfaccia tra donatore ed accettore, solo gli eccitoni prodotti ad una distanza inferiore alla lunghezza di diffusione hanno una buona probabilità di raggiungere l'interfaccia e generare così cariche libere.

La lunghezza di diffusione perciò limita il massimo spessore di strato attivo e così la massima frazione di luce incidente che la cella può assorbire e trasformare in elettricità.

Per migliorare l'efficienza, è necessario non superare tale lunghezza; questo risulta difficile da effettuare in quanto solitamente i polimeri richiedono uno spessore 10 volte superiore di quello richiesto.

Si è perciò ricorsi a nuove tipologie di celle dette *bulk heterojunction*.

Bulk heterojunction ^[3, 9, 10]

Le celle solari bulk heterojunctions (BHJ) contribuiscono a risolvere il problema della ristretta lunghezza di diffusione che limita lo spessore dello strato attivo, visto con le celle bilayer. Mentre nelle celle bilayer OPV la fase donatrice e quella accettrice sono completamente separate, nelle celle bulk heterojunction entrambe le fasi sono completamente interconnesse.

Questa tipologia combina diversi vantaggi: una semplice produzione, una elevata flessibilità dei materiali, un basso costo e di un'alta efficienza di conversione dovuta alla notevole estensione dell'interfaccia donatore/accettore.

Si verifica, in questo caso, un aumento considerevole del numero di eccitoni dissociati e quindi un aumento dell'efficienza di conversione della cella.

Lo sviluppo delle celle BHJ è essenzialmente basato sull'uso di polimeri solubili π -coniugati come materiali donatori.

Nelle celle bulk heterojunctions troviamo, infatti, una miscela del materiale donatore (polimero) e di quello accettore (fullerene) per creare una blend polimerica: viene così creata un'interconnessione tra materiale donatore e accettore.

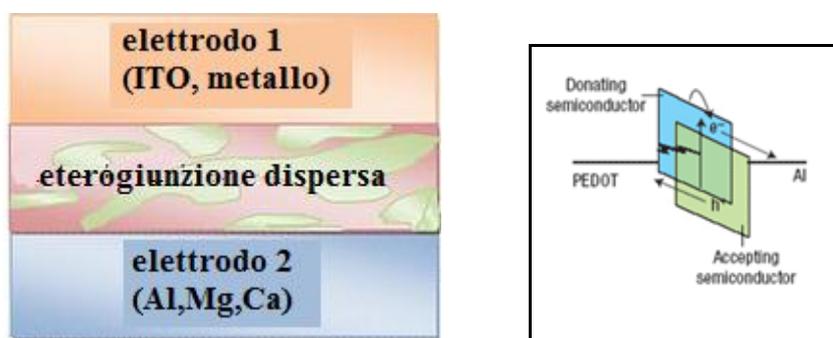


Fig. 13 Schema di una cella OPV bulk heterojunction.

La struttura di una cella solare organica bulk heterojunction presenta uno strato attivo compreso tra due contatti (effetto sandwich): un elettrodo di ITO rivestito con un trasportatore di eccitoni PEDOT:PSS (poli(3,4-etilene-diossiofene)-polistirene-para-acido solfonico) e un secondo elettrodo di alluminio. Il substrato conduttore trasparente PEDOT:PSS è rivestito da una soluzione acquosa ed incrementa la qualità della superficie dell'elettrodo ITO, facilitando la produzione di eccitoni.

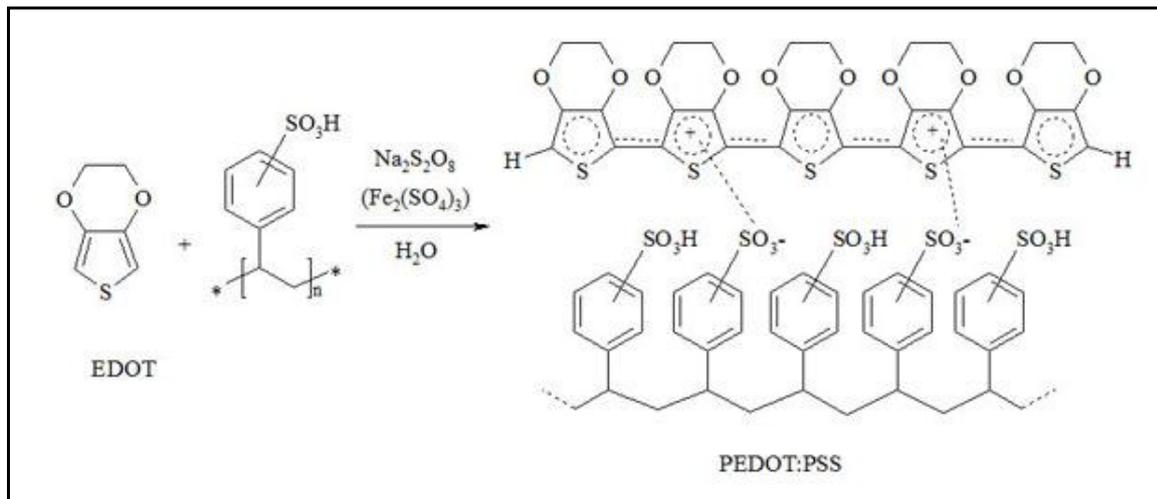


Fig. 14 Struttura chimica del PEDOT-PSS.

Lo strato attivo è depositato come soluzione o tramite tecniche di deposizione sottovuoto. L'assorbimento di fotoni solari produce eccitoni, formati da legame coulombiano tra coppie elettrone-buca, che diffondono all'interfaccia donatore/accettore dove vengono dissociate in buche ed elettroni liberi dal campo elettrico presente.

In questo caso si ha la riduzione della distanza di diffusione che l'eccitone percorre prima di raggiungere un'interfaccia (riduzione dell'area interfacciale tra la fase donatrice e quella accettrice), cosicché la maggior parte degli elettroni generati in entrambi i materiali possa giungere facilmente fino all'interfaccia dove avviene una efficiente separazione dell'eccitone in cariche libere. Risulterà così incrementata la fotogenerazione di cariche e quindi l'efficienza della cella solare.

Il processo di fotogenerazione della carica all'interno della miscela di polimero/fullerene è il medesimo di quello visto in precedenza.

E' noto che l'energy gap tra banda di valenza e banda di conduzione influenza il band gap ottico del dispositivo, mentre la mobilità delle cariche libere influenza l'efficienza dell'accumulo della carica.

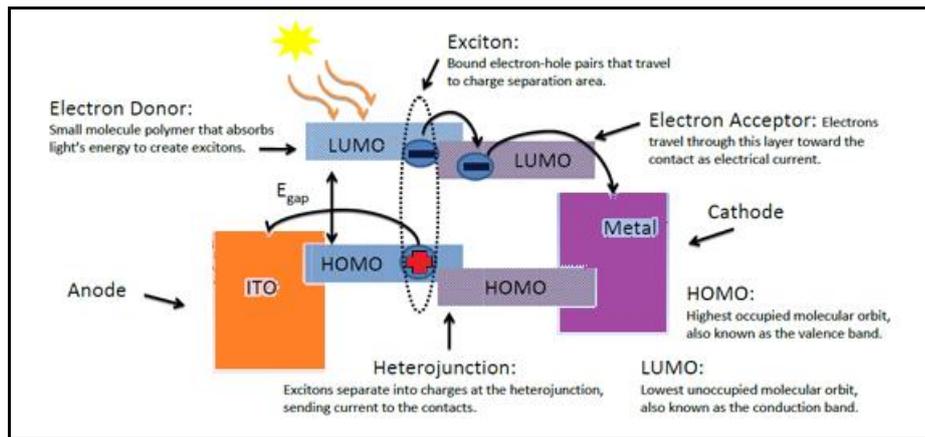


Fig. 15 Schema di funzionamento di una cella OPV bulk heterojunction.

Multijunction ^[11, 12]

La massima efficienza teorica raggiungibile con le celle solari viste in precedenza è del 33%, perché tutte possiedono una sola giunzione p-n cioè un unico materiale donatore ed un unico materiale accettore.

Per aumentare l'efficienza è possibile aumentare il numero di giunzioni p-n presenti, preparando celle con più di una coppia di materiali elettroconduttori (donatore/accettore), il che equivarrebbe a porre più celle bulk heterojunction in serie in modo da aumentare l'efficienza teorica a 50, 56, 72 e 86%, rispettivamente con 2, 3, 26 e infinite giunzioni p-n. Data la presenza di più giunzioni p-n in serie, ciascuna sub-cella dovrà assorbire a lunghezze d'onda differenti, perciò complessivamente si avrà una quantità di radiazione solare più elevata in arrivo sulla cella.

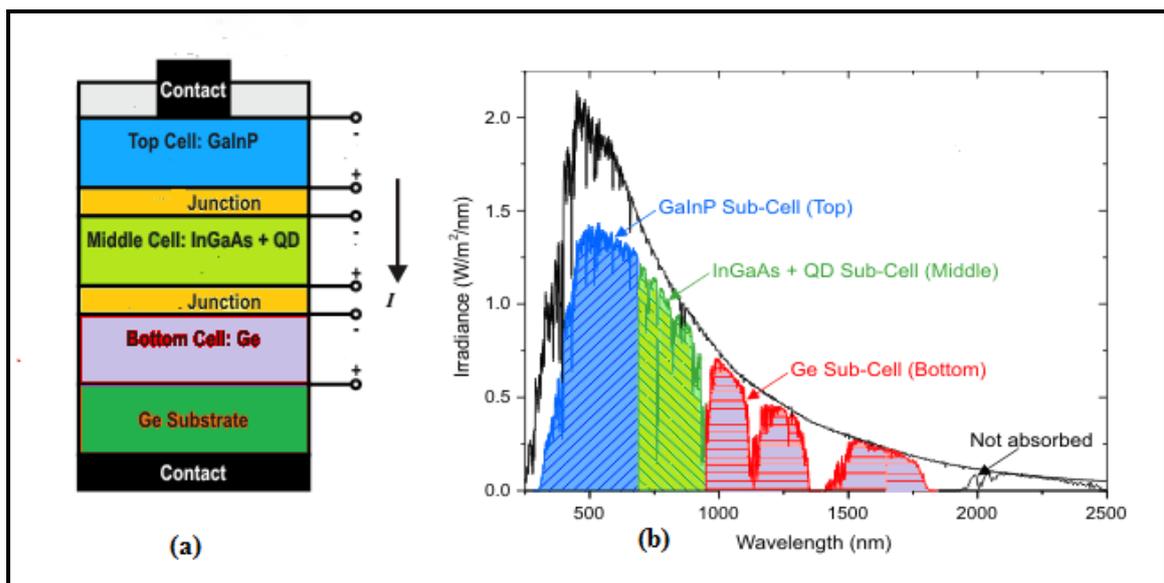


Fig. 16 (a) Schema di una tipica OPV multijunction; (b) spettro di assorbimento delle tre sub celle (zona blu, verde e rossa) rispetto alla radiazione solare (area bianca).

Le celle multijunction sono soprattutto di tipo inorganico a base di In, Ga, As. Solo recentemente i ricercatori hanno preso in considerazione lo sviluppo di celle multijunction organiche e quindi lo sviluppo di nuovi polimeri da utilizzare in tali celle.

Per esempio, si stanno studiando OPV multijunction costituite da due celle bulk heterojunction, ciascuna delle quali è in grado di assorbire a lunghezze d'onda differenti.

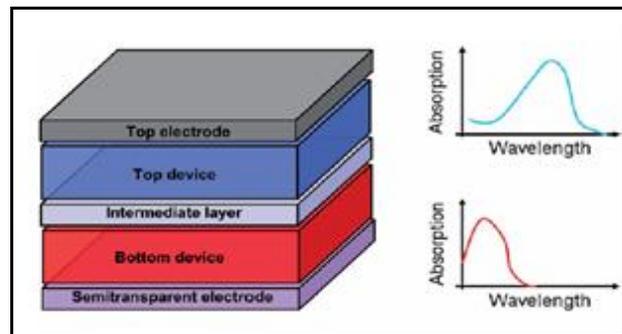


Fig. 17 Schema di una OPV multijunction costituita da due bulk heterojunction.

Al momento, queste celle non riescono ancora a raggiungere le rese in conversione pari a quelle di tipo inorganico; di contro però hanno il grosso vantaggio di avere un processo produttivo di deposizione degli strati sovrapposti molto più economico rispetto alle inorganiche.

1.5.3 Tecniche di preparazione delle celle OPV^[3]

Di seguito vengono esaminate le tecniche più comunemente utilizzate per produrre le celle fotovoltaiche organiche.

Spin-coating

Procedura utilizzata per depositare film sottili uniformi su superfici piane. Una piccola quantità di materiale di rivestimento viene applicato, al centro del substrato. Il substrato viene poi ruotato ad alta velocità in modo da diffondere il materiale di rivestimento per forza centrifuga. La rotazione è continua e permette al fluido di spargersi fino a raggiungere i bordi del substrato; il solvente è generalmente volatile ed evapora quasi immediatamente. Raggiunto lo spessore desiderato della pellicola, la rotazione viene fermata. Maggiore è la velocità di rotazione e più sottile sarà il film. Lo spessore del film dipende anche dalla viscosità, dalla concentrazione della soluzione e dal contenuto di solvente.

Tale tecnica viene utilizzata per creare film sottili con spessori inferiori a 10 nm.

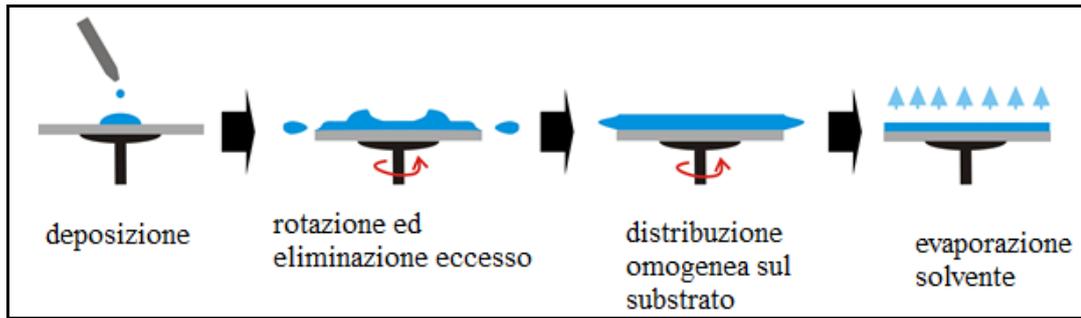


Fig. 18 Meccanismo di deposizione del film tramite spin coating.

Doctor blading

Tecnica che consiste nel depositare un sottile strato di polimero su un supporto utilizzando un telaio con attaccato una lama o spatola di gomma (detta racla) in grado di spalmare il prodotto, muovendosi al di sopra della superficie stazionaria. Lo spessore dello strato viene dosato regolando la distanza tra la lama dispensatrice ed il substrato.

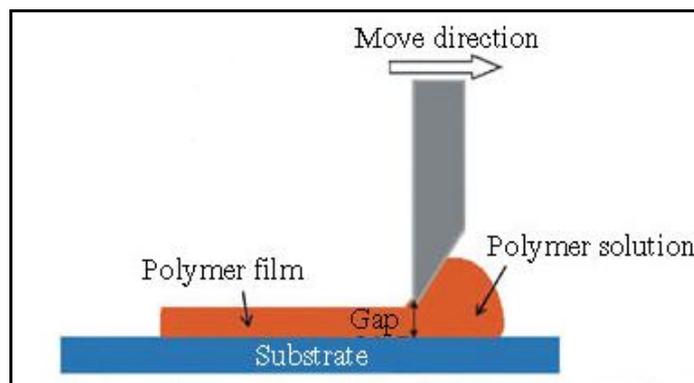


Fig. 19 Meccanismo di deposizione del film tramite doctor blading.

Screen printing o serigrafia

Tecnica di stampa che utilizza un tessuto (tessuto di stampa), facendo depositare una soluzione concentrata di polimero sul supporto attraverso le aree libere del tessuto. Una volta disegnato o trasferito lo stencil sul telaio, questo viene posto sul supporto scelto, la soluzione viene poi posizionata sulla parte alta del telaio e con una spatola di gomma (racla), viene spalmata sull'intero telaio, comprese le aree aperte al substrato. La soluzione passa attraverso gli spazi aperti e si deposita sul supporto. Il telaio viene quindi rimosso, pulito e riutilizzato mentre il supporto viene fatto asciugare.

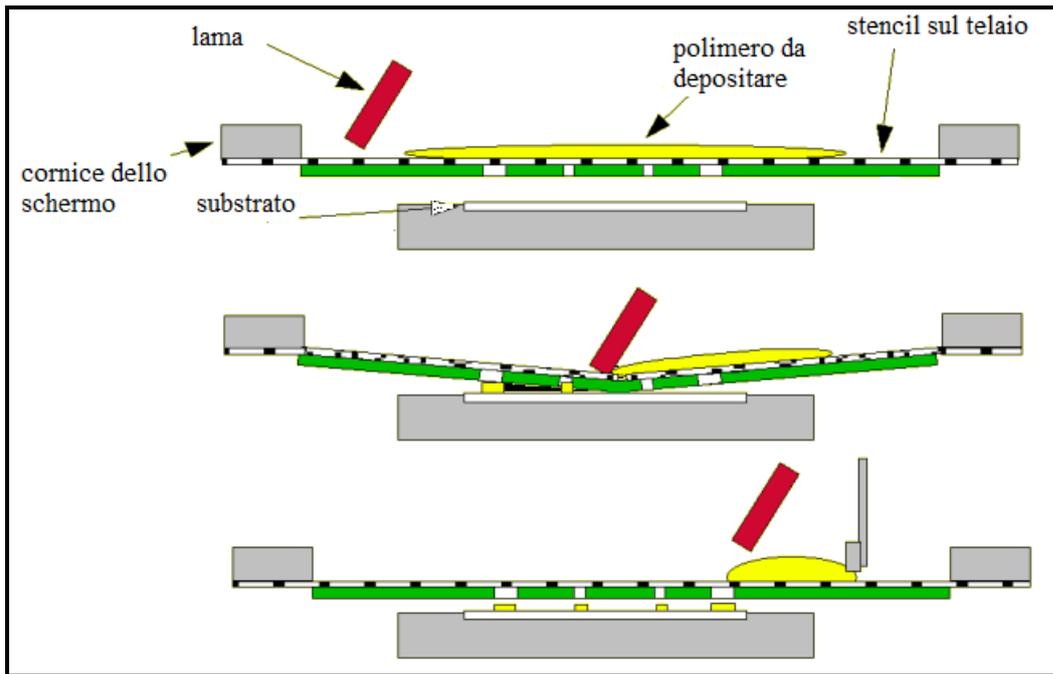


Fig. 20 Meccanismo di deposizione del film tramite screen printing.

Inkjet printing

Tecnica di stampa che presenta un carrello che si può muovere per tutta la larghezza del supporto, il quale a sua volta può procedere in direzione perpendicolare al carrello mediante un sistema di rulli. Sul carrello sono fissate le testine di stampa, il loro compito è quello di proiettare sul supporto microgocce di soluzione di polimero di piccolo volume attraverso minuscoli forellini detti ugelli. La soluzione viene prelevata da serbatoi chiamati cartucce le quali possono contenerla libera o trattenuta da una spugna.

Il meccanismo di eiezione delle gocce può essere di due tipi:

- *termico*: in corrispondenza di ogni ugello è posizionato un resistore attraverso il quale vengono fatti passare impulsi di corrente; ad ogni impulso il resistore si scalda di alcune centinaia di gradi in pochi microsecondi e genera nella soluzione a contatto con essa una bolla di vapore. L'espansione di quest'ultima provoca l'espulsione della goccia dall'ugello soprastante.
- *piezoelettrico*: sotto ogni ugello è sistemato un canalino circondato da un cristallo piezoelettrico (proprietà di alcuni cristalli di generare una differenza di potenziale quando sono soggetti ad una deformazione meccanica; tale effetto è reversibile e si verifica su scale dell'ordine dei nanometri). Un impulso elettrico provoca la deformazione del cristallo e conseguentemente la repentina strozzatura del canalino e l'eiezione della soluzione.

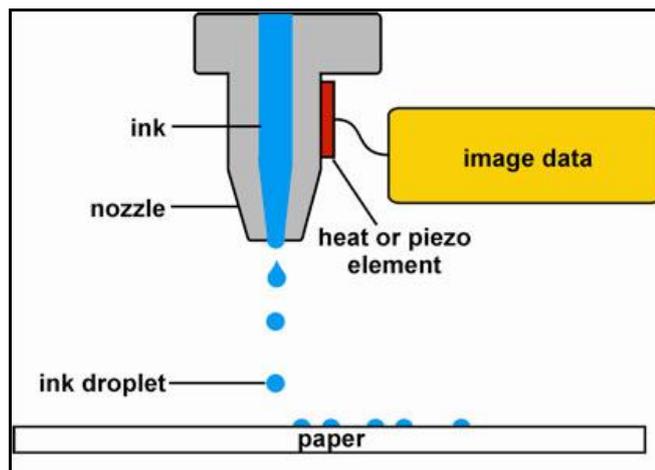


Fig. 21 Meccanismo di deposizione del film tramite inkjet printing.

Evaporazione/sublimazione sottovuoto

Tecnica molto utilizzata per deporre film sottili. Il vuoto viene applicato per ridurre i contaminanti quali ossigeno ed acqua; questi possono essere ulteriormente eliminati utilizzando un ultravacuo spinto oppure tramite evaporazione all'interno di una camera con atmosfera inerte. Permette di creare una fitta rete di legami tra donatore/accettore.

Per le celle solari organiche, le tecniche più utilizzate sono lo spin-coating, doctor blading e screen printing.

Le miscele donatore-accettore possono essere preparate tramite dissoluzione dei componenti donatore ed accettore in un comune solvente o miscela di solventi, quindi depositate utilizzando una delle tecniche precedentemente menzionate.

Può inoltre capitare che polimeri precursori solubili possano anche essere convertiti nella forma finale di semiconduttore con una reazione di conversione post-deposizione. Il vantaggio di quest'ultimo metodo è che il sottile film di polimero coniugato risultante è insolubile.

1.6 Parametri tipici per valutare l'efficienza di un dispositivo fotovoltaico ^[2]

La cella fotovoltaica è sostanzialmente un diodo di grande superficie. Esponendola alla radiazione solare, la cella si comporta come un generatore di corrente, il cui funzionamento può essere descritto per mezzo della caratteristica curva tensione-corrente (Fig. 22) dove in ordinata si ha la corrente che attraversa la giunzione, mentre in ascissa la tensione ai capi della giunzione.

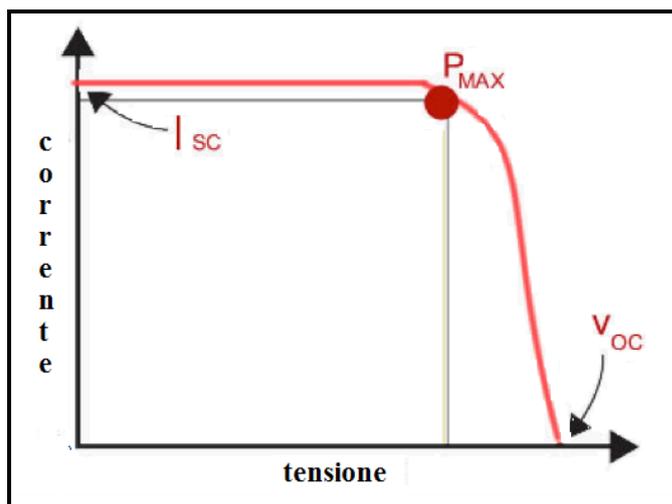


Fig. 22 Curva corrente/tensione tipica di una cella solare e andamento della potenza.

In condizioni di corto circuito la corrente generata è massima (I_{sc}), mentre in condizioni di circuito aperto è massima la tensione (V_{oc}). In entrambi i casi, la potenza estraibile sarà nulla, poiché nella relazione $P = V \times I$ sarà nulla la corrente nel primo caso e sarà nulla la tensione nel secondo. Negli altri punti della curva caratteristica, all'aumentare della tensione aumenta la potenza, raggiungendo quindi un massimo e diminuendo repentinamente in prossimità della V_{oc} .

I parametri principali per valutare l'efficienza di una cella sono:

- **V_{oc} , tensione di circuito aperto:**
indica la tensione della cella quando il generatore di corrente è percorso da una corrente nulla, cioè in assenza di collegamento. Unità di misura: Volt.
- **I_{sc} , corrente di cortocircuito:**
è la corrente generata dalla cella quando la resistenza del carico è nulla. Unità di misura: Ampere.
- **J_{sc} , densità di corrente:**
è la quantità di corrente che passa rispetto alla superficie della cella. Unità di misura: Ampere/cm².
- **P_{max} , potenza di picco della cella:**
è valore di tensione e corrente in corrispondenza del quale la cella genera la sua potenza massima. Il punto P_{max} individuato sulla curva caratteristica I-V è spesso indicato anche come *punto di massima potenza* o *MPP (Maximum Power Point)*.

- **V_{max}** , *tensione alla massima potenza*:
è la tensione sviluppata dalla cella in corrispondenza del punto di massima potenza (P_{max}).
- **I_{max}** , *corrente alla massima potenza*:
è la corrente erogata dalla cella in corrispondenza del punto di massima potenza (P_{max}), rappresenta dall'area del rettangolo sottesa alla curva del diodo sotto illuminazione.
- **FF**, *Fill Factor*:
fattore che tiene in considerazione la *non idealità* del dispositivo. Tale fattore viene espresso tramite la seguente formula:

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

- **η** , *efficienza di conversione dispositivo*:
indica la percentuale di potenza incidente (fotoni) convertita dalla cella e da essa erogata quando collegata ad un circuito elettrico.

L'efficienza viene espressa attraverso la formula seguente:

$$\eta = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_s} = \frac{P_{max} (W)}{P_s}$$

Dove : P_s = potenza luce incidente

$$P_s = E * A_c$$

E = densità del flusso radiante o irradianza (E in W/m^2) della luce incidente in condizioni di prova standard;

A_c = superficie della cella solare (A_c in m^2).

Le celle solari hanno solitamente una tensione a circuito aperto (V_{oc}) compresa tra 0,6 V e 3 V e correnti di corto circuito (I_{sc}) inferiori a 10 A.

I moduli fotovoltaici vengono realizzati mediante il collegamento in serie e/o parallelo di più celle solari e sono quindi caratterizzati da parametri derivati da quelli della singola cella. Quando il carico è collegato ad un generatore, si sviluppa una differenza di

potenziale tra i capi della cella, che consuma la carica generata per fotogenerazione, riducendo la corrente netta del suo valore: questa viene denominata *corrente di buio*. Al buio la maggior parte delle celle si comporta come un diodo, ammettendo solo il passaggio diretto di corrente ($V > 0$).

In Fig. 23 vengono riportate le curve caratteristiche di una cella fotovoltaica al buio (curva 1) e alla luce (curva 2) che attraversano tre quadranti.

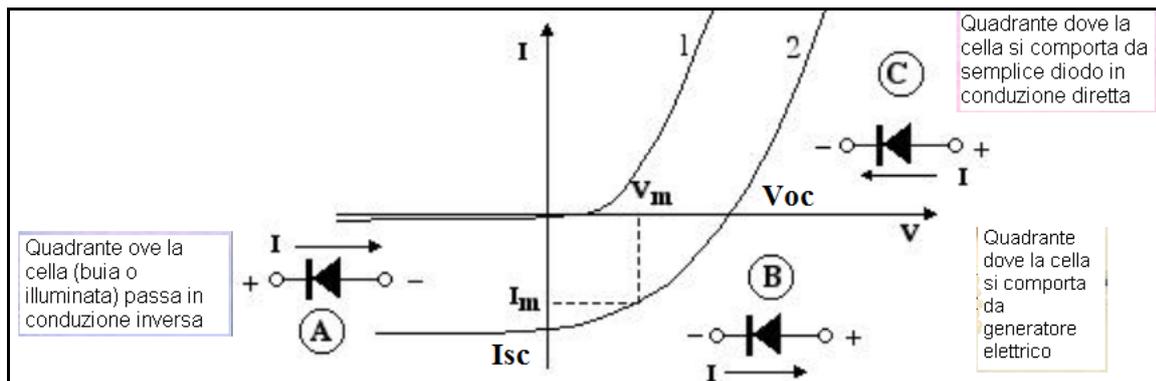


Fig. 23 Curve caratteristiche di una cella fotovoltaica al buio(1) e alla luce (2).

Nel *quadrante A* il fotodiodo è polarizzato inversamente (elettrodo P negativo rispetto all'elettrodo N nella giunzione p-n): nelle condizioni di buio la corrente inversa è trascurabile (si tratta della generazione spontanea di coppie elettrone-lacuna nella prossimità della giunzione p-n per effetto termico: cresce con la temperatura), come per ogni diodo raddrizzatore, che non conduce se polarizzato inversamente. Nelle condizioni di illuminamento tuttavia si nota che esso è attraversato da una apprezzabile corrente inversa. La pendenza di tale curva è prossima a zero: la corrente è praticamente indipendente dalla tensione di polarizzazione.

Nel *quadrante C* il fotodiodo è polarizzato direttamente, e la corrente diretta, che scorre dall'elettrodo P a quello N, cresce esponenzialmente con la tensione applicata, come in ogni diodo.

Nel *quadrante B* (quello normalmente utilizzato nella produzione fotovoltaica di energia elettrica), pur essendo il fotodiodo polarizzato direttamente, esso è attraversato da una corrente inversa e si comporta come se avesse resistenza negativa. Di conseguenza, se si pone una resistenza tra gli elettrodi P e N il fotodiodo si comporta come una sorgente di forza elettromotrice, anche in assenza di un generatore di tensione.

In generale, una cella fotovoltaica è funzione di tre variabili fondamentali: *intensità della radiazione solare, temperatura e area della cella.*

- *L'intensità della radiazione solare* non ha un effetto significativo sul valore della tensione a vuoto; viceversa l'intensità della corrente di corto circuito varia in modo proporzionale al variare dell'intensità dell'irraggiamento, crescendo al crescere di questa.
- *La temperatura* non ha un effetto significativo sul valore della corrente di corto circuito; al contrario, esiste una relazione di proporzionalità tra questa e la tensione a vuoto, che diminuisce al crescere della temperatura.
- *L'area della cella* non ha alcun effetto sul valore della tensione; viceversa esiste una diretta proporzionalità tra questa e la corrente disponibile.

Dal punto di vista elettrico, la cella fotovoltaica è un vero e proprio diodo a giunzione p-n. Il suo circuito equivalente è rappresentato da un diodo posto in parallelo ad un generatore di corrente. Il diodo rappresenta la giunzione ideale ed il generatore la corrente fotogenerata sotto illuminazione.

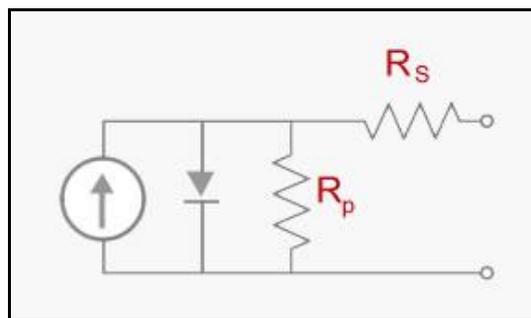


Fig. 24 Schema elettrico equivalente di una cella fotovoltaica.

Quando una cella solare viene illuminata, viene prodotta una corrente proporzionale all'intensità luminosa. Tale corrente viene divisa tra il carico ed il diodo in base all'intensità della luce ed alla resistenza del carico. Nelle celle reali la potenza viene dissipata attraverso la resistenza dei contatti e quella del carico. Questi effetti sono equivalenti a due resistenze: una resistenza in serie (R_s) e una in parallelo (R_p).

La *resistenza in serie* deriva dalla resistenza opposta al passaggio di corrente del materiale semiconduttore di costituzione della cella, a quella parte cioè che non partecipa all'effetto fotoelettrico, mentre la *resistenza in parallelo* deriva dalle perdite di corrente attraverso la cella cioè dalla resistività dei contatti ohmici.

Tali resistenze causano la riduzione del Fill Factor perciò, per avere una cella efficiente, è necessario avere resistenze R_s piccole e resistenze R_p alte.

Poiché il circuito equivalente è riferito all'unità di superficie della cella attraversata dalla radiazione solare, la corrente fotogenerata sarà riferita anch'essa all'unità di superficie e quindi espressa come densità di corrente. La stessa cosa avverrà per le resistenze.

2. Polimeri conduttori π -coniugati ^[3, 9, 13]

2.1 Quadro generale

I polimeri conduttori sono oggetto di notevole interesse, in quanto possono essere considerati come potenziali sostituti dei convenzionali conduttori e semiconduttori inorganici in una vasta gamma di dispositivi elettrici, elettronici ed opto-elettronici.

Essi sono dotati di un sistema di elettroni π delocalizzati in grado di assorbire la luce del sole e generare portatori di carica all'interno del materiale; tali polimeri sono definiti conduttori in quanto sono in grado di condurre carica elettrica.

Tali materiali sono vantaggiosi in quanto possiedono sia le caratteristiche elettriche tipiche dei metalli che quelle dei materiali plastici quali leggerezza, lavorabilità, processabilità, resistenza a corrosione, ecc. .

Esistono due *tipologie* fondamentali di *polimeri conduttori*:

- *Polimeri estrinsecamente conduttori (ECP)*: sono compositi caricati con polveri di metalli elettroconduttori (rame, argento e oro) oppure grafite (agenti droganti) con lo scopo di contenere i costi.

In questi polimeri la percentuale di massa drogante può arrivare anche fino al 50% della massa totale, molto di più dei semiconduttori inorganici dove il drogaggio raggiunge al massimo il 5%.

- *Polimeri intrinsecamente conduttori (ICP)*: costituiti da molecole con legami coniugati che, grazie alla loro struttura, possono essere classificati come semiconduttori. Questi polimeri non contengono metalli, ma grazie alla struttura coniugata ed un opportuno drogaggio, sono in grado di condurre elettricità.

Essi sono caratterizzati da uno scheletro costituito da legami σ ed un sistema di orbitali p ad esso ortogonali, che danno origine a legami π coniugati lungo tutta la catena.

Nelle celle solari basate sul silicio come semiconduttore inorganico l'assorbimento di fotoni genera direttamente cariche libere mentre nelle celle solari organiche, basate su sistemi π -coniugati, data la bassa costante dielettrica dei materiali di cui sono costituite, l'assorbimento di un fotone porta alla formazione di eccitoni, coppie elettrone-buca tenute insieme da interazioni coulombiane.

Nelle celle bulk heterojunctions, la forza motrice della dissociazione degli eccitoni all'interfaccia tra il donatore e l'accettore è data dalla differenza di energia tra gli orbitali molecolari del donatore e quelli dell'accettore. La dissociazione degli eccitoni in cariche libere è uno dei principali limiti all'efficienza della conversione di potenza delle celle solari organiche.

Il punto chiave nella produzione di queste celle consiste nell'individuare un'appropriata fase di segregazione per creare domini di materiale donatore e accettore di dimensioni ottimali e coerenti con la lunghezza di diffusione dell'eccitone, oltre a garantire la continuità del trasporto lacune-elettrone nelle rispettive fasi.

2.2 Caratteristiche principali dei polimeri coniugati

L'interesse per i polimeri π -coniugati come materiali elettronici è relativamente recente. Fu nel 1977 che i professori Alan J. Heeger, Alan J. McDiarmid e Hideki Shirakawa scoprirono che il poliacetilene, opportunamente trattato, presentava un valore di conducibilità paragonabile a quella di un metallo.

Il poliacetilene (PA), è considerato il più semplice polimero organico policoniugato; ciò che lo rende interessante sono le proprietà di conduttore dovute alla sua struttura polienica che comporta un esteso sistema π -coniugato.

Il PA presenta due isomeri strutturali: cis e trans.

