

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

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

**Nuovi polimeri tiofenici per celle fotovoltaiche  
con architettura BHJ**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Debora Quadretti

**RELATORE**

Prof. Massimiliano Lanzi

**CORRELATORE**

Dott.ssa Martina Marinelli

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**Sessione II**

---

**Anno Accademico 2017-2018**

---



# INDICE

## *Capitolo 1*

### *Introduzione*

<b>1.1 POLIMERI CONDUTTORI</b> .....	1
1.1.1 <i>Quadro generale</i> .....	1
1.1.2 <i>Meccanismo di conduzione elettrica</i> .....	2
1.1.3 <i>Drogaggio (o doping)</i> .....	3
<b>1.2 POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI</b> .....	5
<b>1.3 METODI DI SINTESI DI POLITIOFENI</b> .....	7
1.3.1 <i>Sintesi elettrochimica</i> .....	7
1.3.2 <i>Sintesi chimiche non regiospecifiche</i> .....	8
1.3.2.1 <i>Sintesi dealogenativa</i> .....	8
1.3.2.2 <i>Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico</i> .....	9
1.3.3 <i>Sintesi chimiche regiospecifiche</i> .....	11
1.3.3.1 <i>Metodo di McCullough</i> .....	11
1.3.3.2 <i>Metodo di Rieke-Chen</i> .....	12
<b>1.4 FUNZIONALIZZAZIONE DEI POLI(3-ALCHILTIOFENI) CON IL FULLERENE (C<sub>60</sub>)</b> .....	13
1.4.1 <i>Caratteristiche del fullerene</i> .....	13
1.4.2 <i>Produzione dei fullereni</i> .....	13
1.4.3 <i>Impiego del C<sub>60</sub> in celle fotovoltaiche</i> .....	14
<b>1.5 APPLICAZIONI</b> .....	14
1.5.1 <i>Celle fotovoltaiche</i> .....	14
1.5.2 <i>Batterie ricaricabili</i> .....	18
1.5.3 <i>Dispositivi elettrocromici</i> .....	19
1.5.4 <i>Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs)</i> .....	19
1.5.5 <i>Altre applicazioni</i> .....	20

## Capitolo 2

### Analisi e discussione risultati

<b>2.1 PREMESSA</b> .....	22
<b>2.2 SCOPO DELLA TESI</b> .....	22
<b>2.3 SINTESI</b> .....	23
2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] mediante litiazione .....	23
2.3.2 Sintesi del 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P] .....	24
2.3.3 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] da T6P .....	26
2.3.4 Polimerizzazione in miscela del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br] .....	27
2.3.5 Sintesi del PT6BrR da GRIM (Grignard Metathesis Polymerization) .....	28
2.3.6 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] .....	30
<b>2.4 CARATTERIZZAZIONE <sup>1</sup>H-NMR</b> .....	31
<b>2.5 CARATTERIZZAZIONE FT-IR</b> .....	37
<b>2.6 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS</b> .....	39
<b>2.7 ANALISI TGA</b> .....	42
<b>2.8 ANALISI DSC</b> .....	44
<b>2.9 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE</b> .....	47
<b>2.10 CONCLUSIONI</b> .....	48

## Capitolo 3

### Parte sperimentale

<b>3.1 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA</b> .....	50
<b>3.2 SOLVENTI</b> .....	50
3.2.1 Dietil etere (Et <sub>2</sub> O) e Tetraidrofurano (THF) anidri .....	50
3.2.2 Cloroformio anidro (CHCl <sub>3</sub> ) .....	50
<b>3.3 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br] MEDIANTE LITIAZIONE</b> ....	51
<b>3.4 SINTESI DEL 3-[6-(4-METOSSIFENOSSI)ESIL]TIOFENE [T6P]</b> .....	51
3.4.1 Preparazione del reattivo di Grignard .....	51
3.4.2 Reazione di Coupling .....	52
<b>3.5 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br] DA T6P</b> .....	53
<b>3.6 POLIMERIZZAZIONE IN MISCELA DEL POLI[3-(6-BROMOESIL)TIOFENE] [PT6Br]</b> .....	54

<b>3.7 SINTESI DEL PT6BrR DA GRIM (Grignard Metathesis Polymerization)</b> .....	54
3.7.1 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2,5-BT6Br) .....	54
3.7.2 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] da 2,5-BT6Br (PT6BrR) .....	55
<b>3.8 SINTESI DEL POLI[3-(6-BROMOESIL)TIOFENE-co-3-(6-FULLERENILESIL)TIOFENE]</b> .....	56
3.8.1 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] regiolegolare avente il 25% in moli teorico di C <sub>60</sub> .....	56
3.8.2 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] avente il 75% in moli teorico di C <sub>60</sub> .....	57
<b>3.9 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA</b> .....	57
3.9.1 Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale .....	57
3.9.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS .....	58
3.9.3 Realizzazione dello strato fotoattivo .....	59
3.9.4 Realizzazione del catodo di alluminio .....	59
 <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	 61



## *Abstract*

Recently, as the fossil fuels strongly decreased, several studies have been conducted in order to exploit solar power as an alternative source of energy. To make this possible with sustainable costs, the attention has been focused on the development of organic photovoltaic solar cells (OPVs) based on polymeric photoactive layer.

The aim of this work is to describe the synthesis and characterization of new copolymers, poly[3-(6-fullerenylhexyl)thiophene-co-3-(6-bromohexyl)thiophene], starting from soluble regioregular (PT6BrR) and regiorandom (PT6Br) homopolymeric precursors. These materials are new intrinsically conductive copolymers made of thiophenic units bearing a fullerene and a bromine atom at the end of a hexylic side chain.

The obtained homopolymers and copolymers have been widely characterized with different techniques, such as  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR and UV-Vis spectroscopy, thermal analysis (DSC and TGA) and gel permeation chromatography (GPC). All the synthesized materials were tested as active media in organic solar devices of BHJ type, blended with PC<sub>61</sub>BM (1:1 w/w) as the acceptor material and as double-cable materials.

Recentemente, data la drastica diminuzione delle fonti fossili, sono stati condotti diversi studi al fine di poter sfruttare l'energia solare come fonte alternativa. Per renderla economicamente vantaggiosa, sono state ideate celle solari organiche (OPVs) basate su uno strato fotoattivo di tipo polimerico.

Lo scopo del seguente lavoro è descrivere la sintesi e la caratterizzazione di nuovi copolimeri, poli[3-(6-fullerenilesil)tiofene-co-3-(6-bromoesil)tiofene], a partire da precursori omopolimerici solubili regioregolari (PT6BrR) e non regioregolari (PT6Br). Questi materiali sono nuovi copolimeri intrinsecamente conduttivi costituiti da unità tiofeniche recanti un fullerene ed un atomo di bromo in fondo alla catena laterale.

Questi omopolimeri e copolimeri sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche quali spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR e UV-Vis, analisi termiche (DSC e TGA) ed analisi cromatografica a permeazione su gel (GPC). Tutti i materiali sintetizzati sono stati anche testati come strato fotoattivo di tipo BHJ all'interno di celle organiche fotovoltaiche, in blend fisiche con PC<sub>61</sub>BM (con rapporto 1:1 in peso) o tal quali come materiale double-cable.





# CAPITOLO 1

## Introduzione

### ***1.1 POLIMERI CONDUTTORI***

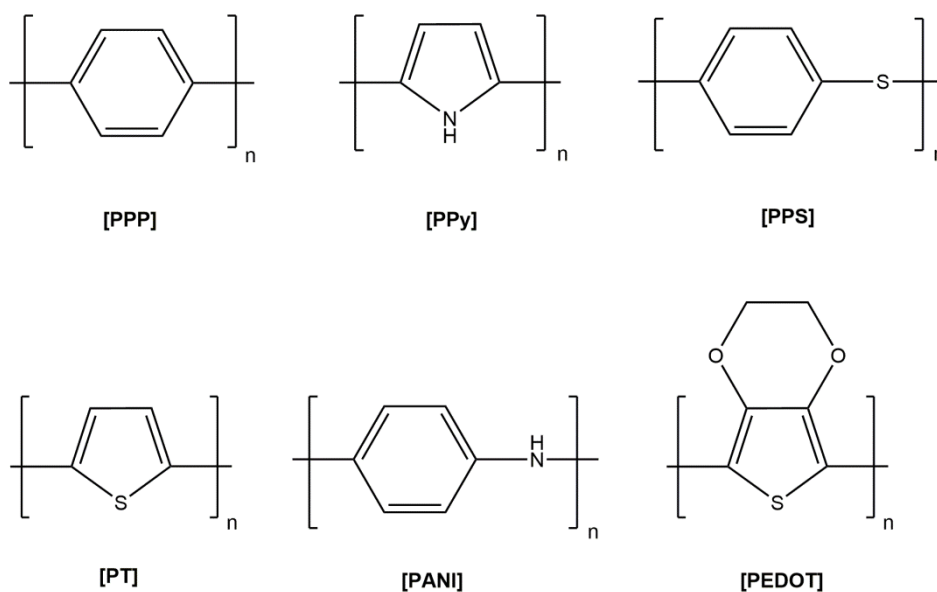
#### *1.1.1 Quadro generale*

La famiglia dei polimeri elettroattivi comprende i cosiddetti polimeri conduttori, cioè materiali plastici che consentono il passaggio di corrente elettrica. Sostanzialmente si tratta di composti polimerici caricati con un elemento che favorisce la conduzione elettrica (polimeri estrinsecamente conduttori, ECPs) o polimeri intrinsecamente conduttori<sup>1</sup> (ICPs), che devono le loro proprietà conduttrici alla loro struttura e alla possibilità di essere drogati.

Questi ultimi, in particolare, suscitano grande interesse in quanto con la loro scoperta è stato possibile unire le proprietà elettriche dei metalli alle caratteristiche di flessibilità, lavorabilità, leggerezza e processabilità, tipiche dei materiali polimerici. Oltre ad essere materiali che presentano proprietà conduttrici migliori rispetto agli ECPs, gli ICPs non richiedono quantità elevate di drogante, un fattore certamente molto importante dal punto di vista della sostenibilità del processo di produzione.

Il primo polimero che mostrò caratteristiche conduttive simili ai metalli, il poli-nitrato di zolfo (SN)<sub>x</sub>, fu scoperto alla fine degli anni '70. Nel 1977 Heeger, McDiarmid e Shirakawa scoprirono che il poliacetilene (CH)<sub>x</sub>, se opportunamente drogato, mostrava una conducibilità elevata, variabile tra quella tipica di un semiconduttore e quella di un metallo. Tale peculiarità è dovuta alla struttura stessa del polimero, sia in forma cis che trans, la quale garantisce un sistema coniugato altamente esteso.

Il poliacetilene è stato molto studiato ed usato come modello per lo sviluppo di altri polimeri coniugati drogabili, tra cui il poli-p-fenilene (PPP), polipirrolo (PPy), poli-p-fenilenesolfuro (PPS), politiofene (PT), polianilina (PANI) ed il polietilendiossiofene (PEDOT) (Figura 1).



**Figura 1.** Strutture di alcuni polimeri intrinsecamente conduttori.

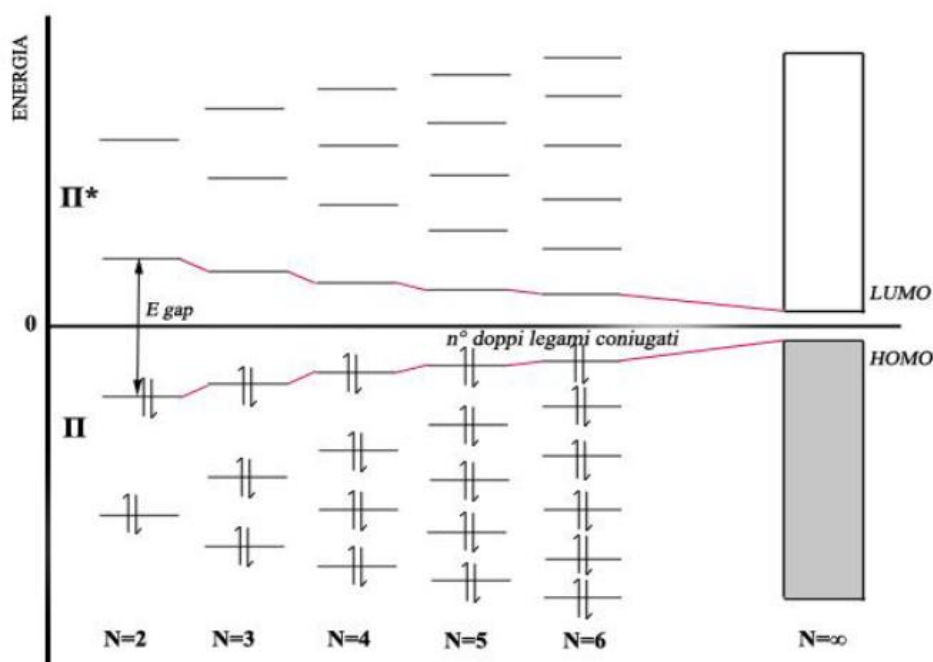
Essendoci libera rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro polimerico, questi polimeri possono assumere qualsiasi conformazione, anche se quella planare è favorita in quanto permette la migliore sovrapposizione degli orbitali p dei singoli anelli dando la maggiore estensione di coniugazione.

### 1.1.2 Meccanismo di conduzione elettrica

Nonostante in entrambi i casi venga impiegato il “modello a bande” per spiegare la natura della conducibilità, i polimeri intrinsecamente conduttori sono ben diversi dai semiconduttori inorganici. In particolare, la carica nei metalli viene trasportata dagli elettroni mentre nei polimeri conduttori le specie responsabili della conduttività sono solitoni carichi, detti polaroni e bipolaroni.

In generale la conducibilità elettrica dipende dalla struttura elettronica, in particolar modo dagli elettroni  $\pi$  di valenza. I livelli energetici  $\pi$  e  $\pi^*$ , rispettivamente di legame e di anti-legame, sono separati da una quantità di energia, detta energy gap ( $E_g$ ), che determina la possibilità di conduzione nel materiale. Nel caso di polimeri coniugati, questa differenza di energia tra la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB) diminuisce all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, fino a dare un insieme pressoché continuo di livelli elettronici isoenergetici tra di loro (Figura 2). Essendo il gap energetico non proibitivo, i

polimeri coniugati risultano essere una categoria intermedia tra gli isolanti ed i metalli, ovvero sono definiti semiconduttori.



**Figura 2.** Distribuzione dei livelli energetici in funzione del numero di doppi legami coniugati.

Agire sull'estensione di coniugazione comporta quindi un aumento di conducibilità, in quanto una diminuzione di energy gap agevola il salto dell'elettrone eccitato dall'orbitale molecolare a più alta energia (HOMO) della VB all'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO) della CB.

Tuttavia, è da tenere conto che l'incremento di conducibilità è strettamente correlato all'estensione di coniugazione, la quale non è mai molto elevata a causa della presenza di eventuali impurezze o difetti strutturali (gruppi terminali).

### 1.1.3 Drogaggio (o doping)

Nonostante gli ICPs per definizione siano intrinsecamente conduttori, talvolta presentano valori di conducibilità molto bassi; addirittura nel caso del PPP sono tali per cui viene considerato un isolante. Al fine di ottenere le prestazioni finali fino ad ora discusse, è dunque necessario ricorrere al drogaggio del polimero.

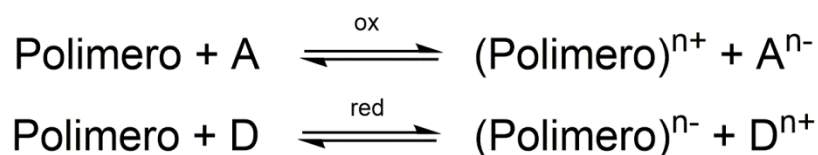
Questa operazione viene impiegata anche nel caso di semiconduttori inorganici, posizionando la specie drogante all'interno del reticolo del materiale e portando così alla formazione di siti

elettron-ricchi ed elettron-deficienti senza che si abbiano trasferimenti di carica. Invece, nel caso di materiali organici quali gli ICPs, il processo di drogaggio implica il trasferimento di carica in parziali ossidazioni e riduzioni che aumentano la mobilità delle specie trasportatrici di carica.