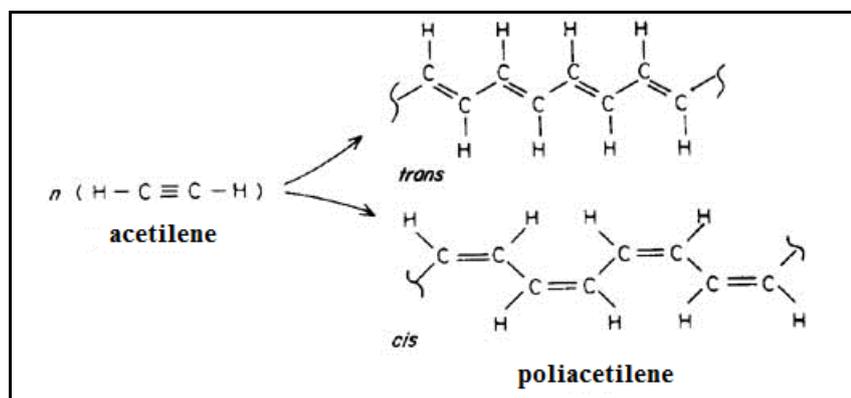


Fig. 25 Strutture del poliacetilene *trans* e *cis*.

Il poliacetilene rimane, tra gli ICP, quello a conducibilità più elevata. Sebbene ancora fortemente studiato come modello di questa classe di polimeri, risulta essere estremamente instabile all'aria e all'umidità, non risultando adatto ad impieghi pratici.

Le caratteristiche chimico-fisiche dei primi polimeri coniugati sintetizzati, quali insolubilità, infusibilità, instabilità all'aria e all'umidità, ne limitavano le applicazioni.

I diversi studi effettuati sul PA hanno permesso lo sviluppo di altri polimeri intrinsecamente conduttori, coniugando proprietà tipiche dei polimeri (processabilità, leggerezza, versatilità e resistenza) a proprietà tipiche di conduttori e semiconduttori.

Tra i polimeri ICP che presentano un sistema π -coniugato, troviamo principalmente:

- sistemi poliaromatici, come il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilenvinilene (PPV);
- sistemi polieteroaromatici, dove gli anelli eteroaromatici sono collegati tramite le posizioni α : come il poliparafenilensolfuro (PPS), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il polietilenediossitiolfene (PEDOT).

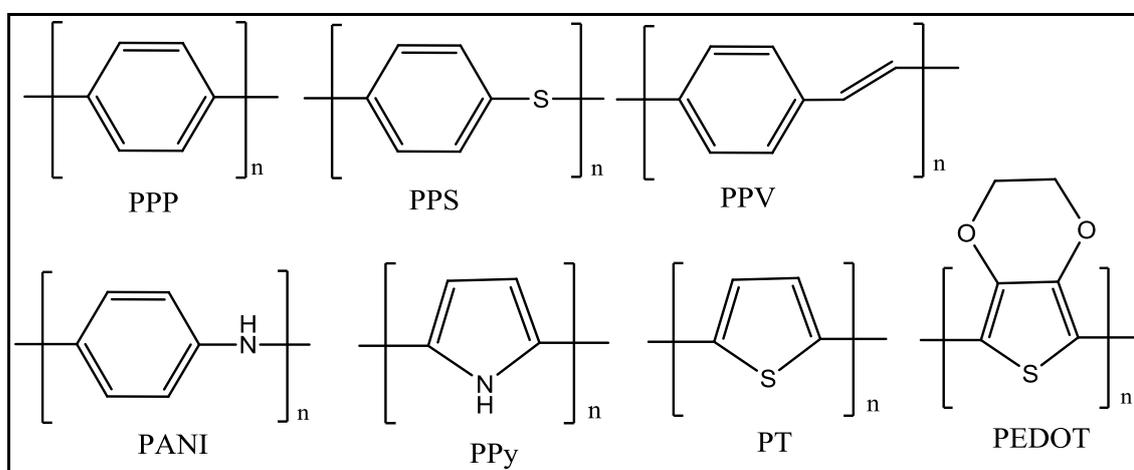


Fig. 26 Strutture di alcuni polimeri coniugati.

Questi polimeri coniugati differiscono dal capostipite per diversi aspetti quali: lo stato fondamentale non degenere, caratterizzato dalla disuguaglianza energetica delle due forme limite mesomere aromatica e chinoide, l'elevata stabilità all'ambiente e la versatilità strutturale. Inoltre risultano essere molto più stabili del PA, sia nella forma neutra che in quella elettroconduttrice, pur presentando una conducibilità più bassa.

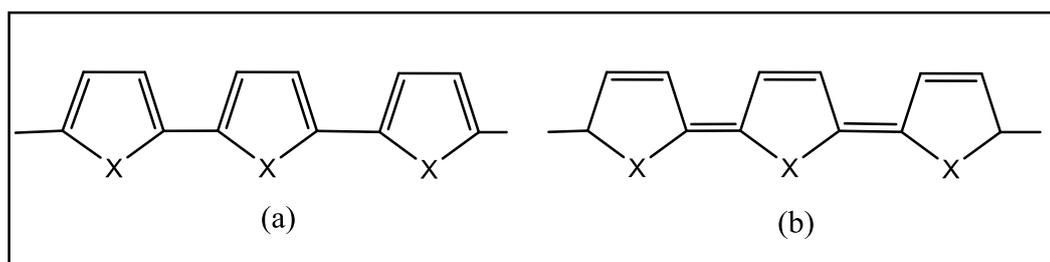


Fig. 27 Forme limite mesomere aromatica (a) e chinoide (b).

I polimeri coniugati presentano una libera rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro polimerico. Per questo motivo possono assumere differenti conformazioni, la più favorita delle quali è quella planare perché permette la sovrapposizione degli orbitali π dei singoli anelli, allungandone la coniugazione.

Siccome i sistemi poliaromatici e polieteroaromatici non sono processabili in quanto infusibili e insolubili, per ovviare a tale problema si può ricorrere all'aggiunta di sistemi contenenti eteroatomi o legami vinilenici in catena principale o addirittura inserire sostituenti alchilici in catena laterale, con la funzione di plastificanti interni. Infatti l'inserimento di catene laterali flessibili rende i polimeri processabili senza compromettere l'estesa coniugazione π che potrebbe modificare le proprietà elettriche ed ottiche da essa dipendenti.

2.3 Proprietà elettriche dei polimeri coniugati

La conducibilità elettrica di un polimero coniugato e le sue proprietà ottiche sono dovute principalmente alla particolare struttura elettronica. Nei polimeri intrinsecamente conduttori la presenza di un numero sufficientemente elevato di orbitali π dà luogo a bande di valenza e di conduzione praticamente continue (tipiche dei conduttori).

All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza di coniugazione, diminuisce l'energy gap tra la banda di valenza, formata dagli orbitali π di legame, e quella di conduzione, formata dagli orbitali π^* di antilegame, aumentando così la conducibilità del materiale.

Per garantire una conducibilità sufficientemente elevata è necessario ridurre la distanza tra banda di valenza e di conduzione in modo tale da permettere un facile passaggio degli elettroni eccitati alla banda di conduzione.

Una volta promosso l'elettrone alla banda di conduzione, questo è libero di muoversi sotto l'azione del campo elettrico. Il trasporto di cariche all'interno del materiale avviene perlopiù intracatena; in presenza però di un forte impaccamento delle catene, sono possibili anche fenomeni di trasporto intercatena (hopping).

I *limiti* principali dei polimeri π -coniugati sono:

- coniugazione non molto estesa, a causa della presenza di eventuali difetti strutturali quali atomi di carbonio ibridati sp^3 ;

- limitata planarità della catena a causa della libera rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro polimerico (le macromolecole possono assumere qualsiasi conformazione, anche se quella planare è la favorita);
- regioirregolarità lungo la catena a causa di concatenamenti irregolari di tipo testa-testa o coda-coda.

2.4 Drogaggio

Le tecniche maggiormente utilizzate per aumentare la conducibilità dei polimeri coniugati sono :

- eccitazione termica
- foto-eccitazione
- drogaggio

Il drogaggio è una delle tecniche più utilizzate per rendere conduttore un polimero neutro mediante la sua ossidazione o la sua riduzione. E' un processo reversibile che consente applicazioni a livello industriale.

Esistono due differenti tipologie di drogaggio:

- *Drogaggio ossidativo o drogaggio p*: il polimero viene addizionato con sostanze elettrone-attrattive che sottraggono un elettrone π lasciando una vacanza elettronica, generando così un radical catione. Tramite questa reazione di ossidazione la molecola acquisisce una carica positiva. Questo drogaggio viene effettuato durante la polimerizzazione ossidativa: vengono ceduti elettroni da parte del polimero e questo fa sì che si instaurino cariche positive lungo la catena polimerica. La mobilità delle cariche lungo la catena, grazie alla struttura coniugata dei polimeri, è responsabile dell'elevata conducibilità elettrica. Tali cariche sono neutralizzate dall'introduzione nella struttura polimerica di contro-ioni caricati negativamente. I contro-ioni hanno un ruolo molto importante nella formazione di un polimero elettricamente attivo perché stabilizzano le cariche positive.

Le specie elettrone-accettrici maggiormente utilizzate sono acidi di Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , ecc.), acidi protonici forti (o sali) e alogeni. Si suppone che le specie cariche siano *polaroni* (carica $+1e$, spin $1/2$) e *bipolaroni* (carica $+2e$, spin 0) delocalizzati su porzioni di alcune unità monometriche.

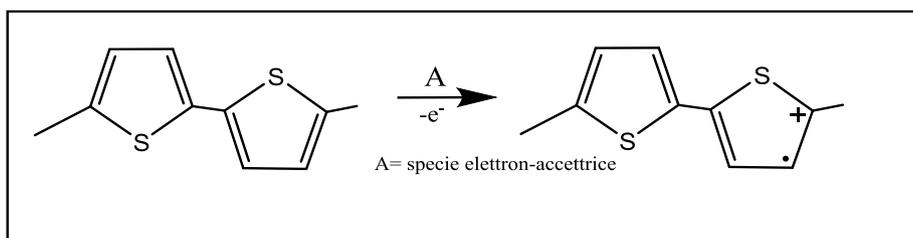


Fig. 28 Reazione di formazione del radical catione.

Il *polarone* si viene a creare quando il radical-catione formatosi viene delocalizzato lungo un frammento di polimero ed è molto instabile, quindi separa la carica positiva dall'elettrone spaiato, originando una struttura chinoide estesa lungo 4 o 5 anelli tiofenici.

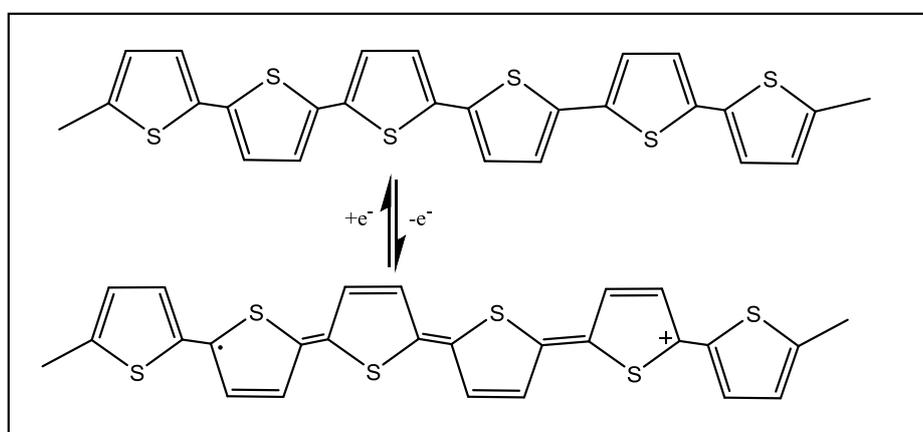


Fig. 29 Reazione di formazione del polarone.

Il *bipolarone* si viene a creare in presenza di un forte drogaggio, quando due radical cationi, interagendo tra loro, originano un dicatione.

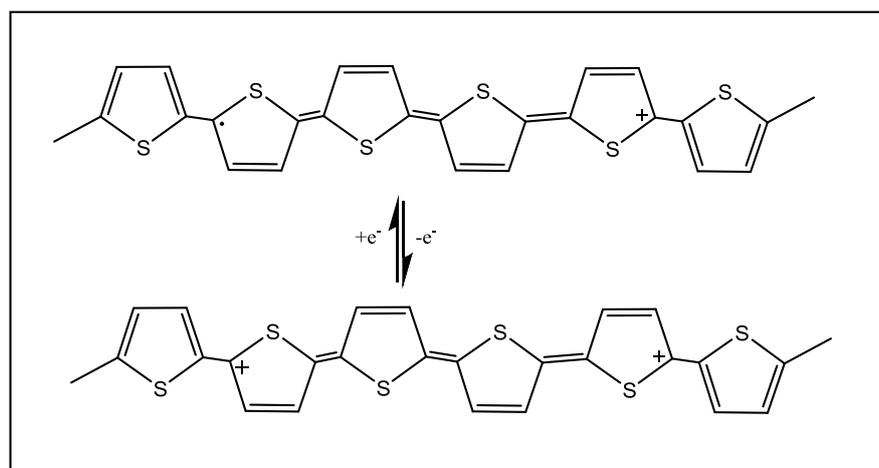


Fig. 30 Reazione di formazione del bipolarone.

- *Drogaggio riduttivo o drogaggio n*: il polimero viene addizionato con sostanze elettrone-donatrici che donano un elettrone π e creano una carica elettronica negativa, generando così un radical anione e sistemi bipolaronici dianionici. Tramite questa reazione di riduzione la molecola acquisisce una carica negativa. Le specie elettrone-donatrici maggiormente utilizzate sono metalli alcalini in fase gassosa (Na, K, ecc.) o ammoniacca liquida.

In entrambe le tipologie di drogaggio, il sistema bipolaronico dianionico o dicationico possiede una elevata delocalizzazione elettronica e una parziale struttura chinoide (deformazione strutturale delocalizzata). Tale fenomeno comporta una destabilizzazione dell'orbitale di legame che si va a collocare all'interno della zona corrispondente al salto energetico (E_g) tra la banda di valenza e quella di conduzione, migliorando notevolmente la conducibilità elettrica nei polimeri coniugati che, nel caso politiofene, aumenta di ben nove ordini di grandezza.

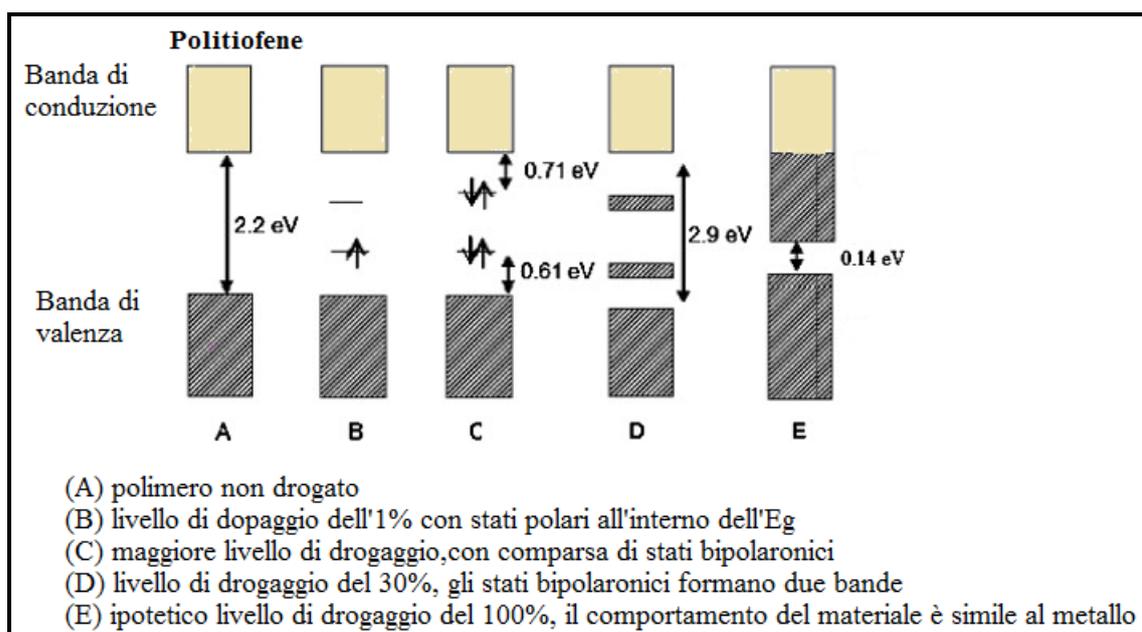


Fig. 31 Rappresentazione a bande della struttura elettronica in politiofene variamente drogati.

In entrambi i casi, ciascun radical catione o radical anione, verrà stabilizzato da controioni di carica opposta: cariche negative in materiali drogati di *tipo p* oppure cariche positive in materiali drogati di *tipo n*.

I polimeri definiti intrinsecamente conduttori possono essere considerati come materiali semiconduttori, anche se in realtà esistono differenze tra questi ed i materiali tradizionali. In primo luogo, le bande di energia riscontrate nei polimeri conduttori non si riscontrano

nei materiali semiconduttori drogati, in secondo luogo, la relazione tra la molecola di drogante e il substrato è diversa. Le molecole dell'agente drogante non sostituiscono atomi, ma semplicemente forniscono o sottraggono elettroni alle bande di energia del polimero.

I fattori che influenzano maggiormente la conducibilità dei polimeri intrinsecamente coniugati sono:

- *percentuale di agente drogante presente;*
- *orientazione delle catene polimeriche del materiale:* il materiale risulta essere anisotropo, perciò la catena polimerica condurrà meglio in una direzione rispetto all'altra. I polimeri ICP possiedono due strutture di risonanza a diversa energia: una aromatica e una chionide, a più alta energia. La riorganizzazione della struttura polimerica dalla struttura aromatica a quella chionide comporta un aumento della planarizzazione. La conduttività è resa massima quando le catene si allineano in modo da risultare parallele, consentendo così il trasporto di carica intracatena; il trasporto di carica può avvenire anche intercatena con salti di elettroni da una catena all'altra.
- *presenza di impurezze* che possono impedire il passaggio di elettroni attraverso il polimero;
- *presenza di difetti strutturali:* l'eventuale presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , che limitano la planarità e la regioregolarità, causa una diminuzione dell'estensione della coniugazione.

Effetti principali causati dal drogaggio:

- *formazione di trasportatori di carica* come specie polaroniche e bipolaroniche lungo lo scheletro polimerico, in grado di spostarsi sotto l'effetto del campo elettrico;
- *planarizzazione delle catene:* ciò comporta un aumento del volume permettendo ai controioni, di dimensioni superiori rispetto all'unità ripetitiva, di inserirsi tra le catene stesse;
- *variazione di colore:* il polimero subisce una variazione di colore da rosso-arancio della forma neutra a verde-blu della forma drogata, fenomeno osservato a causa di una maggiore coniugazione in catena per aumento della planarizzazione che sposta l'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori.

2.5 Applicazioni ^[14-16]

I polimeri conduttori ICP possono essere impiegati al posto dei metalli in alcuni materiali per l'elettronica.

E' possibile utilizzare direttamente questi prodotti per la loro conducibilità oppure sfruttare le variazioni nelle proprietà fisiche del materiale a seguito di un processo di drogaggio.

Nelle molteplici applicazioni in cui vengono impiegati, vengono accorpate le proprietà conduttrici tipiche dei metalli e proprietà intrinseche dei polimeri come:

- basso impatto ambientale;
- buone proprietà meccaniche: flessibilità, resistenza a trazione, filmabilità, facile lavorabilità e possibilità ad essere ridotti in fibre;
- conducibilità dopo il drogaggio e proprietà semiconduttrici;
- emissione di luce nel visibile;
- stabilità termica e chimica;
- proprietà modificabili per via chimica;
- attività redox;
- processabilità a basso costo;
- bassa densità.

I politiofeni sono attualmente una grande risorsa nello sviluppo dei pannelli solari organici e in altre applicazioni; infatti, l'inserimento di gruppi funzionali sull'anello tiofenico ha permesso di modificarne alcune proprietà, tali da renderli utilizzabili in prodotti commerciali.

2.5.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza ^[17]

L'applicazione di polimeri ICP nell'ambito degli accumulatori di elettricità è, ad oggi, quella più sfruttata dal punto di vista commerciale. I polimeri conduttori sono infatti materiali in grado di essere utilizzati come elettrodi, in grado di immagazzinare carica elettrica.

Le batterie polimeriche rispetto a quelle tradizionali possiedono maggiori vantaggi in quanto:

- sono più leggere e possono venire più facilmente sagomate per occupare lo spazio che è riservato loro nell'apparecchio da alimentare;
- possiedono una capacità elettrica superiore;
- hanno una durata superiore rispetto a quelle tradizionali. Nelle batterie tradizionali, durante i cicli di carica e scarica agli elettrodi, i metalli sono continuamente soggetti a dissoluzione e rideposizione, danneggiandosi nel tempo; nelle batterie a base di polimeri conduttori non si hanno processi chimici che consumano il materiale ma solo processi fisici reversibili in cui si verifica un semplice passaggio di elettroni.
- la velocità di scarica della batteria è inferiore;
- non contengono sostanze tossiche, il che ne facilita lo smaltimento.

Nelle batterie polimeriche sono presenti catodo ed anodo che vengono rispettivamente ridotti ed ossidati reversibilmente grazie alla presenza di un elettrolita di supporto, che separa i due elettrodi e funge da sorgente di ioni per il bilanciamento della reazione redox. Gli ICP possono essere impiegati come catodi offrendo facilità di fabbricazione, processabilità e basso peso.

Tra le batterie a base di polimeri conduttori, le più interessanti sono le *batterie litio-polimeriche*. Queste batterie di nuova generazione sono uno sviluppo tecnologico degli accumulatori litio-ione. La principale caratteristica che li differenzia sta nel fatto che l'elettrolita in sale di litio non è contenuto in un solvente organico, come nel diffuso disegno litio-ione, ma si trova in un composito di polimero solido, come ad esempio il poliacrilonitrile. Vi sono molti vantaggi in questo tipo di costruzione, che lo rendono superiore al disegno classico litio-ione, tra cui il fatto che il polimero solido non è infiammabile (a differenza del solvente organico utilizzato nelle celle a Li-ione) e queste batterie sono dunque meno pericolose se vengono danneggiate.

Il funzionamento di queste celle si basa sull'idea di usare un polimero permeabile agli ioni ed un elettrolita liquido. Questo permette di avere non solo una migliore sicurezza, dato che l'elettrolita polimerizzato non brucia facilmente, ma anche la possibilità di realizzare batterie molto sottili.

L'elettrolita polimerizzato assicurerà la tenuta di entrambi gli elettrodi come una colla.

In ciascuna batteria avvengono le seguenti *reazioni redox*:

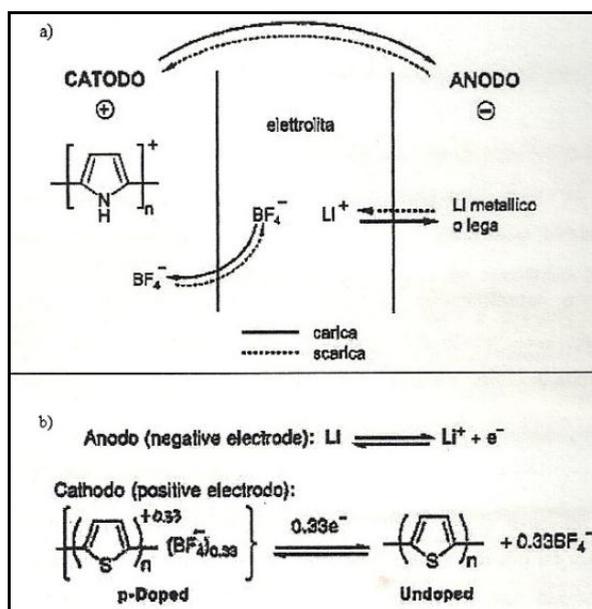
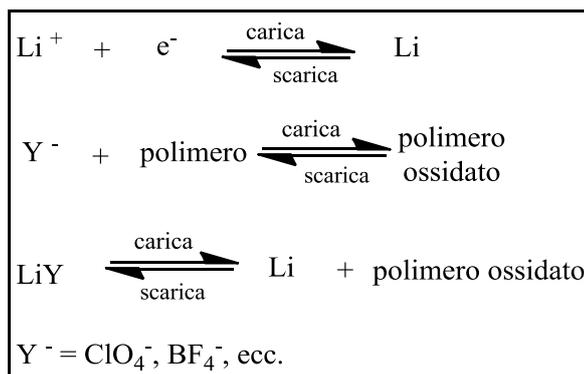
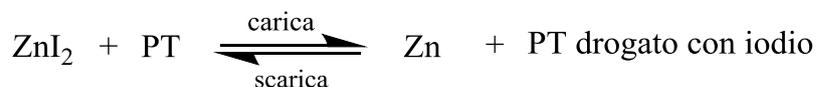


Fig. 32 Schema di una batteria ricaricabile al litio-polipirrolo (a) e litio-politiofene (b).

Similmente, la reazione di carica/scarica avviene quando una soluzione di ZnI_2 è elettrolizzata usando Zn e politiofene (PT) come elettrodi negativo e positivo:



Durante il processo di carica il materiale viene drogato elettro-chimicamente mentre nel processo di scarica viene de-drogato comportando un tempo maggiore di vita della batteria.

Le batterie al litio-polimeriche sono riciclabili, ad elevata capacità e processabilità; esistono anche sottoforma di batterie pieghevoli, estremamente versatili perché variano la loro capacità allungando o accorciando la lunghezza del rotolo.

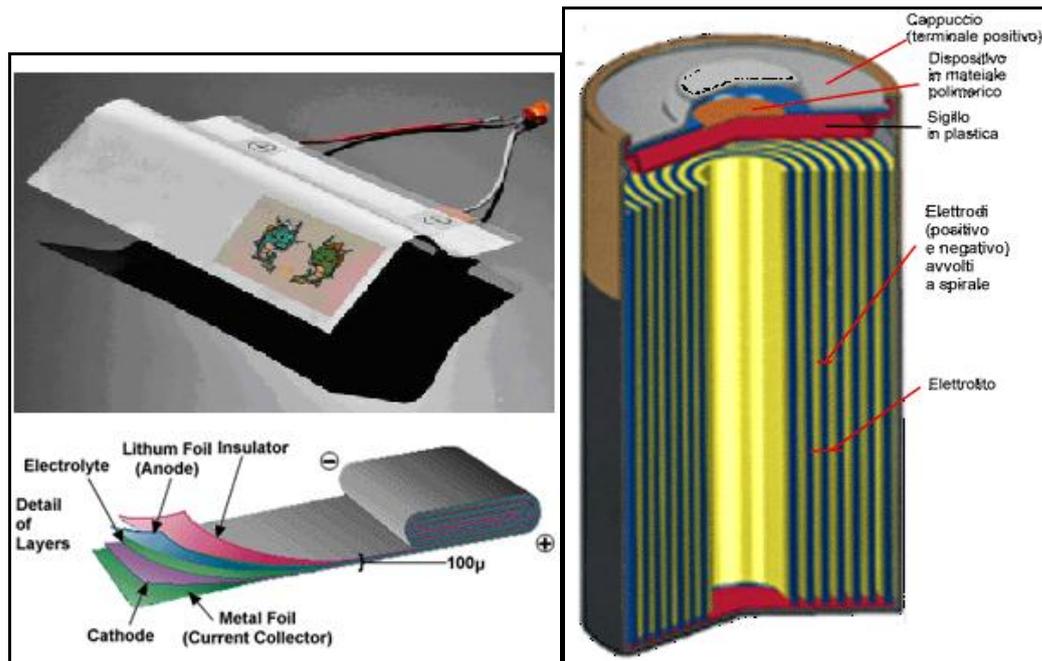


Fig. 33 Rappresentazione cella litio-polimerica.

2.5.2 Dispositivi elettronici [18-21]

Dispositivi elettrocromici

L'*elettrocromismo* è il fenomeno associato alla variazione del colore indotto in un materiale per effetto di processi elettrochimici reversibili: in altre parole, il passaggio di corrente elettrica attraverso il materiale causa cambiamenti nella zona spettrale del visibile, dovuti ad un diverso stato d'ossidazione in cui esso si presenta.

I polimeri conduttori sono in grado di presentarsi in diversi stati di ossidazione, ciascuno dei quali possiede un proprio spettro di assorbimento elettronico. La reversibilità del cambiamento cromatico generato dal processo di riduzione o di ossidazione rende questi materiali particolarmente interessanti. Esistono diversi tipi di materiali elettrocromici, classificati a seconda degli assorbimenti caratteristici dei loro stati elettronici.

In questo ambito, i polimeri conduttori coniugati meritano particolare attenzione. Applicando un potenziale esterno nei polimeri conduttori, si passa dalla forma conduttrice a quella isolante, con grande contrasto cromatico, attraverso processi reversibili di drogaggio e de-drogaggio. Dopo la loro scoperta gli ICP sono stati largamente utilizzati per la realizzazione di dispositivi elettronici di vario tipo (OLED, celle fotovoltaiche, sensori, transistor, dispositivi elettrocromici) grazie alle loro caratteristiche meccaniche, al basso costo intrinseco e alla possibilità di modificarne la struttura per ottenere le proprietà desiderate. I polimeri conduttori che possono subire

processi di dopaggio elettrochimico reversibile sono intrinsecamente elettrocromici, per effetto delle modificazioni nello spettro di assorbimento indotte dal drogaggio.

Come si è visto in precedenza, il drogaggio è a tutti gli effetti un processo redox che non comporta, come invece accade nei semiconduttori inorganici, l'introduzione nel reticolo cristallino di partenza di atomi di natura chimica differente rispetto a quelli del semiconduttore. Questo è il motivo per cui il processo di drogaggio in un semiconduttore organico è reversibile.

Tutti i polimeri coniugati infatti mostrano potenzialmente proprietà elettrocromiche e tali proprietà sono intrinsecamente determinate dalla transizione elettronica $\pi \rightarrow \pi^*$ di promozione dell'elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione in corrispondenza dalla lunghezza d'onda massima di assorbimento.

Un dispositivo elettrocromico è generalmente costituito da tre o cinque strati diversi capaci di cambiare colore in seguito ad un processo elettrochimico dovuto alla variazione di potenziale fra i vari strati.

Un dispositivo a tre strati, ad esempio, presenta lo strato centrale che è un conduttore di ioni (o elettrolita) in grado di perdere ioni se posto a contatto con la corrente elettrica. Tale strato è compreso tra altri due strati costituiti da un film elettrocromico (elettrodo conduttore) e da uno strato preposto all'accumulo di elettroni (controelettrodo). I due strati esterni sono costituiti da materiali conduttori trasparenti, anche se lo strato dell'elettrodo e del controelettrodo possono essere incorporati in un unico strato.

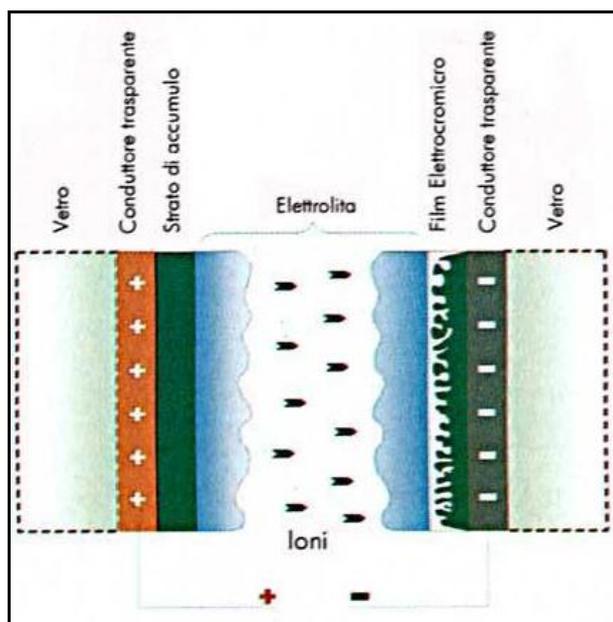


Fig. 34 Rappresentazione schematica di un dispositivo elettrocromico.

L'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi induce il drogaggio del polimero, con conseguente variazione del suo colore.

I dispositivi elettrocromici sono utilizzati, per esempio, nella fabbricazione delle cosiddette "smart windows" o "finestre intelligenti", materiali trasparenti le cui proprietà di trasmissione della luce (colore, grado di trasparenza...) e anche del calore possono essere variate semplicemente premendo un bottone, per effetto dell'applicazione di una differenza di potenziale elettrico.

Dispositivi OLED ^[22]

OLED è l'acronimo di *Organic Light Emitting Diode*, ovvero *diodo organico ad emissione di luce*. Tale tecnologia permette di realizzare display a colori con la capacità di emettere luce propria. A differenza dei display a cristalli liquidi, che vengono illuminati da una fonte di luce esterna, i display OLED non richiedono componenti aggiuntivi per essere illuminati ma producono luce propria; questo permette di realizzare display molto più sottili e addirittura pieghevoli e arrotolabili che richiedono minori quantità di energia per funzionare.

Gli OLED sono costituiti da materiale organico, in particolare da polimeri conduttori.

In tali dispositivi, il polimero coniugato, sotto forma di film sottile, diventa l'elemento che emette luce quando viene eccitato da un flusso di corrente.

A differenza dei led inorganici quelli polimerici sono molto più versatili in quanto le loro proprietà fisiche possono facilmente essere modificate variando la struttura chimica.

Il fenomeno su cui si basano tali dispositivi è l'*elettroluminescenza*, un particolare tipo di luminescenza tipico di alcuni materiali che sono in grado di emettere luce sotto l'azione di un campo elettrico, ovvero quando attraversati da una corrente elettrica. Tale fenomeno è il risultato della ricombinazione di elettroni e lacune in un dato materiale, normalmente un semiconduttore. Gli elettroni eccitati rilasciano l'energia sotto forma di fotoni, e quindi di luce.

I display OLED sono in grado di condurre corrente solo in una direzione, comportandosi quindi in modo analogo a un diodo; di qui il nome di O-LED, per similitudine con i LED.

Il funzionamento è il medesimo per entrambe le tipologie di dispositivo.

I LED sono particolari diodi a giunzione p-n, formati da un sottile strato di materiale semiconduttore. Gli elettroni e le lacune vengono iniettati in una zona di ricombinazione attraverso due regioni del diodo ricoperte con impurità di tipo diverso, e cioè di tipo *n* per gli elettroni e *p* per le lacune. Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre

la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni della banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con le lacune della banda di valenza rilasciando energia sufficiente sotto forma di fotoni. A causa dello spessore ridotto del chip (sottile piastrina di materiale semiconduttore su cui è presente un circuito elettrico) un ragionevole numero di questi fotoni può abbandonarlo ed essere emesso come luce ovvero fotoni ottici. L'esatta scelta dei semiconduttori determina dunque la lunghezza d'onda dell'emissione di picco dei fotoni, l'efficienza nella conversione elettro-ottica e quindi l'intensità luminosa in uscita. I LED possono essere formati da arseniuro di gallio (GaAs), fosfuro di gallio (GaP), fosfuro arseniuro di gallio (GaAsP), carburo di silicio (SiC) e nitruro di gallio e indio (GaInN).

Un display OLED è composto da vari strati organici sovrapposti dello spessore di qualche decina di nanometri, compresi tra due elettrodi: su un primo strato trasparente, che ha funzioni protettive, viene depositato uno strato conduttivo trasparente che funge da anodo. Successivamente vengono aggiunti 3 strati organici: uno per l'iniezione delle lacune, uno per il trasporto di elettroni, e, tra di essi, i tre materiali elettroluminescenti (rosso, verde e blu), disposti a formare un unico strato composto da tanti elementi, ognuno dei quali formato dai tre microdisplay colorati. Infine, viene depositato uno strato riflettente che funge da catodo. L'inserimento dei tre colori primari (tramite drogaggio di composti elettrofosforescenti) viene effettuato perché gli strati organici sono in grado di emettere solo luce bianca, mentre in tale modo tramite la loro combinazione è possibile produrre tutti i colori dello spettro visibile. Nonostante la molteplicità di strati, lo spessore totale, senza considerare lo strato trasparente, è di circa 300 nanometri.