La quantità di drogante incorporato nel polimero, a seconda della tecnica impiegata, dipenderà dalla sua tensione di vapore o dalla sua concentrazione in soluzione, dalla temperatura e dal tempo impiegato. Esistono diverse tipologie di drogaggio:

- *Doping elettrochimico*: l'operazione avviene in una cella elettrochimica avente un elettrodo costituito del materiale di interesse e mediante l'uso di una sorgente di corrente si forzano gli elettroni in una direzione, generando una separazione di carica.
- *Impianto di ioni*: un materiale si può drogare bombardandolo con ioni che si vanno a legare covalentemente con il materiale in maniera strettamente correlata all'energia del fascio ionico impiegato.
- *Drogaggio fotochimico*: si ottiene trattando il polimero con una specie drogante che è inerte verso il materiale e risulta attiva dopo reazione fotochimica promossa da radiazioni UV.
- *Drogaggio chimico*: si tratta il polimero con specie chimiche elettron-accettrici o donatrici.

In generale, il drogaggio consiste in una reazione tra il polimero di interesse ed una specie elettronaccettrice (A) o elettron donatrice (D), portando così alla formazione di policationi o polianioni ( $P^+$  o  $P^-$ ) controbilanciati da un controione che mantiene l'elettroneutralità del sistema senza partecipare alla conduzione. Le reazioni possono così essere schematizzate come segue (Figura 3):



**Figura 3.** Reazioni di drogaggio di un generico polimero.

Nel caso in cui avvenga una ossidazione si parla di drogaggio “p” (positivo) e si usano specie elettron-accettrici come  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . L'aggiunta di un

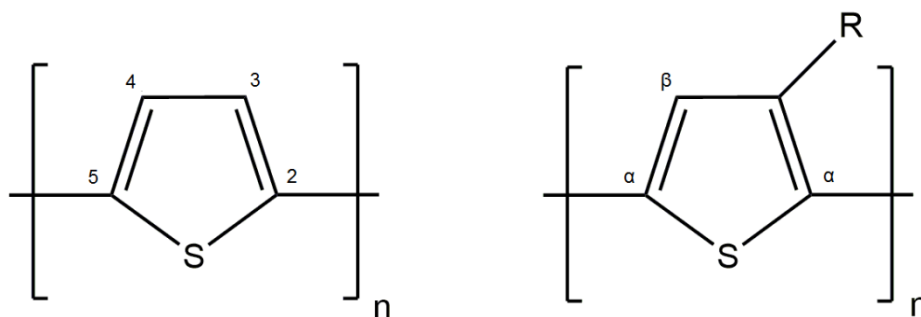
ossidante porta alla formazione di specie radical-cationiche e cariche positive lungo la catena macromolecolare, generando così polaroni e/o bipolaroni che promuovono un'ulteriore delocalizzazione di carica e una conseguente diminuzione di  $E_g$ , responsabile dell'aumento di conducibilità nel materiale.

Nel caso in cui avvenga una riduzione il drogaggio viene definito "n" (negativo) e le specie elettrone-donatrici, quali metalli alcalini (Li, Na, K), comportano la formazione di polaroni anionici che agiscono in ugual modo ai polaroni cationici.

Poiché in base alla capacità ossidante o riducente del drogante impiegato si ottengono polimeri a diversa conducibilità, è dunque importante la scelta in funzione dell'applicazione finale.

## 1.2 POLITIOFENI E POLIALCHILTIOFENI <sup>2</sup>

Negli ultimi anni, l'interesse sui polimeri conduttori è stato portato in particolar modo sul politiofene (PT) e sui poli-alchiltiofene (PATs) (Figura 4), ovvero polieterocicli aromatici in cui gli anelli sono legati tra loro tramite le posizioni  $\alpha$ .



**Figura 4.** Struttura del politiofene e di un poli(3-alchiltiofene).

Il politiofene presenta una elevata conducibilità (10-100 S/cm), resistenza al calore e bassa tossicità. Inoltre, l'elevato potenziale redox ( $E^\circ = 0,70$  V) gli conferisce un'elevata stabilità: infatti, allo stato neutro risulta essere stabile fino a 350°C in aria e fino a 900°C se posto in atmosfera inerte.

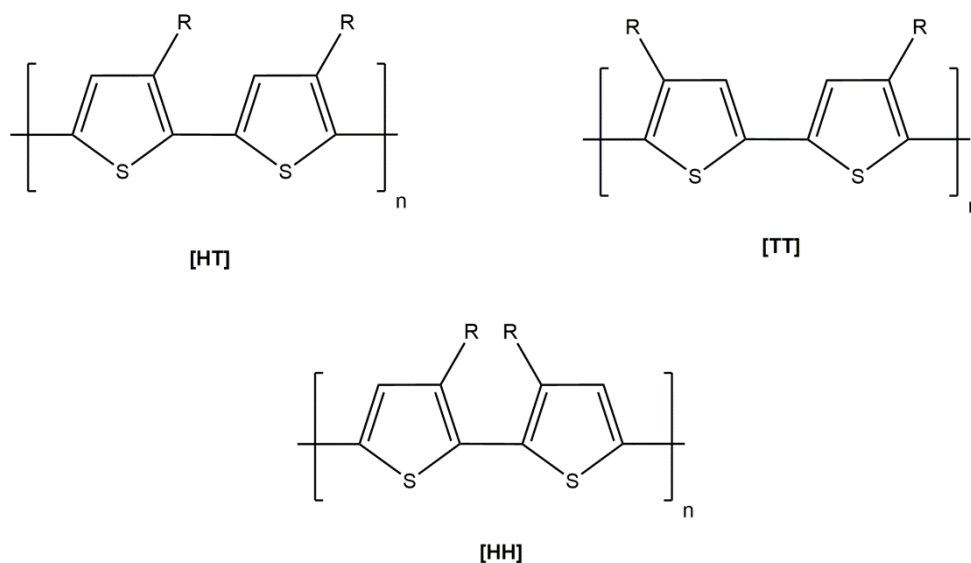
Nonostante ciò, l'insolubilità nei comuni solventi organici e la difficile lavorazione, data dalla temperatura di degradazione più bassa rispetto a quella di fusione, rendono il politiofene non funzionalizzato un materiale difficilmente processabile ed apparentemente non adatto a scopi industriali. La soluzione è data dai poli-alchiltiofene, nei quali il sostituito in posizione 3 (da

cui deriva il nome di P3ATs) diminuisce l'impaccamento tra le catene macromolecolari consentendo quindi una diminuzione della cristallinità e, di conseguenza, la sua lavorazione. Questo effetto plastificante avviene nel caso in cui il sostituito sia una catena alchilica flessibile di opportuna lunghezza, scoperta essere idealmente di 4-6 atomi di carbonio. Infatti, se la catena fosse di lunghezza inferiore non produrrebbe un adeguato effetto plastificante, mentre se avesse un numero di carboni maggiore potrebbe incidere in modo altamente negativo sulla conducibilità.

La diminuzione di conducibilità finale del polimero è dunque una conseguenza dell'ingombro sterico, in quanto le catene alchiliche diminuiscono l'impaccamento delle catene macromolecolari, inibendo la libera rotazione attorno i legami C-C e la planarità degli anelli aromatici, con conseguente minor delocalizzazione di carica. Tale diminuzione si traduce in una riduzione dell'estensione del sistema coniugato, un aumento dell'energy gap tra le due bande e una conseguente diminuzione della conducibilità del polimero.

La presenza di un sostituito in posizione 3 non solo produce gli effetti appena descritti, ma determina anche la formazione di differenti accoppiamenti tra le posizioni  $\alpha$  delle unità ripetitive che costituiscono la catena macromolecolare. In questo modo, non essendo più equivalenti tra loro, si possono formare tre diverse diadi configurazionali (Figura 5): testa-coda (HT o 2-5'), coda-coda (TT o 5-5') e/o testa-testa (HH o 2-2').

Se un polimero contiene solo accoppiamenti HT si definisce regioregolare, mentre se sono presenti altri accoppiamenti allora si tratta di un polimero non regioregolare.



**Figura 5.** Struttura di alcuni polimeri intrinsecamente conduttori.

Inevitabilmente, l'isomeria strutturale data dai diversi concatenamenti si ripercuote anch'essa sull'estensione della coniugazione e quindi sulle proprietà finali del polimero. Dunque, si intuisce che è preferibile la sintesi di un polimero regioregolare piuttosto del medesimo non regioregolare per avere prestazioni finali migliori in termini di proprietà elettroniche e di conducibilità elettrica.

### ***1.3 METODI DI SINTESI DI POLITIOFENI***<sup>3</sup>

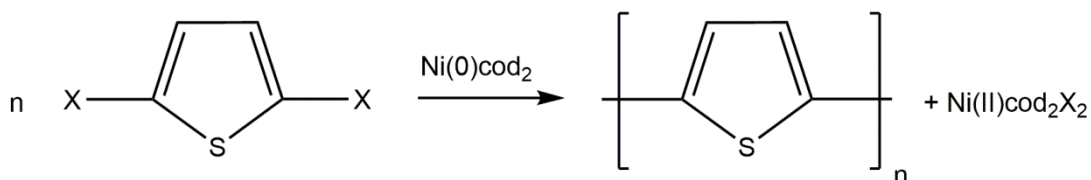
#### *1.3.1 Sintesi elettrochimica*

Come precedentemente accennato, la polimerizzazione per via elettrochimica di tiofeni prevede l'utilizzo di un elettrodo (di Pt o ITO), immerso in una soluzione acquosa o organica di monomero, sul quale avviene direttamente la reazione di accrescimento della catena. Generalmente, questa strategia viene impiegata per politiofeni non sostituiti e può essere sia catodica che anodica, sebbene quest'ultima sia preferibile in quanto maggiormente versatile e con formazione di un film con spessore controllabile.

Nel dettaglio, il meccanismo consiste in una prima fase di ossidazione del tiofene di partenza a radical catione, con conseguente formazione di specie cariche sulla superficie dell'elettrodo su cui si trova depositato. In seguito ad una reazione di coupling tra due radical cationi, si forma un dimero cationico a cui segue una riaromatizzazione ed infine la formazione di un dimero mediante perdita di due protoni (driving force del processo). Ripetendo il ciclo si ha così la crescita della catena macromolecolare del polimero (Figura 6). La reazione termina nel momento in cui si ha la precipitazione del polimero, a causa della sua insolubilità nel solvente impiegato.





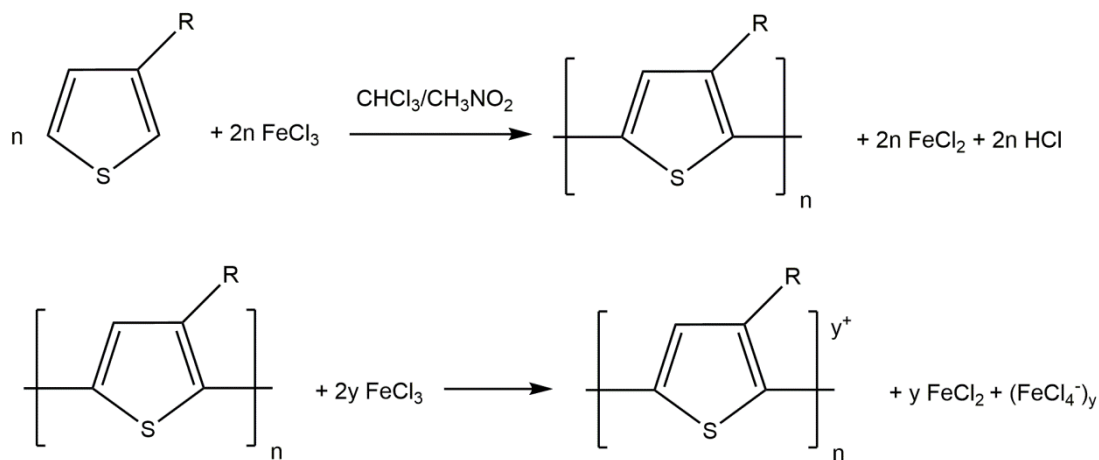


**Figura 7.** Schema di sintesi dealogenativa di un 2,5-dialogenotiofene generico.

Questa sintesi non regiospecifica consente di ottenere buone rese di reazione e poli(3-alciltiofeni) con pesi molecolari medi abbastanza soddisfacenti. E' però da tenere conto che, nel caso in cui si voglia polimerizzare un 2,5-dialogeno-3-alciltiofene, il polimero risultante presenterà una struttura di tipo regiorandom, spesso di scarso interesse dal punto di vista applicativo.

#### 1.3.2.2 Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico<sup>4</sup>

Tale sintesi, definita anche polimerizzazione in miscela, consiste nell'utilizzo di un ossidante ( $\text{FeCl}_3$ ) per generare un polimero a bassa regioregolarità. La scelta del tricloruro ferrico risiede nella sua sostenibilità economica e nelle sue proprietà, quali non tossicità e carattere acido di Lewis. Tale caratteristica consente di esser impiegato sia da agente polimerizzante che da agente ossidante (Figura 8) se utilizzato in una miscela di solventi nei quali risulta insolubile. Questa condizione è necessaria per garantire la coordinazione con il monomero tiofenico in quanto, così facendo, vengono mantenute attive le sue lacune di coordinazione (orbitali d), consentendo la successiva polimerizzazione.



**Figura 8.** Schema di una polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico.

È una strategia semplice e di basso costo che, impiegata su scala industriale, consente di ottenere poli(3-alciltiofeni) drogati, quindi nella forma più conduttiva. Un'altra peculiarità di questa reazione è l'uso di un forte eccesso di ossidante (rapporto molare 1:4) rispetto al monomero tiofenico: durante la polimerizzazione si libera acido cloridrico che viene allontanato dal sistema sotto forma di  $\text{HClO}_4$  grazie proprio alla presenza di  $\text{FeCl}_3$ . Quindi non solo consente di generare il prodotto finale, bensì garantisce una maggior purezza allontanando l'acido liberatosi che altrimenti porterebbe a degradazione del polimero.

Analizzando in dettaglio il meccanismo di reazione di seguito riportato (Figura 9), si hanno sostanzialmente dei cicli in cui avviene la formazione di radicali cationi tiofenici che, accoppiando con un'altra molecola di monomero, perdono protoni in combinazione ad una ulteriore ossidazione. In questo modo si ottiene un polimero con una buona resa di reazione, pesi molecolari elevati ma non completa regioregolarità (70-80% HT).