Il processo di emissione della luce si sviluppa nelle seguenti fasi:

- iniezione delle cariche (buche positive ed elettroni) da parte di due elettrodi;
- trasporto di queste cariche fino alla loro ricombinazione;
- generazione di uno strato elettronicamente eccitato;
- emissione della luce.

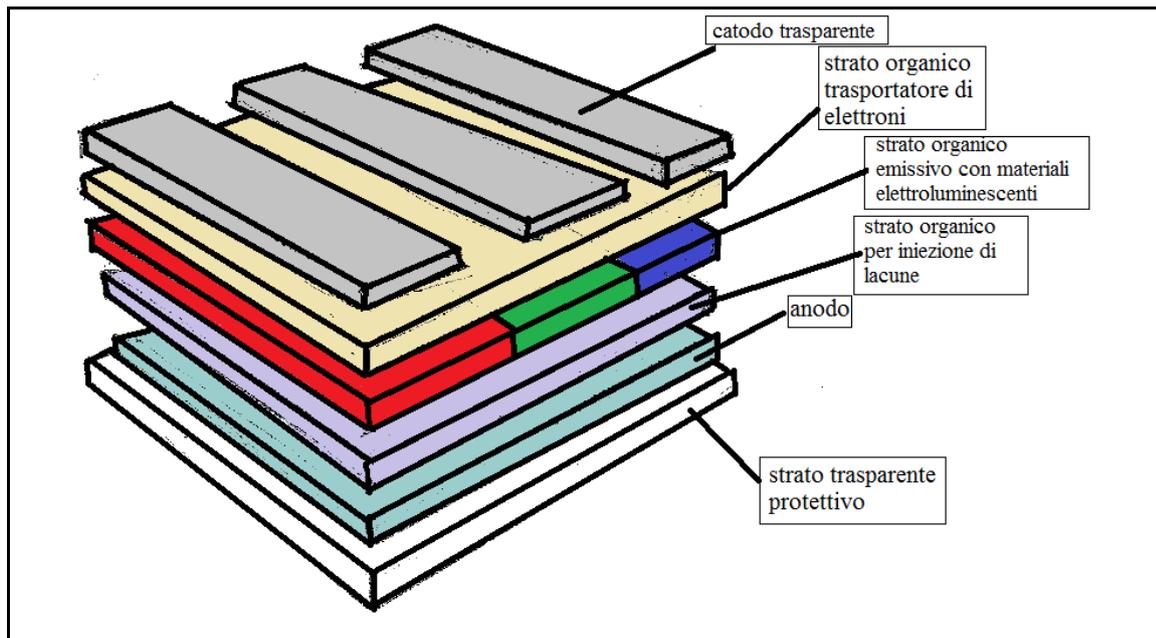


Fig. 35 Rappresentazione schematica di un OLED.

I vantaggi nell'utilizzo degli OLED sono:

- possibilità illimitate di disegnare strutture molecolari per ottenere diversi colori della luce emessa;
- particolari proprietà meccaniche che permettono di costruire dispositivi flessibili;
- tecnologie di fabbricazione più semplici e meno costose di quelle richieste per il led inorganici;
- bassa tensione di alimentazione, ottimo contrasto e brillantezza dei colori;
- leggerezza e flessibilità;
- alta efficienza energetica.

Transistor polimerico ad effetto di campo PFET

Altro esempio di dispositivo basato su polimeri conduttori è il *transistor polimerico ad effetto di campo* (PFET).

Un transistor ad effetto di campo è formato da uno strato di semiconduttore (base) su cui sono depositati due elettrodi: un elettrodo dispensatore di elettroni (*source*) ed un elettrodo che richiama la carica (*drain*). I due elettrodi sono separati da un terzo elettrodo (*gate*) che è formato da uno strato dielettrico. Source e base sono mantenute allo stesso potenziale elettrico da un collegamento a fili. Applicando una differenza di potenziale tra gli elettrodi source e drain, attraverso il semiconduttore organico, il FET diventa un

conduttore. Il terzo elettrodo, gate, permette attraverso piccole variazioni di voltaggio, di controllare la concentrazione di cariche generate nel polimero. Se il gate è reso positivo rispetto alla base, gli elettroni nella base sono attratti verso il gate e si forma un sottile canale ricco di elettroni. Si ha perciò un percorso di conduzione tra il source e il drain con conseguente passaggio di corrente tra le due zone. La corrente aumenta mano a mano che il gate diventa più positivo. Il potenziale del gate regola perciò il flusso di corrente tra source e drain. Quando si è in assenza di potenziale al gate, si ha una distribuzione quasi casuale di elettroni e lacune nella base; quando invece il potenziale al gate è positivo si ha un accumulo di elettroni in un canale sotto al gate stesso, in modo da permettere la circolazione della corrente tra source e drain.

Nei dispositivi PFET gli elettrodi sono in polianilina (polimero conduttore), mentre il canale conduttivo tra source e drain è costituito da un polimero semiconduttore, solitamente un poli(alchiltiofene).

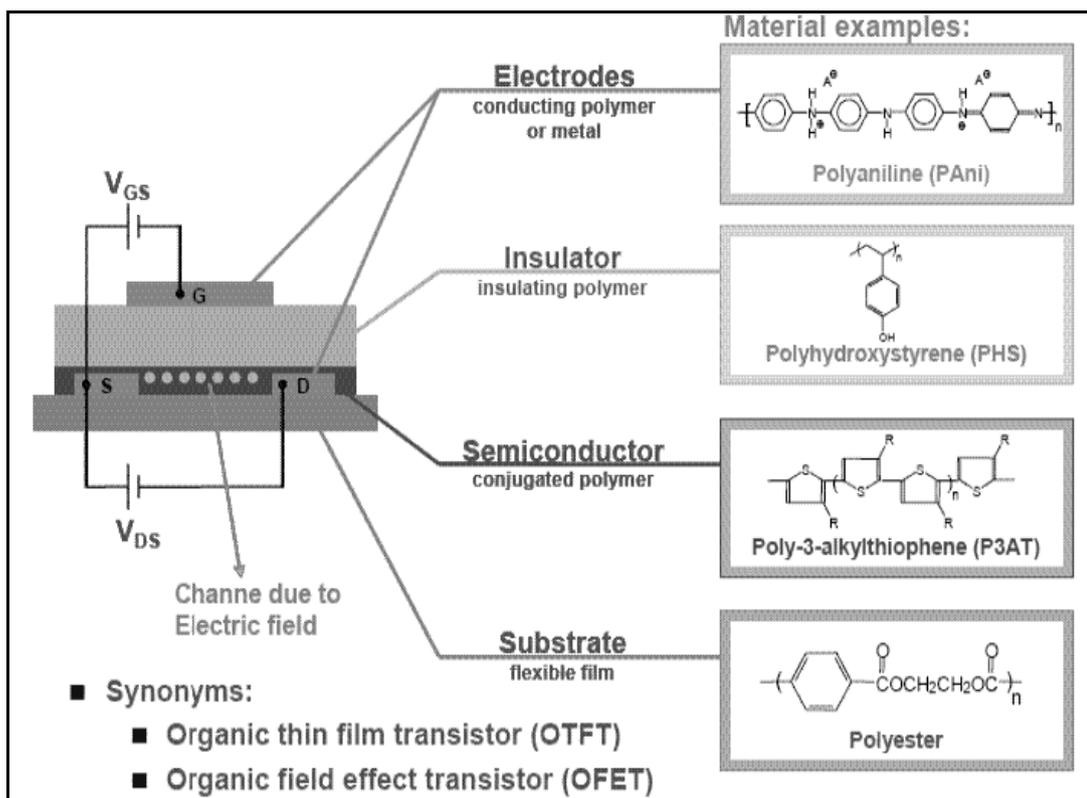


Fig. 36 Rappresentazione schematica di un FET che utilizza polimeri organici (PFET).

3. Politiofene

3.1 Caratteristiche generali ^[23, 24]

Tra le diverse tipologie di polimeri coniugati, quelli maggiormente analizzati sono i politiofeni.

L'importanza di questi polimeri viene attribuita a particolari caratteristiche:

- elevata conducibilità;
- basso costo di sintesi;
- elevata resistenza al calore;
- tossicità inesistente;
- stabilità elevata negli stati neutro e drogato.

Il politiofene è un polieterociclo aromatico in cui gli anelli sono legati tra loro tramite le posizioni α . Questo polimero coniugato intrinsecamente conduttore presenta una elevata stabilità: allo stato neutro è stabile fino a 350 °C in aria e fino a 900 °C in atmosfera inerte. L'elevata stabilità è dovuta al suo elevato potenziale di ionizzazione ($E^\circ=0.70$ V) che lo rende stabile sia in forma neutra che in forma drogata.

I politiofeni hanno solitamente una struttura semicristallina, caratterizzata dalla presenza di zone amorfe e zone cristalline. La presenza di zone amorfe nel polimero è in parte dovuta all'elevata polidispersità, ovvero alla presenza di catene polimeriche di differente lunghezza che interferendo con la parte cristallina ne distruggono l'organizzazione.

Inoltre anche la presenza di ramificazioni laterali e di cross-linking durante la polimerizzazione può impedire la formazione di domini cristallini ordinati.

I politiofeni non sostituiti possiedono però differenti problemi che sono principalmente dovuti alla difficile processabilità, poiché insolubili nei comuni solventi organici ed infusibili in quanto, oltre una certa temperatura, si degradano prima di fondere.

Uno dei metodi più utilizzati per aumentarne la processabilità è quello di effettuare una funzionalizzazione in posizione 3 con catene alchiliche di lunghezza variabile. Ciò permette di modulare diversi fattori quali:

- aumento della solubilità e quindi migliore lavorabilità;
- stereoregolarità;

- influenza sull'estensione della coniugazione, modificando la conducibilità del polimero;
- influenza sul valore di band-gap;
- riduzione dei β -linkages: il sostituente riduce la presenza di concatenamenti errati tra gli anelli in quanto la posizione β dell'anello risulta occupata, favorendo l'accoppiamento tra le posizioni α delle unità ripetitive.

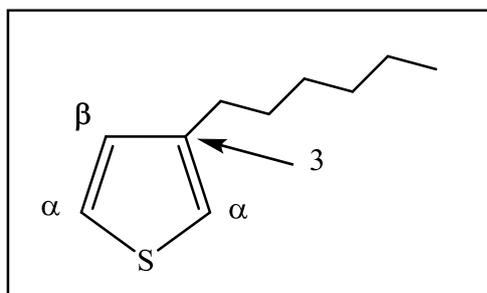


Fig. 37 Struttura del 3-alkil-tiofene.

Da alcuni risultati sperimentali si è osservato che la lunghezza della catena è un parametro importante: una buona solubilità nei comuni solventi organici si può ottenere con una catena alchilica laterale avente più di 4 atomi di carbonio per unità ripetente.

La presenza di catene laterali in posizione 3 sull'anello tiofenico (3-alkiltiofeni), fa sì che le posizioni α sull'anello non siano più equivalenti ai fini della polimerizzazione, con conseguente formazione di tre diadi configurazionali:

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

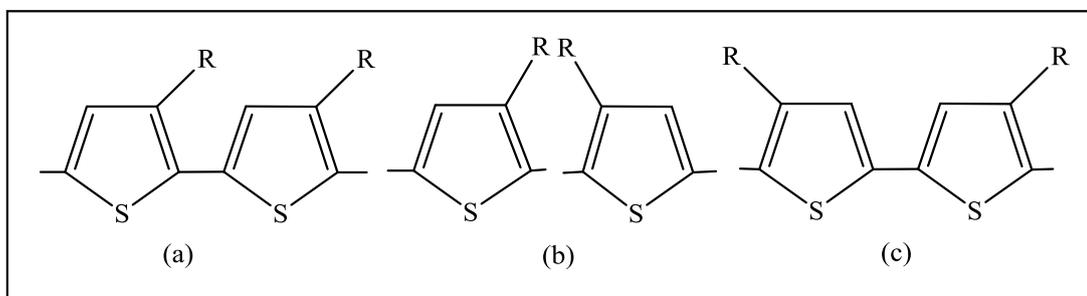


Fig. 38 Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti: a) testa-coda, b) testa-testa, c) coda-coda con R= sostituente generico.

Gli accoppiamenti coda-coda e testa-testa non favoriscono la coplanarità del sistema perché le catene laterali, generando un elevato ingombro sterico tra le catene alchiliche e

le coppie solitarie dell'atomo di zolfo adiacente, impediscono la rotazione attorno ai legami C-C, determinando la perdita di coniugazione e conseguentemente una diminuzione delle proprietà elettriche del polimero. I politiofeni che contengono quantità significative di accoppiamenti H-H e T-T sono definiti *regioirregolari*, mentre polimeri che contengono solo accoppiamenti H-T sono definiti *regioregolari*.

Un polimero regioirregolare non può facilmente adottare una conformazione planare, e il posizionamento irregolare dei sostituenti alchilici solubilizzati impedisce l'efficiente impaccamento allo stato solido. Al contrario un polimero regioregolare può auto-assemblarsi sia in soluzione che allo stato solido, risultando altamente ordinato.

Si osserva quindi che la presenza di soli accoppiamenti testa-coda porta ad un maggiore ordine conformazionale (dato da una regiochimica sostituzionale sempre uguale lungo il sistema coniugato), una maggiore planarità, un alto ordine a lungo raggio (maggiore cristallinità) e maggiori proprietà elettriche ma minore solubilità. Tali materiali hanno comunque superiori proprietà elettroniche e fotoniche se confrontati con gli analoghi regioirregolari.

La particolare conformazione dei politiofeni origina interessanti fenomeni sia allo stato solido che allo stato liquido. Tali fenomeni sono osservabili attraverso studi di solvatocromismo e termocromismo.

- Solvatocromismo : è la capacità di una sostanza chimica di variare la colorazione a causa della variazione di polarità del solvente. Tale fenomeno si osserva quando, ad una soluzione polimerica, viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica consentendole di raggiungere conformazioni più ordinate e planari a minore energia interna. Maggiore sarà la percentuale di non-solvente rispetto al solvente e maggiore sarà la variazione di colorazione della soluzione. Effettuando caratterizzazioni con lo strumento UV-Vis è possibile osservare che la struttura predominante, quando il polimero è disciolto in una miscela solvente/non-solvente, è quella coplanare ordinata, mentre in presenza di un buon solvente la struttura predominante è quella disordinata.

La posizione del massimo di assorbimento può venire spostata verso valori maggiori o minori:

Solvatocromismo positivo: se lo stato eccitato è più polare dello stato fondamentale, il solvente più polare stabilizzerà più lo stato eccitato. Questa

differenza di stabilizzazione comporta una diminuzione dell'energia di eccitazione (e quindi della frequenza), cioè un aumento della lunghezza d'onda dell'assorbimento (spostamento verso il rosso).

Solvatocromismo negativo: se lo stato fondamentale è più polare dello stato eccitato, si avrà una diminuzione della lunghezza d'onda dell'assorbimento (spostamento verso il blu) con l'aumento della polarità del solvente.

- Termocromismo: è la proprietà particolare di una sostanza allo stato solido di cambiare colore al variare della temperatura. All'aumentare della temperatura si verifica una transizione della conformazione della catena principale da planare e ordinata ad una parzialmente ruotata, quindi distorta, con una minore lunghezza media di coniugazione dovuta ad un aumento del disordine delle catene laterali e conseguente minore lunghezza media di coniugazione.

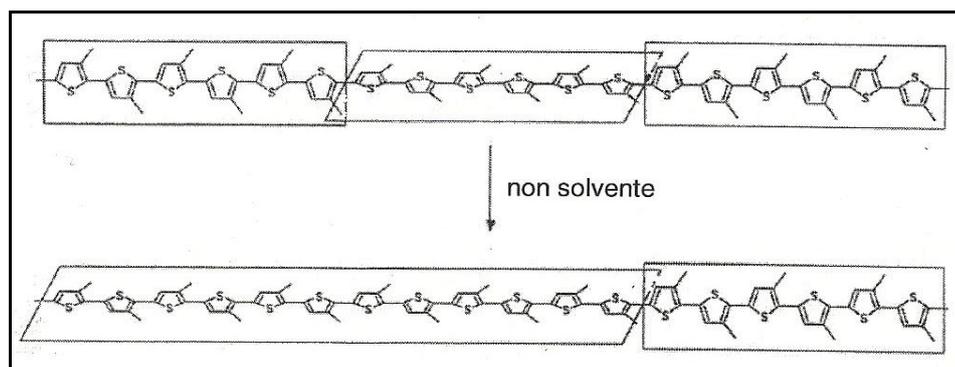


Fig. 39 Cambiamento della conformazione per effetto di un non-solvente.

La variazione di energia tra gli orbitali $\pi-\pi^*$, responsabili delle transizioni elettroniche nello spettro visibile, risultano inversamente proporzionali all'estensione della coniugazione nei politiofeni; pertanto in caso di modificazioni strutturali dovute all'abbassamento di temperatura o all'aggiunta di un non-solvente, si tradurranno visivamente in un cambio di colore del polimero (fenomeno reversibile).

I fenomeni individuati sono:

- *Effetto batocromico* (o *Red-shift*): transizione elettronica che assorbe a lunghezze d'onda più elevate e il polimero assume una colorazione verde-blu;
- *Effetto ipsocromico* (o *Blue-shift*): transizione elettronica che assorbe a lunghezze d'onda minori e il polimero assume una colorazione rosso-arancio.

3.2 Metodi di polimerizzazione di tiofeni

Il tiofene può essere polimerizzato al corrispondente politiofene sia per via elettrochimica che per via chimica.

I politiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri mono o oligotiofenici, sostituiti o meno con catena laterale flessibile posta in posizione β e funzionalizzati opportunamente in posizione α . Il tipo di funzionalizzazione delle posizioni α dipende dal metodo di polimerizzazione, cioè dalle diverse modalità con cui è possibile realizzare reazioni di accoppiamento C-C fra le varie posizioni α del monomero e degli oligomeri.

Le varie vie di sintesi sono suddivisibili in *non-regiospecifiche* e *regiospecifiche*.

3.2.1 Sintesi non-regiospecifiche

Polimerizzazione elettrochimica ^[25-27]

La sintesi di tipo elettrochimico fu la prima utilizzata nella produzione di politiofeni. Essa permette di ottenere oligomeri di struttura ben definita e polimeri con coniugazione più estesa e maggiore conducibilità rispetto ai politiofeni ottenuti per sintesi chimica. Nel processo elettrochimico l'agente ossidante utilizzato è l'elettrodo, polarizzato ad un opportuno potenziale positivo; l'elettrolita di supporto fornisce gli anioni necessari al decorso della reazione.

Il meccanismo della *polimerizzazione anodica*, ormai accertato nei dettagli, prevede la formazione del polimero conduttivo p-dopato direttamente depositato in forma ossidata sulla superficie dell'elettrodo. La polimerizzazione procede poiché il potenziale di ossidazione del polimero è inferiore a quello del monomero.

Il processo inizia con la formazione di specie cariche sulla superficie dell'anodo per ossidazione del monomero. La stechiometria richiesta è di due moli di elettroni per ogni mole di monomero ed un lieve eccesso di carica impiegata per il doping del polimero.

In Fig. 40 viene riportato il meccanismo di elettropolimerizzazione del tiofene che prevede la formazione del polimero conduttivo p-dopato in un unico processo; si verifica un processo anodico seguito da una reazione di accoppiamento tra due radicali-cationi.

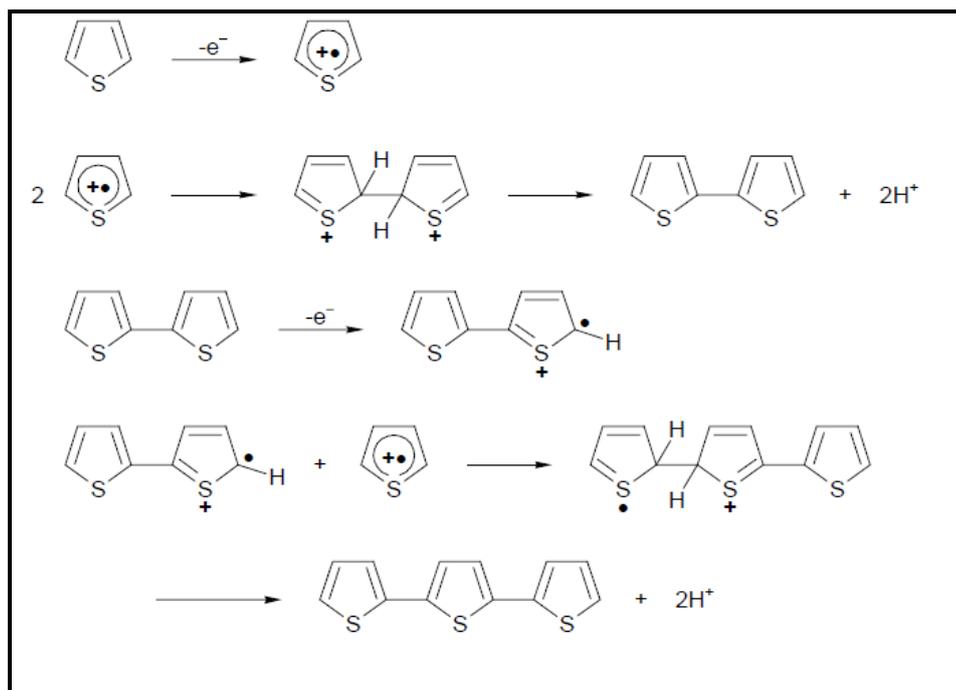


Fig. 40 Meccanismo di elettropolimerizzazione del tiofene.

Si identificano diversi step:

- *Primo step*: ossidazione del monomero che porta alla formazione del corrispondente radical catione.
- *Secondo step*: coinvolge il coupling di due radicali per la formazione di un dimero dicationico che evolve a dimero per perdita di due protoni e riaromatizzazione, che costituisce la forza motrice del processo. A causa del potenziale applicato, il dimero, che è più facilmente ossidabile del monomero, viene convertito a radical catione. Il coupling con un radical-catione del monomero e la successiva riaromatizzazione porta alla formazione del trimero che ricomincia il ciclo fino a che l'oligomero ottenuto non diventa insolubile e precipita sulla superficie dell'elettrodo.

Al fine di ottenere politiofeni con determinate strutture e proprietà è necessario utilizzare solventi anidri, aprotici, scarsamente nucleofili, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati. Le basse temperature consentono inoltre di preparare politiofeni con più elevata lunghezza di coniugazione poiché vengono limitati difetti di concatenamento di tipo α - β . L'anodo (elettrodo di lavoro) è perlopiù costituito da un metallo nobile (platino o oro) o da un vetro ricoperto di ITO (vetro + In_2O_3 + SnO_2) per garantire una

stabile deposizione del polimero. L'elettrodo di riferimento è quello al calomelano saturo, mentre l'elettrodo ausiliario è costituito da Pt, Ni o C.

Dato che il film viene deposto direttamente sull'anodo durante la polimerizzazione, risulta essere un metodo utile per quei polimeri che non devono essere processati dopo la formazione. Tra gli svantaggi, troviamo basse rese e polimeri con una struttura non ben definita. Tale polimerizzazione è stata applicata sia per la sintesi di politiofeni non sostituiti che β -sostituiti: in tutti i casi riportati in letteratura si sono ottenute strutture non regioregolari.

Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico ($FeCl_3$)^[28]

Tale sintesi è quella più utilizzata a livello industriale in quanto è un processo semplice e a basso costo: il tricloruro ferrico è infatti economico, non tossico e agisce sia come agente polimerizzante sia come agente drogante.

Il processo di polimerizzazione comporta l'ossidazione di monomeri tiofenici con $FeCl_3$ in un solvente nel quale l'agente ossidante sia insolubile, come CCl_4 o $CHCl_3$, in maniera tale da mantenere attive le lacune di coordinazione del ferro (orbitale d vuoto) che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis, consentendogli di coordinare il monomero tiofenico tramite il doppietto elettronico libero sull'atomo di zolfo.

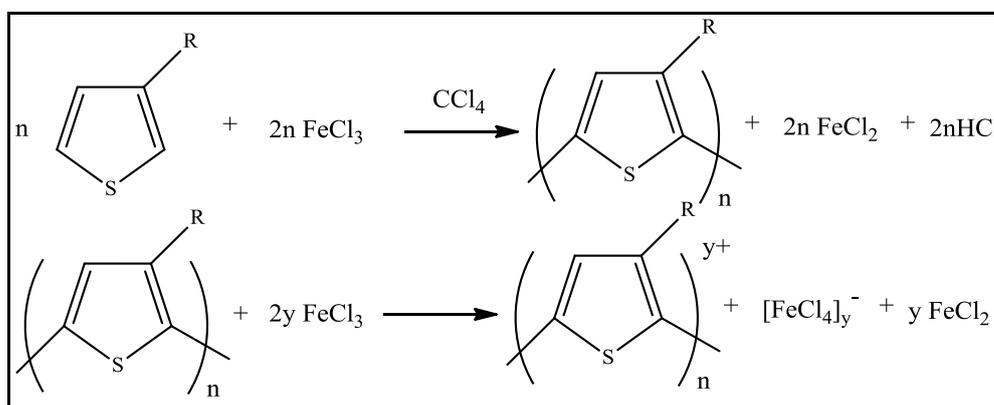


Fig. 41 Polimerizzazione ossidativa con $FeCl_3$.

Viene utilizzato un eccesso di ossidante (4 volte le moli del monomero) poiché il tricloruro ferrico viene utilizzato sia per generare il polimero sia per generare $HFeCl_4$ per reazione con HCl che si forma nel corso della reazione. A tale scopo la reazione viene condotta in atmosfera inerte sia per evitare l'interferenza dell'ossigeno nel meccanismo radical-cationico, attraverso il quale avviene la formazione del polimero, sia per allontanare HCl che potrebbe degradare il prodotto di interesse.

In Fig. 42 viene rappresentato il meccanismo di reazione:

- *primo step*: formazione del radical-catione;
- *secondo step*: il radical catione così formato evolve a 5-tienilradicale;
- *terzo step*: accoppiamento del 5-tienilradicale con un'altra molecola di monomero nella posizione a maggiore densità elettronica;
- *quarto step*: aromatizzazione per perdita di un protone e ulteriore ossidazione che porta alla formazione del dimero
- *quinto step*: il dimero così ottenuto viene nuovamente ossidato ed il ciclo riprende consentendo la crescita della macromolecola.

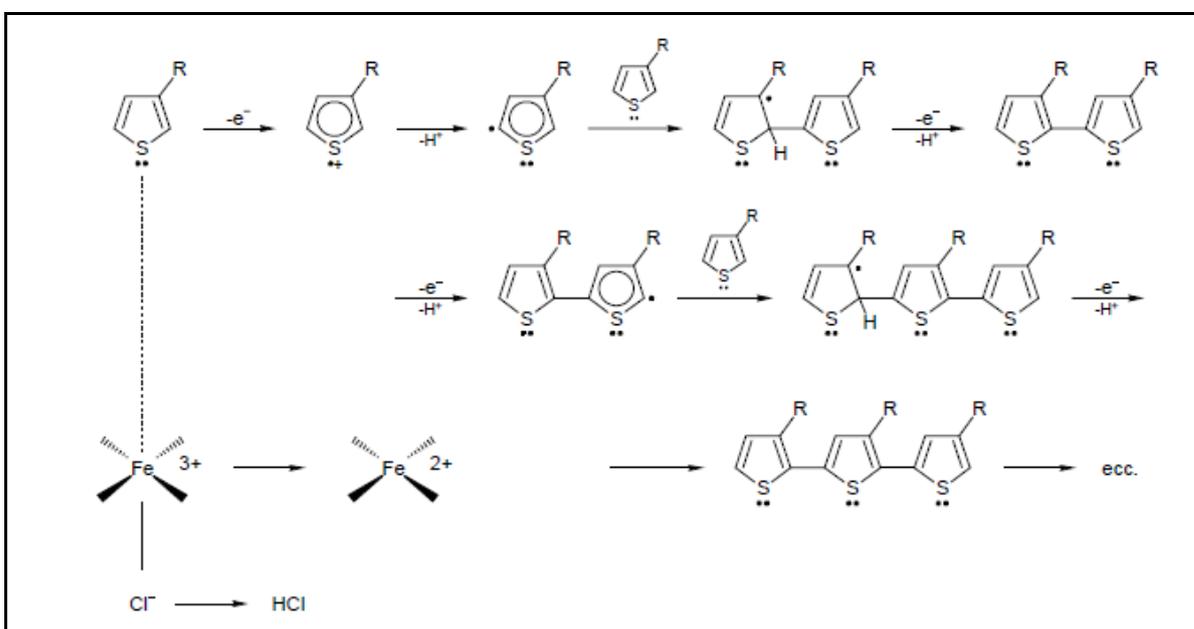


Fig. 42 Meccanismo di polimerizzazione ossidativa con $FeCl_3$.

Questa tecnica di polimerizzazione è estremamente semplice e conveniente, fornisce il prodotto nella sua forma drogata, garantendo buone rese e pesi molecolari elevati. Essendo una sintesi regioselettiva (non regiospecifica) consente di ottenere sistemi finali con il 70-80% di regioregolarità di concatenamento testa-coda (H-T).

Sintesi dealogenativa

La sintesi dealogenativa è una reazione di policondensazione che utilizza complessi di Ni(0) come agenti dealogenati, per esempio con cicloottadiene.

Tecnica che consiste di ottenere facilmente polimeri con buona resa e pesi molecolari abbastanza elevati, partendo da un 2,5-dialogeno tiofene. Se il monomero di partenza è β -sostituito la struttura polimerica ottenuta sarà regiorandom.

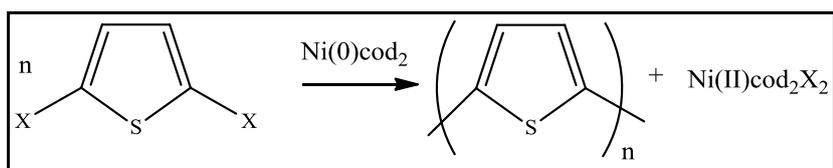


Fig. 43 Sintesi dealogenativa.

3.2.2 Sintesi regiospecifiche

La sintesi regiospecifica consente di ottenere polimeri regioregolari strutturalmente omogenei e contenenti prevalentemente accoppiamenti di tipo H-T.

Tali polimeri possiedono un maggiore ordine conformazionale, una maggiore planarità ed un elevato grado di cristallizzazione.

La strategia comune prevede l'utilizzo di monomeri 3-alciltiofenici aventi in posizione 2 e 5 sostituenti tra loro differenti in grado di originare successive polimerizzazioni, opportunamente catalizzate, in cui si verifica una reazione di eliminazione incrociata tra il sostituito in posizione 2 e quello in posizione 5.

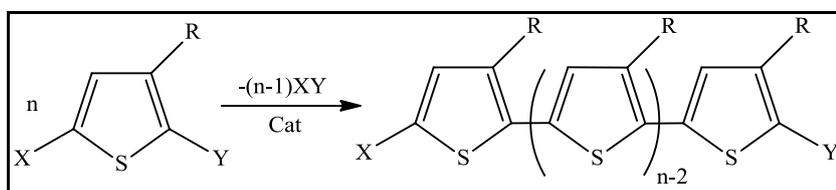


Fig. 44 Schema di sintesi generale di polialciltiofeni regioregolari.

Gli *svantaggi* legati a questo tipo di polimerizzazioni sono molteplici:

- richiedono procedure particolarmente lunghe e laboriose;
- prodotti ad elevata purezza;
- temperature di lavoro molto basse e rigorosamente controllate;
- esclusione di aria e umidità.

I poli-3-n-alciltiofeni possono essere preparati con tre tipi di polimerizzazione regiospecifica noti come metodo Mc Cullough, metodo Rieke-Chen e metodo GRIM (Grignard Metathesis Reaction).

Metodo di McCullough^[29]

Ideata nel 1992 da McCullough, è la prima sintesi di poli-3-alciltiofeni regioregolari effettuata. Tale metodo è basato sulla sintesi del monomero 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene che viene poi successivamente polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [Ni(dppp)Cl₂].

La sintesi prevede una bromurazione in posizione 2 con bromo in acido acetico di un 3-alciltiofene. Si procede successivamente con la litiazione in posizione 5 utilizzando litio diisopropilammide (LDA) a -40°C e formazione del 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene per reazione con MgBr₂ eterato a -60°C. La miscela di reazione è portata a -5°C, si aggiunge il catalizzatore e si lascia reagire a temperatura ambiente per 18 ore.

I polimeri così ottenuti hanno rese soddisfacenti e polimeri aventi elevate regioregolarità H-T pari al 93-99%.

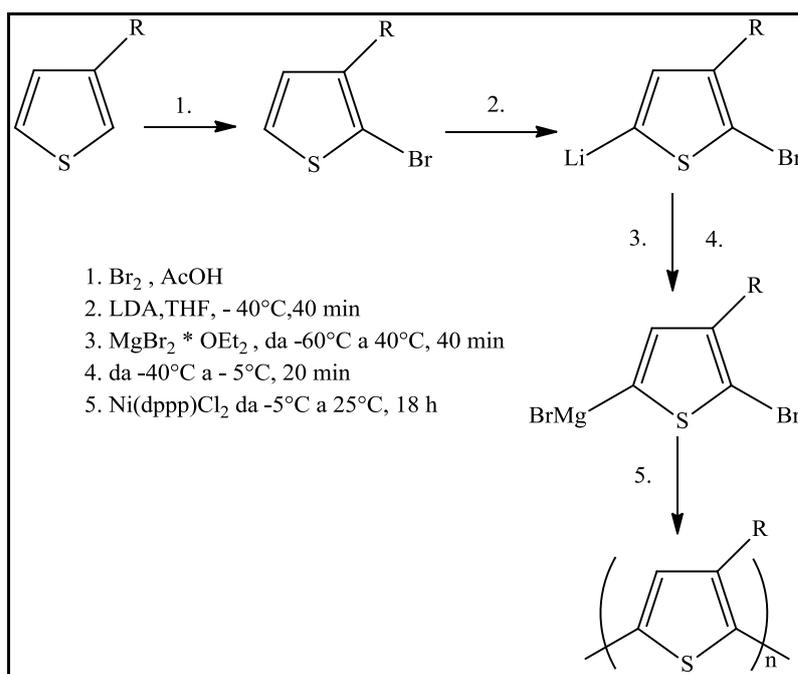


Fig. 45 Schema di polimerizzazione McCullough.

Tra i vantaggi troviamo la possibilità di fare avvenire i vari passaggi sintetici in successione in un unico reattore; il fattore limitante resta invece il fatto di dover mantenere rigorosamente le condizioni di bassa temperatura per assicurare la purezza isomerica dei due intermedi organometallici ed ottenere effettivamente l'assoluta regioregolarità del polimero.

Metodo di Rieke-Chen^[30]

Tale metodo si basa sulla sintesi quantitativa del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per ossidazione selettiva del 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una forma estremamente reattiva di zinco noto come zinco di Rieke (Zn*).

L'intermedio così ottenuto può essere polimerizzato con aggiunta di quantità catalitiche di [1,2-bis(difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [Ni(dppe)Cl₂], in THF a refluxo per 4 ore. Il primo passaggio della sintesi non è mai completamente regio specifico ($\leq 90\%$) a causa della temperatura e delle richieste steriche del sostituente alchilico.

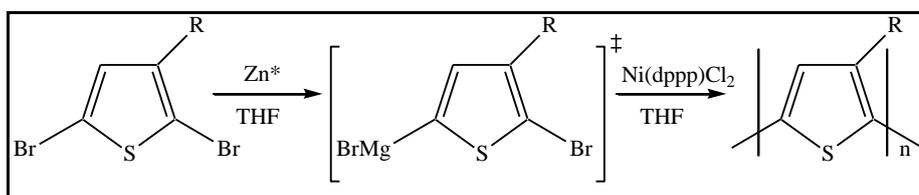


Fig. 46 Schema di polimerizzazione Rieke-Chen.

I polimeri sono ottenuti con rese e regiochimica di sostituzione molto simili a quelle ottenute con il metodo McCullough (circa il 98,5% di concatenamenti H-T).