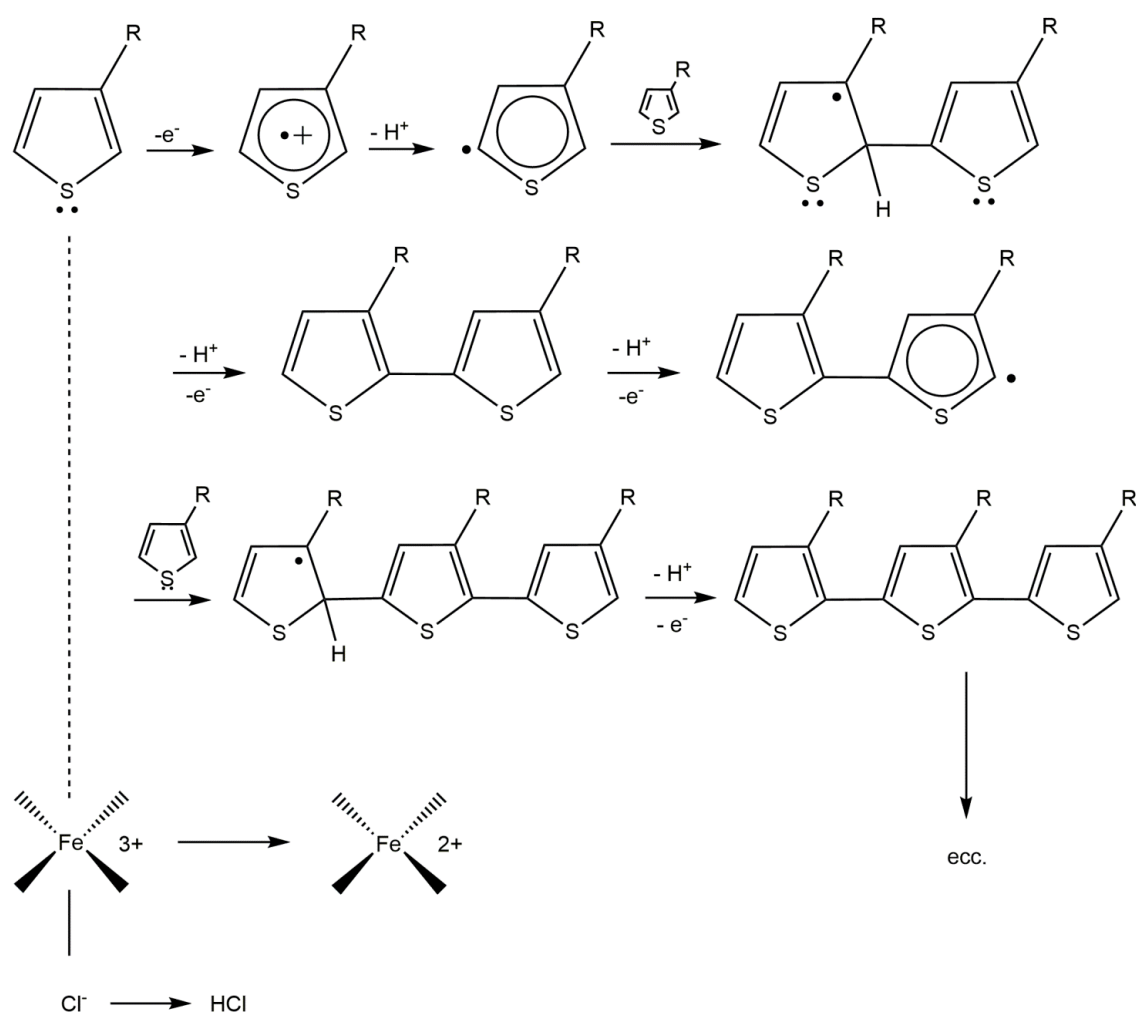


Figura 9. Meccanismo di polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ .

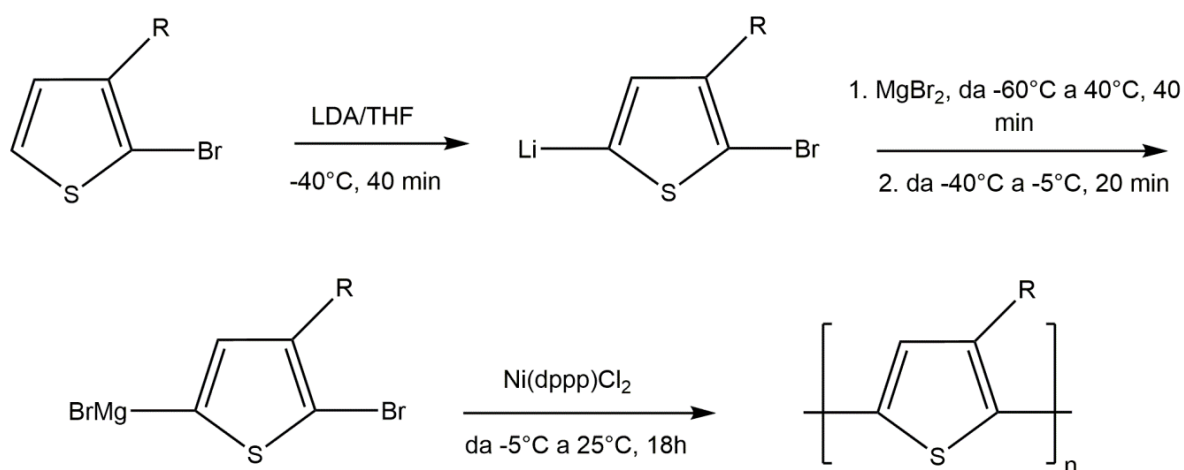
### 1.3.3 Sintesi chimiche regiospecifiche

Sono sintesi che prevedono la formazione di un prodotto altamente regioregolare, ovvero con un elevato contenuto di accoppiamenti HT (ca. 90%). Negli anni, sono state utilizzate diverse strategie con lo scopo di creare legami prevalentemente in posizione  $\alpha$ , ma tutte basate sull'utilizzo di monomeri 3-alciltiofenici sostituiti in posizione 2 e 5 con buoni gruppi uscenti e quindi capaci di partecipare a reazioni di eliminazione, per favorire la polimerizzazione desiderata.

#### 1.3.3.1 Metodo di McCullough<sup>5</sup>

Una delle sintesi più conosciute ed utilizzate per ottenere poli(3-alciltiofeni) regioregolari è quella ideata, e successivamente revisionata, da McCullough negli anni '90.

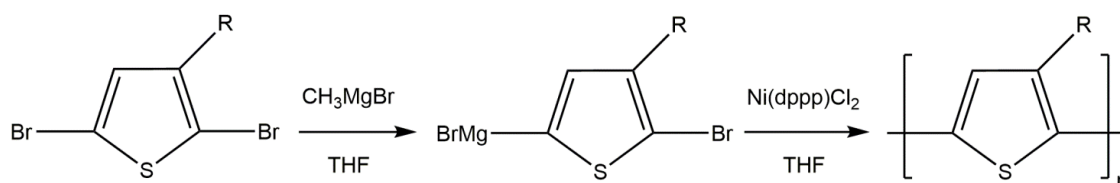
La prima strategia consisteva nella sintesi del 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene, monomero di partenza, e la sua successiva polimerizzazione in presenza del catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, come rappresentato nello schema seguente (Figura 10):



**Figura 10.** Polimerizzazione dei poli(3-alciltiofeni) proposta da McCullough.

Si tratta di una sintesi laboriosa che richiede condizioni drastiche da rispettare per garantire l'elevata regioregolarità nel prodotto finale: pertanto, lo stesso McCullough ideò successivamente una strategia alternativa per ottenere un prodotto con le medesime caratteristiche.

La sintesi recentemente proposta, nota come GRIM (Grignard Metathesis Polymerization), prevede l'uso del 2,5-dibromo-3-alciltiofene come monomero di partenza, la formazione di un reattivo di Grignard in posizione 5 mediante l'utilizzo di metilmagnesiobromuro e la successiva polimerizzazione mediante cross-coupling con lo stesso catalizzatore (Figura 11).

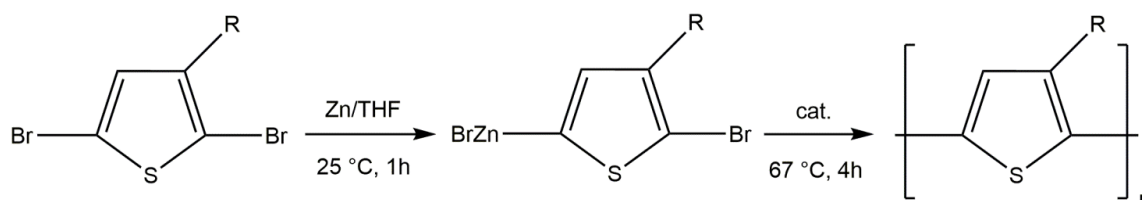


**Figura 11.** Nuova via di polimerizzazione secondo McCullough.

Questo metodo, oltre ad essere semplice e veloce, si è rivelato migliore rispetto a quello precedente in quanto presenta il vantaggio di ottenere un prodotto con purezza e resa maggiore. Inoltre, le migliori proprietà elettriche ed ottiche dei materiali costituiti dai polimeri derivanti da questa sintesi sarebbero tali da giustificare il costo di sintesi a livello commerciale.

### 1.3.3.2 Metodo di Rieke-Chen<sup>6</sup>

Nonostante la nuova sintesi proposta da McCullough sia la più utilizzata, è possibile seguire una via alternativa che prevede l'uso dello stesso monomero di partenza ma reattivi diversi, in particolare il cosiddetto Zn di Rieke. Esso reagendo con quest'ultimo e polimerizzando in presenza di un catalizzatore a base di nichel o palladio, fornisce un poli(3-alciltiofene) con caratteristiche simili alla sintesi precedentemente discussa (Figura 12).



**Figura 12.** Schema di sintesi regiospecifica di Rieke-Chen.

Questa sintesi è stata studiata ma ha trovato scarse applicazioni a causa della minor regiospecificità del primo passaggio, dovuta alle temperature impiegate ed all'ingombro

sterico del sostituente R. Nonostante ciò, le rese sono comunque tali da consentirne l'utilizzo anche in ambito industriale.

#### ***1.4 FUNZIONALIZZAZIONE DEI POLI(3-ALCHILTIOFENI) CON IL FULLERENE (C<sub>60</sub>)***

##### *1.4.1 Caratteristiche del fullerene*

Scoperto ufficialmente nel 1985, il fullerene è una molecola costituita da 60 atomi di carbonio disposti in una struttura a gabbia chiusa e vuota. Questa è costituita da 12 pentagoni e 20 esagoni ed essendo condizione necessaria per la formazione della caratteristica struttura 3D, ogni sei esagoni c'è un pentagono.

Si tratta inoltre di una molecola cineticamente stabile ma non termodinamicamente a causa della tensione di legame (driving force): il fullerene non presenta anelli aromatici bensì legami singoli alternati a doppi legami, comportandosi come una olefina elettrone povera tensionata e quindi partecipa a reazioni classiche dei doppi legami.

##### *1.4.2 Produzione dei fullereni*

Il metodo tradizionale per la generazione di fullereni, in particolare il C<sub>60</sub>, prevede l'esposizione di una superficie grafitica ad un arco a scarica elettrica, il quale provoca la vaporizzazione del carbonio ed il suo conseguente raffreddamento a residuo fuliginoso. Da quest'ultimo, anche se con rese che si aggirano intorno al 10/15%, è possibile estrarre mediante estrazione liquida i fullereni formati. Le condizioni richieste sono: una elevata corrente a bassa tensione, elevata temperatura (5300 K), bassa pressione e la presenza di un gas inerte quale argon.

Date le condizioni e l'elevato costo che non permettono una sostenibilità economica e riproducibilità su scala industriale, è stato studiato un metodo alternativo per ottenere fullereni a partire da cilindri a base grafitica. Quest'ultimo consiste nell'uso di luce solare concentrata come fonte di energia a temperature inferiori rispetto all'arco elettrico. I vantaggi rispetto al precedente metodo sono molti: non è richiesta una elevata purezza della grafite di partenza, si ha un minor uso di solventi e consumo energetico e dunque un minor costo di investimento.

### *1.4.3 Impiego del C<sub>60</sub> in celle fotovoltaiche*

Nonostante la scarsa reattività e l'elevata stabilità del fullerene, è stato riscontrato in studi precedenti<sup>7</sup> che la sua presenza come specie elettrone-accettrice all'interno dello strato attivo di una cella fotovoltaica risulta molto promettente. In particolare, nel 1992 il gruppo di Heeger e Wudl osservò un rapido trasferimento di elettroni da parte di un polimero coniugato nei confronti del fullerene (C<sub>60</sub>). Inoltre, se esso si trova direttamente legato al polimero intrinsecamente conduttore consente un controllo morfologico maggiore e diminuisce la distanza donatore-accettore, incrementando così l'area interfacciale e di conseguenza l'efficienza finale della cella. Tali polimeri recanti il fullerene, oltre ad essere facilmente sintetizzabili, presentano il vantaggio di poter essere impiegati tal quali all'interno della cella. Questa risulta dunque essere una applicazione di notevole interesse e che permette di ottenere prestazioni elevate.

## **1.5 APPLICAZIONI**

### *1.5.1 Celle fotovoltaiche*

Essendo fonti in via di esaurimento, negli anni è diventato necessario cercare sempre più una alternativa ai combustibili fossili: una possibile soluzione è certamente data dalle energie rinnovabili, ovvero forme di energia quali quella idroelettrica, eolica e solare, la cui fonte è per natura non esauribile in tempi apprezzabili ed è a costo zero.

In particolare, la radiazione solare come fonte di energia può essere sfruttata mediante dispositivi chiamati celle fotovoltaiche o solari che, se irradiati, convertono direttamente la luce solare in elettricità (Figura 13).



**Figura 13.** Pannelli solari costituiti da un insieme di celle fotovoltaiche.

Alla base del loro funzionamento c'è il cosiddetto effetto fotovoltaico, ovvero l'interazione fisica tra la radiazione elettromagnetica solare e gli elettroni di valenza di un materiale semiconduttore. Poiché si ha promozione di quest'ultimi nella banda di conduzione, emerge dunque l'importanza dell'impiego di materiali semiconduttori, ovvero quei composti che hanno valori di energy gap non proibitivi e tali da poter favorire la promozione elettronica da una banda all'altra.

Attualmente per la realizzazione di questi dispositivi vengono impiegati materiali inorganici come cristalli di silicio (tal quale o in forma drogata), tellurio di cadmio o arseniuro di gallio, in quanto mostrano un'efficienza di conversione relativamente alta (circa 15-20%). Per ovviare ai problemi legati al loro utilizzo, quali il costo elevato e le questioni ambientali, è stata cercata un'alternativa nelle celle solari costituite da materiali organici dette OPVs (organic photovoltaic cells). In particolare, i vari studi sono stati centrati sull'uso di sottili film polimerici (PSCs – polymer solar cells) come strato conduttivo, poiché consentono di fabbricare su larga scala dispositivi leggeri e flessibili attraverso processi a basso costo, a minor impatto ambientale ed altamente produttivi.

Per i motivi precedentemente discussi, i polimeri coniugati trovano un largo impiego nelle celle fotovoltaiche, specialmente i politiofeni.

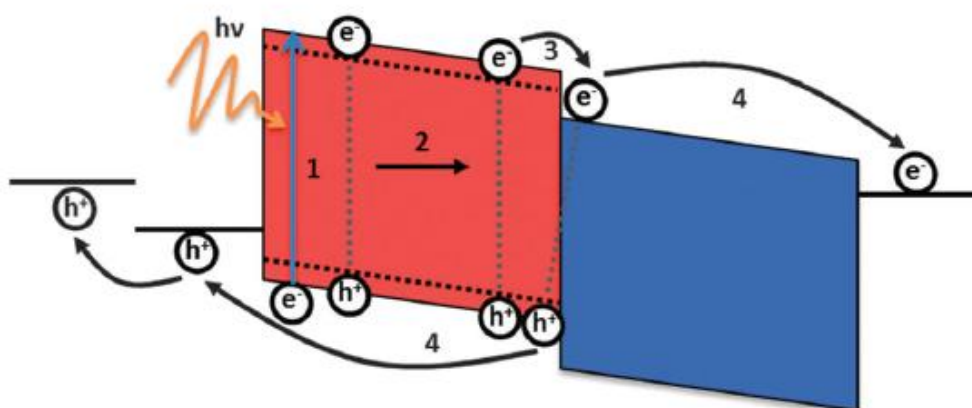
Le celle solari organiche possono essere di varie tipologie, quali Single Layer, Bilayer, Bulk Heterojunction (BHJ), ognuna delle quali è contraddistinta da un diverso strato attivo, da cui deriva il nome della cella.