Anche in questo caso è fondamentale mantenere le condizioni di bassa temperatura nella preparazione del monomero organometallico, per evitare la formazione di eccessive proporzioni del suo isomero 2-bromozinco-5-bromo-3-alciltiofene che potrebbero condurre ad un polimero non completamente regioregolare per reazione di omocoupling (2,2' o 5,5') fra i due isomeri del monomero. La regiospecificità della polimerizzazione può essere attribuita all'elevata selettività del catalizzatore [Ni(dppe)Cl₂] nel promuovere la reazione di cross-coupling (2,5') di ciascun isomero, piuttosto che quelle di omocoupling tra i due isomeri. Variando il catalizzatore utilizzato nella reazione, si ottengono poli-3-alciltiofeni con una maggiore irregolarità configurazionale o addirittura regiorandom. Una delle limitazioni maggiori di tale metodo è la dipendenza così critica tra la regioregolarità del polimero e la natura del catalizzatore di coupling, limite che non può essere presente nel metodo McCullough, data la regiospecificità con cui è ottenuto il monomero da polimerizzare.

Metodo GRIM^[31]

Il metodo GRIM, proposto di recente dallo stesso McCullough, consente di sintetizzare poli-3-alciltiofeni regioregolari con accoppiamento H-T.

Il monomero 2,5-dibromo-3-alciltiofene viene trattato con un equivalente di un reagente di Grignard achilico o vinilico ottenendo una reazione di scambio tra il magnesio e il bromo, indicata anche come Grignard metatesi. Si ottiene così una miscela di due isomeri del 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene in un rapporto 85:15. Tale rapporto sembra essere indipendente dal tempo di reazione, temperatura e reagente di Grignard impiegati. Dopodiché si procede con l'inserimento di quantità catalitiche di Ni(dppp)Cl₂ all'interno della miscela isomerica ottenendo un poli(3-alciltiofene) contenente una percentuale superiore al 95% di accoppiamenti H-T. L'elevato grado di regioregolarità trovato nel polimero può essere spiegato con la combinazione di effetti cinetici e termodinamici derivanti da effetti sterici ed elettronici presenti nella reazione catalitica.

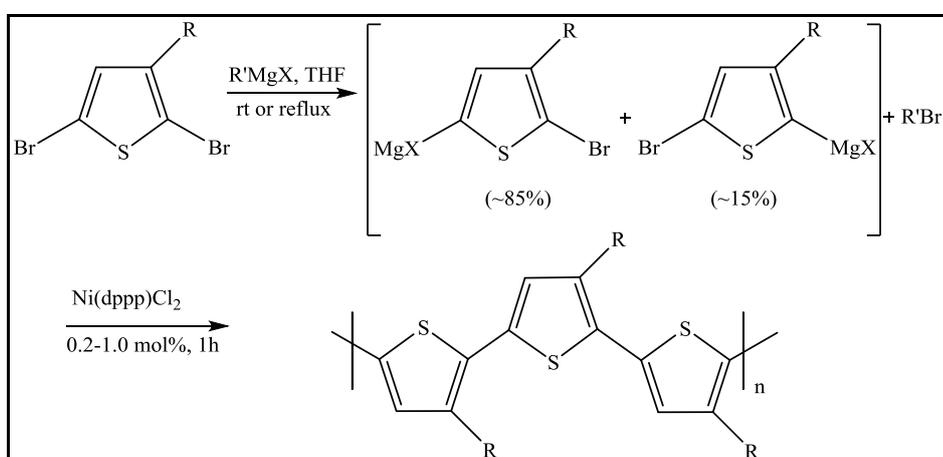


Fig. 47 Schema del metodo di polimerizzazione GRIM.

Come risulta dallo schema di Fig. 47, il monomero attivo che verrà polimerizzato può essere banalmente preparato trattando il 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una qualsiasi soluzione di reagente di Grignard economica e facilmente reperibile.

Tale metodo può essere effettuato sia a temperatura ambiente o sotto riflusso di THF, non richiede perciò temperature criogeniche come gli altri metodi precedentemente descritti. In secondo luogo, la configurazione della reazione e la polimerizzazione stessa sono veloci, facili e convenienti.

In definitiva il metodo GRIM risulta essere un metodo rapido e semplice per la sintesi regioregolare di poli(3-alciltiofeni) con accoppiamento H-T.

4. Porfirine

4.1 Quadro generale ^[32-34]

Le *porfirine*, dal greco *porphyrá* (porpora), sono un particolare gruppo di composti eterociclici aromatici molto noti e importanti sia in natura, per i vari ruoli che ricoprono negli organismi vegetali ed animali, che nell'ambito industriale e medico.

Tra le porfirine naturali troviamo la clorofilla e il gruppo eme, fondamentali per lo svolgimento delle funzioni vitali degli organismi. In particolare la clorofilla permette la fotosintesi clorofilliana nelle piante, mentre il gruppo eme presente nell'emoglobina, permette la corretta ossigenazione dei vari tessuti negli organismi animali trasportando ossigeno. Il gruppo eme complessa il ferro, permettendo di legare poi irreversibilmente l'ossigeno, sia in forma molecolare che sottoforma di altri composti (CO₂, H₂O ecc.) e renderlo così disponibile a livello dei vari distretti cellulari.

Tutte le porfirine possiedono uno scheletro eterociclico costituito da quattro subunità di pirrolo tra loro condensate nelle posizioni α rispetto all'atomo di azoto dell'eterociclo per mezzo di ponti metilenici (-CH₂=). Lo scheletro di base è denominato porfirina: ciò che differenzia le varie porfirine sono i sostituenti legati a tale scheletro.

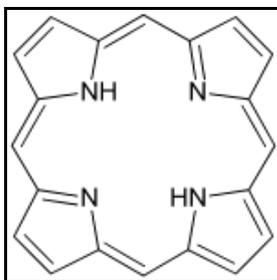


Fig. 48 Porfirina.

Altra importante caratteristica delle porfirine è la rigidità dovuta alla struttura planare dell'anello della molecola e all'estesa coniugazione del macrociclo.

Ciascuna porfirina possiede un totale di 22 elettroni π delocalizzati, 18 dei quali coinvolti in legami coniugati: sono ritenuti a tutti gli effetti dei composti eterociclici aromatici dato l'elevato grado di coniugazione.

L'aromaticità del sistema determina un'elevata stabilità ed una scarsa reattività dei legami insaturi. Ciò rende possibile effettuare trasformazioni chimiche delle catene laterali senza intaccare il nucleo porfirinico. Oltre alla capacità di coordinare i metalli (comunemente ferro, magnesio, zinco, rame, nichel e cobalto) le porfirine risultano essere molto

interessanti anche grazie ad altre proprietà chimiche che le rendono utilizzabili in un sempre più ampio campo di applicazioni come pigmenti, sensori, nanomateriali e in ottica.

4.2 Proprietà ^[35, 36]

Le principali proprietà che rendono questa classe di molecole così importante sono:

- facile coordinazione dei metalli all'interno dell'anello: il sistema porfirinico dà facilmente complessi con cationi metallici, i quali si dispongono al centro del macrociclo e vengono coordinati dai quattro atomi di azoto della molecola. Nel processo di coordinazione, i due gruppi -NH vengono deprotonati e salificati, mentre i due atomi di azoto di tipo azolico si legano al metallo mediante legami dativi. I complessi porfirinici sono ancora più stabili del semplice chelante porfirinico.
- presenza di una forte banda di assorbimento a circa 420 nm (Soret band): grazie all'estesa coniugazione, questo tipo di molecola riesce ad assorbire determinate radiazioni che poi, una volta rimesse, conferiscono una particolare colorazione. Il sistema di base è rosso-arancio, ma il colore dipende anche dai sostituenti legati alla porfirina e dalla natura del metallo eventualmente presente.
- elevato coefficiente di estinzione molare (ϵ) della Soret band: l'intenso assorbimento delle porfirine consente il loro utilizzo come probe per aumentare la sensibilità dell'analisi e l'efficacia dei devices costruiti con materiali porfirinici.
- versatile modificazione di gruppi sostituenti: le porfirine possiedono diversi siti di funzionalizzazione, come le posizioni meso, β e gli atomi di azoto centrali. Variando la struttura chimica dei sostituenti e la loro posizione, è possibile quindi modulare facilmente le proprietà delle porfirine tra cui la loro solubilità.

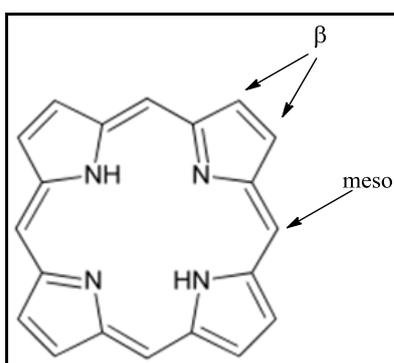


Fig. 49 Posizioni β e meso nel sistema porfirinico.

Le posizioni meso delle porfirine sono generalmente il sito di reazione preferenziale nelle sostituzioni elettrofile aromatiche, addizioni nucleofile ed elettrofile, reazioni radicaliche, ossidazioni e riduzioni. Pur essendo elettronicamente più reattive, le posizioni meso sono stericamente meno accessibili, specialmente quando uno o due dei carboni β -pirrolici adiacenti sono sostituiti. Anche questi ultimi possono partecipare a reazioni di sostituzione e addizione. Gli atomi di azoto imminici al centro del macrociclo possono venire attaccati da elettrofili o essere protonati per dare specie mono e dicationiche. I gruppi N-H sono invece leggermente acidi e vengono deprotonati in presenza di basi forti. Gli atomi di azoto centrali svolgono un importante ruolo nel trasferimento delle informazioni elettroniche dallo ione metallico e dai leganti in posizione assiale verso l'anello porfirinico.

4.3 Spettri UV-Vis di porfirine e metalloporfirine ^[37, 38]

Una delle caratteristiche delle porfirine è lo spettro d'assorbimento UV-Vis influenzato dal vasto sistema elettronico aromatico π . Questi composti mostrano intense bande di assorbimento nel visibile tra 400 e 450 nm con una certa variabilità dovuta alla presenza di sostituenti nelle posizioni meso e β -pirroliche.

Generalmente i derivati porfirinici non coordinanti metalli possiedono quattro bande di assorbimento definite *Q bands*, responsabili del caratteristico colore rosso-viola, nella regione del visibile tra i 500 ed i 700 nm.

Il numero e l'intensità relativa delle *Q bands* sono utilizzate per stabilire la simmetria di sostituzione della porfirina e, in particolare, il suo stato di metallazione. La presenza di un metallo al centro dell'anello cambia la simmetria della porfirina portando ad una semplificazione dello spettro d'assorbimento. Come detto in precedenza, i derivati porfirinici possiedono anche una stretta ed intensa banda di assorbimento chiamata *B band* o *Soret band*, intorno ai 420 nm nella regione del vicino UV.

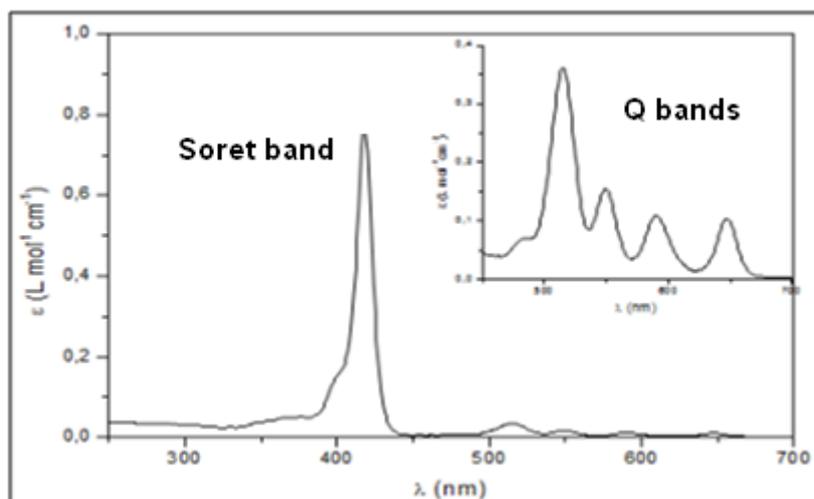


Fig. 50 Spettro UV-Vis di 5,10,15,20-tetrafenilporfirina.

4.4 Porfirina e polimeri conduttori ^[39, 40]

I semiconduttori organici utilizzati nelle celle organiche bulk heterojunction devono soddisfare i seguenti requisiti:

- forte foto-assorbimento nella regione del visibile e NIR;
- elevata stabilità verso la luce, il calore e l'aria;
- sufficiente solubilità nei solventi;
- forte interazione intermolecolare in allo stato solido per il trasferimento di carica efficiente.

In questo contesto vengono ad inserirsi i derivati polimerici porfirinici come efficienti polimeri conduttori. Grazie ad una estesa struttura planare π -coniugata, buone proprietà elettroniche e buona stabilità termica e fotochimica, le porfirine sono già state impiegate in vari dispositivi elettronici organici, per esempio, come assorbitore di luce nelle celle solari sensibilizzate a colorante.

D'altra parte, l'utilizzo di derivati porfirinici come piccole molecole donatrici in celle solari BHJ non è semplice, infatti è difficile ottenere contemporaneamente una elevata solubilità e forte interazione intermolecolare nei sistemi π -coniugati come la porfirina.

Negli ultimi anni le molecole di porfirina sono state comunque enormemente utilizzate come materiali utili per la fotonica ed elettronica basata su materiali organici. In letteratura sono riportati diversi esempi di studi su morfologie di celle solari contenenti la porfirina nella blend. E' stata studiata una cella solare con un'efficienza di conversione pari al 2.9% in condizioni standard, costituita da una blend di

politiofene/tetrafenilporfirina (TPP) ed un derivato del perilene tetra carbossilico (PV) come accettore di elettroni.

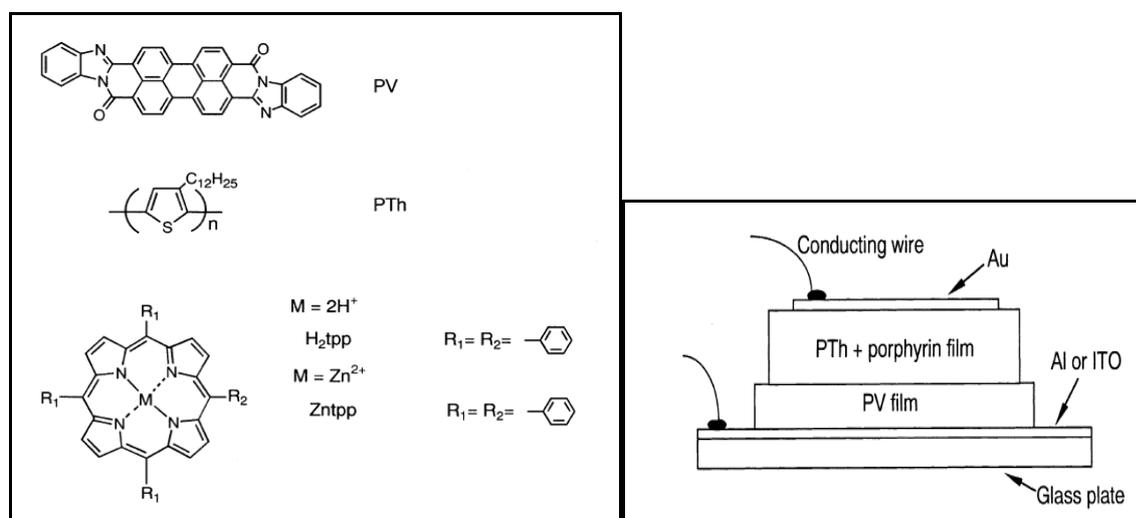


Fig. 51 Morfologia della cella con blend di porfirina.

Oltre a celle prettamente organiche, sono state studiate anche coppie di film organici ed inorganici. Un esempio di questo è lo studio tra blend porfirina/politiofene ed una eterogiunzione p-n di TiO_2 (Fig. 52). La porfirina svolge la funzione di colorante oltre a favorire la separazione lacuna-elettrone.

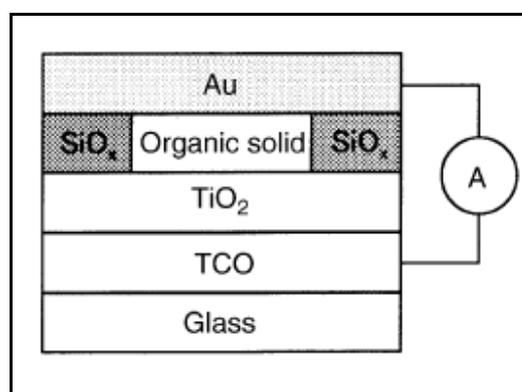


Fig. 52 Composizione della cella con coppie film organici e inorganici.

Le rese ottenute sono 0,11% utilizzando la porfirina tal quale e 0,26% con la porfirina complessata con zinco.

Sono stati anche studiati diversi derivati porfirinici, come ad esempio polimeri porfirina-politiofene ‘star shaped’ ovvero a forma di stella contenenti quattro rami politiofenici ad occupare le posizioni *meso* della porfirina, o di tiofeni fusi legati alla porfirina in grado di favorire la planarità del sistema e, di conseguenza, promuovere un elevato ordine di

coniugazione e la formazione di strutture π -stacked. Il sistema a stella ha mostrato conversione di potenza del 3.91%.

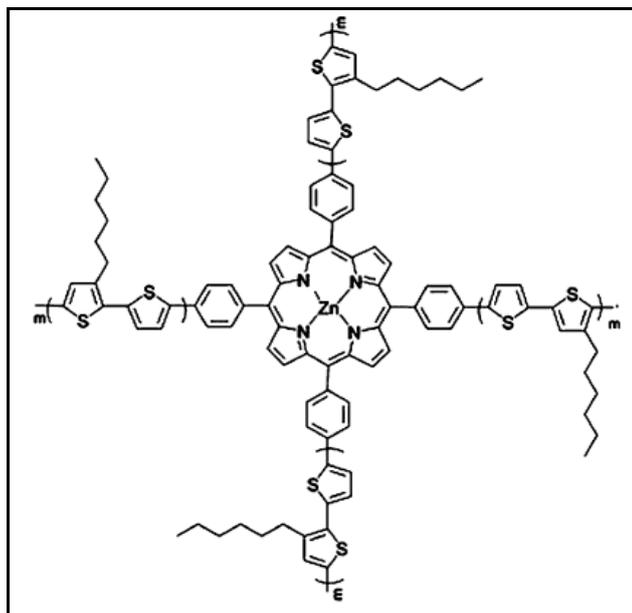


Fig. 53 Politiofene a stella con porfirina centrale.

Bibliografia introduzione

- [1] L. Salamandra, D. Mussella, *Rivelatori a celle solari polimeriche ad Eterogiunzione – Bulk*, La Comunicazione - numero unico, 2008-2009.
- [2] L. Durigon, “*Struttura e funzionamento delle celle solari e degli impianti fotovoltaici*”, Tesi di laurea triennale, 2011.
- [3] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 2007, 107 ,1324.
- [4] Gopal Nath Tiwari, Swapnil Dubey, *Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications*, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [5] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, *Il Nuovo Fotovoltaico*, Dario Flaccovio Editore, 2008.
- [6] T. M. Clarke. J. R. Durrant, *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*, American Chemical Society, August 5 2009.
- [7] D. G. Mc. Gehee, M. A. Topinka, *Nature Mater.*, 2006, 5, 675.
- [8] J. J. M Halls, et al., *Nature*, 1995, 376, 498.
- [9] J. Roncali, *Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach To Organic Solar Cells*, *Accounts of chemical research*, 2009, vol.42, No. 11, 1719.
- [10] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.*, 2004, 19, 1924-194.
- [11] S. Siddharth, R. Prasanthi, B. Kanupriya, A. Sakshi, D. Anirudh, *Multijunction OPV Multi-Junction Organic PV Cells (MJOPV MSE302)*, Solar cells project, 2009.
- [12] N. V. Yastrebova, *High-Efficiency Multi-junction solar cells: current status and future potential*, 2007.
- [13] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press,US, 2007.
- [14] J. D. Stenger-Smith, *Prog. Polym.*, 1998, Sci.23, 57.
- [15] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym.*, 2002, Sci.27, 135.
- [16] A. Bolognesi, M. Catellani, “*Bollettino AIM*”, 1995, 77, 11.
- [17] D. Cumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.*3, 1996, 1053.
- [18] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D.A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Löglund & W. R. Salaneck, *Nature*, 1999,397,121.
- [19] J. M. G. Cowie, CRC Press, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition, US, 1991.
- [20] Sito web: http://www.walkingitaly.com/tuserg/tusreg_dafare/elet.htm.

[21] Sito web:

<http://www.mater.unimib.it/utenti/pagani/studenti/MATERIALI%20MOLECOLARI%201%20MOD%20AL%2009-10/Cap%209%20rey%20x%20lez%20bis.pdf>.

[22] V. Fattori, *Oled: display sottili e flessibili*, La chimica e l'industria, n.85, RichMacMagazine - Settembre 2003.

[23] I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials*, Wiley, Chichester (K), 2009.

[24] Sito web:

<http://www.mater.unimib.it/utenti/pagani/studenti/MATERIALI%20MOLECOLARI%201%20MOD%20AL%2009-10/Cap%208%20polieterocicli.pdf>.

[25] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 711.

[26] A. F. Diaz, *Chem. Scr.*, 1981, 17, 142.

[27] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135,173.

[28] J. M. G. Cowie, CRC Press, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition, US, 1991.

[29] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman M., D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 904.

[30] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10087.

[31] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. S. Liu, L. Zhai, R.D.McCullough, *Macromolecules* 2001, 34, 4324.

[32] P. Rothmund (1936), *A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin* *J. Am. Chem. Soc.* 58, 4, 625.

[33] P. Rothmund (1935), *Formation of Porphyrins from Pyrrole and Aldehydes* *J. Am. Chem. Soc.* 57, 10, 2010.

[34] K. M. Kadish, K. M Smith, R. Guillard, *Eds. The Porphyrin Handbook; Academic Press: San Diego*, 2000, 2004.

[35] J. Leroy, A. Bandon, L. Toupet, C. Rolando, *Chem. Euro. J.*, 1997, 3, 1980.

[36] J. W. Bucler, D. Dalphin, *editor. Porphyrins*, 1978, 1, 414.

[37] K. Takahashi, I. Nakajimaa, K. Imotoa, T. Yamaguchi, T. Komuraa, K. Muratab, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 76, 115.

[38] K. Takahashi, Y. Takano, T. Yamaguchi, J. Nakamurab, C. Yokoe, K. Murata, *Synthetic Metals*, 2005, 155, 51.

[39] L. Yijiang, G. Xia, X. Na, Z. Bin, H. Hui, L. Hui, S. Ping, T. Songting, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 1140.

[40] H. Xuebin, Z. Chunli, Z. Shiming, L. Weiwei, G. Yunlong, Z. Xiaowei, L. Yunqi, B. Zhishan, *Macromolecules*, 2008, 41, 6895.

Risultati e Discussione

1. Scopo dell'elaborato

Studi preliminari ^[1] condotti dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio lavoro di tesi, hanno dimostrato che il poli[3-(6-bromoetil)tiofene] può essere variamente funzionalizzato con diverse percentuali di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH] per la realizzazione di celle fotovoltaiche.

I copolimeri poli[3-(6-bromoetil)tiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] P[T6Br-co-T6TPP] sono stati ottenuti sia attraverso un metodo di sintesi non regiospecifico, ovvero la polimerizzazione ossidativa con FeCl₃, che attraverso un metodo regiospecifico, la polimerizzazione GRIM (GRIGNARD Metathesis), con lo scopo di valutare se la struttura macromolecolare che presenta una regiochimica di sostituzione sempre uguale lungo il sistema tiofenico favorisca o meno il trasporto della carica elettrica, migliorando l'efficienza.

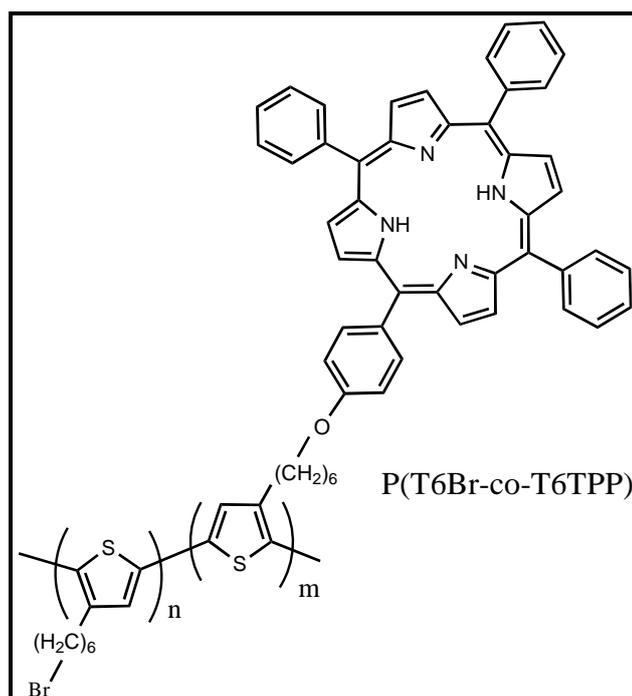


Fig. 1 Copolimeri regioregolari e non sintetizzati in precedenza.

Esaminando i risultati ottenuti, si è deciso di effettuare un ulteriore confronto tra questi derivati e composti analoghi che non recassero l'atomo di bromo reattivo in catena laterale, con lo scopo di valutare se l'assenza di sostituenti bromurati sia in grado di migliorare la stabilità termica e chimica dei film polimerici, influenzando le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici.^[2]

Il presente lavoro di tesi di laurea magistrale è stato quindi incentrato sulla sintesi e caratterizzazione di due copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [rrP(T6H-co-T6TPP)] contenenti diversa percentuale di sostituente porfirinico, ottenuti per post-funzionalizzazione con TPPOH di due copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-(6-bromoesil)tiofene)] [rrP(T6H-co-T6Br)] contenenti diverse percentuali di sostituente esilico bromurato (Fig. 2), appositamente sintetizzati.

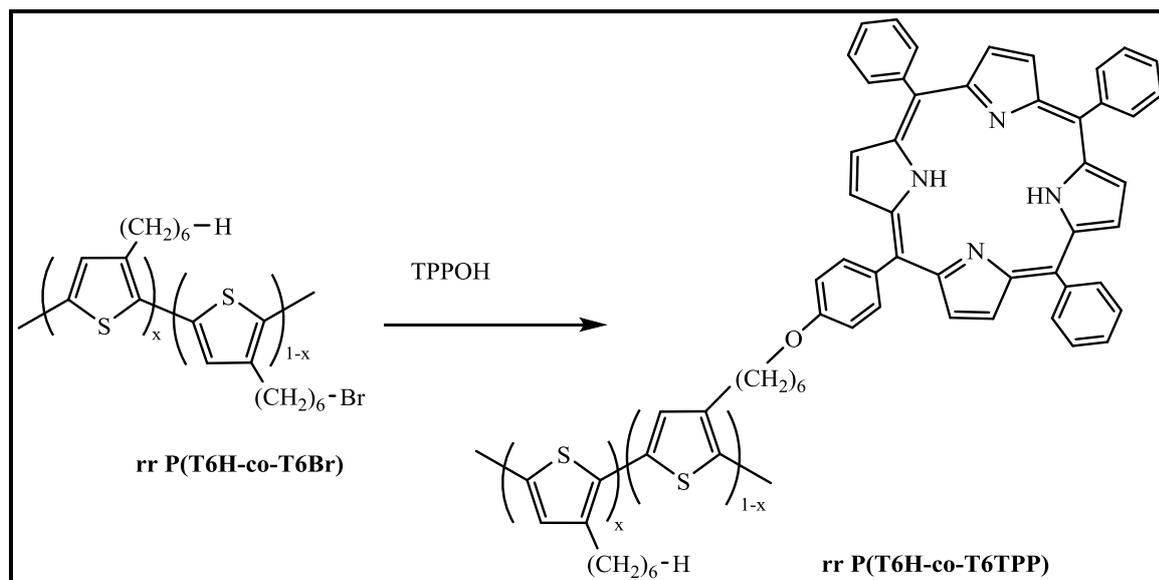


Fig. 2 Copolimeri regioregolari sintetizzati.

E' stato inoltre preparato il copolimero non regioregolare poli[3-dodeciltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [P(T12H-co-T6TPP)] (Fig. 3) partendo da un comonomero con una catena alchilica laterale più lunga, il 3-dodeciltiofene, per evitare l'eventuale insolubilità del copolimero finale e per avere un ulteriore termine di paragone derivante dall'utilizzo di catene alchiliche di diversa lunghezza.

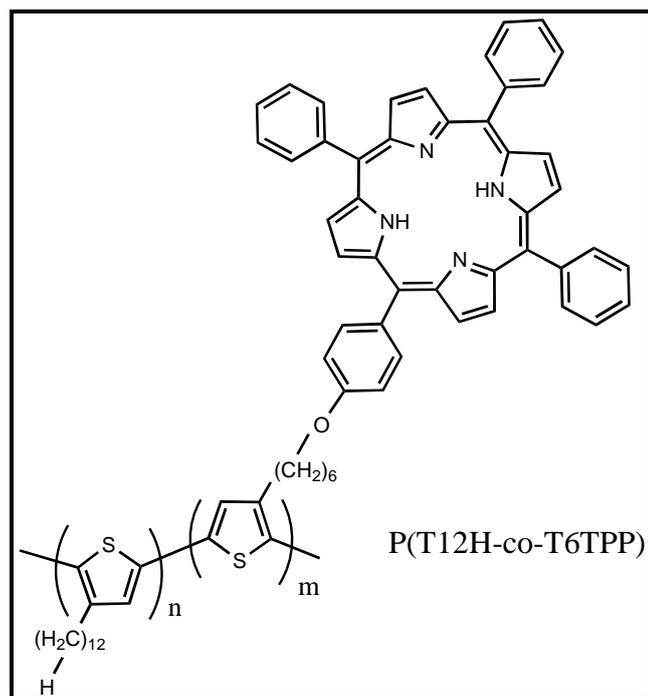


Fig. 3 Copolimero non regioregolare sintetizzato.

I prodotti polimerici sintetizzati sono stati caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche (NMR, FT-IR, UV-Vis), ne sono state determinate le proprietà termiche tramite analisi DSC e TGA ed i pesi molecolari medi con la relativa distribuzione, mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC).

Tali derivati sono stati successivamente testati attraverso prove di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici, Le prestazioni delle celle fotovoltaiche realizzate utilizzando i copolimeri prodotti sono state misurate tramite un multimetro Keithley ed un Solar Simulator, che permette di riprodurre l'intero spettro della radiazione solare.

2. Preparazione dei monomeri

I prodotti di partenza per ottenere i copolimeri regioregolari rrP(T6H-co-T6Br) sono il 2,5-dibromo-3-esiltiofene (2,5BT6H) e il 2,5-dibromo-3-(6-bromoetil)tiofene (2,5BT6Br). I due atomi di bromo presenti in posizione α dell'anello tiofenico permettono la polimerizzazione regioregolare con concatenamento H-T, mentre la presenza dell'atomo di bromo sulla catena alchilica laterale del 2,5BT6Br consente la post-funzionalizzazione attraverso l'introduzione di sostituenti di varia natura, essendo il bromo un ottimo gruppo uscente.

Per quanto riguarda il copolimero non regioregolare P(T12H-co-T6TPP), esso è stato preparato dal 3-dodeciltiofene commerciale e dal comonomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP], partendo dal derivato 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br] ottenuto come intermedio nella sintesi di 2,5BT6Br.

2.1 Sintesi di 2,5BT6H

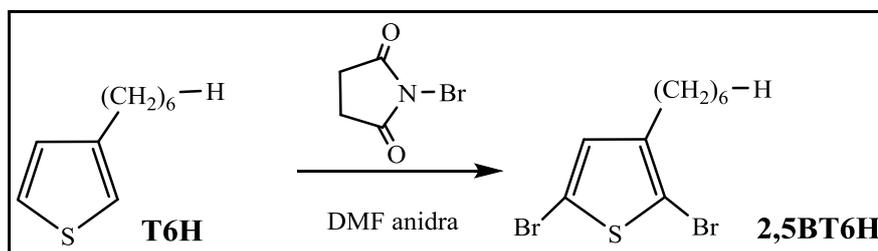


Fig. 4 Sintesi del monomero 2,5BT6H.

La sintesi del monomero (Fig. 4) prevede la reazione del composto commerciale 3-esiltiofene (T6H) con un quantitativo in eccesso di N-bromosuccinimide, in modo che tutte le posizioni α risultino sostituite con l'atomo di bromo. La reazione è condotta in atmosfera inerte e al buio, poiché il prodotto desiderato è fotolabile.

2.2 Sintesi di 2,5BT6Br

La sintesi del monomero (Fig. 5) inizia con la reazione tra il derivato commerciale 1,6-dibromoetano (**1**) con il p-metossifenolo.

La reazione prevede l'introduzione del gruppo p-metossifenolico, che funge da protettore, al posto di uno dei due atomi di bromo presenti sulla catena alchilica. Essendo possibile la sostituzione di entrambi gli atomi di bromo, si lavora in eccesso di

dibromoalcano nel quale viene fatta sgocciolare lentamente la soluzione di fenato potassico. Il composto ottenuto, 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano (**2**), viene purificato tramite distillazione per eliminare completamente il reagente (**1**) eventualmente ancora presente. Questo evita la successiva generazione di un bis-reattivo di Grignard che potrebbe portare a reazioni parassite non gradite ed interferire con la formazione del reattivo di Grignard.

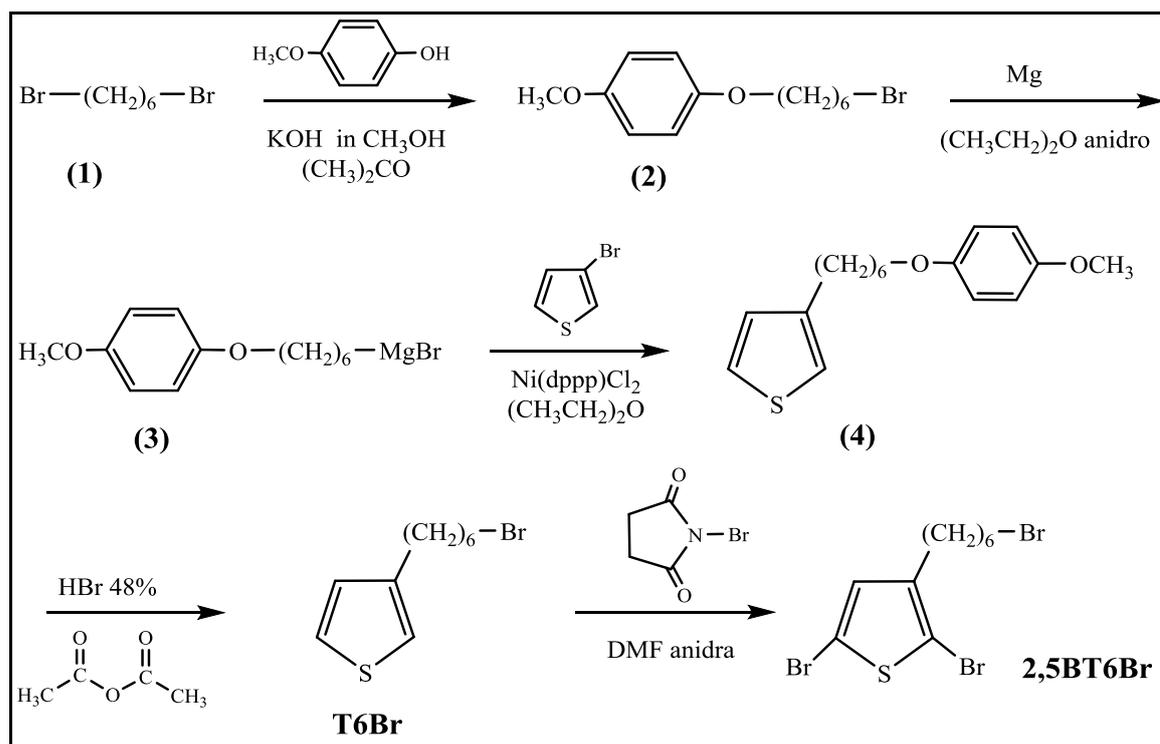


Fig. 5 Sintesi del monomero 2,5BT6Br.

La protezione da parte del fenato è necessaria per poter effettuare successivamente sia la formazione del reattivo di Grignard (**3**), sia la reazione di coupling con 3-bromotiofene per ottenere l'intermedio 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (**4**), e mantenere, attraverso la reazione di deprotezione, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena alchilica laterale. Entrambe le reazioni che portano ad ottenere gli intermedi (**3**) e (**4**) avvengono in condizioni blande, utilizzando etere etilico anidro come solvente.

La reazione di sintesi dell'intermedio (**4**) è catalizzata da [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppp)Cl₂]: anche se tale catalizzatore è uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico ^[3], possono tuttavia formarsi alcuni sottoprodotti, di cui i principali sono riportati in Fig. 6.

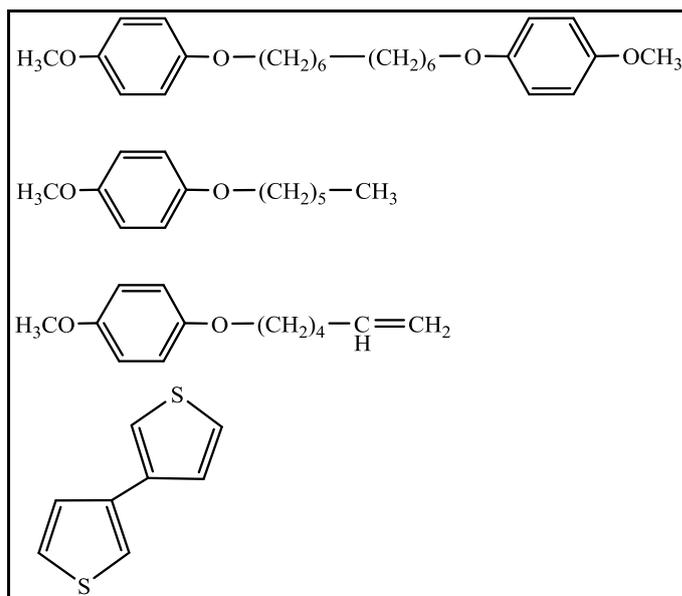


Fig. 6 Sottoprodotti possibili dalle reazioni per ottenere l'intermedio (4).

I sottoprodotti possono essere generati:

- per reazione del reattivo di Grignard (3) con l'intermedio (2);
- dall'intermedio (3) che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante lo spegnimento finale della reazione;
- dalla reazione di deidroalogenazione dell'intermedio (2);
- dalla reazione di coupling del 3-bromotiofene con se stesso.

La fase successiva porta alla formazione dell'intermedio 3-(6-bromoesil)tiofene (**T6Br**) attraverso la deprotezione dell'intermedio (4) e la reintroduzione dell'atomo di bromo al termine della catena laterale. Questo step richiede, a differenza del precedenti, condizioni di reazione più spinte attraverso l'utilizzo di acidi alogenidrici, nel nostro caso HBr.

Si richiede inoltre l'utilizzo di anidride acetica per allontanare l'acqua dall'ambiente di reazione, che potrebbe competere con il bromo nella reazione di sostituzione della catena alchilica.

L'ultimo passaggio prevede la sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene tramite la reazione di T6Br con un quantitativo di N-bromosuccinimide in eccesso.

Il coupling tra il derivato porfirinico TPPOH e il monomero tiofenico T6Br avviene tramite la reazione di eterificazione di Williamson, portando al prodotto T6TPP.

L'eterificazione è stata condotta sciogliendo l'intermedio in DMF ed aggiungendo una soluzione di KOH, CH₃OH ed etere corona in grado di provocare la deprotonazione della porfirina fenolica, fenomeno osservabile dal cambiamento di colore della soluzione da viola a verde. Per fare avvenire il coupling, si aggiunge goccia a goccia alla soluzione il T6Br disciolto in DMF.

3. Preparazione dei polimeri

I polimeri studiati sono stati ottenuti attraverso diverse vie:

- i copolimeri rrP(T6H-co-T6Br) tramite sintesi regiospecifica, utilizzando diversi rapporti di alimentazione tra i monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br (rispettivamente 80:20 e 75:25) (Fig. 9);
- i copolimeri rrP(T6H-co-T6TPP) attraverso post funzionalizzazione con TPPOH dei copolimeri rrP(T6H-co-T6Br), ottenuti precedentemente (Fig. 9);

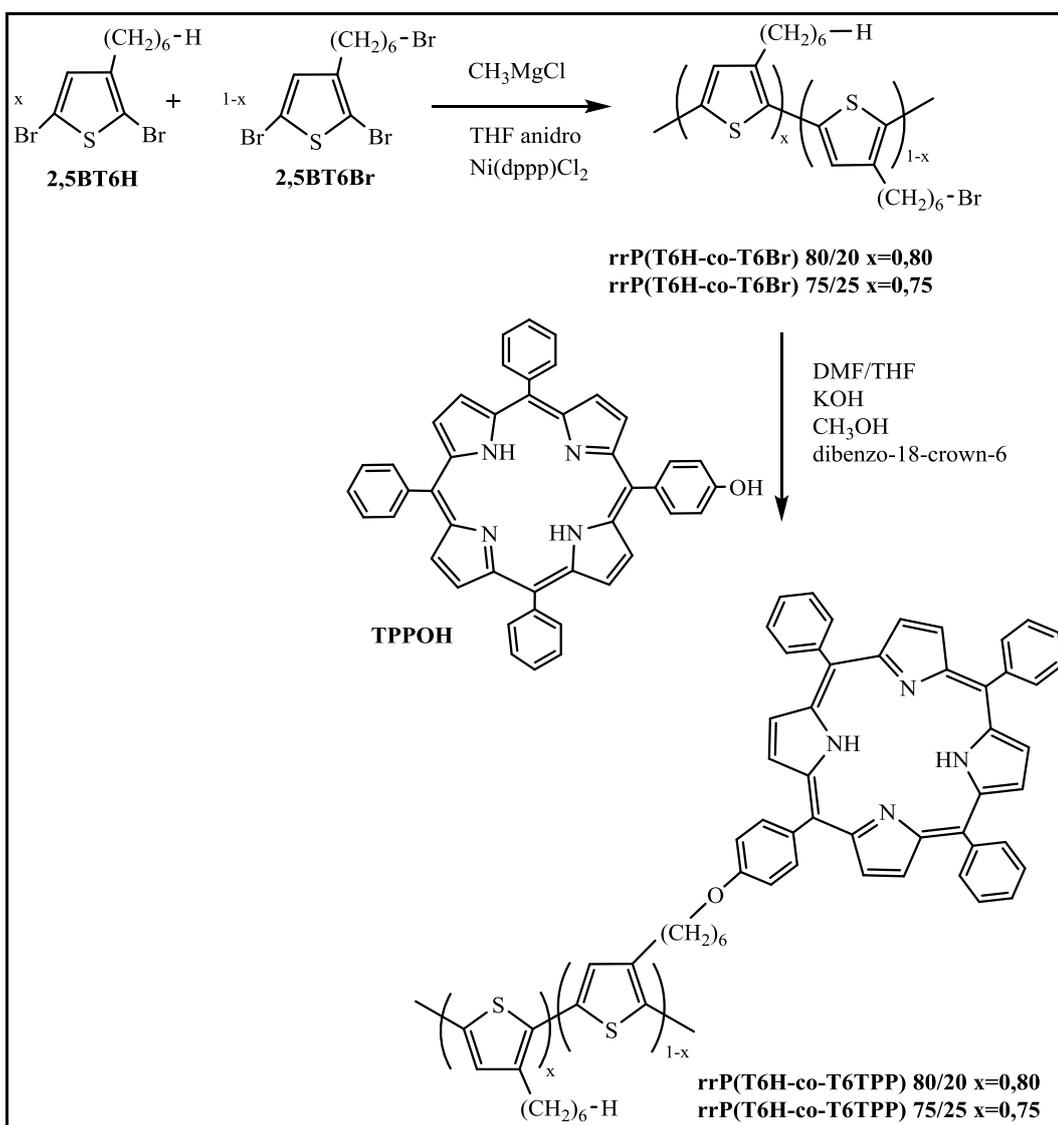


Fig. 9 Schema di sintesi dei polimeri regioregolari.

- il copolimero P(T12H-co-T6TPP) tramite polimerizzazione non-regiospecifica tra i monomeri T12H e T6TPP, utilizzando un rapporto di alimentazione pari a 75:25 (Fig. 10).

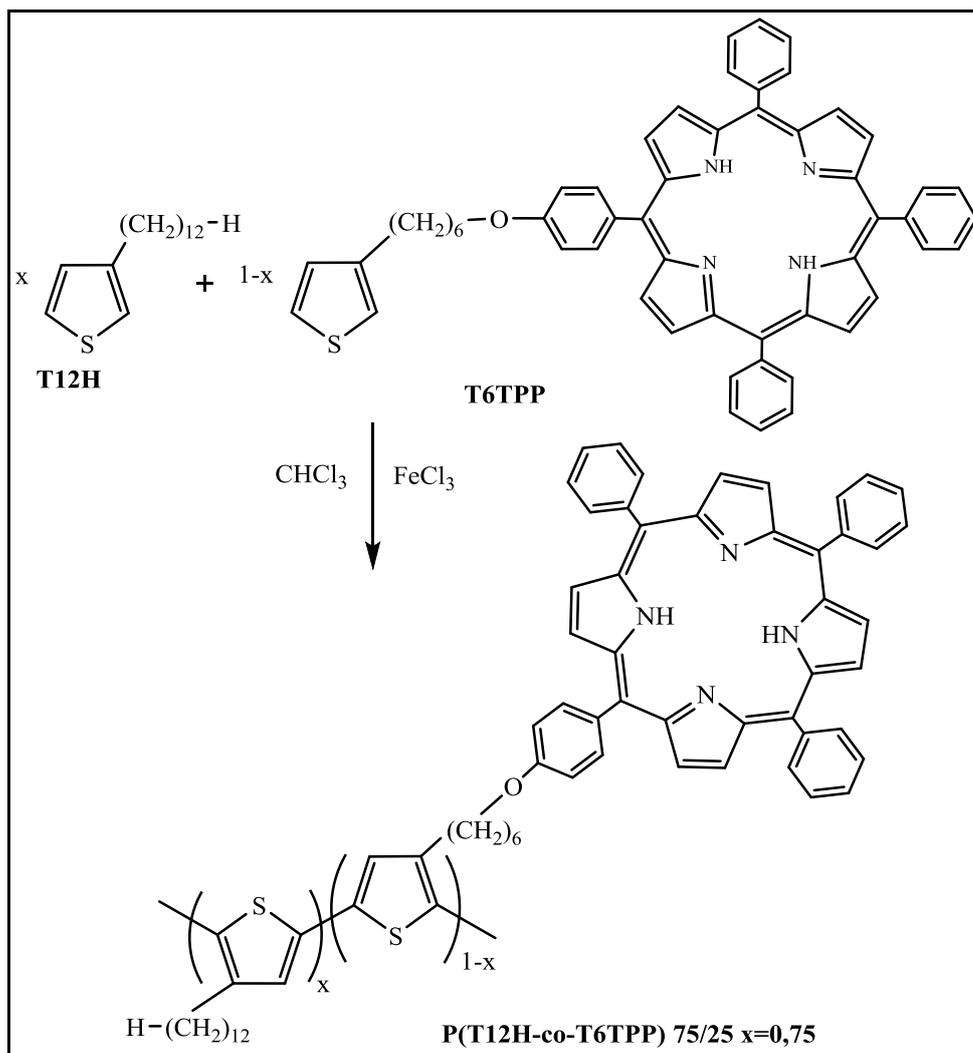


Fig. 10 Schema di sintesi del polimero non-regioregolare.

3.1 Sintesi dei copolimeri rr[P(T6H-co-T6Br)]

I copolimeri rrP(T6H-co-T6Br) sono stati ottenuti attraverso la procedura nota come metodo GRIM (GRIGNARD Metathesis)^[4], che si sviluppa in due passaggi in successione (Fig. 11).

I copolimeri sintetizzati sono stati preparati utilizzando i monomeri in percentuali differenti: rrP(T6H-co-T6Br)80:20 originato dall'80% in moli di 2,5BT6H e dal 20% in moli di 2,5BT6Br e rrP(T6H-co-T6Br)75:25 originato dal 75% in moli di 2,5BT6H e dal 25% in moli di 2,5BT6Br.

Il primo passaggio prevede la formazione del reattivo di Grignard sui monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br per reazione degli stessi con un quantitativo equimolare di metilmagnesio cloruro in THF anidro.

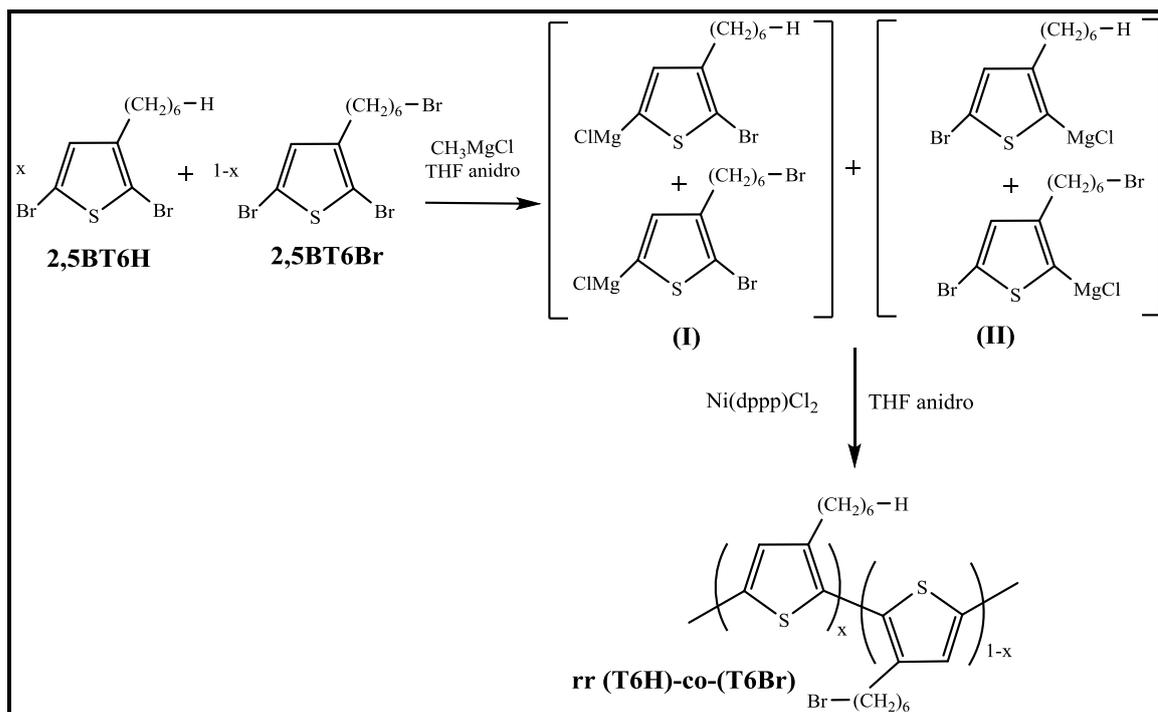


Fig. 11 Schema di reazione per la sintesi del copolimero *rrP(T6H-co-T6Br)*.

Questa reazione procede con un moderato grado di regioselettività, privilegiando la formazione degli isomeri **(I)** rispetto a **(II)**, con rapporti che variano da 75:25 a 85:15.

Il secondo passaggio di reazione prevede di aggiungere nell'ambiente di reazione il catalizzatore Ni(dppp)Cl_2 .

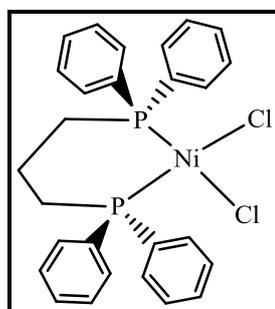


Fig. 12 Catalizzatore Ni(dppp)Cl_2 .

L'aggiunta di catalizzatore permette l'accrescimento delle catene macromolecolari del polimero attraverso un meccanismo di cross-coupling, un meccanismo "chain-growth" definito quasi vivente che utilizza solo l'isomero **(I)**, come mostrato in Fig.13.

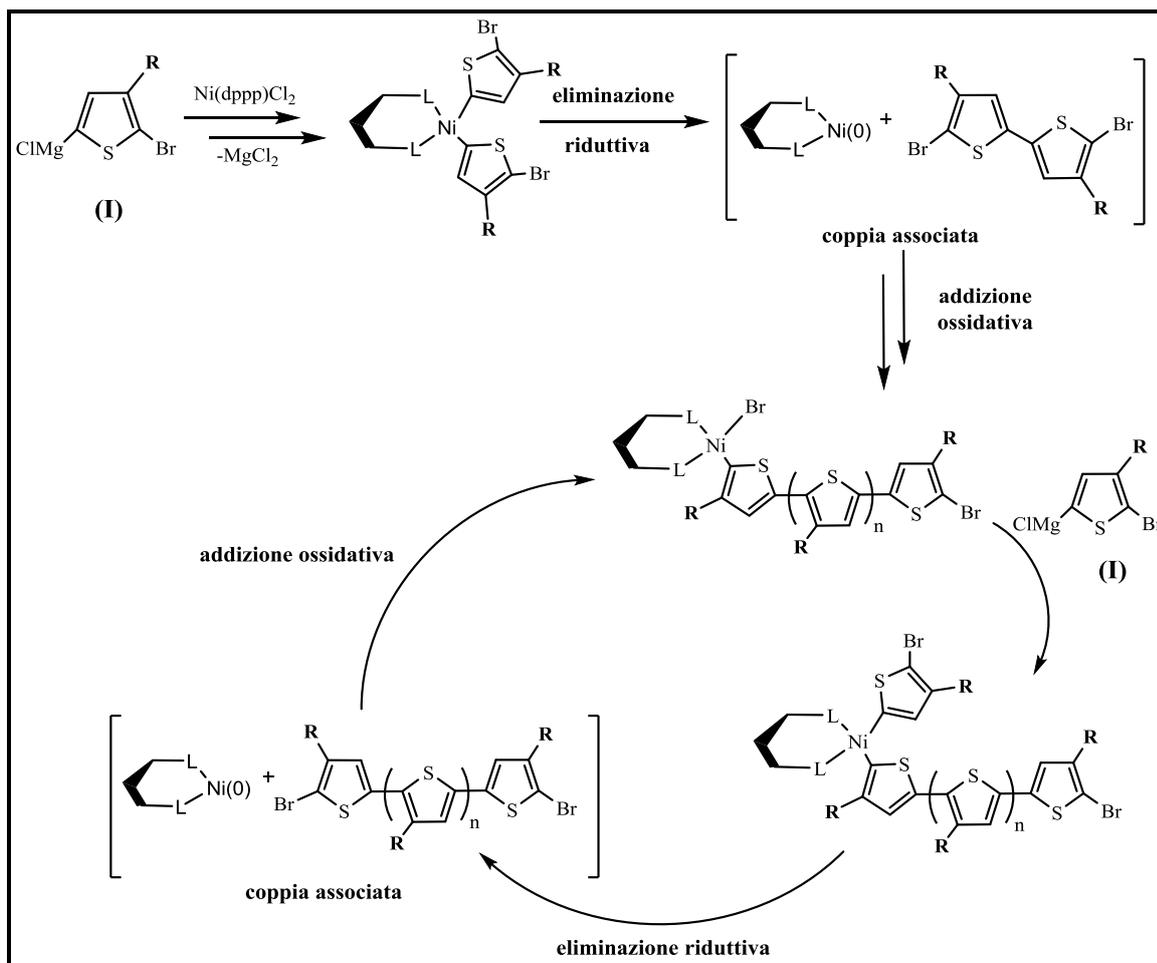


Fig. 13 Meccanismo di polimerizzazione tramite cross-coupling (GRIM).

La fase finale prevede la reazione di due equivalenti di monomero (I) con Ni(dppp)Cl_2 che funge da iniziatore e determina la generazione di un composto di bis(organo)nicel, dove il monomero è trasferito sul metallo mentre l'alogeno si muove nella direzione opposta. Tale composto porta alla formazione della coppia associata 5,5'-dibromobitienile con accoppiamento T-T e Ni(0) tramite un meccanismo noto come eliminazione riduttiva. La coppia formata si entra all'interno del ciclo catalitico e subisce addizione ossidativa sul Ni(0) , che genera un composto organonichel(II). Successivamente una eliminazione riduttiva porterà all'accrescimento della catena polimerica per successiva addizione di unità monomeriche. Il polimero regioregolare ottenuto presenterà un concatenamento H-T, a parte nelle zone terminali della catena dove l'accoppiamento sarà di tipo T-T, per via del meccanismo stesso con cui si svolge la sintesi.

Questo tipo di polimerizzazione può portare ad un peso molecolare medio del copolimero abbastanza basso in quanto, durante la reazione, l'ambiente diventa man mano sempre

più eterogeneo a causa della formazione di aggregati polimerici insolubili che limitano l'accrescimento della catena macromolecolare.

Il copolimero viene isolato sgocciolando all'interno della miscela di reazione un non solvente (CH₃OH), che ne determina la precipitazione e il frazionamento, dal momento che eventuale monomero non reagito e oligomeri restano in soluzione.

3.2 Sintesi dei copolimeri rr[P(T6H-co-T6TPP)]

La sintesi dei copolimeri rrP(T6H-co-T6TPP) è stata effettuata partendo dai copolimeri rrP(T6H-co-T6Br) sui quali è stato inserito per post-funzionalizzazione il derivato porfirinico 5-(4-idrossifenil)10,15,20-trifenilporfirina.

La funzionalizzazione dei copolimeri regioregolari è stata eseguita facendoli reagire in un unico passaggio (Fig. 9) con diverse percentuali di TPPOH che hanno portato a due copolimeri: rrP(T6H-co-T6TPP)80:20 contenente il 20% in moli di derivato porfirinico e P(T6H-co-T6TPP)75:25 contenente il 25% in moli.

Il processo di eterificazione è stato effettuato sciogliendo il derivato porfirinico in DMF anidra. Aggiungendo successivamente una soluzione di KOH, metanolo ed etere corona si provoca la deprotonazione della porfirina con formazione dello ione fenossido (identificabile visivamente con viraggio di colorazione della soluzione a verde).

Il passaggio successivo consiste in una eterificazione di Williamson^[10] cioè si verifica il coupling tra ione fenossido e alogenuro alchilico primario presente in catena laterale del polimero regioregolare. Tale reazione, di tipo S_N2, porta alla formazione di un legame eterico tra il carbonio e l'ossigeno, con eliminazione del bromo.

3.3 Sintesi del copolimero non-regioregolare P(T12H-co-T6TPP)

Il copolimero P(T12H-co-T6TPP) è stato ottenuto attraverso la sintesi ossidativa in presenza di FeCl₃ di 3-dodeciltiofene (T12H) commerciale e T6TPP. Lo schema riportato in Fig. 14 è una semplificazione del meccanismo di polimerizzazione.

La prima reazione è una ossidoriduzione in cui il tiofene è ossidato da FeCl₃, che si riduce a FeCl₂ con sviluppo di HCl. Questa reazione avviene attraverso un meccanismo radicalico che determina l'elevata percentuale di accoppiamenti H-T. La reazione richiede l'utilizzo di FeCl₃ solido perché sulla superficie dei cristalli sono presenti atomi di Fe(III) che possiedono un orbitale *d* libero, ed essendo forti acidi di Lewis, sono in grado di ossidare la molecola di tiofene a radical catione.

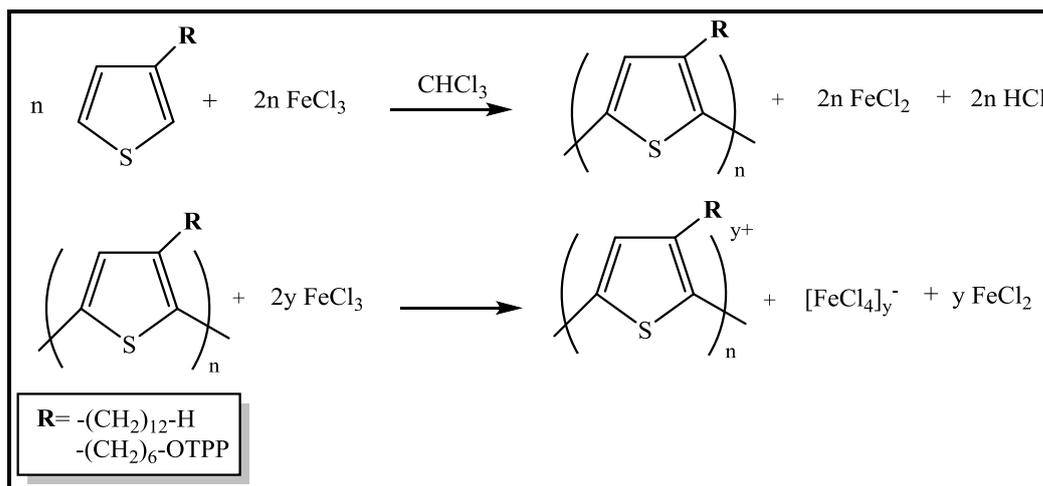


Fig. 14 Schema semplificato della polimerizzazione con FeCl₃.

In soluzione FeCl₃ è inattivo in quanto si presenta prevalentemente sotto forma di dimero Fe₂Cl₆ risultando quindi privo di lacune di coordinazione. Si richiede perciò l'utilizzo di un solvente, come il CHCl₃ anidro, che solubilizzi il monomero ma non il tricloruro ferrico, che invece viene sciolto nella minima quantità di CH₃NO₂ e fatto sgocciolare lentamente nel pallone di reazione. FeCl₃, solubilizzato in una minima quantità di solvente, si ritroverà a contatto con un forte eccesso di non solvente (CHCl₃) e precipitando darà inizio alla polimerizzazione. Inoltre, mantenendo l'agente ossidante in sospensione, il complesso ottenuto al termine della polimerizzazione risulterà finemente disperso. Infatti, qualora si formassero aggregati di particelle, si favorirebbe l'inglobamento di HCl nonché di monomero e di FeCl₃, che originerebbe un processo di polimerizzazione non uniforme.^[5]

La seconda reazione coinvolta, che avviene contemporaneamente alla prima sulle catene macromolecolari in crescita, è una ulteriore ossidoriduzione del polimero da parte del tricloruro ferrico. Le catene polimeriche assumono cariche positive che vengono controbilanciate dal controione FeCl₄⁻, mentre la carica positiva unitaria è delocalizzata su un certo numero di anelli lungo la catena: dato che il tricloruro ferrico è implicato in entrambe le reazioni, si rende necessario lavorare in eccesso di questo reagente (4:1 rispetto al monomero). L'intero processo di polimerizzazione porterà infine alla formazione di un polimero complessato. Lo sviluppo di HCl durante la polimerizzazione può accumularsi nell'ambiente di reazione dando luogo ad effetti negativi quali: bassa resa in polimero^[6], bassa regioregolarità^[6] e degradazione dei gruppi funzionali^[7,8]. Per evitare tali inconvenienti, è necessaria la rimozione di HCl operando con flusso di azoto e mantenendo il pallone di reazione sotto vigorosa agitazione. Lavorare sotto atmosfera

inerte consente inoltre di eliminare dall'ambiente di reazione l'ossigeno, il quale potrebbe interferire con il meccanismo radicalico di polimerizzazione.^[6,9]

I polimeri così ottenuti in forma ossidata risultano difficilmente caratterizzabili con la maggior parte delle tecniche strumentali; sarà pertanto necessario decomplessarli per eliminare i sali di ferro che essi contengono. Tale procedura viene effettuata per aggiunta di THF e successivi lavaggi con soluzioni diluite di HCl. Il THF è il grado di solvatare e quindi solubilizzare il polimero in forma ridotta. Durante il processo di decomplessazione si è evidenziato una vistosa variazione cromatica: allo stato ossidato possedeva il caratteristico colore nero con riflessi verdi o viola mentre i prodotti decomplessati evidenziavano un'accesa colorazione rosso/marrone.

Solitamente i polimeri allo stato grezzo presentano una distribuzione ampia di pesi molecolari perciò è sempre necessario effettuare un frazionamento allo scopo di eliminare eventuali monomeri non reagiti e oligomeri a basso peso molecolare.

Tale metodo consiste in una modulazione della solubilità delle macromolecole aggiungendo lentamente il polimero disciolto in un solvente (CHCl₃) ad una soluzione di non solvente (CH₃OH), in modo da far precipitare selettivamente solo le catene polimeriche con i più alti pesi molecolari.

3.4 Dati caratteristici dei polimeri ottenuti

Le rese e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali di tutti i polimeri ottenuti sono riportate in Tab. 1.

Tab. 1 Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti.

	Resa %	Mn ^c	Mw ^d /Mn	DP _n ^e	PM ^f (g/mol)	% H-T ^g
rr[P(T6H-co-T6Br) 80:20]	23 ^a	14316	1.2	79	181.8	90
rr[P(T6H-co-T6TPP) 80:20]	44 ^b	17902	1.2	62	290.8	68
rr[P(T6H-co-T6Br) 75:25]	28 ^b	15068	1.3	81	185.8	91
rr[P(T6H-co-T6TPP) 75:25]	78 ^b	18183	1.2	56	322.3	70
P(T12H-co-T6TPP) 75:25]	55 ^a	115626	1.1	299	386.4	61

^a Calcolata come: (peso di polimero)/(peso del monomero)*100

^b Rese di post-funzionalizzazione

^c Peso molecolare medio numerale determinato tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC)

^d Peso molecolare medio ponderale determinato tramite GPC

^e Grado di polimerizzazione medio numerale: (Mn)/(peso unità ripetitiva)

^f Peso molecolare unità ripetitiva (g/mol)

^g Determinato tramite ¹H-NMR

I pesi molecolari medi (M_n) sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando come standard campioni di polistirene monodisperso.

La polidispersità (M_w/M_n) si attesta attorno a valori piuttosto bassi e comparabili, confrontando i vari copolimeri, a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

Da un confronto tra i copolimeri regioregolari con differenti percentuali di comonomeri è possibile notare che nella stessa serie il PM della frazione solubile è del tutto simile, ciò denota una scarsa influenza di così piccole variazioni di percentuali di monomero bromurato sul grado di polimerizzazione.

La lunghezza media delle catene macromolecolari (DP_n) dei copolimeri funzionalizzati con porfirina risulta in entrambi i casi (80:20 e 75:25) inferiore rispetto a quella dei copolimeri di partenza $rrP(T6H-co-T6Br)$, probabilmente a causa del maggiore ingombro del sostituito porfirinico che reagisce più difficilmente e porta, se in concentrazione elevata, all'insolubilità del polimero.

La regioregolarità ovvero la percentuale di concatenamenti testa-coda (% H-T), determinata tramite spettroscopia ^1H-NMR , si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i poltiofeni alchil-sostituiti polimerizzati con metodi regioregolari [2]. Nei copolimeri $rrP(T6H-co-T6TPP)$, la percentuale di concatenamenti H-T risulta inferiore dopo la funzionalizzazione in quanto essendo le catene macromolecolari più corte (DP_n più basso), risulta maggiormente significativo l'apporto dei terminali di catena accoppiati T-T, presenti nella polimerizzazione di tipo GRIM.

Per quanto riguarda il polimero non regioregolare $P(T12H-co-T6TPP)75:25$ è possibile notare come il DP_n sia molto più elevato rispetto a quello dei copolimeri regioregolari contenenti il sostituito esilico, come è tipico della polimerizzazione ossidativa con $FeCl_3$, diversamente dalla GRIM.

Proprio però a causa del diverso meccanismo di polimerizzazione, la percentuale di concatenamenti H-T è, in questo caso, inferiore a quella dei copolimeri regioregolari.

4. Caratterizzazione di monomeri e polimeri

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

Mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ è stato possibile confermare le strutture dei prodotti ottenuti, determinare la regioregolarità e valutare la composizione percentuale dei copolimeri. In Fig. 15 sono riportati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ di 2,5BT6H, 2,5BT6Br, rrP(T6H-co-T6Br)80:20 e rrP(T6H-co-T6TPP)80:20 in CDCl_3 (gli spettri dei corrispondenti copolimeri 75:25 sono del tutto simili).

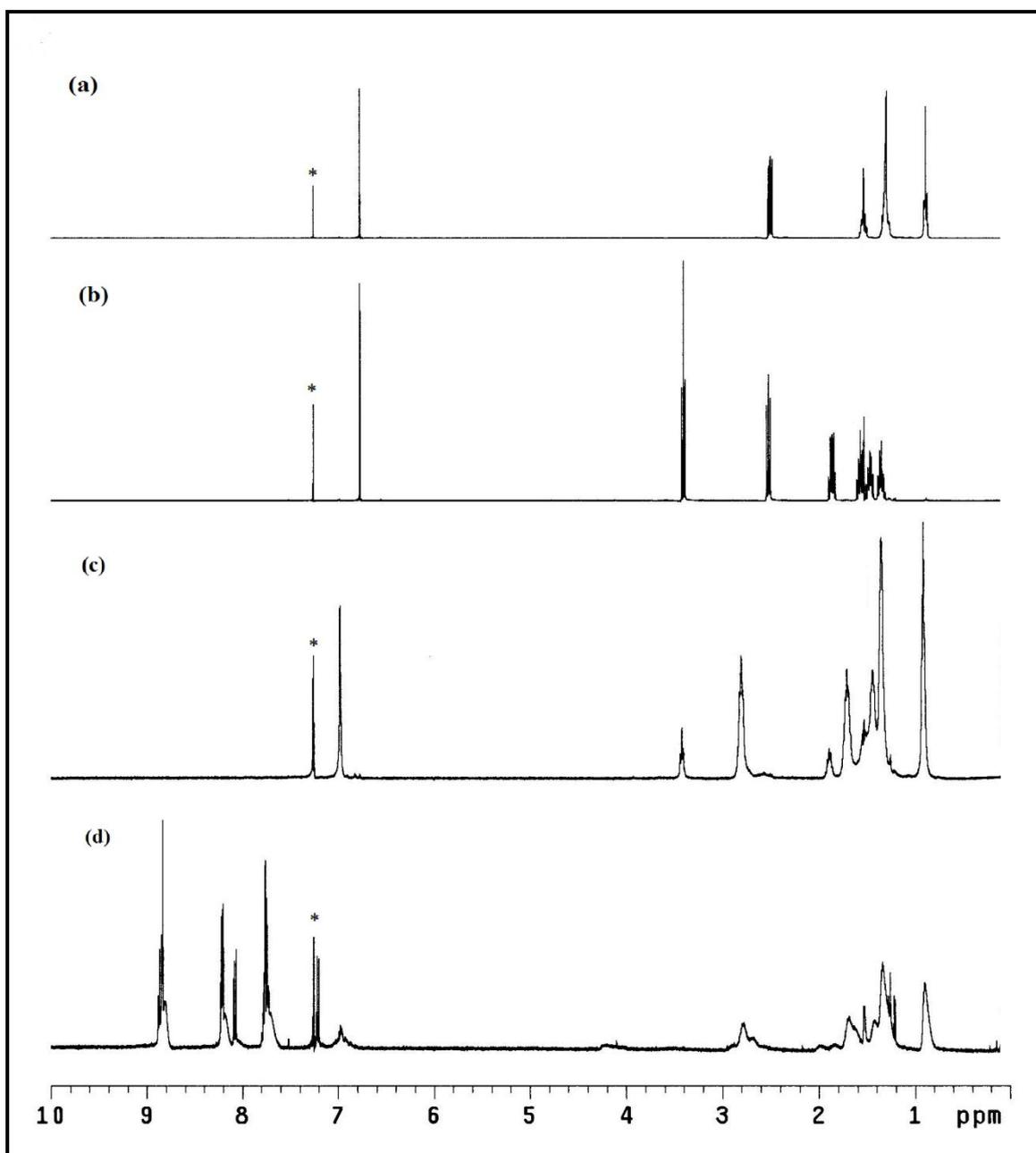


Fig. 15 Spettri $^1\text{H-NMR}$ di (a) 2,5BT6H, (b) 2,5BT6Br, (c) rrP(T6H-co-T6Br)80:20, (d) rrP(T6H-co-T6TPP)80:20. I segnali indicati con (*) sono relativi a CDCl_3 .