Nel seguente lavoro di tesi sono state create celle ad architettura BHJ, costituite da un unico strato in cui si ha sia il materiale elettrone-donatore che la specie elettrone-accettrice in blend fisico, e celle in cui le specie EA e ED sono appartenenti alla catena macromolecolare del polimero stesso. In questo modo il trasporto di cariche non risente della distanza tra le due specie, si ha una maggior area superficiale e si possono ottenere efficienze soddisfacenti intorno al 4-5%<sup>7</sup>.

Tuttavia, presentano un rendimento minore rispetto alle celle classiche a base inorganica (10-12%) e svantaggi che le rendono ancora oggetti in fase di sviluppo, come la sensibilità ad agenti esterni (acqua ed ossigeno), una costante dielettrica bassa, un trasporto minore di cariche rispetto ai materiali inorganici e debole schermatura delle cariche opposte.

Il meccanismo delle PSCs BHJ, rappresentato in Figura 14, può essere descritto sostanzialmente in quattro passaggi fondamentali:

- assorbimento dei fotoni della radiazione solare e promozione di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione con generazione di eccitoni, cioè coppie lacuna-elettrone interagenti mediante forza di Coloumb;
- diffusione dell'eccitone all'interfaccia donatore-accettore tramite potenziale chimico;
- trasferimento di carica dall'orbitale LUMO del materiale donatore all'orbitale LUMO del materiale accettore
- separazione di carica con formazione di cariche libere; essendo attratte in direzione opposta e raccolte dagli elettrodi, presenti agli estremi della cella, si genera una differenza di potenziale all'interno della cella.



**Figura 14.** Schema del meccanismo di una cella fotovoltaica organica in cui è presente una interfaccia ED/EA.<sup>8</sup>

La presenza della specie elettrone-accettore è fondamentale in quanto gli elettroni eccitati decadrebbero nella banda di valenza, perdendo energia sotto forma di luce o calore. In genere, il materiale ED deve possedere elevato potenziale di ionizzazione (IP) mentre il materiale EA deve essere caratterizzato da una elevata affinità elettronica. Inoltre, il trasferimento di carica (hopping) deve essere estremamente veloce ed affinché ciò sia possibile, è necessario che la banda di conduzione (LUMO) del donatore e la banda di valenza (HOMO) dell'accettore siano in successione.

Il principio di funzionamento di una cella fotovoltaica, paragonabile a quello di un diodo di elevata superficie, può essere descritto mediante la curva densità di corrente/tensione di seguito riportata (Figura 15).



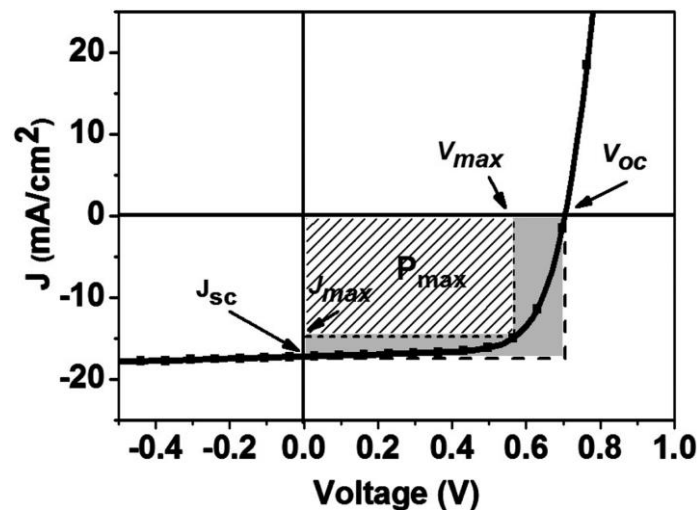


Figura 15. Curva densità di corrente/tensione tipica di una cella solare<sup>9</sup>.

Come si può osservare, esiste un punto della curva in cui si ottiene il valore massimo di potenza  $P_{max}$ , che viene definito potenza di picco della cella, in corrispondenza del quale la cella genera la sua potenza massima. In aggiunta è possibile osservare la condizione in cui si ha la cosiddetta corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ), cioè la massima corrente generata dalla cella in quanto incontra resistenza nulla nel sistema. In condizioni opposte si ha il massimo valore di tensione ottenibile quando la cella non è percorsa da corrente, detto di circuito aperto ( $V_{oc}$ ).

Le prestazioni di una cella fotovoltaica dipendono da vari fattori e si misurano in termini di efficienza di conversione ( $\eta$ ), ovvero il rapporto tra la massima potenza ottenibile e la potenza di ingresso della luce incidente ( $P_s$ ). Essa può anche essere definita nel seguente modo:

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

Il fattore di riempimento è estremamente importante nel calcolo dell'efficienza di conversione in quanto è un fattore che tiene in considerazione la non idealità del dispositivo. Dunque, in base alla cella realizzata si ottengono valori di FF diversi che consentono di dare una indicazione più veritiera e omogenea sulle prestazioni finali del dispositivo.

In pratica,  $\eta$  viene anche detta efficienza di conversione di potenza (PCE) in quanto indica la percentuale di fotoni realmente convertita e la potenza erogata dalla cella quando si trova collegata ad un circuito elettrico, fornendo informazioni sul rendimento del dispositivo mediante un rapporto tra la potenza massima ottenibile e la potenza incidente sul sistema.

A livello economico, la valutazione di questi dispositivi organici può essere fatta sulla base anche di altri due parametri, ovvero LCOE ed EPBT. Nel primo caso si ha un confronto economico in quanto è un valore ottenuto dal rapporto tra il costo di un ciclo di vita e l'energia prodotta dalla cella stessa, mentre nel secondo caso si ottiene un parametro che specifica il tempo impiegato dal dispositivo per fornire un quantitativo di energia equivalente all'energia totale spesa per produrlo ed installarlo.

### *1.5.2 Batterie ricaricabili*

Recentemente, sono state studiate e sviluppate batterie ricaricabili costituite da polimeri intrinsecamente conduttori, risultando dispositivi di notevole interesse ed attualità noti come batterie litio-polimeriche. In queste, l'elettrolita (solitamente  $\text{LiClO}_4$ ) non è disciolto in solventi organici come nelle comuni batterie al litio, bensì si trova supportato su un polimero solido; è possibile avere anche batterie in cui un elettrodo è costituito da Li e l'altro da materiale polimerico. L'assenza del solvente comporta certamente una serie di vantaggi, quali la maggior leggerezza del dispositivo, la non infiammabilità, una drastica diminuzione di tossicità e della degradazione per esposizione a vapori.

Grazie alla realizzazione degli ICPs, è stato possibile sviluppare anche batterie in fogli pieghevoli, i cui vantaggi risiedono nella possibilità di variare la capacità a parità di tensione nominale, semplicemente variando la lunghezza del rotolo stesso, e di avere una maggior varietà conformazionale a seconda della applicazione finale.

Il motivo che ha portato allo sviluppo di queste batterie risiede, oltre all'alta densità di carica che presentano, nel loro principio di funzionamento: nelle batterie convenzionali, mediante i cicli di carica e scarica, i metalli subiscono un processo chimico sugli elettrodi che genera un deterioramento e conseguente invecchiamento del sistema stesso. Nelle batterie in cui gli elettrodi sono costruiti con polimeri conduttori, invece, ciò non avviene in quanto durante il processo di carica il materiale viene drogato elettrochimicamente e viceversa durante la scarica. Sebbene ciò comporti un tempo di vita maggiore, la batteria presenta prestazioni limitate: questi cicli hanno infatti lo svantaggio di limitare l'efficienza del dispositivo in condizioni di completa scarica, pertanto nella pratica si riesce ad utilizzare soltanto 1/3 della carica totale della batteria.

Nonostante ciò, la varietà di forme che possono assumere e la notevole leggerezza rispetto alle batterie convenzionali (1/10) fanno sì che lo studio di questi materiali venga portato avanti in questo ambito.

### *1.5.3 Dispositivi elettrocromici*

I polimeri intrinsecamente conduttori trovano applicazione anche negli ECD (electrochromic display). Questi sono dispositivi che cambiano colore in modo reversibile se viene applicato un potenziale elettrico: lo stimolo elettrico, cambiando lo stato di ossidazione attraverso processi di drogaggio/dedrogaggio del polimero, varia l'energy gap con conseguente cambio di massimo di assorbimento e cambio di colore. Un esempio è dato dai film di politiofene, i quali sono normalmente rossi ma diventano blu se drogati.

I requisiti per poter impiegare un materiale a questo scopo sono la reversibilità cromica, l'alta velocità del cambio di colore che deve anche essere mantenuto, e l'elevato numero di cicli che può compiere. Da questo punto di vista, i politiofeni sono i migliori in quanto hanno un tempo di drogaggio/dedrogaggio di 30 ms e l'operazione può essere ripetuta per almeno un milione di cicli. In particolare, vengono utilizzati per display di tabelloni indicatori e calcolatrici, smart windows ed altri dispositivi dove si possono usare i cristalli liquidi.

La scelta dell'uso degli ECD rispetto ai prodotti LC è basata spesso sul minor consumo energetico del dispositivo, il migliore contrasto cromatico, l'effetto memoria che presentano e sul fatto che il dispositivo si presenta allo stato solido. Lo svantaggio degli ECD rispetto ai display LC è il tempo di risposta relativamente lento che deriva dalla diffusione di ioni in un sistema polimerico, ma nonostante ciò essi trovano già un largo impiego.

### *1.5.4 Diodi polimerici ad emissione di luce (pLEDs)*

Per le loro proprietà i polimeri conduttori trovano applicazioni in diversi settori della microelettronica, in particolare nella costruzione di pLED (polymer light emitting diodes). Questi sono dispositivi elettroluminescenti che presentano struttura simile a quella della cella fotovoltaica con strato attivo double-cable, a parte gli elettrodi che sono collegati con polarità analoga a quella del generatore di tensione.

Il principio di funzionamento è ovviamente diverso a quello della cella fotovoltaica e si basa sul fenomeno dell'elettroluminescenza: se un materiale semiconduttore viene percorso da corrente elettrica, questo emette fotoni sotto forma di radiazione elettrica luminosa. In particolare, in un dispositivo pLED il fenomeno comporta il rilascio da parte del catodo di elettroni mentre da parte dell'anodo di buche positive, che percorrendo il polimero conduttore ed incontrandosi generano fotoni. In questo modo si ha la conversione diretta di energia

elettrica in radiazione luminosa, la cui lunghezza d'onda di emissione dipende dall'energy gap del materiale polimerico utilizzato.

Essendo dispositivi costituiti da materiale organico sono suscettibili all'azione ossidante dell'aria e pertanto necessitano di esser incapsulati. Infatti, solitamente, la struttura di questi prevede la deposizione dei vari strati conduttori tra i due elettrodi, di cui uno si trova supportato su un materiale trasparente al fine di poter garantire l'emissione di luce prodotta.

A tale scopo, vengono utilizzati polimeri quali il poli-p-fenilenevinilene (PPV), politiofeni (PTs) e polialchiltiofeni (PATs) e si possono trovare in generici visualizzatori (Figura 16). Nonostante le ottime proprietà quali buona conduzione, flessibilità, leggerezza e minor consumo, questi dispositivi presentano costi maggiori e brevi tempi di vita.



**Figura 16.** Schermo curvo OLED.

### *1.5.5 Altre applicazioni*

I materiali polimerici, le cui proprietà si possono modulare facilmente, vengono usati per la costruzione di numerosi sensori quali quelli chimici, di pH, di ioni e di umidità. I sensori chimici, ad esempio, permettono di misurare la concentrazione di diverse specie in fase liquida o gas, in quanto la conducibilità del polimero cambia in funzione della loro presenza sulla superficie: gas nucleofilici (ammoniaca) fanno diminuire la conducibilità, viceversa per i gas elettrofilici come  $\text{SO}_2$  ed  $\text{NO}_x$ . Si possono usare polimeri conduttori a base di polipirrolo, politiofene e polianiline.

Questi vengono impiegati anche come protezione di dispositivi elettronici dalle scariche elettrostatiche che altrimenti verrebbero danneggiati.

Sempre nel campo dell'elettronica, trovano impiego anche nella costruzione di transistor ad effetto di campo a base organica (OFET), dispositivo amplificatore utilizzato nel controllo della corrente elettrica. Sono costituiti da tre elettrodi, uno strato isolante ed un substrato separati da uno strato semiconduttore. Quest'ultimo solitamente è costituito da polialchiltiofeni mentre per gli elettrodi vengono impiegati metalli o polimeri altamente conduttori come la polianilina. A differenza dei FET non a matrice polimerica, questi presentano maggior varietà di forme in quanto il materiale polimerico può essere depositato da soluzione e quindi adattarsi a diversi substrati, anche flessibili.

## CAPITOLO 2

- *Analisi e discussione risultati* -

### **2.1 PREMESSA**

Come precedentemente discusso, col passare del tempo l'attenzione è stata spostata sempre più verso l'uso di energia da fonti rinnovabili, in particolare l'energia solare. Quest'ultima può essere sfruttata mediante l'uso di celle fotovoltaiche, dispositivi che consentono di convertire direttamente la radiazione solare in corrente elettrica. Dalle prime celle fotovoltaiche, costituite da materiali inorganici, sono stati compiuti enormi progressi verso vie alternative più sostenibili, come le celle solari organiche, in particolare quelle costituite da polimeri elettroconduttori. Nonostante siano ancora oggetto di studi, queste mostrano diversi vantaggi, specialmente se costituite da strati attivi con eterogiunzione bulk. Dato l'interesse suscitato e la possibilità di generare uno strato fotoattivo double-cable, l'attenzione è stata portata sulla possibilità di sintetizzare direttamente un ICP che contenga all'interno della catena macromolecolare sia la specie elettrone-attrattrice che la specie elettrone-donatrice, oggetto del seguente lavoro di tesi magistrale. Nei polimeri double-cable, le catene laterali vengono funzionalizzate con molecole elettrone-accettrici così da ottenere un'area superficiale di giunzione maggiore ed una migliore omogeneizzazione dei domini elettrone-accettori ed elettrone-donatori, pur mantenendo la proprietà conduttrice della catena principale del polimero. Dati i problemi di solubilità e processabilità, questi sono ottenibili per post-funionalizzazione, introducendo la specie elettrone-accettrice in un secondo momento, senza che le proprietà finali del polimero vengano compromesse.

### **2.2 SCOPO DELLA TESI**

Studi preliminari hanno dimostrato che strutture BHJ costituite da politiofeni aventi in catena laterale il fullerene sono molto promettenti nella realizzazione di celle fotovoltaiche. In particolare, il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il presente lavoro ha condotto studi su blend fisiche costituite da poli[3-(6-bromoesil)tiofene] e fullerene.

Il lavoro di tesi magistrale qui presentato è stato incentrato sulla sintesi del copolimero poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] P[(T6Br)-co-(T6F)], regioregolare e non,

al fine di valutare sia le diverse prestazioni rispetto alle blend fisiche politiofene/fullerene, sia di poter effettuare un confronto basato sulla regioregolarità del polimero stesso.

A tale scopo, i polimeri (PT6Br e PT6BrR) ed i rispettivi copolimeri (P[(T6Br)-co-(T6F)] e P[(T6Br)-co-(T6F)]R) sintetizzati sono stati caratterizzati mediante tecniche spettroscopiche ( $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, UV-Vis) e studiati dal punto di vista termico (TGA, DSC).

In seguito sono state realizzate e testate delle celle fotovoltaiche costituite dai due polimeri in blend e dai copolimeri. La misura è stata effettuata grazie ad un Solar Simulator, strumento che riproduce la radiazione solare e che quindi permette di verificare l'efficienza di conversione con condizioni sperimentali simili all'impiego finale.

## 2.3 SINTESI

### 2.3.1 Sintesi del 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br] mediante litiazione

L'attività di ricerca qui presentata è iniziata con il tentativo di sintetizzare direttamente il T6Br, composto chiave dello studio in quanto facilmente post-funzionalizzabile con sostituenti di varia natura, grazie alla presenza del bromo in fondo alla catena che risulta essere un buon gruppo uscente.