Analizzando gli spettri, si osservano i segnali in accordo con la struttura prevista:

- *Spettro di 2,5BT6H*: nella zona di risonanza dei protoni aromatici è visibile a 6.78 ppm il singoletto relativo all'idrogeno in 4 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 2.51 ppm (t, CH₂ in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo a 1.58-1.22 ppm (multipletti relativi agli altri CH₂ della catena alifatica), mentre a 0.89 ppm è presente il tripletto relativo al metile terminale della catena alifatica.
- *Spettro di 2,5BT6Br*: oltre al segnale dell'idrogeno tiofenico presente a 6.78 ppm, nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.41 ppm (t, CH₂-Br), a 2.52 ppm (t, CH₂ in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.35 ppm (multipletti relativi agli altri CH₂ della catena alifatica).
- *Spettro del copolimero rrP(T6H-co-T6Br)80:20*: confrontando lo spettro con quello dei comonomeri di partenza, la differenza più significativa riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai protoni metilenici in α all'anello tiofenico (nell'intervallo 2.89-2.46 ppm), dovuto alle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena. Le possibili sequenze configurazionali dimere (diadi) sono tre: la diade relativa all'accoppiamento testa-coda (H-T), che origina solitamente un segnale più intenso, e le diadi testa-testa (T-T) e coda-coda (H-H), che originano invece un segnale con minore intensità.^[11, 12]

Nel caso di un polimero regioregolare, il segnale relativo agli accoppiamenti irregolari dovrebbe essere minimizzato, in quanto la sintesi regioregolare porta prevalentemente ad ottenere concatenamenti H-T.

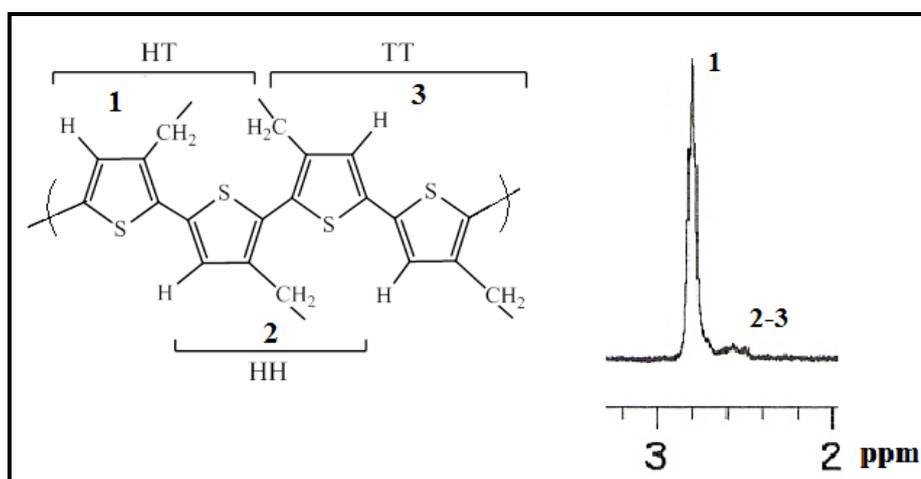


Fig. 16 Ingrandimento della zona α -metilenica del copolimero rrP(T6H-co-T6Br)80:20 e diadi corrispondenti.

Una espansione dello spettro è osservabile in Fig.16, che mostra come la diade H-T origini un segnale molto intenso a 2.83 ppm, a differenza delle diadi H-H e T-T che danno origine ad un segnale a 2.59 ppm. Il rapporto tra le aree dei due picchi permette di ricavare la percentuale di difetti presenti sulla catena macromolecolare e quindi di determinare il grado di regioregolarità della catena polimerica. Tale valore, ricavato per tutti i copolimeri ottenuti, è riportato in Tab. 1. Il grado di regioregolarità ottenuto per i copolimeri P(T6H-co-T6Br) è elevato e conferma l'efficacia della sintesi regiospecifica GRIM.

E' possibile verificare la percentuale di unità ripetitive contenenti il bromo presenti nel copolimero mettendo in relazione l'area relativa ai protoni metilenici in posizione α all'atomo di bromo rispetto alle aree dei protoni metilenici in posizione α rispetto al tiofene presenti in entrambe le unità del copolimero. Per tutti e due i copolimeri la composizione finale (% in moli) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione.

- *Spettro del copolimero rrP(T6H-co-T6TPP)80:20*: nella zona dei protoni aromatici sono presenti i segnali caratteristici della 4-fenossi-trifenilporfirina in catena laterale. Si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.85 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.22 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.08 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti a 7.76 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.22 ppm.

Si osservano inoltre i picchi relativi alla presenza del tiofene a 6.97 ppm (H in 4 nell'anello tiofenico) e 2.83-2.61 ppm (CH₂ in α anello tiofenico).

Nella zona dei protoni alifatici troviamo un segnale a 4.21 ppm (CH₂ in α O-fenile), il multipletto nell'intervallo a 2.00-1.11 ppm relativo ai CH₂ della catena alifatica e a 0.90 ppm l'assorbimento del CH₃.

La comparsa del segnale a 4.21 ppm relativo ai protoni metilenici in α al gruppo fenossi legato alla porfirina e la scomparsa del segnale relativo ai CH₂ legati al bromo confermano l'avvenuta reazione di post-funzionalizzazione.

Per quanto riguarda il copolimero non regioregolare, in Fig. 17 sono riportati gli spettri di T12H, T6TPP e P(T12H-co-T6TPP)75:25 in CDCl₃.

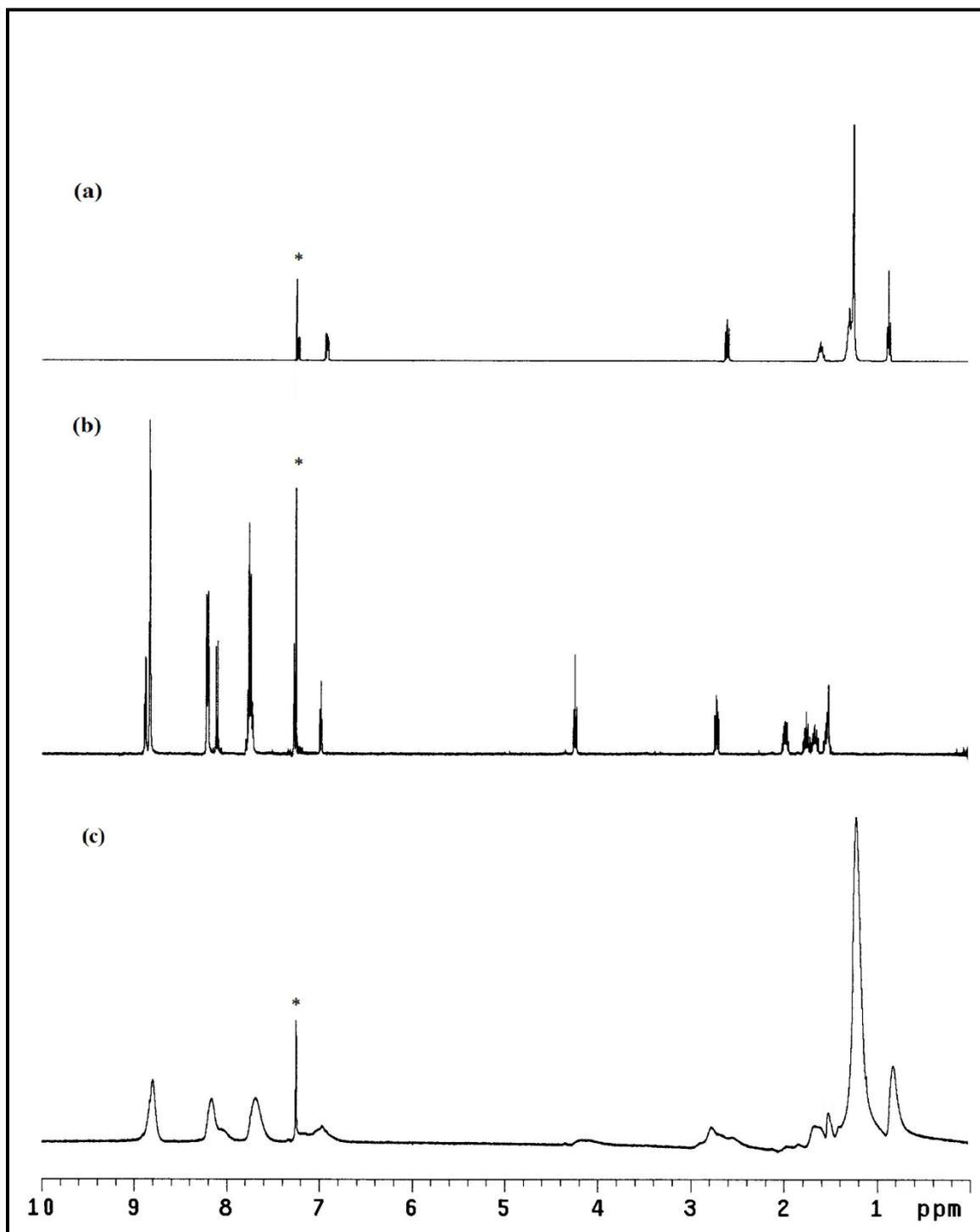


Fig. 17 Spettri $^1\text{H NMR}$ di (a) T12H, (b) T6TPP e (c) P(T12H-co-T6TPP)75:25.
I segnali indicati con (*) sono relativi a CDCl_3 .

- **Spettro di T12H:** nella zona di risonanza dei protoni aromatici è visibile a 6.89 ppm un segnale relativo agli idrogeni in 2 e 4 dell'anello tiofenico e a 7.22 il segnale relativo all'idrogeno in 5 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 2.61 ppm (CH_2 in α all'anello tiofenico), nell'intervallo a 1.68-1.19 ppm (multipletti relativi agli altri CH_2 della

- catena alifatica) e a 0.89 ppm il tripletto relativo al metile al termine della catena alifatica.
- *Spettro di T6TPP*: nella zona dei protoni aromatici sono presenti segnali caratteristici alla 4-fenossi-trifenilporfirina presente in catena laterale, oltre a quelli propri dell'anello tiofenico a 7.27 e 6.99 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è possibile osservare la presenza di segnali relativi ai protoni metilenici a 4.25 ppm (CH₂-O) e a 2.64 ppm (CH₂ in α all'anello tiofenico) e il multipletto nell'intervallo 2.01-1.25 ppm relativo ai protoni metilenici della catena alifatica.
 - *Spettro del copolimero P(T12H-co-T6TPP)75:25*: confrontando lo spettro con quello dei monomeri di partenza, la differenza più significativa riguarda i segnali relativi ai protoni dell'anello tiofenico, ovvero la parte aromatica dello spettro. La scomparsa del segnale relativo all'idrogeno in posizione 5 e la diminuzione di quelli in posizione 2 e 4 confermano l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni α dell'anello e l'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare, come confermato dalla GPC.

E' possibile verificare la percentuale di unità ripetitive contenenti la porfirina effettivamente presenti nel copolimero mettendo in relazione l'area dei protoni metilenici in posizione α al gruppo fenossi legato alla porfirina, rispetto all'area dei protoni metilenici in posizione α al tiofene presenti in entrambe le unità del copolimero. Si ricava che la composizione finale (% in moli) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione.

Il grado di regioregolarità (riportato in Tab. 1) ottenuto esaminando l'intervallo 3-4.43 ppm è in accordo con i valori determinati per macromolecole ottenute tramite polimerizzazione con FeCl₃, che generalmente vanno dal 60 al 75% di concatenamenti H-T.^[1, 10] Tale valore resta comunque nettamente inferiore rispetto a quelli ottenuti con sintesi regioregolari viste per i precedenti copolimeri.

4.2 Spettroscopia FT-IR

I prodotti sintetizzati sono stati analizzati mediante spettroscopia FT-IR su pasticca di KBr. Gli assorbimenti caratteristici delle sostanze esaminate sono riportati in Tab. 2 e 3. Negli spettri dei monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br si osservano bande rispettivamente a 3088 e 3086 cm⁻¹ attribuibili allo stretching del legame C-H in β all'anello tiofenico. E'

inoltre presente una banda molto intensa rispettivamente a 824 e 826 cm^{-1} , caratteristica del bending fuori dal piano del legame C-H di un tiofene 2, 3, 5 trisostituito.^[13, 14]

Tab. 2 Principali assorbimenti IR dei monomeri (cm^{-1}).

	2,5BT6H	2,5BT6Br	T12H	T6TPP
v N-H porfirina	---	---	---	3318
v C-H in α tiofene	---	---	3104	3103
v C-H in β tiofene	3088	3086	3066	3054
v CH ₃ antisimmetrico	2954	---	2958	---
v CH ₂ antisimmetrico	2926	2932	2923	2928
v CH ₂ simmetrico	2856	2855	2852	2854
v C=C antisimmetrico	1541	1541	1598	1597
v C=C simmetrico	1464	1461	1467	1471
γ CH ₃	1383	---	1377	---
v C-O antisimmetrico	---	---	---	1245
v C-O simmetrico	---	---	---	1175
γ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	824	826	---	---
γ C-H tiofene monostituito	---	---	773, 684	n.d.
γ C-H sistema porfirinico	---	---	---	800, 701
v C-Br	651, 559	644, 561	---	---

Per T6TPP e T12H oltre alla banda a 3054 e 3066 cm^{-1} dovute agli stretching dei legami C-H in β sono presenti anche due bande a 3103 e 3104 cm^{-1} attribuibili agli stretching dei legami C-H in α dell'anello tiofenico; per T12H sono inoltre ben visibili bande a 773 e 684 cm^{-1} caratteristiche del bending del C-H fuori dal piano di un tiofene monosostituito. Analizzando gli spettri dei copolimeri rrP(T6H-co-T6Br)80:20 e rrP(T6H-co-T6Br)75:25 e dei corrispondenti copolimeri contenenti porfirina, si osservano chiaramente i segnali dello stretching β CH, che cadono rispettivamente a 3052, 3046, 3056 e 3052 cm^{-1} : ciò dimostra che, come atteso, la polimerizzazione ha avuto luogo solo sulle posizioni α dell'anello tiofenico dei monomeri e sono assenti β coupling.

Anche per il copolimero P(T12H-co-T6TPP)75:25 la scomparsa delle bande presenti a 3104 e 3103 cm^{-1} nello spettro dei comonomeri di partenza, attribuibile allo stretching dei legami C-H in α all'anello, e la permanenza del segnale a 3056 cm^{-1} dimostrano che la polimerizzazione ha avuto luogo solo nelle posizioni α dei monomeri.

L'avvenuta polimerizzazione è confermata anche dalla comparsa di una banda di assorbimento a 819 cm^{-1} , assegnabile al bending fuori dal piano del C-H di tiofene 2, 3, 5 trisostituiti.

Tab. 3 Principali assorbimenti IR dei copolimeri (cm^{-1}).

	rrP(T6H-co-T6Br) 80:20	rrP(T6H-co-T6TPP) 80:20	rrP(T6H-co-T6Br) 75:25	rrP(T6H-co-T6TPP) 75:25	P(T12H-co-T6TPP) 75:25
v N-H porfirina	---	3320	---	3318	3318
v C-H in β tiofene	3052	3056	3046	3057	3056
v C-H aromatici porfirina	---	3028	---	3021	3023
v CH ₃ antisimmetrico	2952	2948	2957	2942	2942
v CH ₂ antisimmetrico	2913	2924	2922	2924	2923
v CH ₂ simmetrico	2851	2853	2851	2853	2852
v C=C antisimmetrico	1507	1598	1506	1597	1598
v C=C simmetrico	1460	1470	1455	1472	1467
γ CH ₃	1379	1324	1377	1377	1384
v C-O antisimmetrico	---	1260	---	1245	1245
v C-O simmetrico	---	1171	---	1172	1174
γ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	816	816	821	813	819
γ C-H sistema porfirinico	---	800, 700	---	801, 701	800, 700
v C-Br	660, 601	---	643, 597	---	---

Negli spettri del monomero T6TPP e dei copolimeri rrP(T6H-co-T6TPP)80:20, rrP(T6H-co-T6TPP)75:25 e P(T12H-co-T6TPP)75:25, contenenti il derivato della porfirina, risultano molto evidenti le bande rispettivamente a 3318, 3318, 3320 e 3318 cm^{-1} dovute alla presenza del legame N-H degli anelli pirrolici, le bande a circa 1245, 1260, 1245 e 1245 cm^{-1} relative allo stretching antisimmetrico e a circa 1175, 1171, 1172 e 1173 cm^{-1} relative a quello simmetrico del legame C-O-C e le bande a circa 800 e 700 cm^{-1} imputabili alla deformazione dei C-H del sistema porfirinico. Queste bande sono indice del fatto che il processo di post-funzionalizzazione per la formazione dei copolimeri ha fornito i prodotti desiderati.

4.3 Analisi termiche TGA e DSC

La caratterizzazione termica dei copolimeri rrP(T6H-co-T6Br), rrP(T6H-co-T6TPP) e P(T12H-co-T6TPP) è stata effettuata mediante analisi termogravimetrica (TGA) attraverso la determinazione della temperatura di decomposizione (T_d) e mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 4.

Tab. 4 Temperatura di decomposizione (T_d), di transizione vetrosa (T_g), di fusione (T_f) e di cristallizzazione (T_c) dei copolimeri sintetizzati.

	rrP(T6H-co-T6Br) 80/20	rrP(T6H-co-T6TPP) 80/20	rrP(T6H-co-T6Br) 75/25	rrP(T6H-co-T6TPP) 75/25	P(T12H-co-T6TPP) 75/25
T_d [°C]	331	359	331	417	424
T_g [°C]	-	100	-	95	73
T_f [°C]	201	-	170	-	-
T_c [°C]	153	-	132	-	-

Le curve termogravimetriche sono state ottenute riscaldando i campioni in azoto fra 20°C e 700°C alla velocità di 20°C/min.

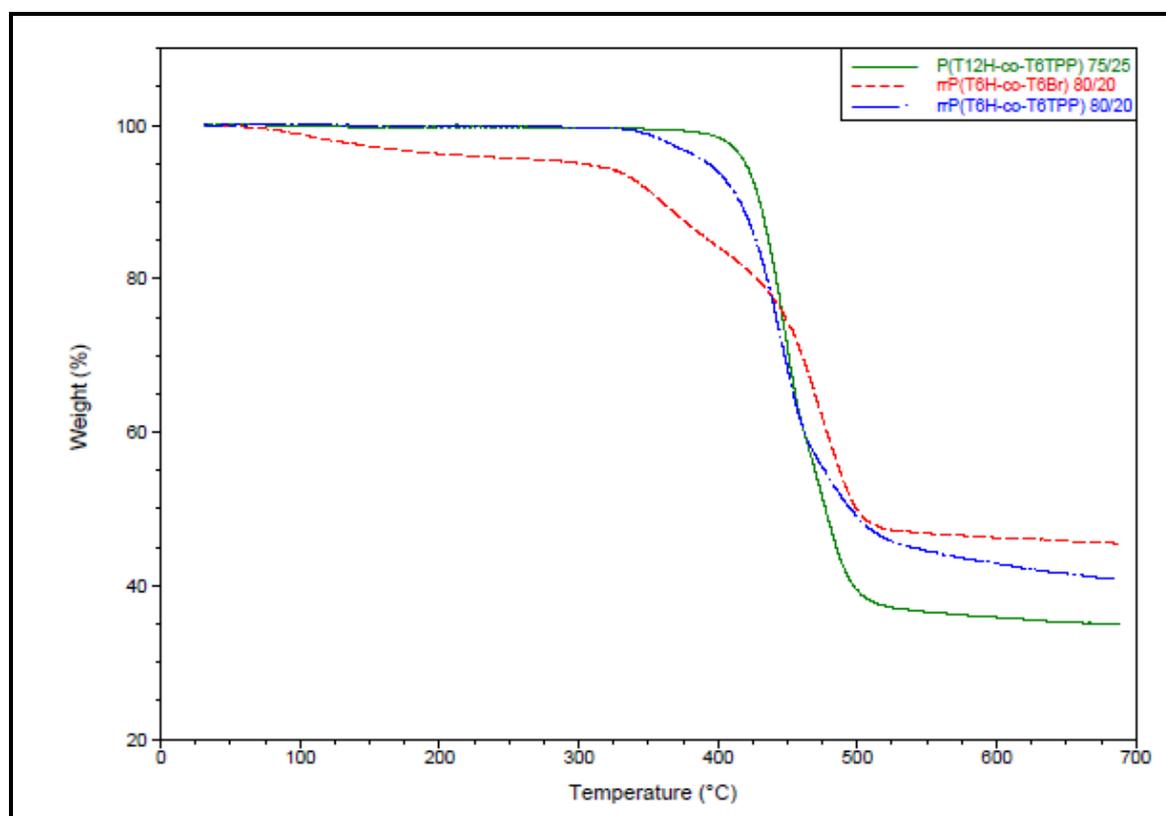


Fig. 18 Termogrammi di rrP(T6H-coT6Br)80:20, rrP(T6H-coT6TPP)80:20 e P(T12H-coT6TPP)75:25.

I copolimeri rrP(T6H-co-T6Br)80:20 e 75:25 mostrano resistenza al calore fino a 331°C, temperatura alla quale iniziano a decomporsi. Come si può osservare dal termogramma, la perdita di peso per il derivato bromurato avviene in due momenti, poiché prima della decomposizione della catena polimerica ha luogo la degradazione della catena laterale. La prima perdita di peso potrebbe corrispondere alla perdita di HBr, oppure al distacco della parte terminale della catena laterale (-CH₂Br, -CH₂CH₂Br). Si viene così a formare un sistema stabile per poco, fino a 435-450°C, successivamente, si ha la decomposizione graduale dello scheletro politiofenico.

I termogrammi dei copolimeri post-funzionalizzati rrP(T6H-co-T6TPP)80:20 e 75:25, evidenziano una maggiore stabilità, con la scomparsa della prima perdita di peso dovuta alla decomposizione della catena laterale (presente solo nei copolimeri bromurati).

Si ha infatti una temperatura di decomposizione più elevata (uguale o superiore ai 360°C) rispetto ai corrispondenti copolimeri bromurati. Tale fenomeno è indicativo delle forti interazioni dipolari (aggregazione) tra i gruppi porfirinici presenti in catena laterale che determinano una maggiore stabilità termica, più accentuata nel copolimero con una percentuale maggiore di porfirina.

Tale stabilità risulta ancora più pronunciata per il copolimero non regioregolare P(T12H-co-T6TPP)75:25, contenente anche una più lunga catena laterale alchilica.

Le misure DSC sono state effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -50°C e 300°C alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min in azoto.

Per quanto riguarda i copolimeri regioregolari bromurati si può osservare un picco endotermico di fusione cristallina a 201°C per il copolimero rrP(T6H-co-T6Br)80:20 e uno esotermico di cristallizzazione a 153°C. Questi dati sono in accordo con la struttura maggiormente ordinata del polimero regioregolare il quale ha la capacità di fondere e di riorganizzarsi nuovamente in strutture dotate di maggiore ordine e cristallinità.

Per il copolimero rrP(T6H-co-T6Br)72:25 aumentando il contenuto di sostituenti bromurati, si può notare che la temperatura di fusione e di cristallizzazione diminuiscono (rispettivamente 170 e 132 °C).

Per i copolimeri regioregolari contenenti porfirina, si registra una transizione termica del secondo ordine attribuibile alla transizione vetrosa, che si mostra a temperature inferiori all'aumentare del contenuto porfirinico (100°C per il copolimero contenente il 20% di porfirina e 95°C per il copolimero al 25%).

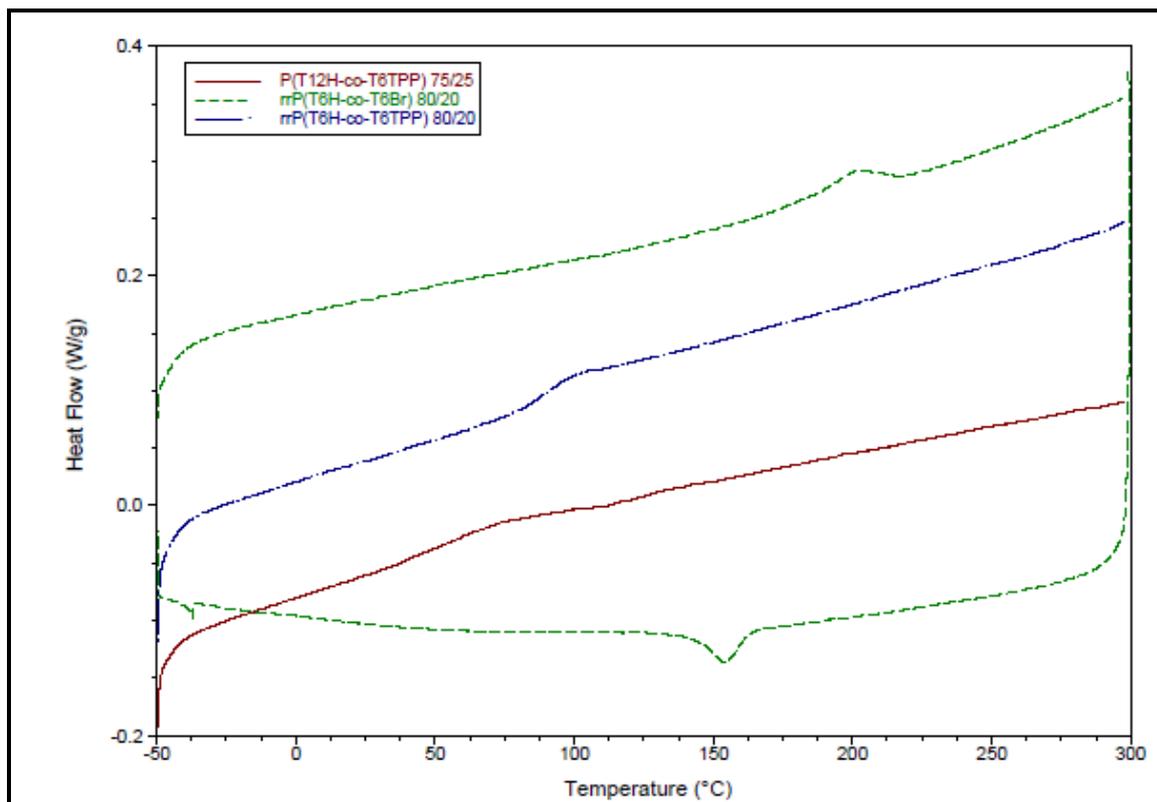


Fig. 19 Curve DSC di $rrP(T6H-coT6Br)80:20$, $rrP(T6H-coT6TPP)80:20$ e $P(T12H-coT6TPP)75:25$.

Non si osservano picchi di fusione cristallina, in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di questo materiale allo stato solido per la presenza del sistema porfirinico in catena laterale che limita l'organizzazione delle catene stesse in strutture solo parzialmente cristalline, con un ordine a corto raggio. Stesso discorso vale per il copolimero $P(T12H-co-T6TPP)75:25$ dove la temperatura di transizione vetrosa risulta ancora inferiore grazie alla maggiore lunghezza del sostituito dodecilico laterale.

4.4 Caratterizzazione UV-Vis

Utilizzando la caratterizzazione spettroscopica UV-Vis sono state analizzate le proprietà solvatocromiche dei copolimeri sintetizzati. I copolimeri $rrP(T6H-co-T6Br)$, $rrP(T6H-co-T6TPP)$ e $P(T12H-co-T6TPP)$ sono stati caratterizzati in soluzione di cloroformio nella zona spettrale 350-700 nm, esaminandone il comportamento in miscele solvente/non solvente a quantità crescenti di quest'ultimo.

Nelle Fig. 20, 21 e 22 sono riportati gli spettri che illustrano l'effetto solvatocromico rispettivamente su copolimeri $rrP(T6H-co-T6Br)80:20$, $rrP(T6H-co-T6TPP)80:20$ e $P(T12H-co-T6TPP)75:25$ impiegando $CHCl_3$ come solvente e CH_3OH come non solvente.

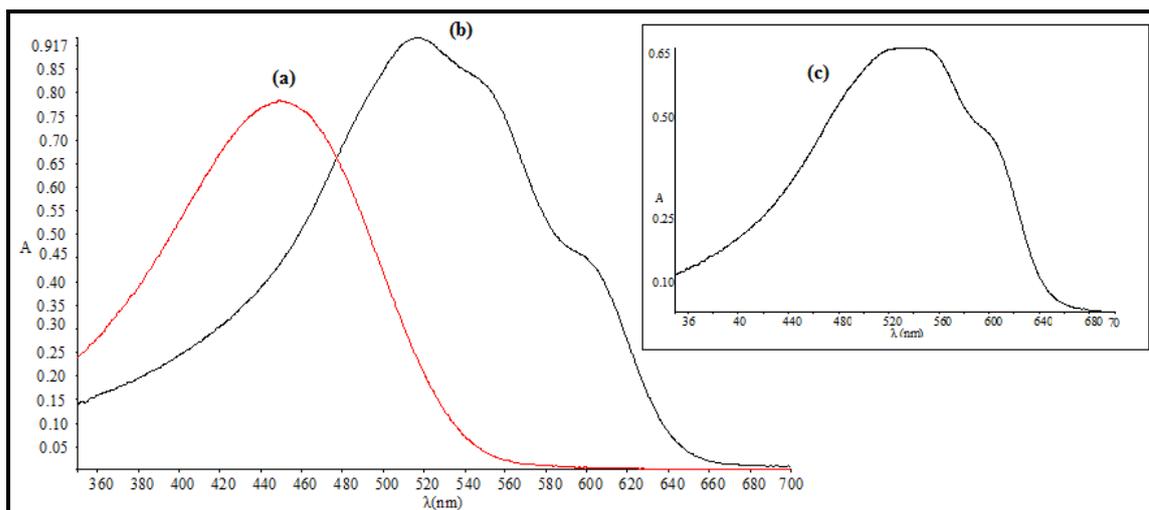


Fig. 20 Spettri UV-Vis di *rrP(T6H-coT6Br)80/20* in miscela $CHCl_3/CH_3OH$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 1:2 e (c) film.

Il copolimero regioregolare *P(T6H-co-T6Br)80:20* (Fig. 20), analogamente al copolimero regioregolare bromurato 75:25, in soluzione di cloroformio evidenzia una banda di assorbimento dovuta alla transizione $\pi-\pi^*$ tipica dei sistemi tiofenici coniugati. L'aggiunta di metanolo determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento da una lunghezza d'onda tipica del politiofene ad alta solvatazione e a basso ordine (448 nm) a quella corrispondente ad un conformero meno solvatato, più coplanare e quindi con una più estesa coniugazione (510 nm).

All'aumentare del quantitativo di non-solvente si registra la comparsa di due spalle a circa 550 nm e 602 nm che possono essere attribuite a transizioni elettroniche associate a vibrazioni di stretching dei doppi legami C=C degli anelli tiofenici (bande vibroniche).

La comparsa di tale banda è generalmente correlata alla presenza, in soluzione, di stati di ordine ben definito cioè conformeri con un ristretto intervallo di lunghezza media di coniugazione.

L'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce all'aumentare dell'estensione della coniugazione e in questo caso tende a diminuire all'aumentare della concentrazione di non solvente nella miscela. Tale fenomeno è dovuto al fatto che l'aumento nel sistema delle molecole di non solvente desolvata lo scheletro polimerico rendendo le molecole libere di riorganizzarsi configurazionalmente raggiungendo stati a minor energia interna. Lo spettro UV-Vis del film polimerico (Fig. 17c) conferma, anche allo stato solido, uno shift batocromico delle bande di assorbimento del politiofene.

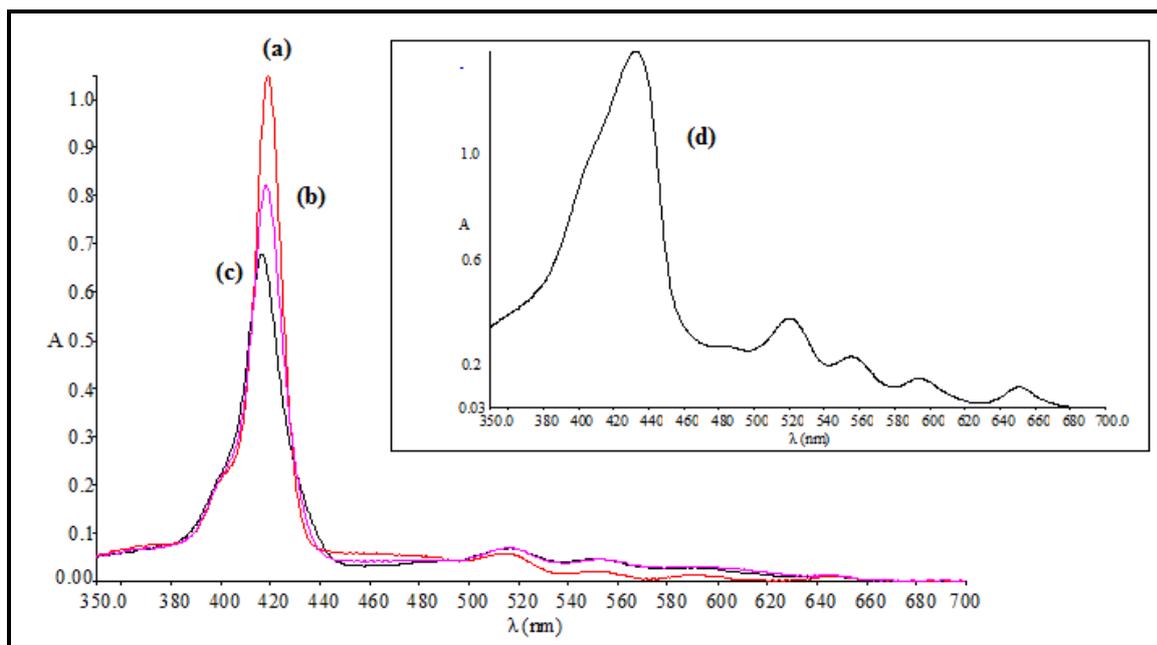


Fig. 21 Spettri UV-Vis di *rrP(T6H-co-T6TPP)80/20* in miscele $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:2 e (d) film.

Il copolimero *rrP(T6H-co-T6TPP)80:20* (Fig. 21), analogamente al copolimero 75:25, in solo cloroformio presenta una *Soret Band* centrata a 420 nm, che si sovrappone alle bande di assorbimento del politiofene, e quattro bande *Q* a 516, 552, 590, 649 nm, tipiche del sistema porfirinico.

La presenza delle bande *Q* favorisce l'assorbimento della luce solare in quanto il loro massimo di assorbimento cade nel range di massima intensità di emissione dello spettro della radiazione solare.^[15]

L'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alla soluzione in CHCl_3 comporta variazioni nello spettro di assorbimento evidenziate dalla variazione di colore e dalla diminuzione dell'intensità della banda a 420 nm che diminuendo si allarga in ampiezza di assorbimento.

Lo spettro UV-Vis del film polimerico (Fig. 21d) presenta, anche allo stato solido, una *Soret Band* sovrapposta alle bande di assorbimento del politiofene e quattro bande *Q* più intense rispetto al copolimero in soluzione.

Per quanto riguarda il copolimero non regioregolare *P(T12H-co-T6TPP)75:25* (Fig. 22), l'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alla soluzione in CHCl_3 comporta, anche in questo caso, variazione di colore e diminuzione dell'intensità della banda a 418 nm, ma contemporaneamente si ha la formazione di una spalla a 433 nm, imputabile alla presenza di struttura polimerica dotata di un più alto grado di coniugazione.