Con lo scopo di ottimizzare la sintesi convenzionale, è stato deciso di seguire una procedura<sup>10</sup> che non solo consente di utilizzare reagenti commercialmente disponibili, bensì permette di sintetizzare il 3-(6-bromoesil)tiofene (Figura 17), ovvero il monomero di interesse, in modo rapido e soprattutto diretto.

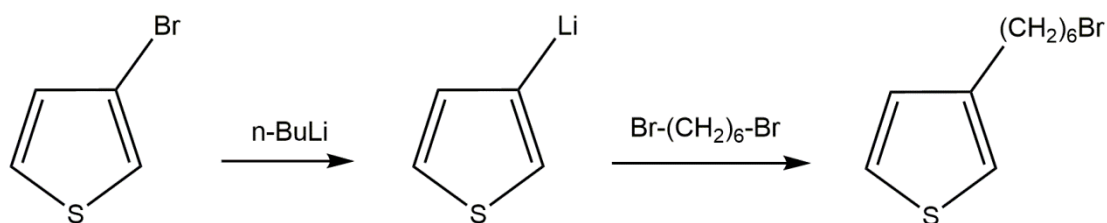


Figura 17. Sintesi T6Br via McCullough.

Tale sintesi prevede l'aggiunta di  $n\text{-BuLi}$  ad un sistema preventivamente raffreddato e contenente 3-bromotiofene in esano. Aggiungendo successivamente una piccola quantità di THF anidro, dovrebbe essere favorita la precipitazione dell'intermedio di reazione (3-

litiotiofene) come un sale bianco. Pur ripetendo la procedura, non è stato possibile osservare il sale atteso a causa del congelamento della miscela di reazione, date le basse temperature di lavoro impiegate, che hanno reso indistinguibili eventuali variazioni cromatiche.

Dopo il tempo necessario, il sistema viene portato a temperature prossime ai  $-10^{\circ}\text{C}$  in modo da poter aggiungere nuovamente THF anidro e 1,6-dibromoesano (B6B): si lascia reagire per altre 2h a temperatura ambiente.

Una volta estratto e successivamente trattato, il grezzo è stato purificato mediante distillazione sotto vuoto (0,05 mmHg), in modo da allontanare il B6B in eccesso ( $T_{\text{eb}} = 65^{\circ}\text{C}$ ) ed ottenere un olio incolore, aspetto tipico del T6Br.

In merito a questa procedura sono stati eseguiti diversi tentativi in quanto il prodotto desiderato è stato sì ottenuto, ma in quantità non soddisfacenti. Alcune condizioni sono state variate, come i rapporti stechiometrici, i solventi e la temperatura dei bagni, ma nonostante ciò è stata riscontrata sempre una scarsa efficienza di purificazione del grezzo di reazione, dovuta alla formazione dei numerosi sottoprodotti, e la costante presenza dei reagenti di partenza. Sebbene i risultati ottenuti possano suggerire una scarsa reattività tra i reagenti nelle condizioni utilizzate, questa non è del tutto assente in quanto all'aggiunta del n-BuLi, fatta a basse temperature in modo da controllare le condizioni di reazione e per favorire la stabilità del sale formatosi, è stata osservata una lieve esotermicità ed un cambiamento di colore della miscela di reazione.

Dalle analisi sui diversi grezzi di reazione è infatti emerso che l'anello tiofenico risulta sostituito, tuttavia non nella posizione attesa: portando il sistema a temperature più alte, fino a temperatura ambiente, il 3-litiotiofene risulta instabile e si converte in 2-litiotiofene<sup>11</sup>. Quest'ultimo, mostrando una reattività diversa rispetto al sale desiderato, ha dunque compromesso la riuscita della sintesi e per questo motivo si è deciso di continuare lo studio mediante sintesi convenzionali.

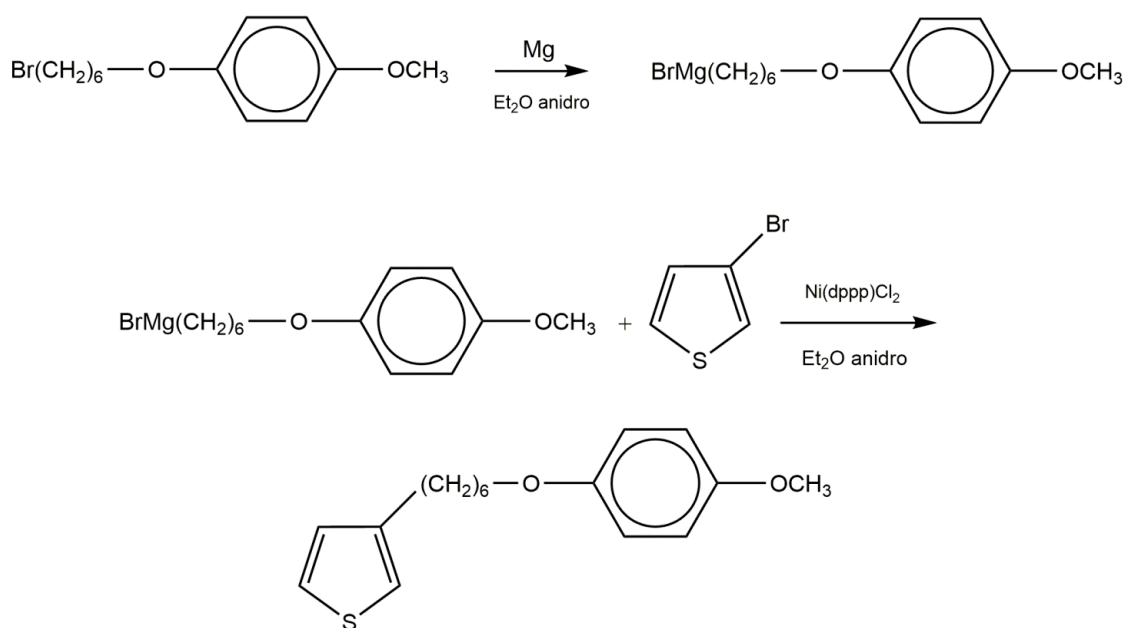
### 2.3.2 Sintesi del 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]<sup>12</sup>

Per ottenere il monomero desiderato (T6Br) mediante la sintesi qui di seguito proposta, è necessario sintetizzare il precursore protetto, ovvero il 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P), a partire dall'1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano (B6P), precedentemente sintetizzato utilizzando 1,6-dibromoesano (B6B), commercialmente disponibile e facile da manipolare. La protezione con il gruppo etereo è necessaria in quanto consente di effettuare sia la formazione del reattivo di Grignard che la successiva reazione di coupling con il 3-bromotiofene, pur



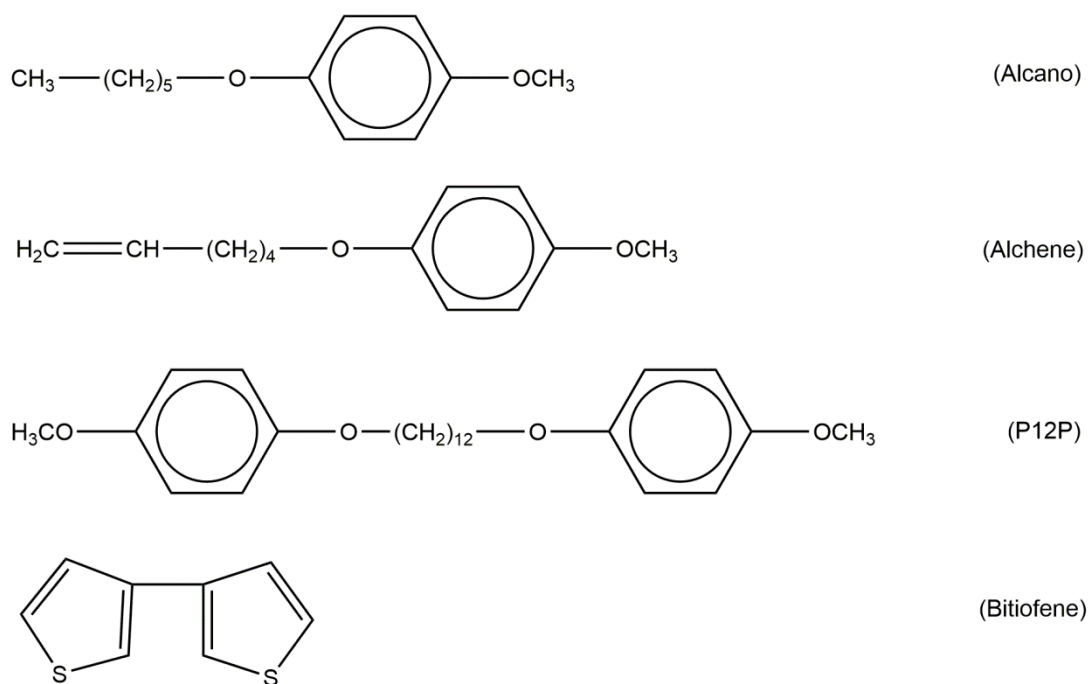
mantenendo allo stesso tempo la possibilità di ripristinare facilmente l'alogeno al termine della catena laterale.

Nel dettaglio, il reattivo di Grignard si ottiene facendo reagire il B6P con magnesio a refluxo per 4 ore in atmosfera inerte e utilizzando dietil etere anidro come solvente. Una volta formato l'intermedio di reazione, lo si trasferisce in un secondo sistema dove si fa avvenire la reazione di coupling con il 3-bromotiofene catalizzata da [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II)  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , il quale risulta essere il catalizzatore a maggior efficienza in questa tipologia di reazioni<sup>13</sup> (Figura 18).



**Figura 18.** Coupling del reattivo di Grignard con il 3-bromotiofene.

Nonostante l'efficacia del catalizzatore, il grezzo così ottenuto necessita di purificazione in quanto, oltre al prodotto di interesse, si ha formazione di sottoprodotti, quali quelli riportati in Figura 19.



**Figura 19.** Sottoprodotti della reazione di coupling.

La formazione di sottoprodotti è inevitabile in quanto il reattivo di Grignard formatosi può reagire con l'acqua eventualmente presente nel sistema e portare all'alcano o subire deidroalogenazione con conseguente formazione dell'alchene. Inoltre, essendo in leggero eccesso, potrebbe reagire nuovamente con se stesso dando origine al dimero P12P (raddoppio). Un altro eventuale sottoprodotto è il bitiofene, il quale deriva dalla reazione di coupling del 3-bromotiofene con se stesso.

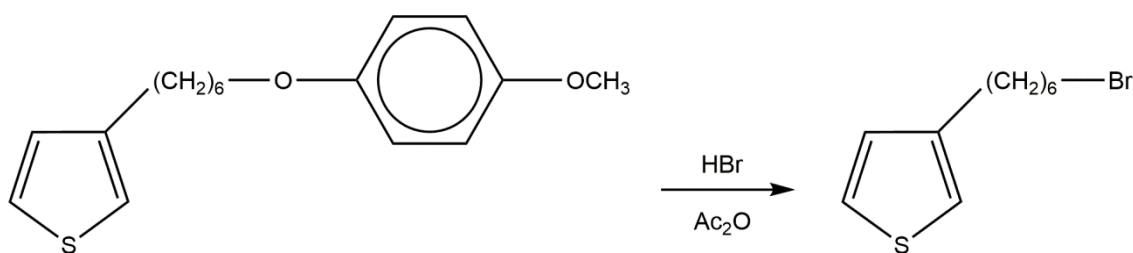
Si procede quindi con una parziale purificazione del grezzo, eliminando il sottoprodotto solido P12P mediante cristallizzazione e clean up con silice a caldo.

I restanti sottoprodotti, ovvero alcano, alchene e bitiofene, vengono allontanati mediante distillazione in corrente di vapore d'acqua. Questa tecnica consente di distillare a temperatura di ebollizione dell'acqua senza che il prodotto subisca degradazione termica. Ciò che rimane dalla distillazione è un solido bianco, ovvero il prodotto desiderato (T6P).

### 2.3.3 Sintesi del 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br] da T6P

Lo step successivo, che comporta la sostituzione del gruppo protettore della catena alchilica con un atomo di bromo (Figura 20), permette l'ottenimento del composto chiave T6Br. Tale

monomero, infatti, consentirà in un secondo momento di ottenere un reattivo di Grignard in grado di reagire col fullerene  $C_{60}$  e dare il prodotto desiderato.



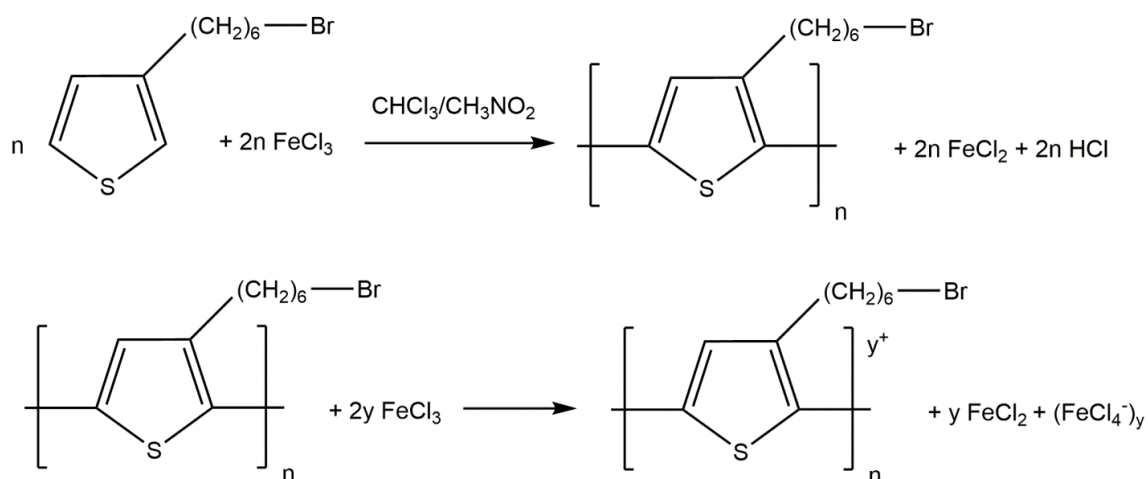
**Figura 20.** Deprotezione della catena alchilica.

La deprotezione avviene in condizioni di reazione energetiche ( $90^\circ C$ ) mediante aggiunta di una miscela di acido bromidrico ( $HBr$ ) ed anidride acetica  $[(CH_3CO)_2O]$  ad un pallone contenente il 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6P). La presenza dell'anidride acetica nel sistema è necessaria in quanto consente l'eliminazione dell'acqua contenuta nell'acido bromidrico, la quale altrimenti competerebbe col bromo nella reazione di sostituzione nella catena alchilica. Anche in questo caso, il grezzo di reazione necessita di esser purificato e data la quantità ottenuta è possibile procedere mediante colonna cromatografica ottenendo così T6Br pulito (resa 42%). Tuttavia, questa tecnica di purificazione comporta una lieve perdita di prodotto in quanto un composto bromurato che permane nella silice può essere soggetto ad eliminazione o a parziale sostituzione del bromo con un gruppo ossidrilico.

#### 2.3.4 Polimerizzazione in miscela del poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [PT6Br]

La scelta di polimerizzare il T6Br ottenuto e procedere in un secondo momento con la funzionalizzazione della catena alchilica con il fullerene è stata fatta sulla base di precedenti studi<sup>7</sup>, durante i quali sono stati riscontrati problemi di solubilità e reattività utilizzando direttamente un monomero fullerenato. Inoltre, così facendo, è stato possibile sperimentare e confrontare due vie di sintesi differenti, ovvero una ossidativa di tipo non regiospecifico e la variante del metodo classico McCullough (GRIM)<sup>14</sup> che permette l'ottenimento di polimeri regioregolari. Partendo dunque dallo stesso monomero è possibile ottenere due polimeri a diversa regioregolarità e studiarne i diversi comportamenti e caratteristiche.

La polimerizzazione in miscela prevede la reazione tra il monomero T6Br e il tricloruro ferrico ( $FeCl_3$ ), in un sistema contenente  $CHCl_3$  anidro e  $CH_3NO_2$  (Figura 21).



**Figura 21.** Polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico.

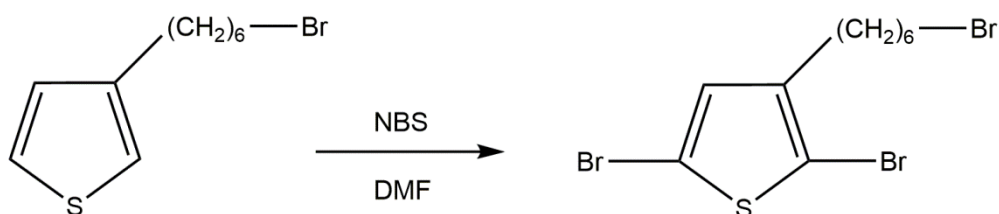
La reazione avviene a temperatura ambiente per 2h facendo gorgogliare vigorosamente argon nella miscela di reazione allo scopo di allontanare l'acido cloridrico che si genera<sup>15</sup>. Il grezzo di reazione viene precipitato con una soluzione di metanolo acido, lavato con MeOH, recuperato in  $\text{CHCl}_3$  e lavato con acido cloridrico acquoso fino a completa rimozione del ferro. Quest'ultima operazione va effettuata scrupolosamente in quanto l'emulsione che tende a formarsi, rompendosi durante i lavaggi, potrebbe contenere ancora dei residui di ossidante che renderebbero difficile la successiva caratterizzazione del polimero e potrebbero inficiarne le caratteristiche elettroniche.

Infine, trattando opportunamente il prodotto e frazionandolo in un non solvente, si ottiene PT6Br con una resa del 40%. Il peso molecolare medio del polimero, il quale mostra una buona solubilità nei comuni solventi organici, è stato ricavato mediante analisi GPC e risulta essere pari a  $M_n = 26000$  con  $\text{PDI} = 1.3$ , indice della riuscita della sintesi. Inoltre, mediante analisi  $^1\text{H-NMR}$  (vedi paragrafo 2.4) è stato possibile determinarne il grado di regioregolarità (69%) che è risultato in linea con i valori solitamente ottenibili con questo metodo di polimerizzazione.

### 2.3.5 Sintesi del PT6BrR da GRIM (Grignard Metathesis Polymerization)

La seguente polimerizzazione, che necessita dell'utilizzo del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene (Figura 22) come monomero di partenza, consente una polimerizzazione regioregolare con concatenamento testa-coda delle unità ripetitive. Una elevata regolarità

costituzionale consente di ottenere una maggior coniugazione dei sistemi tiofenici, che si rispecchia in prestazioni migliori ai fini pratici ed è il motivo che ha portato ad effettuare questa ulteriore sintesi. In questo modo è stato possibile ottenere PT6Br a maggior regioregolarità e confrontarlo con il medesimo polimero non regioregolare.

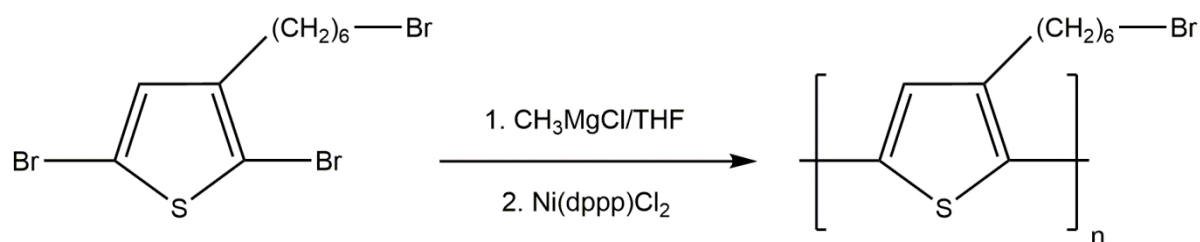


**Figura 22.** Schema di sintesi del 2,5-BT6Br.

La bromurazione avviene per lento sgocciolamento di N-bromosuccinimide (NBS) in DMF in una soluzione di T6Br in N,N-dimetilformamide (DMF).

Terminata la reazione, si diluisce la miscela con una soluzione di NaCl mezza satura e si estrae il grezzo, il quale verrà opportunamente trattato fino ad ottenere un olio giallo (aspetto tipico del 2,5-BT6Br) con una resa del 98%.

Una volta ottenuto il monomero di partenza si può procedere con la polimerizzazione del 2,5-BT6Br a poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6BrR) (Figura 23).



**Figura 23.** Polimerizzazione del 2,5-BT6Br.

Aggiungendo THF anidro ed una soluzione di  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  3M in THF al 2,5-BT6Br, avviene, a riflusso, la formazione del reattivo di Grignard del monomero tiofenico. Mantenendo la miscela di reazione a riflusso, si aggiunge [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II)  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ , catalizzatore ampiamente utilizzato nelle reazioni di cross-coupling con intermedi di Grignard in quanto risulta essere particolarmente selettivo. Questo catalizzatore

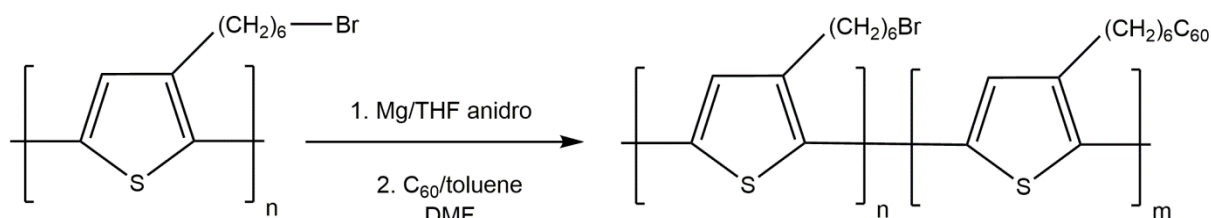
consente quindi di ottenere un polimero finale altamente regioregolare con scarsa formazione di reazioni parassite.

Terminata la reazione, si procede col frazionamento del prodotto in metanolo a temperatura ambiente. Il polimero viene recuperato tramite centrifugazione della sospensione metanolica, ridisciolti in cloroformio, filtrato e concentrato fino ad ottenere un solido rosso violaceo (PT6BrR) con resa pari a 39%. Il peso molecolare del polimero è stato ottenuto mediante GPC e risulta essere pari a  $M_n = 9000$  con  $PDI = 2.7$ : la causa di tale diminuzione di peso molecolare medio risiede nel meccanismo di reazione stesso, durante il quale il sistema diventa eterogeneo e ciò limita l'accrescimento della catena macromolecolare.

Come confermato, questo metodo di polimerizzazione è diretto e semplice, non richiede particolari condizioni operative e consente di ottenere un polimero ad elevata regioregolarità (90% da analisi  $^1\text{H-NMR}$ ).

### 2.3.6 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene]

La procedura di post-funzionalizzazione e quindi l'ottenimento del copolimero desiderato è stata ripetuta due volte, variando la quantità di fullerene in modo tale che il prodotto finale presentasse il 25% ed il 75% in moli teoriche di  $\text{C}_{60}$  (Figura 24).



**Figura 24.** Sostituzione del bromo con il fullerene mediante formazione dell'intermedio di Grignard.

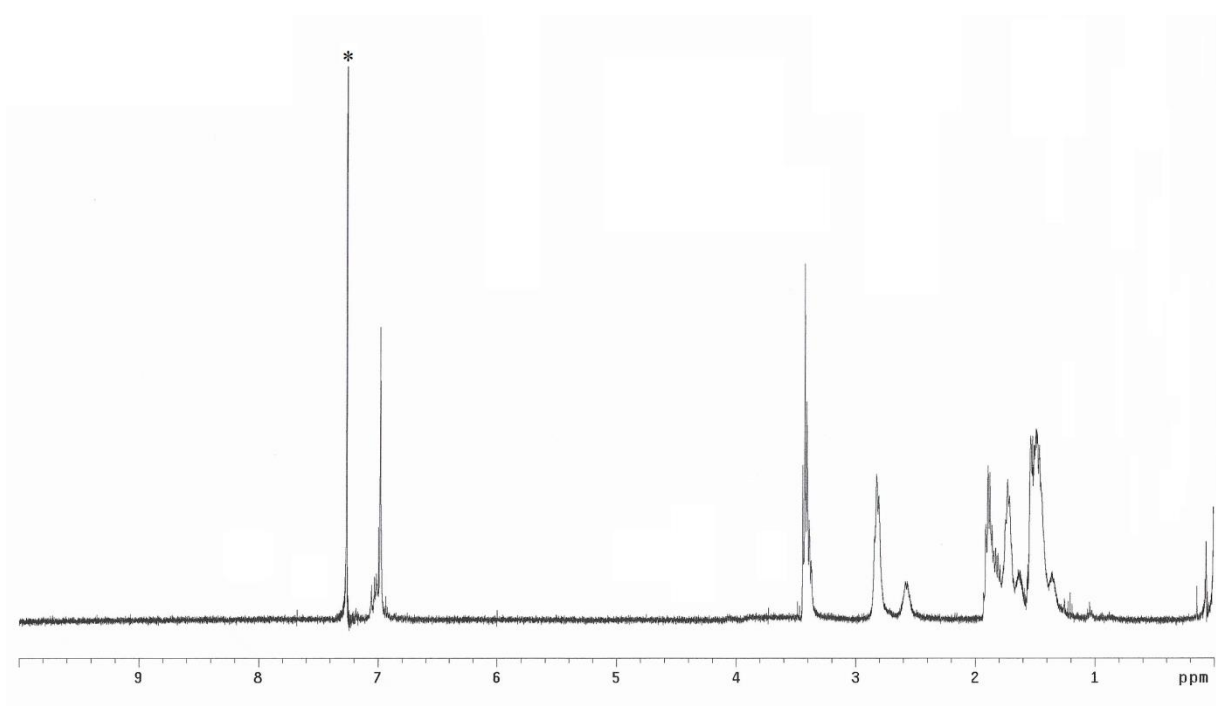
In entrambi i casi, la sintesi prevede un primo sistema in cui magnesio e PT6Br in THF reagiscono, a refluxo ed in atmosfera inerte, per dare l'intermedio di Grignard, ed un secondo sistema contenente una soluzione di fullerene  $\text{C}_{60}$  in toluene e DMF a cui verrà aggiunto il grezzo.

La miscela di reazione si spegne con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ed il copolimero, recuperato con cloroformio, si fraziona in *n*-eptano. Si filtra il solido su membrana di Teflon ottenendo così i copolimeri  $\text{P}[(\text{T6Br})\text{-co}(\text{T6F})]$  regioregolare e non, entrambi solidi marroni di tonalità lievemente diversa a causa del diverso contenuto di fullerene.

A differenza dei polimeri PT6Br e PT6BrR, i copolimeri ottenuti non sono stati analizzati mediante GPC a causa della loro scarsa solubilità nei comuni solventi organici, quali THF e  $\text{CHCl}_3$ . Nonostante ciò, è possibile stimarne il peso in quanto, avendo effettuato una post-funzionalizzazione, il numero medio di unità ripetitive dei copolimeri sarà all'incirca lo stesso di quello dei polimeri precursori.

## 2.4 CARATTERIZZAZIONE $^1\text{H-NMR}$

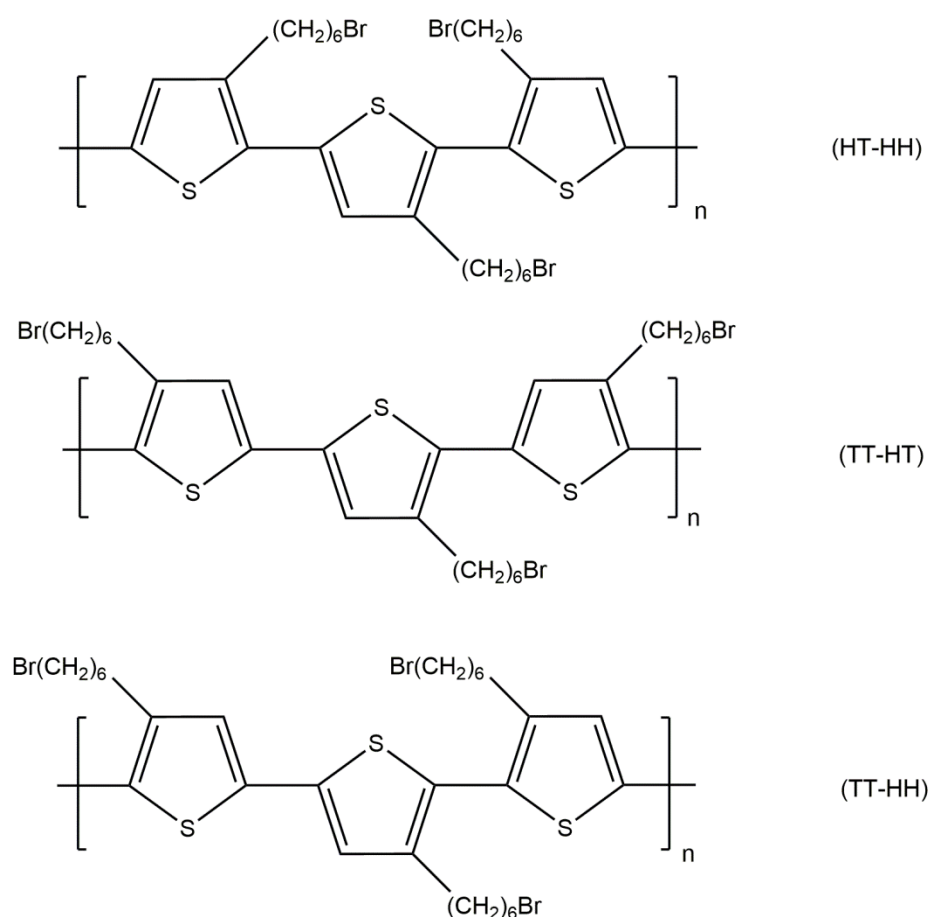
Per verificare la riuscita delle sintesi e confermare quindi la struttura e purezza dei relativi intermedi e prodotti è stata effettuata una caratterizzazione mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Nel dettaglio, verranno discussi gli spettri dei polimeri e dei rispettivi copolimeri fullerenati. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  di seguito riportato (Figura 25) è relativo al poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br) non regioregolare.