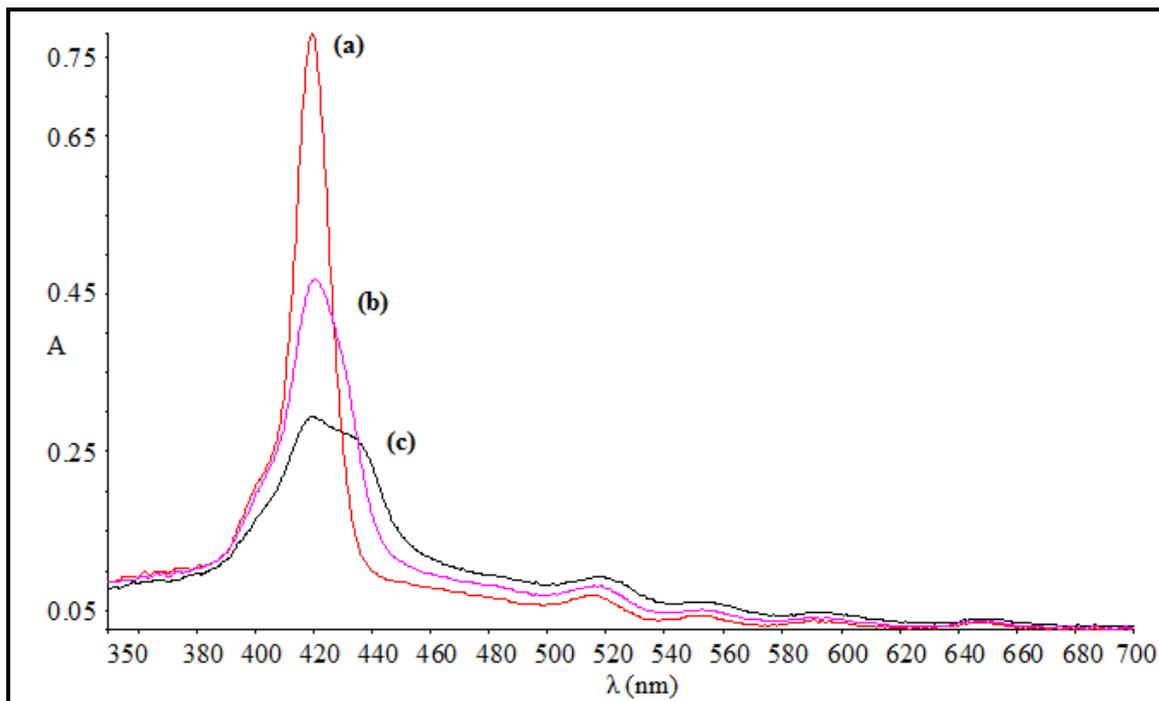


Fig. 22 Spettri UV-Vis di P(T12H-coT6Br)75/25 in miscela $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:2.

5. Caratterizzazione di un dispositivo fotovoltaico standard

La caratterizzazione dei dispositivi fotovoltaici contenenti i copolimeri sintetizzati è stata effettuata con lo scopo di identificare la blend polimerica in grado di fornire le migliori performances.

Lo studio si è articolato in più fasi:

- valutazione preliminare delle prestazioni delle celle preparate con copolimeri rrP(T6H-co-T6Br)80:20, rrP(T6H-co-T6TPP)80:20, rrP(T6H-co-T6Br)75:25, rrP(T6H-co-T6TPP)75:25 e (T12H-co-T6TPP)75:25 per identificare la blend polimerica maggiormente performante;
- ottimizzazione della preparazione e composizione della blend;
- test di determinazione dei tempi di annealing ottimali.

Per tutte le prove sono stati misurati i seguenti parametri: *Isc*, *Voc*, *Fill Factor* ed efficienza.

La prima prova è stata effettuata testando le blend polimeriche preparate con i cinque copolimeri sintetizzati + PCBM (1:1 m/m, 0.015 M in polimero) in clorobenzene e trattate termicamente per 30 min. La blend è stata filmata tramite casting, che consiste nel depositare qualche goccia di blend sul vetrino facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area; l'eccesso di blend viene eliminato e il film depositato sul vetrino è asciugato con un flusso di azoto in continuo. L'area attiva del dispositivo, considerando solo la superficie ricoperta di alluminio, è stata calcolata in 1cm^2 .

I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 5.

Tab. 5 Parametri caratteristici delle celle preparate con i polimeri sintetizzati.

Blend	Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
rrP(T6H-co-T6Br)80:20 + PCBM	30	0.150	0.545	0.0153	17.48
rrP(T6H-co-T6TPP)80:20 + PCBM	30	0.967	0.499	0.0098	20.43
rrP(T6H-co-T6Br)75:25 + PCBM	30	0.183	0.513	0.0140	14.95
rrP(T6H-co-T6TPP)75:25 + PCBM	30	0.219	0.504	0.0013	11.59
P(T12H-co-T6TPP)75:25 + PCBM	30	0.036	0.504	0.0004	20.75

Dai dati riportati è possibile notare che il copolimero rrP(T6H-co-T6Br)80:20 mostra un'efficienza più elevata. L'efficienza delle celle preparate con blend di copolimero regioregolare è maggiore rispetto a quella ottenuta con miscele fotoattive preparate con copolimero non regioregolare ^[1, 2], in quanto la regioregolarità agisce favorevolmente sul trasporto di carica elettrica.

Una volta constatate le basse efficienze ottenute nella prima serie di misure si è cercato di ottimizzare la preparazione del dispositivo. Una delle cause più plausibili di insuccesso poteva essere il metodo di deposizione non adeguato, che poteva creare strati troppo sottili di film polimerico. Per migliorare questo aspetto si sono adottate le seguenti strategie:

- inserire un agente filmante (polimetilmetacrilato, PMMA) con lo scopo di favorire la formazione di un film più omogeneo, con rischio però, di ridurre l'efficienza del dispositivo;
- utilizzare un dispositivo con area attiva minore pari a 0.25 cm² in modo tale da consentire una più omogenea distribuzione della blend;
- adottare un metodo di deposizione alternativo, definito *drop casting*, che consiste nel depositare qualche goccia di blend sul vetrino facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area e lasciare asciugare all'aria.

E' stata così esaminata una cella contenente una blend composta dal copolimero rrP(T6H-co-T6Br)80:20 (che mostrava più alta efficienza nella prima prova) e PCBM in una soluzione di PMMA 0.0015M in clorobenzene, effettuando trattamento termico sempre per 30 minuti. L'efficienza ottenuta (0.0170%) è risultata superiore a quella della cella precedente, per cui il metodo di preparazione adottato è risultato efficace. Lo stesso campione polimerico preparato secondo le nuove modalità è stato testato a diversi tempi di trattamento termico. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 6.

Tab. 6 Parametri delle celle preparate con rrP(T6H-co-T6Br)80:20+PCBM+agente filmante a tempi diversi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
15	0.897	0.434	0.1069	27.47
30	0.268	0.333	0.0170	19.14
45	0.157	0.353	0.0098	17.87
60	0.384	0.258	0.0247	25.06

Come si può osservare, i risultati migliori sono quelli ottenuti al tempo di annealing di 15 minuti. Il trattamento termico durante tale periodo consente l'organizzazione delle catene macromolecolari in sistemi più ordinati che migliorano la morfologia della blend stessa. Alcuni studi effettuati ^[16] hanno dimostrato che il film di blend fotoattiva sottoposti a trattamento termico risultano più omogenei, levigati e presentano fasi ordinate con forti interazioni intercatena. Per tali motivi sono in grado di trasportare in maniera più efficiente la carica elettrica che altrimenti rimarrebbe intrappolata all'interno di difetti della struttura. Se si effettua trattamento termico troppo prolungato (60 minuti) si osserva sia un calo della corrente di cortocircuito sia della tensione di circuito aperto, dovuti probabilmente alla degradazione dei contatti a causa dell'eccesso di solvente o di acqua inevitabilmente presenti quando si tratta di dispositivi preparati in laboratorio.^[17]

Tenendo conto dei risultati ottenuti nelle prove precedenti è stato esaminato il comportamento dei copolimeri sintetizzati rrP(T6H-co-T6Br)80:20, rrP(T6H-co-T6TPP)80:20, rrP(T6H-co-T6Br)75:25, rrP(T6H-co-T6TPP)75:25 e (T12H-co-T6TPP)75:25 preparando blend addizionate di agente filmante ed eseguendo l'annealing per il tempo stabilito nella prova precedente (15 minuti). Anche in questa prova sono stati utilizzati dispositivi con area attiva pari a 0.25 cm² e si è adottato il metodo di deposizione drop casting. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 7.

Tab. 7 Parametri caratteristici delle celle preparate con i polimeri sintetizzati + PCBM + agente filmante per tempi di annealing termico pari a 15 minuti.

Blend	Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
rrP(T6H-co-T6Br)80:20 + PCBM + agente filmante	15	2.759	0.464	0.2789	21.78
rrP(T6H-co-T6TPP)80:20 + PCBM + agente filmante	15	0.390	0.504	0.0246	11.57
rrP(T6H-co-T6Br)75:25 + PCBM + agente filmante	15	4.851	0.413	0.3048	15.18
rrP(T6H-co-T6TPP)75:25 + PCBM + agente filmante	15	0.322	0.021	0.0020	29.08
P(T12H-co-T6TPP)75:25 + PCBM + agente filmante	15	0.231	0.469	0.0488	44.96

I dati in tabella confermano che il metodo di deposizione, i tempi ridotti di annealing e l'inserimento di un agente filmante facilitano la formazione di un film più omogeneo con

conseguente aumento dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico per tutti i copolimeri analizzati.

I copolimeri rrP(T6H-co-T6Br) evidenziano efficienze notevolmente superiori rispetto alle precedenti prove, mentre i copolimeri porfirinati rrP(T6H-co-T6TPP) e quello non regio regolare P(T12H-co-T6TPP) (che dovrebbero avere range di assorbimento più elevati rispetto ai sistemi bromurati) mostrano efficienze inferiori rispetto a quelli bromurati, probabilmente a causa del tempo di annealing troppo basso che non permette al sistema di organizzarsi. Infatti all'aumentare dei tempi di permanenza ad alte temperature, la porfirina presente in catena laterale ha una maggiore possibilità di riorganizzarsi all'interno del copolimero rendendo migliore l'assorbimento della luce solare.

Perciò utilizzare gli stessi tempi di annealing sia per copolimeri bromurati che per quelli porfirinati non permette di ottenere efficienze confrontabili e sarà necessario ottimizzare i tempi di trattamento termico per i derivati porfirinici regio regolari e non.

Di seguito sono riportati i grafici di corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator e al buio relativi all'ultimo dispositivo preparato con i copolimeri regio regolari bromurati, che hanno mostrato efficienza più alta.

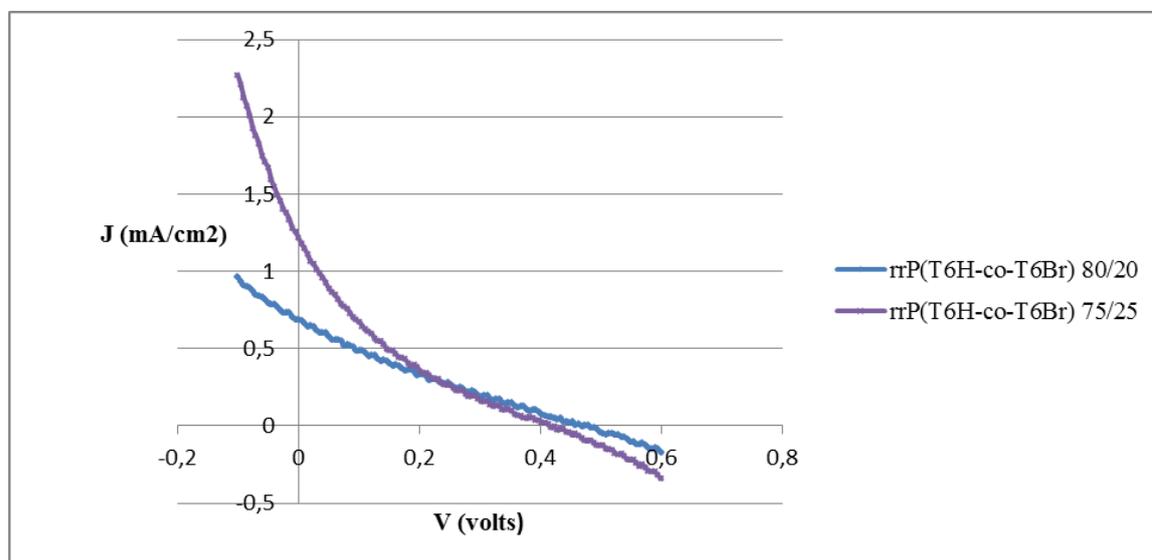


Fig. 23 Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.

Il comportamento all'esposizione luminosa AM 1.5G (intensità di 100mW/cm²) con Solar Simulator (Fig. 23) mette in evidenza che la maggiore densità di corrente di corto circuito (J_{sc}) è quella del copolimero rrP(T6H-co-T6Br)75:25 contenente una maggiore quantità di bromo terminale nella catena alchilica, pari a 1.213 mA/cm².

Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva tensione-corrente (Fig. 24) tipica di un diodo non ideale, che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto cascata quando vengono applicate delle differenze di potenziale superiori a 0.5 V.

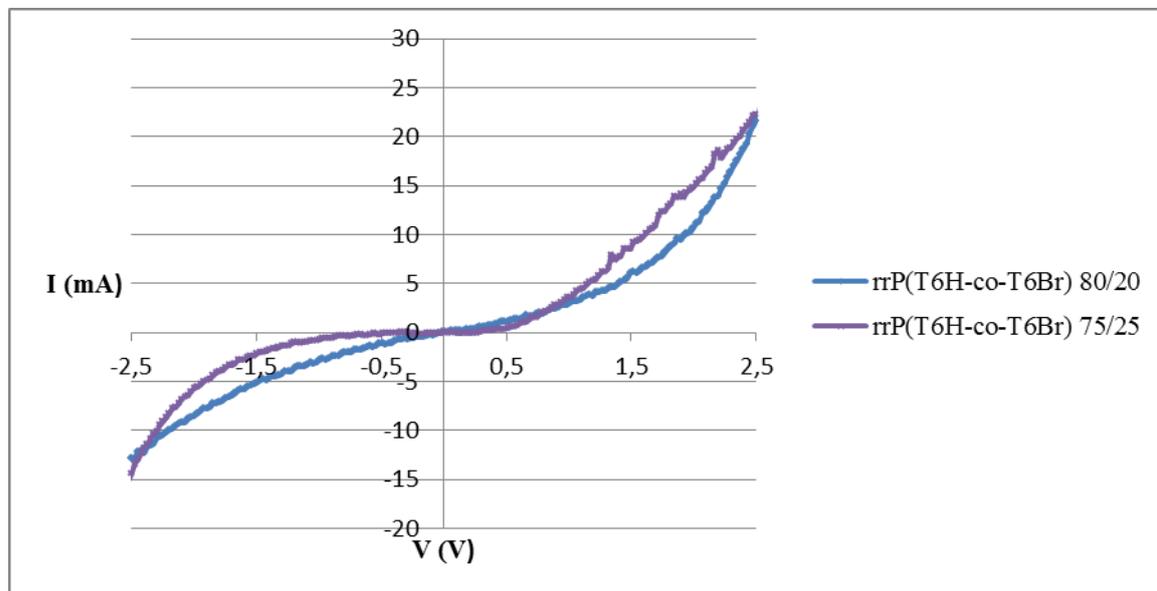


Fig. 24 Curva corrente-tensione al buio.

6. Conclusioni

- Sono stati sintetizzati e caratterizzati i derivati di partenza per la preparazione dei copolimeri oggetto di studio: i monomeri dibromoalchiltiofenici **2,5BT6H** e **2,5BT6Br** e il derivato tiofenico **T6TPP** contenente in catena laterale un residuo porfirinico.
- A partire dai monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br sono stati sintetizzati, attraverso un metodo di sintesi regioregolare, i copolimeri **rrP(T6H-coT6Br)**, con diverse percentuali di bromo e con elevata regioregolarità di concatenamento. Da questi, attraverso un meccanismo di post-funzionalizzazione con TPPOH, sono stati sintetizzati i corrispondenti copolimeri regioregolari porfirinati **rrP(T6H-co-T6TPP)**.
- E' stato inoltre sintetizzato il copolimero non regioregolare **P(T12H-coT6TPP)**, partendo da monomeri T12H (prodotto commerciale) e T6TPP mediante polimerizzazione ossidativa con FeCl₃, al fine di valutare l'influenza della diversa lunghezza della catena alchilica laterale sulle proprietà della catena polimerica.
- L'analisi strutturale ha confermato per monomeri e polimeri la struttura prevista. I copolimeri ottenuti presentano un'elevata percentuale di concatenamenti testa-coda (regioregolarità soddisfacente), buoni pesi molecolari e bassa polidispersità, come confermato dall'analisi GPC.
- L'analisi termica mostra picchi di fusione cristallina e di cristallizzazione per i copolimeri regioregolari rrP(T6H-co-T6Br), i quali hanno la capacità di fondere e di riorganizzarsi nuovamente in strutture dotate di maggiore ordine e cristallinità. Per i copolimeri regioregolari rrP(T6H-co-T6TPP) contenenti porfirina, si registra una transizione termica del secondo ordine attribuibile alla transizione vetrosa, che si mostra a temperature inferiori all'aumentare del contenuto porfirinico, in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo del materiale per l'ingombro sterico del sostituente che limita l'organizzazione delle catene stesse. Stesso discorso vale per il copolimero non regioregolare P(T12H-co-T6TPP), che presenta temperatura di transizione vetrosa ancora inferiore grazie alla maggiore lunghezza del sostituente alchilico laterale.
- Le indagini spettroscopiche UV-Vis evidenziano per i copolimeri rrP(T6H-co-T6Br) la presenza di un effetto solvatocromico attribuibile alla formazione di aggregati dotati di una maggiore estensione della coniugazione, rispetto allo stato

completamente solvatato presente in soluzione di buon solvente. Infatti, per aggiunta di un cattivo solvente (metanolo) alla soluzione di polimero in cloroformio, si nota un evidente shift batocromico del massimo di assorbimento relativo alla transizione elettronica π - π^* . Per quanto riguarda i copolimeri rrP(T6H-co-T6TPP) e P(T12H-co-T6TPP), l'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alla soluzione in CHCl_3 comporta variazioni nello spettro di assorbimento evidenziate dalla variazione di colore e dalla diminuzione dell'intensità della Soret band e dal suo allargamento, dovuta alla presenza di strutture più coniugate.

- Sono state effettuate prove di preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici impiegando tutti i copolimeri sintetizzati per valutare il loro utilizzo come materiali per celle solari organiche. Si è esaminata la differenza di proprietà tra le celle preparate con diversa percentuale di porfirina legata e diversa regioregolarità. Si è inoltre determinato il sistema ottimale di deposizione della blend polimerica, l'effetto di un agente filmante inserito nella blend ed è stata condotta una preliminare messa a punto dei tempi di annealing.

I risultati sono incoraggianti anche se appare evidente che i dispositivi fotovoltaici in esame richiedono una ulteriore ottimizzazione della metodica di preparazione della cella.

Bibliografia risultati e discussione

- [1] L. Angiolini, T. Benelli, V. Cocchi, M. Lanzi, E. Salatelli, *React.Funct.Polym.*, 2013, 73, 1198; M. Fabbri, Poltiofeni regioregolari funzionalizzati per applicazioni fotovoltaiche, Tesi di Laurea Magistrale, anno accademico 2011/2012.
- [2] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, J. M. J. Fréchet, *Adv.Funct.Mater.*, 2009, 19, 2273.
- [3] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, Phosphine-Nikel Complex Catalyzed Cross-coupling of Grignard Reagents with Aryl and Alkenyl Halide: 1,2-dibutylbenzene, *Organic Syntheses*, 1988, *Coll. Vol.* 6, 407.
- [4] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, Experimental Evidence for the Quasi-“Living” Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes), *Macromolecules*, 2005, 38, 8649.
- [5] C. Della Casa, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *Adv Mater.*, 1995, 7, 1005.
- [6] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.-E. Österholm, J. Korvola, *Polymer*, 1992, 33, 1559.
- [7] F. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, *Polym. Bull.*, 1991, 27, 117.
- [8] C. Della Casa, E. Salatelli, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, 59, 233.
- [9] C. Della Casa, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, 1994, 4, 1035.
- [10] M. Schaferling, P. Bauerle, Porphyrin-functionalized oligo- and polythiophenes, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1132-1141.
- [11] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, Ester-functionalized poly(3-alkylthienylene)s: substituent effects on the polymerization with FeCl₃, *Synth. Met.*, 1995, 75, 141.
- [12] M. Sato, H. Morii, Nuclear magnetic resonance studies on electrochemically prepared poly(3-dodecylthiophene), *Macromolecules*, 1991, 24, 1196-1200.
- [13] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 233.
- [14] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives, *Synth. Met.*, 1988, 26, 267.

- [15] N. Xiang, Y. Liu, W. Zhou, H. Huang, X. Guo, Z. Tan, B. Zhao, P. Shen, S. Tan, Synthesis and characterization of porphyrin-terthiophene and oligothiophene π -conjugated copolymers for polymer solar cells, *European Polymer Journal*, 2010, 46, 1084.
- [16] X. Huang, C. Zhu, S. Zhang, W. Li, Y. Guo, X. Zhan, Y. Liu, Z. Bo, Porphyrin–Dithienothiophene π -Conjugated Copolymers: Synthesis and Their Applications in Field-Effect Transistors and Solar Cells, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6895-6902.
- [17] S. Rait, S. Kashyap, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, S. K. Sengupta, J. Kumar, Improving power conversion efficiency in polythiophene/fullerene-based bulk heterojunction solar cells, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 2007, 91, 757.

Parte Sperimentale

1. Caratterizzazione dei prodotti

- Gli *spettri $^1\text{H-NMR}$* sono stati registrati a temperatura ambiente con spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz in CDCl_3 . I chimica shifts (δ) sono stati riportati in ppm utilizzando come riferimento interno il tetrametilsilano (TMS).
- Gli *spettri IR* sono stati registrati tramite spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One interfacciati con elaboratore dati, supportando i prodotti disciolti in cloroformio (CHCl_3) su dischi di KBr.
- Gli *spettri UV-Vis* dei polimeri e copolimeri sono stati registrati con spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, nella regione 350-700 nm, in soluzioni di CHCl_3 , circa 10^{-4} - 10^{-6} M, e in miscele con diversi rapporti $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ impiegando celle di quarzo di 1 cm.
- La *cromatografia per permeazione su gel (GPC)* è stata utilizzata per determinare i pesi molecolari dei prodotti polimerici e dei copolimeri, disciolti in soluzione di THF, utilizzando una pompa HPLC lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, colonne Phenomenex Phenogel Mixed 5 μ MXM e MXL ed un rivelatore UV-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata ottenuta utilizzando campioni di polistirene standard monodispersi.
- Le *analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC)* sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis TA Instrument Q2000, tramite un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi di $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto.
- L'*analisi termogravimetrica (TA)* è stata effettuata utilizzando una termobilancia TA Instrument Q600, con una velocità di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto.
- Il *punto di fusione* è stato determinato attraverso l'utilizzo di apparato Electrothermal.
- La *deposizione del catodo di alluminio* sulle celle fotovoltaiche è stata realizzata tramite l'ausilio di una apparecchiatura per spin coating Edward Coating System E306A, raggiungendo pressioni di 10^{-6} millibar.
- La valutazione delle *performances delle celle fotovoltaiche* realizzate è stata effettuata utilizzando un multimetro Keithley 2400 (Solar Simulator).

2. Solventi e reagenti utilizzati ^[1]

Etere etilico

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato anidrificato con Na⁽⁰⁾ per alcune ore sotto flusso di azoto, dopodiché se ne è valutata l'anidricità utilizzando benzofenone come indicatore fino a colorazione blu persistente. E' stato successivamente distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro su setacci molecolari.

Tetraidrofurano (THF)

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato lasciato per alcune ore in una beuta con pastiglie di idrossido di potassio (KOH) e successivamente anidrificato con Na⁽⁰⁾ per alcune ore sotto flusso di azoto, dopodiché se ne è valutata l'anidricità utilizzando benzofenone come indicatore fino a colorazione blu persistente. E' stato successivamente distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro su setacci molecolari.

Pirrolo

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato prima dell'uso.

Benzaldeide

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato prima dell'uso.

Cloroformio (CHCl₃)

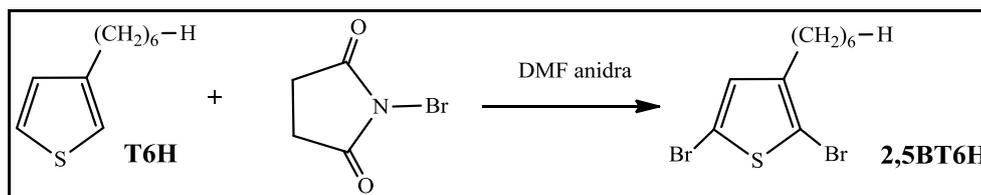
Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato lasciato sotto agitazione per alcune ore con anidrificante pentossido di fosforo (P₂O₅). E' stato successivamente distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro su setacci molecolari.

Diclorometano (CH₂Cl₂)

Il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato lasciato sotto agitazione per alcune ore con anidrificante pentossido di fosforo. E' stato successivamente distillato in atmosfera di azoto e conservato anidro su setacci molecolari.

I solventi e i reagenti, ove non altrimenti specificato, sono prodotti commerciali, utilizzati senza ulteriori purificazioni.

3. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-esiltiofene [2,5BT6H]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6H	0,0297	168,3	5 g
DMF anidra	//	//	30 ml
NBS (1°agg.)	0,0296	177,98	5,28 g
DMF (1°agg.)	//	//	30 ml
NBS (2°agg.)	0,0356	177,98	6,34 g
DMF (2°agg.)	//	//	35 ml

Si solubilizza il 3-esiltiofene commerciale (T6H) in N,N-dimetilformammide (DMF). Alla soluzione viene aggiunta goccia a goccia in circa 2 ore N-bromosuccinimide (NBS), precedentemente disciolta in DMF. Terminata l'aggiunta si lascia reagire per 18 ore a temperatura ambiente, al buio ed in atmosfera di azoto. Successivamente si sgocciola in circa 3 ore una seconda soluzione di NBS disciolta in DMF. Si lascia reagire per altre 68 ore, nelle stesse condizioni dello stadio precedente.

La miscela di reazione viene addizionata di 1000 ml di una soluzione di NaCl semi satura, quindi estratta con etere di petrolio (5x300 ml). Le fasi eterree vengono lavate con H₂O distillata fino a neutralità. Si anidrifica con Na₂SO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

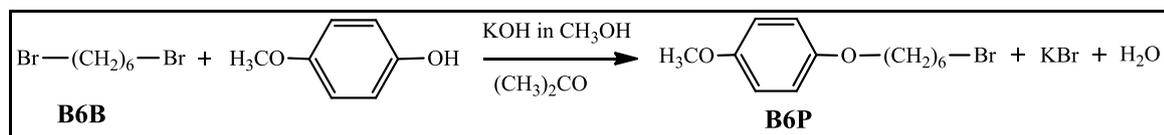
Il prodotto ottenuto viene poi purificato tramite colonna cromatografica (SiO₂, n-eptano) ottenendo 8,94 g (0,0274 mol) di 2,5BT6H puro, con una resa del 92%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6,78 (s, 1H anello tiofenico); 2,51 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1,58-1,22 (m, 8H catena alifatica); 0,89 (t, 3H metile catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3088; 2926; 2856; 1541; 1464; 1417; 998; 824; 724; 685; 651; 576; 472.

4. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]^[2]

4.1 Sintesi di 1-bromo-6-(*p*-metossifenossi)esano [B6P]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
<i>p</i> -metossi fenolo	0,3998	124	49,64 g
1,6 dibromoesano	0,8197	244	126 ml
CH ₃ OH	//	//	80 ml
KOH	0,571	56	32,32 g
acetone	//	//	160 ml

In una beuta viene preparata una soluzione di *p*-metossifenolo e di KOH in CH₃OH, che viene addizionata, goccia a goccia, in 90 minuti ad una soluzione di 1,6-dibromoesano (B6B) in acetone. Al termine dello sgocciolamento si porta a riflusso per un'ora.

Una volta portata la soluzione a temperatura ambiente, si procede con la filtrazione del solido precipitato ottenuto su filtro buckner, lavando con acetone. La soluzione madre viene recuperata e portata a secco a pressione ridotta. La soluzione viene ripresa con 100 ml di etere etilico e filtrata su filtro a pieghe, trattata con NaOH al 2% e con H₂O distillata fino a neutralizzazione. Si anidrifica la fase eterea con Na₂SO₄, si filtra su filtro a pieghe e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione ottenuto viene successivamente distillato al Claisen (riempimento colonna con anelli Rashing 8 mm, P=0,5 bar, T=72°-74°C) per eliminare eventuale B6B non reagito. Il residuo solido viene cristallizzato riprendendolo in etere di petrolio, previo trattamento con SiO₂ all'ebollizione. Si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC in SiO₂/n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1.

Si ottengono 70,02 g (0,2438 mol) di B6P puro, con una resa del 61%.

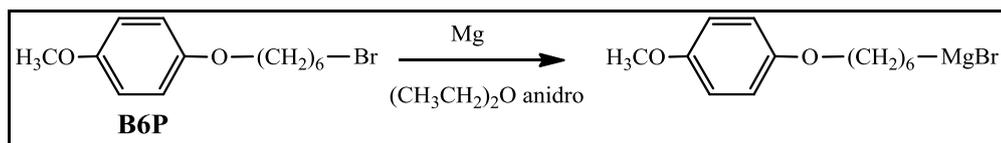
Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- M.P.: 56,7°C - 57,8°C

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 6,83 (s, 4H anello aromatico); 3,91 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 3,77 (s, 3H, O- CH_3); 3,42 (t, 2H, CH_2 -Br); 1,89-1,50 (m, 8H catena alifatica).

4.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]

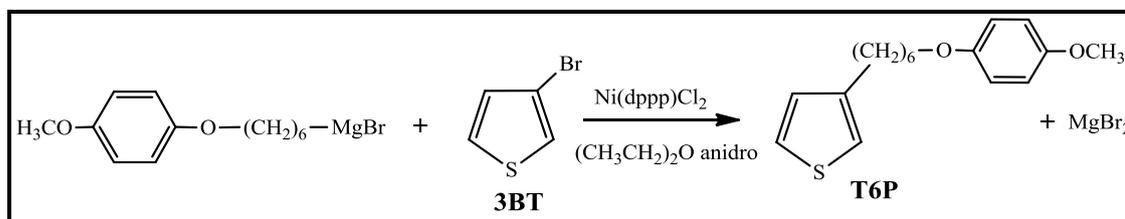
1° step: preparazione reattivo di Grignard



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
B6P	0,0696	287,19	20 g
Mg metallico	0,0720	24,30	1,75 g
Et_2O anidro	//	//	150 ml

In un pallone a tre colli provvisto di imbuto sgocciolatore, dopo una serie di prove di tenuta vuoto-azoto, vengono posti B6P e magnesio metallico. Nell'imbuto sgocciolatore viene inserito etere etilico anidro. Il solvente anidro viene fatto sgocciolare in 15 minuti all'interno del pallone di reazione, sotto agitazione ed in atmosfera di azoto, iniziando a scaldare leggermente fino a portare la miscela a riflusso. A questo punto si lascia il sistema di reazione a riflusso per 5 ore sotto agitazione magnetica. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, la soluzione eterea del reattivo di Grignard viene trasferita, utilizzando una canula, nell'imbuto sgocciolatore di un secondo reattore precedentemente testato con prove di tenuta vuoto-azoto.

2° step: reazione di coupling



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
3-bromotiofene	0,059	163	5,5 ml
$\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$	$1,044 \cdot 10^{-4}$	542,1	0,0566 g

Si fa sgocciolare il reattivo di Grignard, precedentemente traferito, nel pallone a tre colli del secondo reattore contenente 3-bromotiofene (3BT) insieme al catalizzatore [1,3-bis-(difenilfosfino)propano]dicloro di nichel (II) [Ni(dppp)Cl₂]. Il sistema viene raffreddato con acqua e sale, verificando che la temperatura si mantenga sempre inferiore a -10°C per evitare la formazione di prodotti di homocoupling indesiderati. Si porta a riflusso e si lascia all'ebollizione per 16 ore in atmosfera di azoto e sotto agitazione.

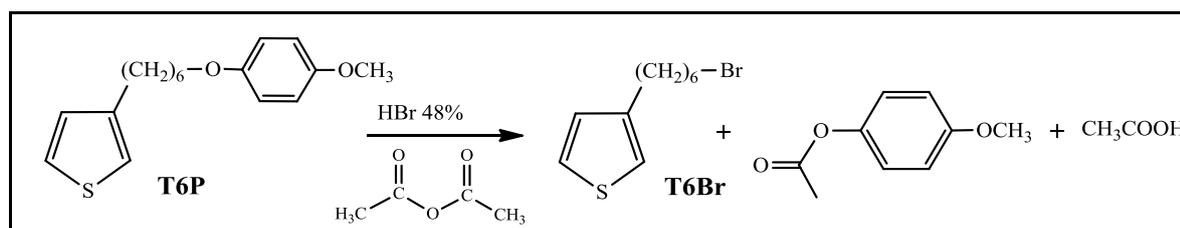
Trascorse le 16 ore, si lascia raffreddare a temperatura ambiente, si versa la miscela di reazione in 300 ml di HCl al 2% e si lascia in agitazione per 20 minuti. La fase acquosa viene successivamente estratta con etere etilico (2x100 ml). La fase organica viene lavata con H₂O distillata (3x120 ml) fino a neutralità, anidrificata con Na₂SO₄ e portata a secco a pressione ridotta. Si cristallizza il solido da etere di petrolio, previo trattamento con SiO₂ all'ebollizione. Si verifica la presenza del prodotto desiderato tramite analisi TLC in SiO₂/n-eptano:etere etilico in rapporto 9:1.

Si ottengono 9,40 g (0,0324 mol) di T6P puro, con una resa del 55%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- M.P.: 44,2°C - 44,8°C
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,24-7,22 (m, 1H anello tiofenico); 6,93 (m, 2H anello tiofenico); 6,82 (s, 4H anello aromatico); 3,90 (t, 2H, CH₂ in α CH₂-O); 3,77 (s, 3H, O-CH₃); 2,64 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1,76-1,41 (m, 8H).

4.3 Sintesi di 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6P	0,0275	290,42	8 g
HBr 48%	//	//	20 ml
Anidride Acetica	0,275	102,09	26 ml

In una beuta da 250 ml contenente HBr al 48% si sgocciola lentamente anidride acetica, raffreddando il sistema in un bagno di acqua e ghiaccio.

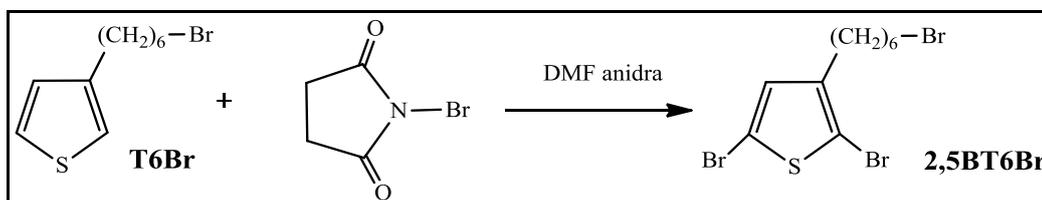
Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente T6P e si lascia a riflusso a 90°C sotto agitazione magnetica per 24 ore. Una volta raffreddata la soluzione a temperatura ambiente, si aggiungono 140 ml di H₂O distillata e ghiaccio. Successivamente si eseguono estrazioni con etere di petrolio (7x150 ml). La fase organica viene lavata con 150 ml di soluzione satura di NaHCO₃ e con H₂O distillata (3x150 ml) fino a neutralità. Si anidrifica con Na₂SO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

La purificazione avviene tramite cromatografia (SiO₂, n-eptano), ottenendo 4,88 g (0,0197 mol) di T6Br puro, con una resa pari al 72%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,24 (m, 1H anello tiofenico); 6,93 (m, 2H anello tiofenico); 3,40 (t, 2H, CH₂-Br); 2,64 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1,86-1,36 (m, 8H).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3102, 3046, 2931, 2855, 1536, 1460, 773, 684, 634, 559.

4.4 Sintesi di 2,5BT6Br



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	0,01456	247,28	3,60 g
DMF anidra	//	//	15 ml
NBS (1°agg.)	0,01456	177,98	2,59 g
DMF (1°agg.)	//	//	15 ml
NBS (2°agg.)	0,02184	177,98	3,88 g
DMF (2°agg.)	//	//	22 ml

Si solubilizza il T6Br in N,N-dimetilformammide (DMF). Alla soluzione si aggiunge goccia a goccia N-bromosuccinimide (NBS), precedentemente disciolta in DMF. Terminata l'aggiunta si lascia reagire per 6 ore a temperatura ambiente, al buio ed in atmosfera di azoto. Successivamente si sgocciola una seconda soluzione di NBS disciolta in DMF. Si lascia reagire per altre 24 ore, nelle stesse condizioni dello stadio precedente.

La miscela di reazione viene addizionata di 450 ml di una soluzione di NaCl semi satura, quindi estratta con etere di petrolio (7x160 ml). Le fasi eternee vengono lavate con H₂O distillata fino a neutralità. Si anidrifica con Na₂SO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

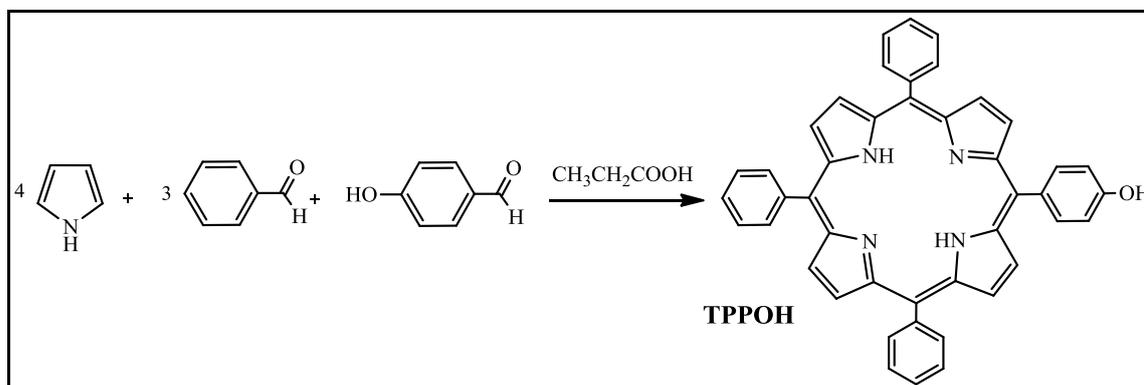
Il prodotto ottenuto viene poi purificato tramite colonna cromatografica (SiO₂, n-eptano) ottenendo 4,34 g (0,017 mol) di 2,5BT6Br puro, con una resa del 74%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6,78 (s, 1H anello tiofenico); 3,41 (t, 2H, CH₂-Br); 2,52 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1,65-1,22 (m, 8H catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3086; 2932; 2855; 1541; 1461; 1417; 1254; 1233; 1185; 1110; 826; 726; 684; 645; 561; 472.

5. Preparazione del monomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]

5.1 Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina [TPPOH] ^[3,4]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Acido propionico	//	74	500 ml
Pirrolo	0,385	67	27 ml
Benzaldeide	0,289	106	30 ml
4-Idrossibenzaldeide	0,096	122	11,7 g

In un pallone a tre colli munito di refrigerante e di un imbuto sgocciolatore, sotto atmosfera inerte e sotto agitazione, si introduce acido propionico. Si aumenta la temperatura fino a 120°C, si aggiungono 4-idrossibenzaldeide, benzaldeide ed infine pirrolo goccia a goccia.

La miscela di reazione viene quindi portata a riflusso e lasciata reagire per 2 ore. Successivamente viene raffreddata e lasciata a temperatura ambiente per una notte.

I cristalli viola ottenuti vengono filtrati su buckner e lavati con etanolo freddo. Le acque di filtrazione vengono concentrate al rotavapor, raffreddate in bagno di ghiaccio e nuovamente filtrate.

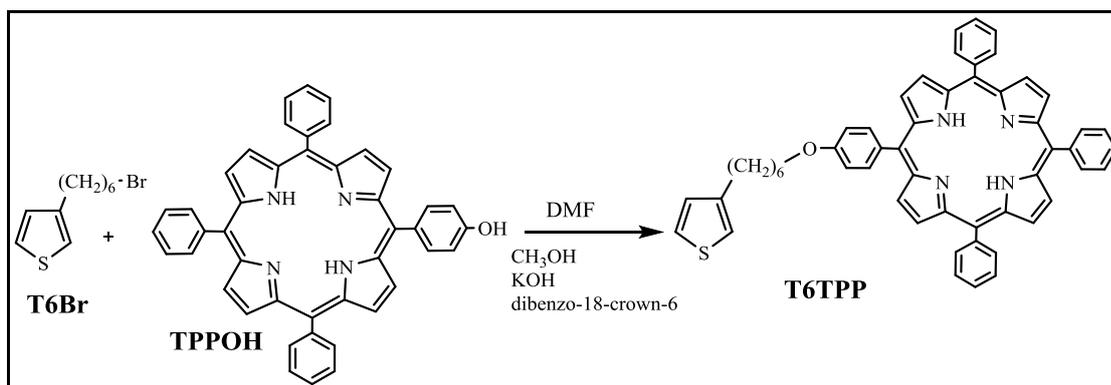
Il prodotto solido ottenuto viene successivamente purificato mediante colonna cromatografica (SiO₂, diclorometano) ottenendo 1,45 g di TPPOH puro, con una resa del 2,4%.

Come sottoprodotto viene ottenuta anche 5,10,15,20 tetrafenilporfirina (TPP) e porfirine 4-idrossifenil disostituite.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,83 (m, 8H pirrolidinici 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8,21 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti); 8,09 (d, 2H, aromatici in meta al gruppo ossidrilico); 7,76 (m, 9H aromatici in meta e para dei fenili monosostituiti); 7,20 (d, 2H, aromatici in orto al gruppo ossidrilico); 5,11 (s, 1H, OH).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3507; 3317; 3053; 1612; 1473; 799; 680.

5.2 Sintesi di 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP] ^[4]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
TPPOH	$1,24 \bullet 10^{-3}$	630	0,783 g
DMF	//	//	26 ml
metanolo	//	//	6 ml
KOH	//	//	0,079 g
18-dibenzo-crown-6	//	//	punta di spatola
T6Br	$1,24 \bullet 10^{-3}$	247	0,306 g
DMF	//	//	13,3 ml

In un pallone a tre colli dotato di ancoretta magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante si inseriscono, sotto flusso di azoto, TPPOH e dimetilformammide; successivamente si aggiunge una miscela di KOH, CH_3OH e una punta di spatola di etere corona.

Dopo aver osservato il cambiamento di colore da violetto a verde, si sgocciola in 15 minuti una soluzione di T6Br in DMF. Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino a 80°C ; a questo punto si lascia reagire per 15 ore.

Si spegne la reazione con 100 ml di H_2O distillata e si procede all'estrazione con cloroformio. Si evapora parte del solvente a pressione ridotta e si procede ad ulteriore

estrazione con n-esano per eliminare la DMF rimasta nel pallone. Si anidrifica la frazione solubile con Na_2SO_4 e si evapora il solvente a pressione ridotta.

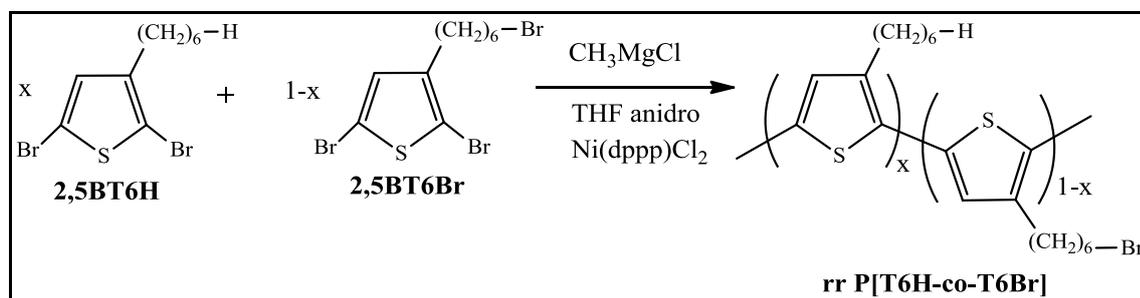
Il grezzo di reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica di SiO_2 utilizzando come eluente una miscela eptano/ Et_2O 1:1.

Si sono ottenuti 0.30 g (0,0239 mol) di T6TPP puro con una resa del 30%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,83 (m, 8H pirrolidinici 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8,22 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti); 8,11 (d, 2H, aromatici in meta al gruppo fenossi); 7,75 (m, 9H aromatici in meta e para dei fenili monosostituiti); 7,27 (m, 1H anello tiofenico); 7,26 (d, 2H, aromatici in orto al gruppo fenossi); 6,99 (m, 2H, anello tiofenico); 4,25 (t, 2H, CH_2 in α O-fenile); 2,73 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,01-1,25 (m, 8H CH_2 catena dell'esile).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3318; 3103; 3054; 2928; 2854; 1597; 1471; 1245; 1175; 800; 701.

6. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-(6-bromoetil)tiofene)] rr[P(T6H-co-T6Br)] [7]



Schema di sintesi di rr[P(T6H-co-T6Br)]80:20

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6H	$6,133 \bullet 10^{-3}$	326,1	2,0 g
2,5BT6Br	$1,226 \bullet 10^{-3}$	405,12	0,49 g
CH ₃ MgCl 3M	//	//	2,45 ml
THF anidro	//	//	59 ml
Ni(dppp)Cl ₂	$3,680 \bullet 10^{-5}$	542,1	0,0199 g

Schema di sintesi di rr[P(T6H-co-T6Br)]75:25

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6H	$4,599 \bullet 10^{-3}$	326,1	1,50 g
2,5BT6Br	$1,150 \bullet 10^{-3}$	405,12	0,47 g
CH ₃ MgCl 3M	//	//	1,91 ml
THF anidro	//	//	46 ml
Ni(dppp)Cl ₂	$2,870 \bullet 10^{-5}$	542,1	0,016 g

In un pallone a tre colli si inseriscono i reagenti 2,5BT6H e 2,5BT6Br, dopo aver verificato la tenuta dell'apparecchiatura con cicli vuoto/azoto, si aggiunge THF anidro e una soluzione 3M di CH₃MgCl in THF. Si lascia reagire per 2 ore a riflusso in atmosfera inerte. Dopo le 2 ore si aggiunge nel pallone di reazione il catalizzatore Ni(dppp)Cl₂, utilizzando il THF anidro avanzato per lavare bene l'imbuto. Dopo aver verificato la variazione di colore da giallo a rosso, si lascia reagire un'altra ora, a riflusso, in atmosfera inerte. La miscela di reazione viene raffreddata a temperatura ambiente, fatta sgocciolare lentamente in 600 ml di metanolo, determinando la precipitazione del prodotto rr[P(T6H-co-T6Br)].

Il solido viene separato per filtrazione su buckner, nuovamente filtrato su setto di vetro a porosità 3 e membrana di teflon con porosità 0,45 μm , lavando con metanolo per eliminare i sali ed eventuali frazioni non reagite.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo:

- 0,30 g ($1,65 \bullet 10^{-3}$ mol) di rr[P(T6H-co-T6Br)]80:20 puro con una resa del 23%
- 0,31 g ($1,615 \bullet 10^{-3}$ mol) di rr[P(T6H-co-T6Br)]75:25 puro con una resa del 28%

Sui prodotti sono state eseguite le seguenti analisi:

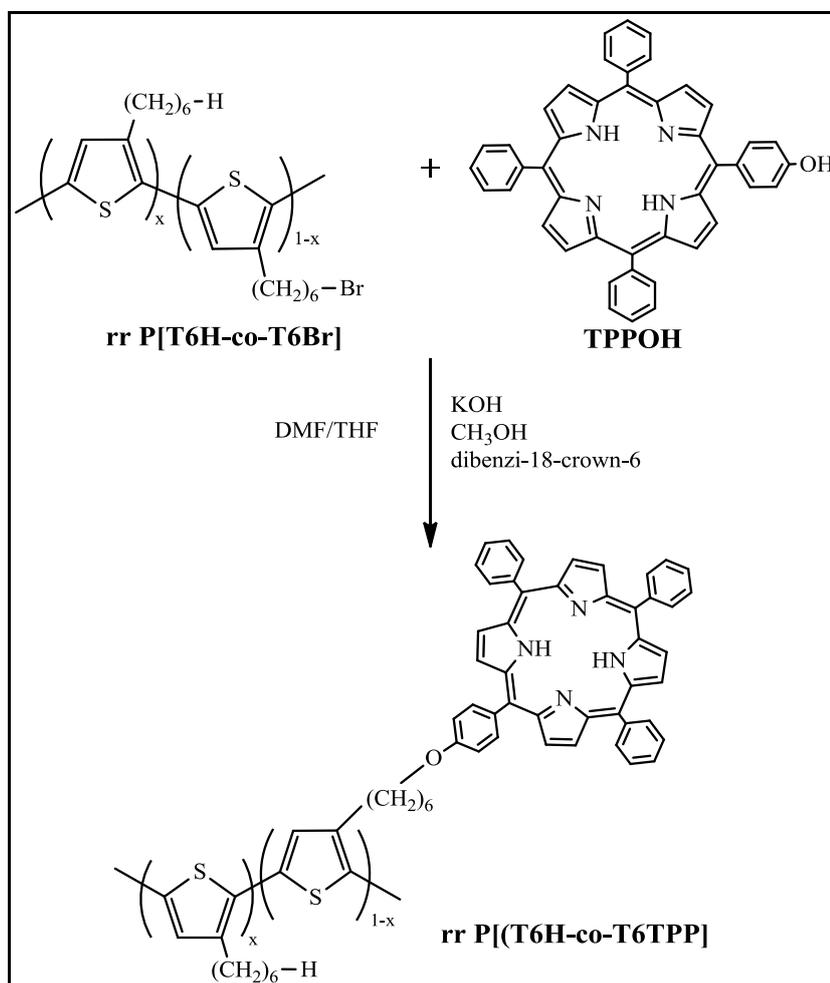
rr[P(T6H-co-T6Br)]80:20

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 6,98 (s, 2H anello tiofenico); 3,43 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 2,89-2,46 (m, 4H, CH_2 in α anello tiofenico); 1,96-1,14 (m, 16H CH_2 catene alifatiche); 0,92 (s, 3H metile catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 2952; 2913; 2851; 1960; 1507; 1460; 797; 721; 660; 601.

rr[P(T6H-co-T6Br)]75:25

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 6,98 (s, 2H anello tiofenico); 3,43 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 2,90-2,47 (m, 4H, CH_2 in α anello tiofenico); 1,95-1,22 (m, 16H CH_2 catene alifatiche); 0,91 (s, 3H metile catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 2957; 2922; 2851; 1957; 1506; 1455; 821; 719; 643; 597.

7. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] rr[P(T6H-co-T6TPP)]



Schema di sintesi di rr[P(T6H-co-T6TPP)]80:20

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rrP[T6H-co-T6Br]80:20	$5,5 \bullet 10^{-4}$	181,8	0,1 g
DMF anidra	//	//	3 ml
TPPOH	$1,1 \bullet 10^{-4}$	630	0,0693 g
Sz.DMF+THF anidro	//	//	6 ml
MeOH	//	//	0,5 ml
KOH	//	//	0,0071 g
dibenzo-18-crown-6	//	//	Una punta di spatola

Schema di sintesi di rr[P(T6H-co-T6TPP)]75:25

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rrP[T6H-co-T6Br]75:25	$5,380 \bullet 10^{-4}$	185,75	0,1 g
DMF anidra	//	//	3 ml
TPPOH	$1,346 \bullet 10^{-4}$	630	0,0848 g
DMF+THF anidro	//	//	6 ml
MeOH	//	//	0,5 ml
KOH	//	//	0,0087 g
dibenzo-18-crown-6	//	//	Una punta di spatola

In un pallone a tre colli dotato di agitazione magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante, dopo averne testata la tenuta con cicli vuoto/azoto, si inserisce sotto flusso di azoto TPPOH e dimetilformammide anidra. Viene successivamente aggiunta una miscela preparata aggiungendo KOH, MeOH ed una punta di spatola di etere corona, mantenendo accesa l'agitazione magnetica. In un imbuto sgocciolatore viene sciolto il polimero regioregolare P[T6H-co-T6Br] in una soluzione di DMF e THF anidri.

Dopo aver verificato la variazione di colorazione della miscela di reazione da viola a verde, si addiziona goccia a goccia in 15 minuti la soluzione di polimero precedentemente preparata. Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino a 80°C, a questo punto si lascia a riflusso sotto agitazione ed in atmosfera inerte per 15 ore. Al termine si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si spegne la reazione con 100 ml di una soluzione di NaCl satura, mantenendo il sistema in agitazione.

Si eseguono lavaggi con CHCl_3 (3x50 ml), si anidrifca la fase organica con Na_2SO_4 , si filtra e si rimuove il solvente a pressione ridotta.

Dato l'utilizzo di DMF, qualora questa non venisse completamente rimossa con i lavaggi effettuati in precedenza, si dovrà risolubilizzare il polimero in CHCl_3 , effettuando nuovamente i lavaggi.

Qualora la colorazione del polimero risultasse troppo viola, è possibile effettuare lavaggi in MeOH sotto leggero riscaldamento per eliminare eventuale TPPOH rimasta libera nel sistema di reazione e quindi non legata al copolimero. Successivamente si effettua filtrazione su buchner.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo:

- 0,07 g ($2,41 \bullet 10^{-4}$ mol) di rr[P(T6H-co-T6TPP)]80:20 puro con una resa del 44%

- 0,17 g ($5,275 \cdot 10^{-4}$ mol) di rr[P(T6H-co-T6TPP)]75:25 puro con una resa del 78%

Sui prodotti sono state eseguite le seguenti analisi:

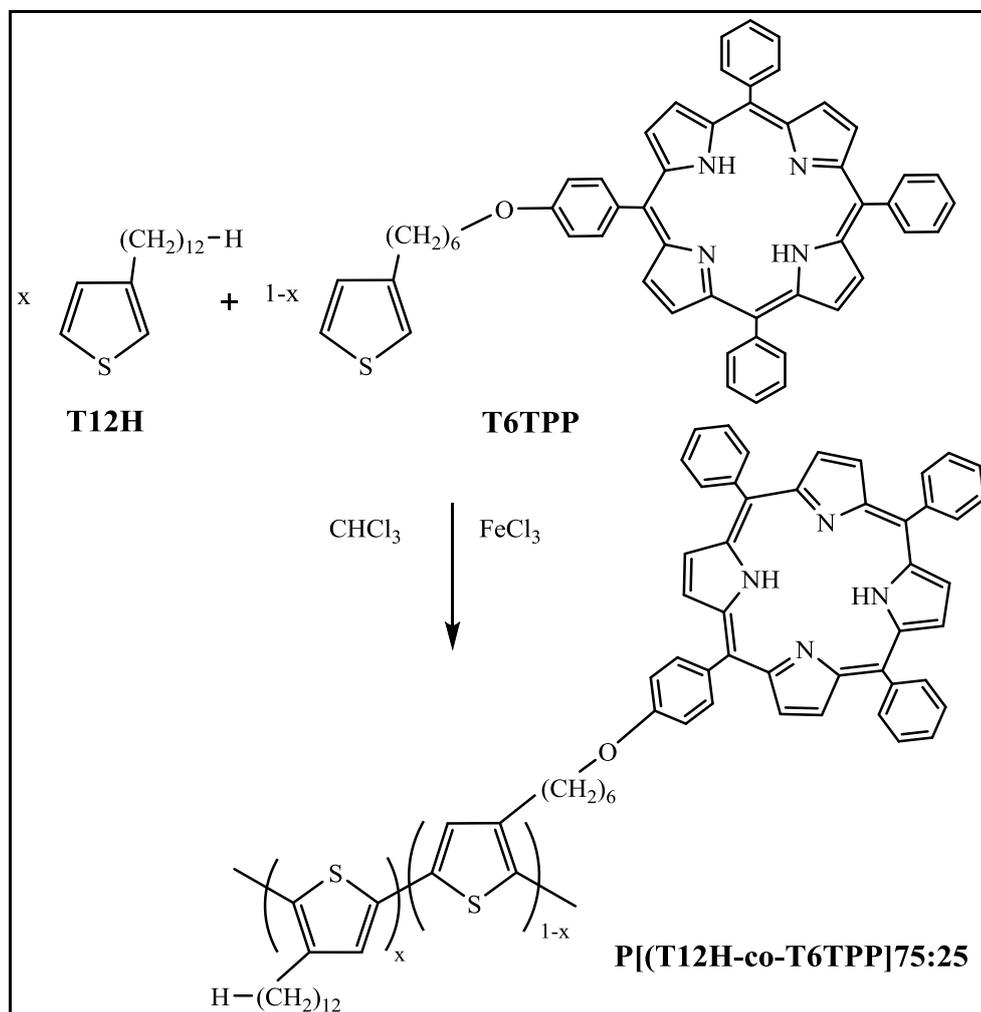
rr[P(T6H-co-T6TPP)]80:20

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,85 (m, 8H pirrolidinici 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8,22 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti); 8,08 (d, 2H, aromatici in meta al fenile di-sostituito); 7,76 (m, 9H aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,22 (d, 2H, aromatici in orto al fenile di-sostituito); 6,97 (d, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 4,21 (t, 2H, CH_2 in α O-fenile); 2,83-2,61 (m, 4H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,00-1,11 (m, 16H CH_2 catena dell'esile); 0,90 (s, 3H, CH_3).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3320; 3056-3028; 2948; 2924; 2853; 1598; 1509; 1472; 1260; 1221-1171; 800-700 .

rr[P(T6H-co-T6TPP)]75:25

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,85 (m, 8H pirrolidinici 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8,23 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti); 8,08 (d, 2H, aromatici in meta al fenile di-sostituito); 7,75 (m, 9H aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,20 (d, 2H, aromatici in orto al fenile di-sostituito); 6,98 (d, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 4,21 (t, 2H, CH_2 in α O-fenile); 2,83-2,61 (m, 4H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,05-1,09 (m, 16H CH_2 catena dell'esile); 0,89 (s, 3H, CH_3).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3318; 3057-3021; 2942; 2924; 2853; 1597; 1509; 1470; 1245; 1223-1172; 800-701.

8. Sintesi del copolimero poli[3-dodeciltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [P(T12H-co-T6TPP)]75:25



Schema di sintesi di P(T12H-co-T6TPP)75:25

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T12H	$1,13 \bullet 10^{-3}$	252,46	0,285 g
T6TPP	$3,77 \bullet 10^{-4}$	796	0,3 g
$CHCl_3$ anidro	//	//	28 ml
$FeCl_3$	$9,344 \bullet 10^{-3}$	162,21	1,52 g
CH_3NO_2	//	//	10 ml
THF	//	//	12 ml

In un pallone a tre colli dotato di agitazione magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante, dopo averne testata la tenuta con cicli vuoto/azoto, si inserisce sotto flusso

di azoto T12H e cloroformio anidro. Nell'imbutto sgocciolatore viene posto FeCl_3 sciolto in CH_3NO_2 .

Si aggiunge goccia a goccia la soluzione di catalizzatore precedentemente preparata in 20 minuti. Si lascia in agitazione per 40 minuti sotto flusso di azoto saturo di cloroformio anidro, si aggiunge tetraidrofurano e si lascia sotto agitazione per altri 30 minuti. La miscela di reazione viene trasferita in una beuta, dove si aggiungono 140 ml di HCl al 5% in CH_3OH . Si agita per qualche minuto in modo da far precipitare il polimero e si filtra su membrana di teflon con porosità 0,45 μm .

Il solido viene sciolto in 170 ml di CHCl_3 non anidro. Si effettuano lavaggi sulla fase organica con HCl al 2% in H_2O distillata per eliminare il ferro (presente come $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$); per evidenziare la presenza di ferro, ad ogni estrazione si effettua un saggio sulla fase acquosa con indicatore ammonio tiocianato al 5% in H_2O fino a neutralità (trasparenza della fase acquosa).

Si effettuano successivamente lavaggi con H_2O distillata sulla fase organica fino a neutralità della fase acquosa. Si anidrifca la fase organica con Na_2SO_4 , si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta fino ad ottenere circa 20 ml di soluzione.

A quest'ultima vengono aggiunti 150 ml di CH_3OH lasciando decantare il polimero precipitato, si filtra su membrana di teflon con porosità 0,45 μm , lavando con abbondante CH_3OH .

Si sono ottenuti 0.32 g ($8,28 \cdot 10^{-4}$ mol) di copolimero P(T12H-co-T6TPP) puro con una resa del 55%.

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

P(T12H-co-T6TPP)75:25

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,99-8,73 (m, 8H pirrolidinici 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8,32-7,95 (m, 6H, aromatici in orto dei fenili monosostituiti + d, 2H, aromatici in meta al fenile di-sostituito); 7,88-7,56 (m, 9H aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,22 (d, 2H, aromatici in orto al fenile di-sostituito); 6,97 (d, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 4,21 (t, 2H, CH_2 in α O-fenile); 3-2,43 (t, 4H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,07-0,93 (m, 18H CH_2 catena dell'esile e del dodecile); 0,84 (s, 3H, CH_3).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3318; 3056-3023; 2923; 2852; 1598; 1508; 1467; 1245; 1174; 800-700.

9. Realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche ^[7]

9.1 Schema della cella e suo design

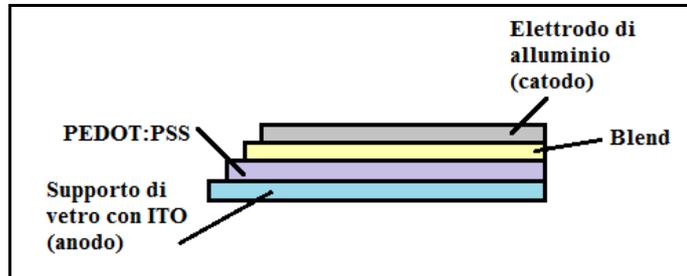


Fig. 1 Sezione di una cella fotovoltaica polimerica.

Come mostra la Fig. 1, una cella fotovoltaica polimerica è costituita come segue:

- Supporto: dato che la sorgente luminosa deve prima attraversare il supporto, questo dovrà essere costituito da un materiale che assorba il meno possibile nell'intervallo di lunghezze d'onda di nostro interesse. A tale scopo si utilizza un supporto di vetro di dimensione 2 x 2 cm e spessore 1 mm;
- Fotoanodo: costituito da un film di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) di spessore 80-100 nm depositato sul supporto di vetro;
- PEDOT:PSS: film di circa 100-150 nm di polimero semiconduttore;
- Blend: film di circa 100-150 nm composto da una miscela fotoattiva e da additivi;
- Fotocatodo: film di alluminio dello spessore di circa 150-200 nm.

9.2 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale

L'anodo, attraverso il quale vengono drenate le cariche positive, è costituito da un sottile film di ITO, caratterizzato da bassa resistenza (circa 20 Ω) ed un'elevata trasparenza (>90% a 550 nm).

Partendo da vetrini di 2 x 2 cm sui quali è depositato uno strato uniforme di ITO nell'intera superficie, si protegge, tramite l'utilizzo di scotch, un'area di 1,5 x 1 cm e una di 0,2 x 1 cm, come evidenziato in Fig. 2.

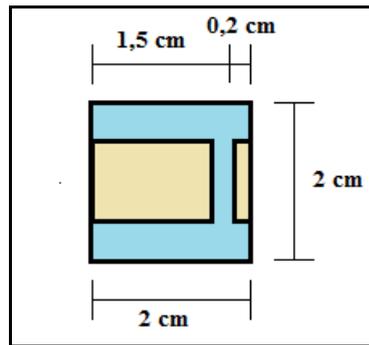


Fig. 2 Schema di una cella pronta per l'etching. La zona beige rappresenta l'area di ITO da non trattare.

Una volta protetto il vetrino, si procede con la rimozione di ITO in eccesso trattando la cella con una soluzione di HCl al 10% a 60°C per 15 minuti (etching).

I vetrini vengono poi sottoposti ad un trattamento fisico in grado di omogeneizzare la struttura superficiale, in acetone, con bagno a ultrasuoni (S30H ELMASONIC) per 15 minuti.

Infine si sottopongono i vetrini ad un trattamento basico ossidante (RCA), attraverso il quale si effettua un'accurata pulizia e si attiva lo strato superficiale di ITO.

I vetrini vengono posti all'interno di un cristallizzatore, in una soluzione costituita da 20 ml di H₂O distillata e 1 ml di NH₃ al 33%, il sistema viene riscaldato a bagnomaria fino a 60°C. Successivamente si aggiungono 4 ml di H₂O₂ al 37% e si attendono 20 minuti.

I vetrini vengono lavati con H₂O distillata e alcol isopropilico, asciugandoli sotto flusso di azoto. Tali trattamenti permettono di ridurre la resistenza dell'ITO da 20 Ω a 17 Ω.

9.3 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Come primo strato organico presente sulla superficie di ITO troviamo un sottile film di PEDOT:PSS, un polimero semiconduttore che assorbe tra 900 nm e 200 nm.

Questo film consente un contatto nanometrico tra lo strato di ITO e la superficie dello strato fotoattivo, favorendo il drenaggio delle cariche positive, omogeneizzandone la velocità rispetto agli elettroni che sono più lenti.

La soluzione commerciale di PEDOT:PSS prevede la diluizione 1:1 con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti al sonicatore (per garantire la completa miscelazione), si procede con la filtrazione sottovuoto tramite filtro Gooch 2.

La deposizione di PEDOT:PSS sulla cella viene effettuata utilizzando il doctor blade, dispositivo che permette di realizzare strati nanometrici del polimero semiconduttore.

Lo strumento è costituito da una lama, che ha la funzione di stendere il sottile film, e da due manopole, che calibrano la distanza della lama dalla superficie del vetrino.

Una volta steso il film, il solvente in eccesso viene fatto evaporare in atmosfera inerte (azoto).

Utilizzando un cotton fioc immerso in alcol isopropilico, si effettua la rimozione di PEDOT:PSS alle due estremità del vetrino per consentire l'attacco dei morsetti durante le prove al multimetro e per evitare che le due parti di ITO vengano in contatto tramite il polimero semiconduttore.

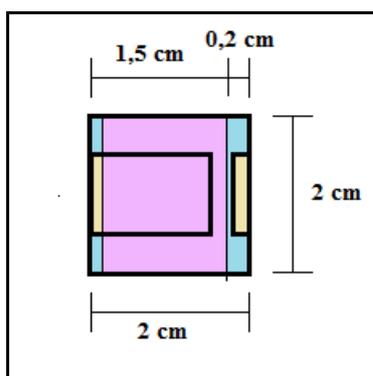


Fig. 3 Schema di una cella dopo la deposizione dello strato di PEDOT:PSS, colorato in violetto.

Il vetrino viene sottoposto ad un *primo trattamento di annealing termico* sottovuoto in pistola termica GKR-50 Büchi a 120°C per 2 ore.

Tale trattamento consente una migliore organizzazione strutturale del film, favorendone la capacità conduttiva e la completa anidricità.

9.4 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)

Lo strato fotoattivo, o blend, viene preparato miscelando un polimero donatore (nel nostro caso i derivati polimerici sintetizzati) ed un polimero accettore.

Il *polimero elettron-donatore* si eccita se esposto alla luce e passa da uno stato a più bassa energia ad uno stato a più alta energia.

Il *polimero elettron-accettore* è costituito da PCBM [(6,6)-fenil-C61-acido butirrico metilestere], un estere funzionalizzato con un fullerene C60, fornito dalla SES Research Texas.

Le soluzioni di blend testate sono preparate sciogliendo 10 mg di copolimero donatore e 10 mg di PCBM in 1 ml di clorobenzene. Una volta preparate, vengono trattate

fisicamente al sonificatore per 15 minuti e successivamente filtrate mediante siringa di vetro su filtro di teflon (\varnothing 0,2 μ m).

La blend viene infine deposta sullo strato di PEDOT:PSS per casting, cioè depositando qualche goccia di blend con una pasteur e facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area del vetrino. L'eccesso di blend viene eliminato ed il film depositato viene asciugato sotto flusso di azoto continuo.

Utilizzando un cotton fioc immerso in alcol isopropilico, si effettua la rimozione di PEDOT:PSS ad una estremità del vetrino per consentire l'attacco dei morsetti durante le prove al multimetro.

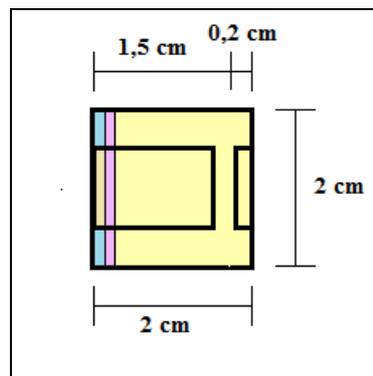


Fig. 4 Schema di una cella dopo la deposizione della blend polimerica, colorato in giallo.

Il vetrino viene sottoposto ad un *secondo trattamento di annealing termico* sottovuoto in pistola termica a 150°C per 20 minuti.

Tale trattamento consente una migliore organizzazione strutturale della blend polimerica, con formazione di domini cristallini.

9.5 Realizzazione del catodo di alluminio

Per poter chiudere il circuito è necessario depositare il catodo, costituito nel nostro caso da un sottile strato di alluminio. La deposizione del catodo viene effettuata utilizzando l'evaporatore di Edwards, strumento che permette di ottenere strati di spessore di un centinaio di nm; si verifica l'evaporazione sotto vuoto spinto (10^{-6} - 10^{-7} mbar) di una piccola quantità di Al depositata su un crogiolo di tungsteno (collegato ad una corrente intensa).

Viene protetta la parte delle celle sulla quale non si vuole depositare il catodo utilizzando una mascherina di carta stagnola sagomata con rettangoli di 1 x 1,5 cm e si inserisce tutto il sistema all'interno dell'evaporatore. Seguendo le procedure standard, si fa evaporare

l'alluminio. Tanto più tempo si lasciano i vetri all'interno dell'evaporatore e tanto più lo strato di Al risulterà spesso.

Prima di rimuovere i vetri dallo strumento si attendono circa 15 minuti per garantire il ripristino della pressione ambiente.

I vetri così realizzati possono essere subito misurati e vengono conservati in atmosfera inerte.

9.6 Studio delle performances delle celle

Lo studio delle performances delle celle viene effettuato con un multimetro Keithley 2400.

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

Con il multimetro viene misurato prima l'effetto fotoelettrico, cavo nero sull'anodo (ITO) e cavo rosso al catodo (Al), successivamente si effettuano prove al buio (diode) dove il cavo nero viene collegato al catodo (Al) ed il cavo rosso all'anodo (ITO).

Le prove al buio consentono di studiare il comportamento della cella come diode (assenza effetto fotoelettrico), evidenziando i punti dove questa conduce.

Bibliografia parte sperimentale

- [1] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, cap.3.
- [2] P. Bäuerle, F. Wüthner, S. Heid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 419.
- [3] R. Zoffoli, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2007/08, Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.
- [4] J. S. Lyndsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Letters*, 1986, 27, 4969.
- [5] M. Schäferling, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1132.
- [6] L. Zhai, R. L. Pilston, K. L. Zaiger, K. K. Stokes, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 2003, 36, 61.
- [7] L. Capacci, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2009/10 Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.