**Figura 25.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PT6Br registrato in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

A partire dalla zona caratteristica dei gruppi aromatici, si osserva un segnale a 6.98 ppm attribuibile all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico: la presenza esclusiva di questo segnale nella zona aromatica non solo indica l'effettiva polimerizzazione del T6Br ma dà ulteriore conferma dei buoni valori di peso molecolare ottenuti dalla gpc. Infatti, non si

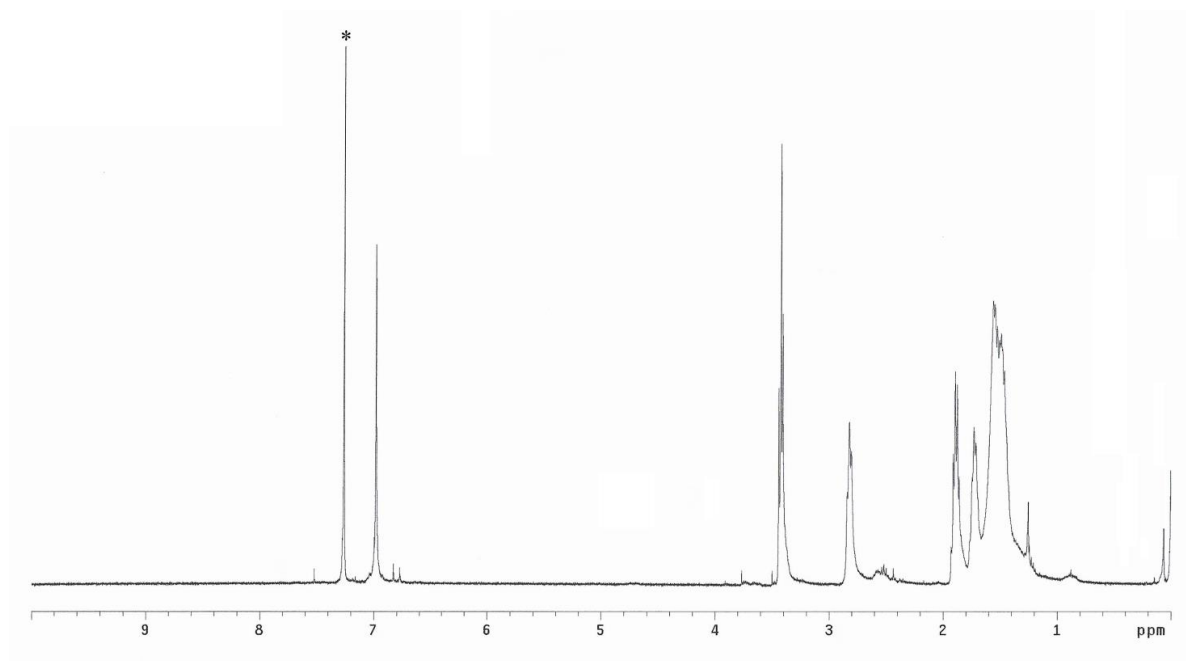
osservano ulteriori segnali ascrivibili a gruppi terminali. Spostandosi verso la zona tipica dei gruppi alifatici si nota un multipletto a 3.43 ppm ascrivibile ai protoni del  $-\text{CH}_2-$  della catena alchilica in posizione  $\alpha$  rispetto al bromo. Trattandosi di un polimero non regioregolare, contenente quindi accoppiamenti HT, TT e HH, si osservano due multipletti a 2.83 e 2.57 ppm entrambi attribuibili al  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  rispetto all'anello tiofenico. Tali gruppi metilenici sono chimicamente equivalenti ma magneticamente differenti: tramite un rapporto tra le aree di questi due segnali è quindi possibile calcolare la percentuale di regioregolarità, che in questo caso risulta del 69%. Infine, nell'intervallo compreso tra 1.94 e 1.32 ppm, si osservano i segnali relativi agli 8 protoni dei  $-\text{CH}_2-$  centrali alla catena alifatica. L'analisi conferma la riuscita della sintesi del PT6Br, la cui struttura risulta avere differenti tipi di concatenamenti tra le unità ripetitive, come riportato in Figura 26.



**Figura 26.** Possibili accoppiamenti delle unità ripetitive nel PT6Br sintetizzato.

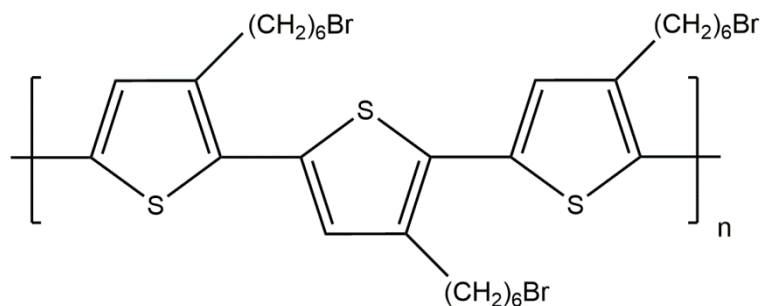
Essendo interessante un confronto in merito alla regioregolarità, si riporta anche lo spettro  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 27) relativo al medesimo polimero regioregolare (PT6BrR).





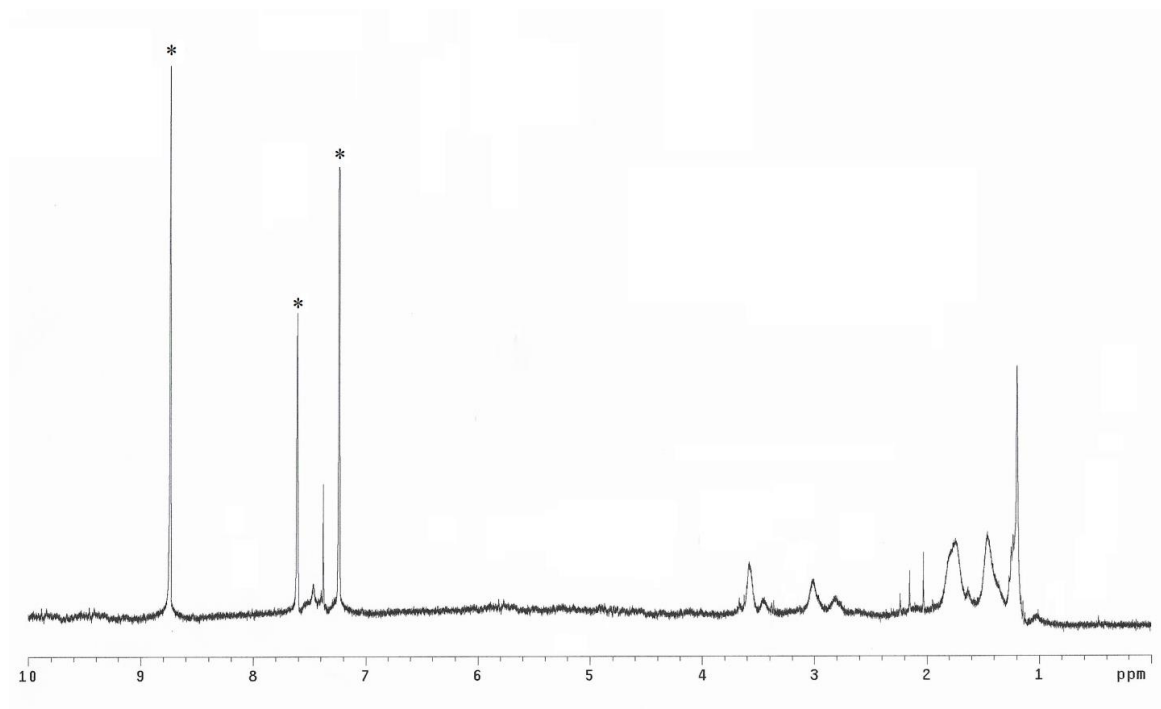
**Figura 27.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PT6BrR registrato in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Anche in questo spettro sono presenti il singoletto a 6.98 ppm, attribuibile all'unico idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico, ed il tripletto a 3.43 ppm, ascrivibile ai protoni del  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  rispetto al bromo. Trattandosi di un polimero regioregolare (HT) dovrebbe emergere una differenza nei segnali relativi al  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  rispetto all'anello tiofenico: come in precedenza, infatti, si può notare la presenza dei due tripletti a 2.82 e 2.52 ppm ma questa volta il rapporto tra le loro aree consente di determinare un valore di regioregolarità nettamente superiore, pari al 90%. Come atteso, nell'intervallo compreso tra 1.94 e 1.38 ppm si osservano i segnali relativi agli 8 protoni dei  $-\text{CH}_2-$  centrali alla catena alifatica. Lo spettro conferma quindi l'avvenuta polimerizzazione, il cui prodotto finale presenta la prevalenza del concatenamento riportato in Figura 28.



**Figura 28.** Struttura del PT6Br regioregolare (HT-HT).

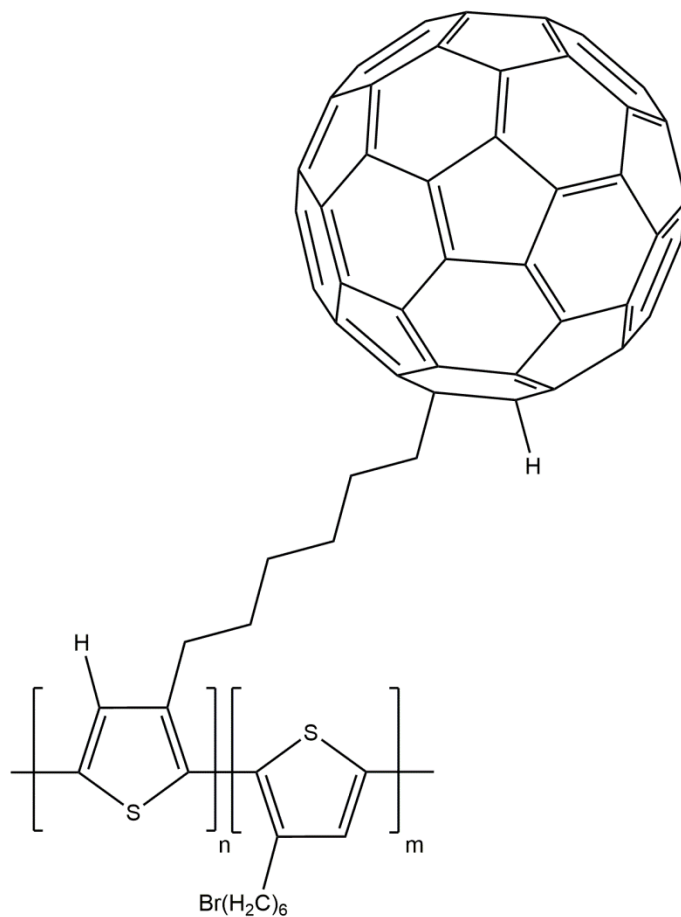
Per valutare l'effettiva riuscita della reazione di post-funzionalizzazione e l'entità della sostituzione, sono stati analizzati anche i due copolimeri ottenuti a partire dai rispettivi PT6Br. Di seguito, si riporta lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 29) relativo al copolimero a maggior contenuto di fullerene in catena laterale [P(T6Br)-co-(T6F)], ottenuto a partire dal PT6Br non regioregolare.



**Figura 29.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del P[(T6Br)-co-(T6F)] registrato in piridina- $d_5$  (\*).

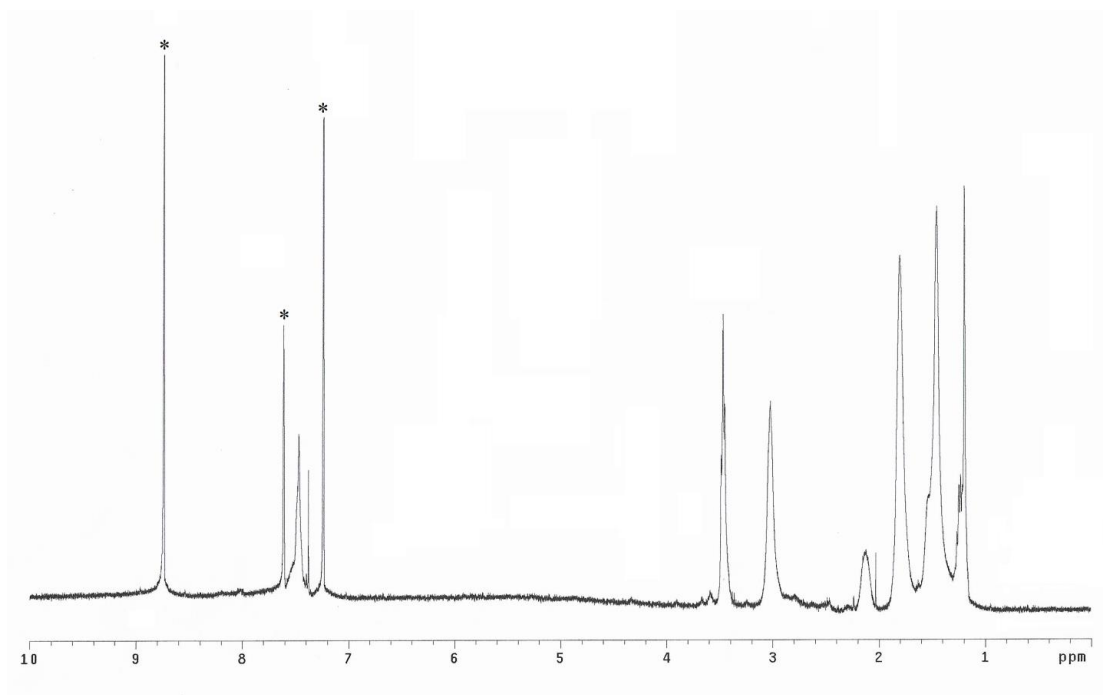
A causa della scarsa solubilità del prodotto nei più comuni solventi deuterati, lo spettro è stato registrato in piridina deuterata ( $d_5$ ) i cui segnali sono contrassegnati da asterischi (\*). A partire dalla zona caratteristica dei gruppi aromatici, si osserva un multipletto a 7.47 ppm, attribuibile all'idrogeno in posizione 4 dell'anello tiofenico ed un singoletto a 7.38 ppm, riconducibile al singolo protone legato al  $C_{60}$ . Dal momento che si tratta di un copolimero, nella zona alifatica si osserva sia un multipletto a 3.58 ppm, ascrivibile ai protoni del  $-\text{CH}_2-$  della catena alchilica in posizione  $\alpha$  rispetto al fullerene, che un multipletto a 3.45 ppm, riconducibile ai protoni della catena alchilica in  $\alpha$  al bromo. Facendo un rapporto tra le aree di questi due segnali è stato possibile calcolare la percentuale effettiva di fullerene che si trova chimicamente legato al polimero, risultante in questo caso pari al 66% in moli. A 3.01 e 2.81 ppm si osservano due multipletti entrambi attribuibili al  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  rispetto all'anello tiofenico. Infine, nell'intervallo compreso tra 1.91 e 1.14 ppm si osservano i segnali relativi agli 8 protoni

dei  $-CH_2-$  centrali alla catena alifatica. Lo spettro conferma dunque l'avvenuta reazione di post-funzionalizzazione, in misura lievemente inferiore a quanto atteso (75%) ed il cui prodotto finale presenta la struttura esemplificata in Figura 30.



**Figura 30.** Struttura del P[(T6Br)-co-(T6F)].

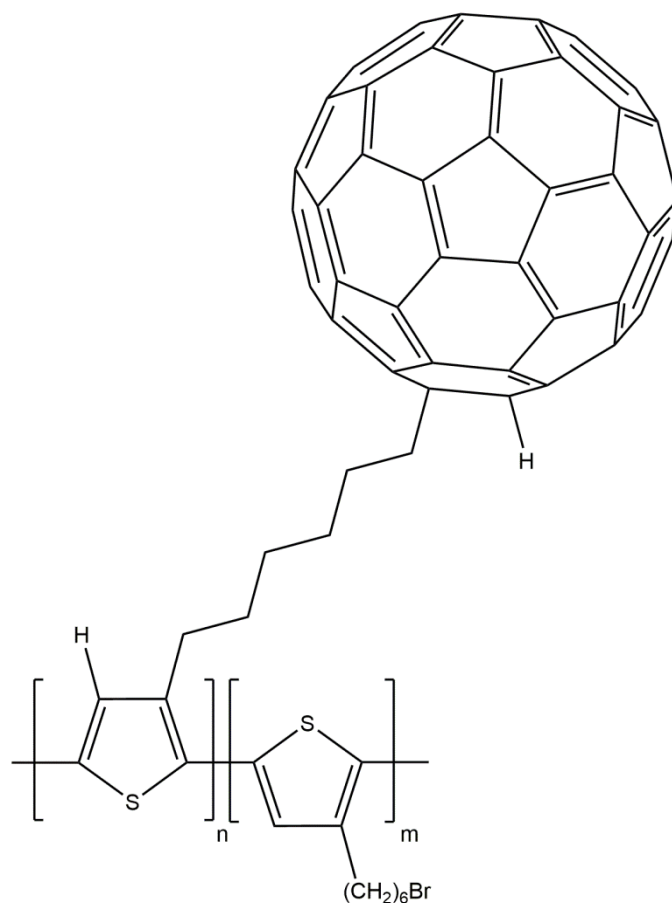
Lo spettro  $^1H$ -NMR di seguito riportato (Figura 31) è invece relativo al copolimero regioregolare P[(T6Br)-co-(T6F)]R, avente una percentuale minore di fullerene in catena laterale.



**Figura 31.** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del  $\text{P}[(\text{T6Br})\text{-co-}(\text{T6F})]\text{R}$  registrato in piridina- $\text{d}_5$  (\*).

Nella zona caratteristica dei gruppi aromatici si osserva il segnale a 7.47 ppm riconducibile al protone dell'anello tiofenico ed il singoletto a 7.38 ppm attribuibile al protone legato al  $\text{C}_{60}$ . Nella zona alifatica sono presenti un multipletto a 3.58 ed un tripletto a 3.47 ppm, deboli segnali relativi ai protoni del  $-\text{CH}_2-$  della catena alchilica in posizione  $\alpha$  rispettivamente al fullerene ed al bromo. Come in precedenza, rapportando le aree di questi segnali, si ottiene un contenuto del 12% in moli di fullerene. A 3.02 e 2.71 ppm si osservano due segnali entrambi attribuibili al  $-\text{CH}_2-$  in  $\alpha$  rispetto all'anello tiofenico delle due catene alchiliche. Nell'intervallo compreso tra 2.24 e 1.12 ppm si osservano i multipletti ascrivibili ai restanti 8 protoni della catena alifatica. Anche in questo caso lo spettro ha dunque confermato la riuscita della sintesi, il cui prodotto finale ha la struttura riportata in Figura 32.

Conoscendo dalla GPC il grado di polimerizzazione medio numerale dei polimeri precursori (106 per PT6Br e 37 per PT6BrR) e dall'NMR il contenuto molare di fullerene, è possibile calcolare il peso molecolare medio numerale per i due copolimeri, che risultano essere 65000 g/mol per  $\text{P}[(\text{T6Br})\text{-co-}(\text{T6F})]$  e 12000 g/mol per  $\text{P}[(\text{T6Br})\text{-co-}(\text{T6F})]\text{R}$ .

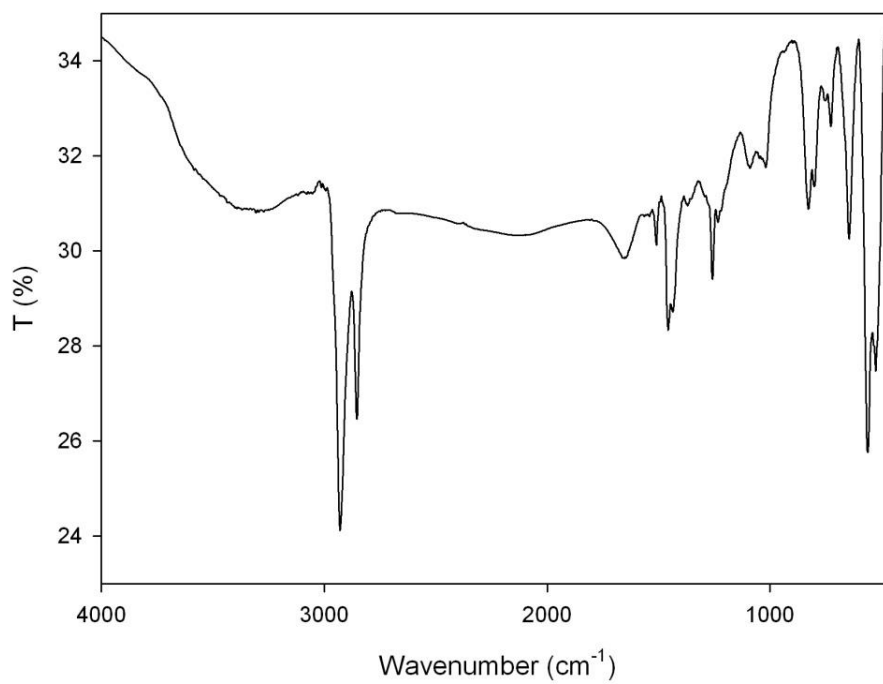


**Figura 32.** Struttura del P[(T6Br)-co-(T6F)]R.

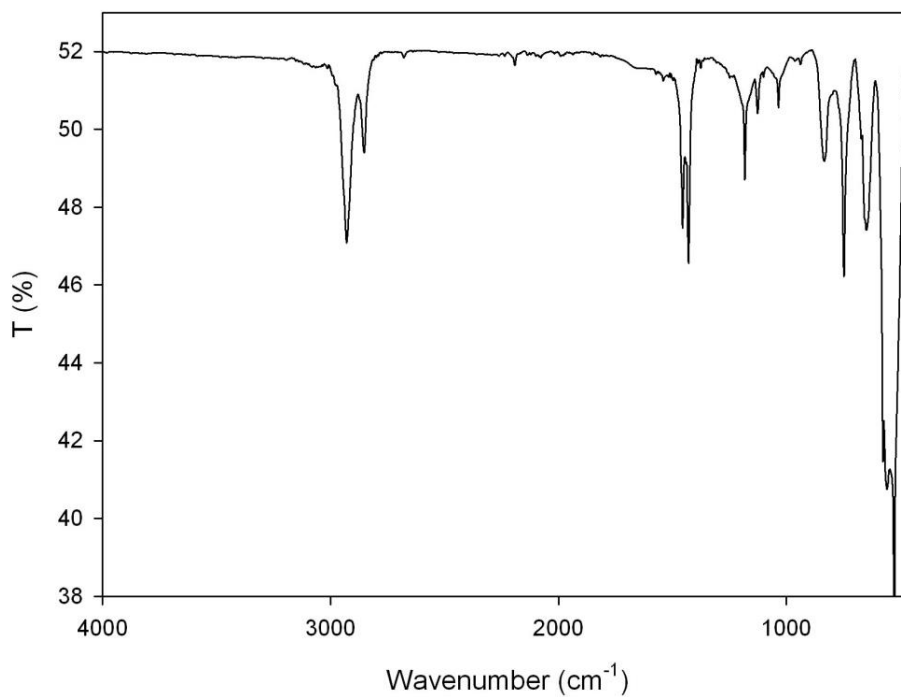
## 2.5 CARATTERIZZAZIONE FT-IR

Un'altra tecnica utilizzata per la caratterizzazione dei prodotti sintetizzati è stata la spettroscopia infrarossa mediante Trasformata di Fourier (FT-IR). Questa prevede l'uso di un disco di Germanio o la realizzazione di una pastiglia contenente il campione di interesse. Quest'ultima si realizza mescolando 100 mg di KBr con 1 mg di campione ed inserendo la miscela eterogenea all'interno di un porta campione apposito, il quale verrà sottoposto ad elevate pressioni per generare una pastiglia.

Nelle seguenti figure vengono riportati gli spettri IR del polimero (Figura 33) e copolimero (Figura 34), i cui segnali caratteristici sono riportati nella Tabella 1.



**Figura 33.** Spettro IR del PT6Br.



**Figura 34.** Spettro IR del copolimero P[(T6Br)-co-(T6F)].

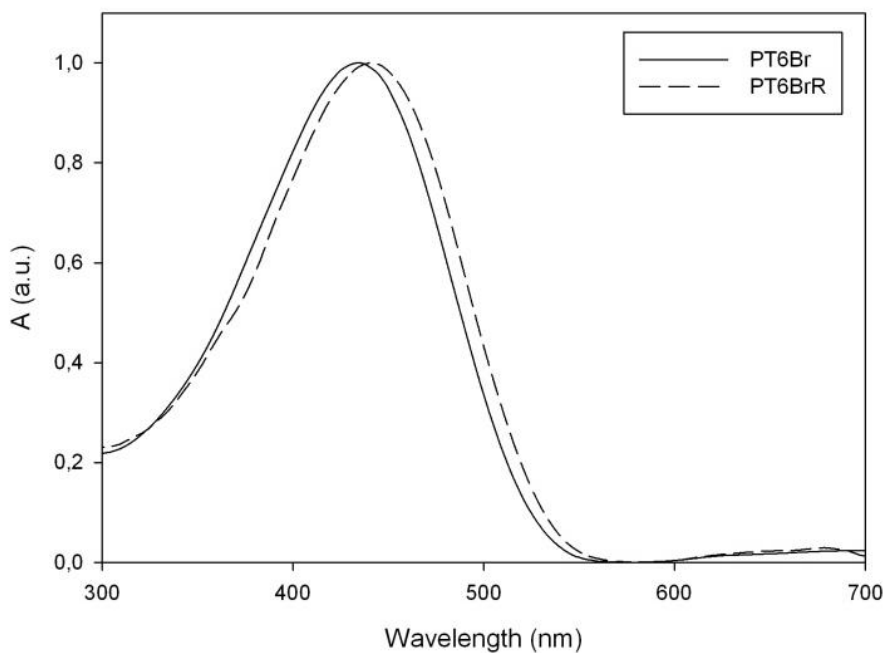
**Tabella 1.** Principali bande di assorbimento IR dei polimeri.

PT6Br	PT6BrR	P[(T6Br)-co-(T6F)]	P[(T6Br)-co-(T6F)]R	Attribuzione
2929	2929	2929	2929	$\nu_{\text{as}}\text{-CH}_2$
2854	2854	2852	2852	$\nu_{\text{sim}}\text{-CH}_2$
1509	1505	1506	1513	$\nu_{\text{as}}\text{C=C}$ tiofene
1457	1432	1455	1456	$\nu_{\text{sim}}\text{C=C}$ tiofene
-	-	1429	1429	fullerene
-	-	1182	1182	fullerene
827	826	834	836	$\gamma$ C-H tiofene
727	724	747	749	rocking $\text{CH}_2$
645, 562	642, 561	649, 560	646, 562	$\nu$ C-Br alifatico

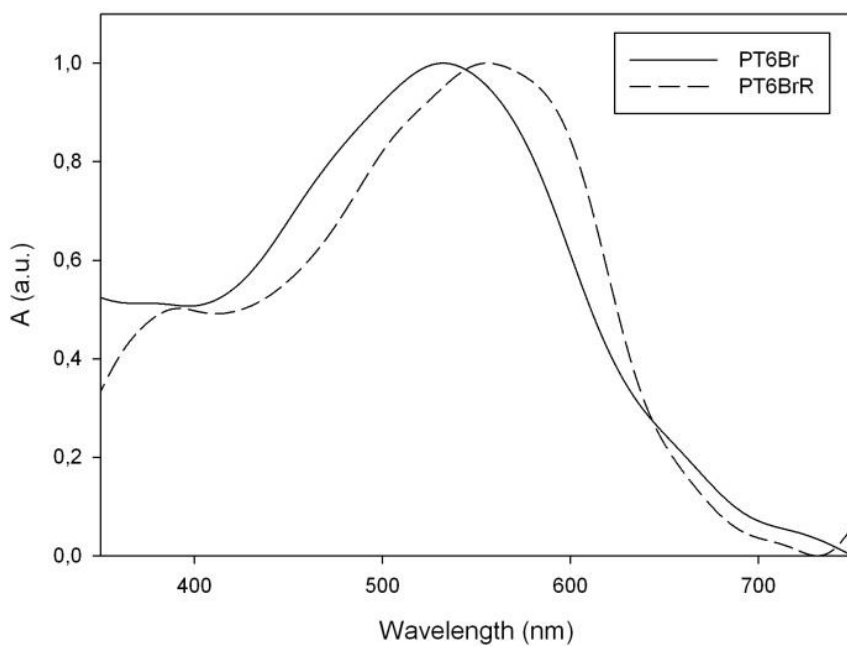
Confrontando le diverse analisi, si conferma l'effettiva post-funzionalizzazione del PT6Br in quanto sono presenti i segnali tipici del fullerene a 1429 e 1182  $\text{cm}^{-1}$ , precedentemente assenti. I restanti assorbimenti sono attribuibili all'anello tiofenico ed alla catena alchilica bromurata, presente in entrambi i polimeri.

## 2.6 CARATTERIZZAZIONE UV-VIS

Le proprietà ottiche di entrambi i polimeri, PT6Br e PT6BrR, sono state valutate sia in soluzione di  $\text{CHCl}_3$  (Figura 35) che in film sottile, ottenuto per drop-casting da soluzione di cloroformio su vetrino di quarzo (Figura 36).



**Figura 35.** Spettri di assorbimento normalizzati dei PT6Br in soluzione.



**Figura 36.** Spettri di assorbimento normalizzati dei PT6Br in film sottile.

Studiando i due polimeri in soluzione si osserva un comportamento molto simile per entrambi, facendo supporre che una variazione del grado di regioregolarità, nonostante sia consistente (~ 20%), comporti in questo caso una scarsa influenza sulla struttura e conseguentemente sull'estensione di coniugazione. Ciò è dovuto al meccanismo di reazione



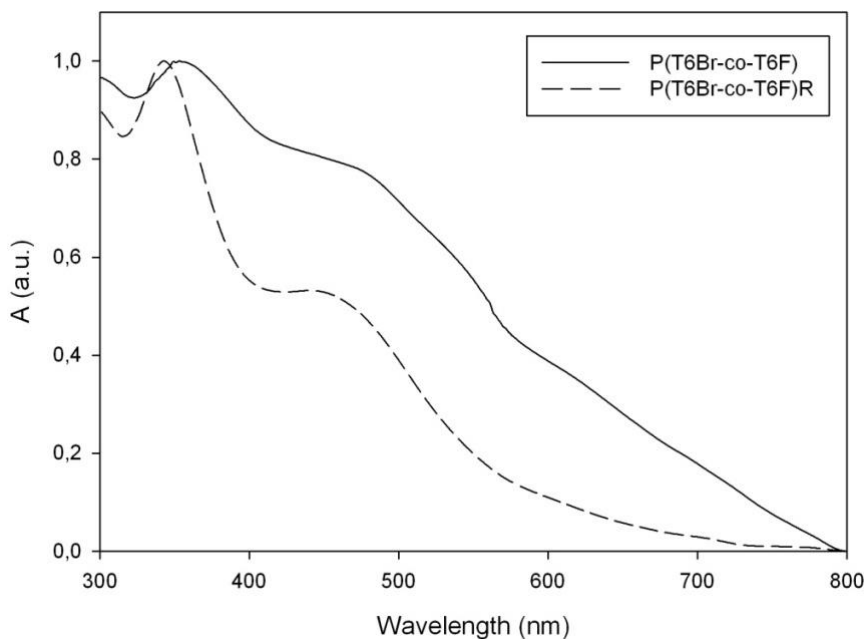
che porta ad avere PT6BrR a bassi pesi molecolari ed elevata polidispersità, fattori che limitano l'estensione di coniugazione, la quale altrimenti, a parità di peso, avrebbe dovuto essere superiore rispetto al medesimo polimero non regioregolare.

Gli spettri di assorbimento registrati in film sottile, come atteso, evidenziano un notevole aumento della  $\lambda_{\max}$  di assorbimento rispetto alla soluzione, grazie alla possibilità per i polimeri di riorganizzarsi in un sistema più planare e ordinato tipico dello stato solido. In questo caso inoltre, risulta ben più evidente la presenza di un red-shift della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento (Tabella 2) per il polimero regioregolare.

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

Campione	$\lambda_{\max}$ soluzione $\text{CHCl}_3$ (nm)	$\lambda_{\max}$ film (nm)
PT6Br	434	532
PT6BrR	441	555

Sebbene i due copolimeri siano difficilmente confrontabili, avendo sia un grado di regioregolarità che un contenuto di fullerene differente, è stato interessante valutarne le proprietà ottiche in stato solido in vista dell'applicazione in celle solari. Per tale ragione, i copolimeri recanti il fullerene in catena laterale sono stati analizzati mediante spettroscopia UV-Vis in film sottile ottenuto per drop-casting dalle soluzioni in clorobenzene (Figura 37).



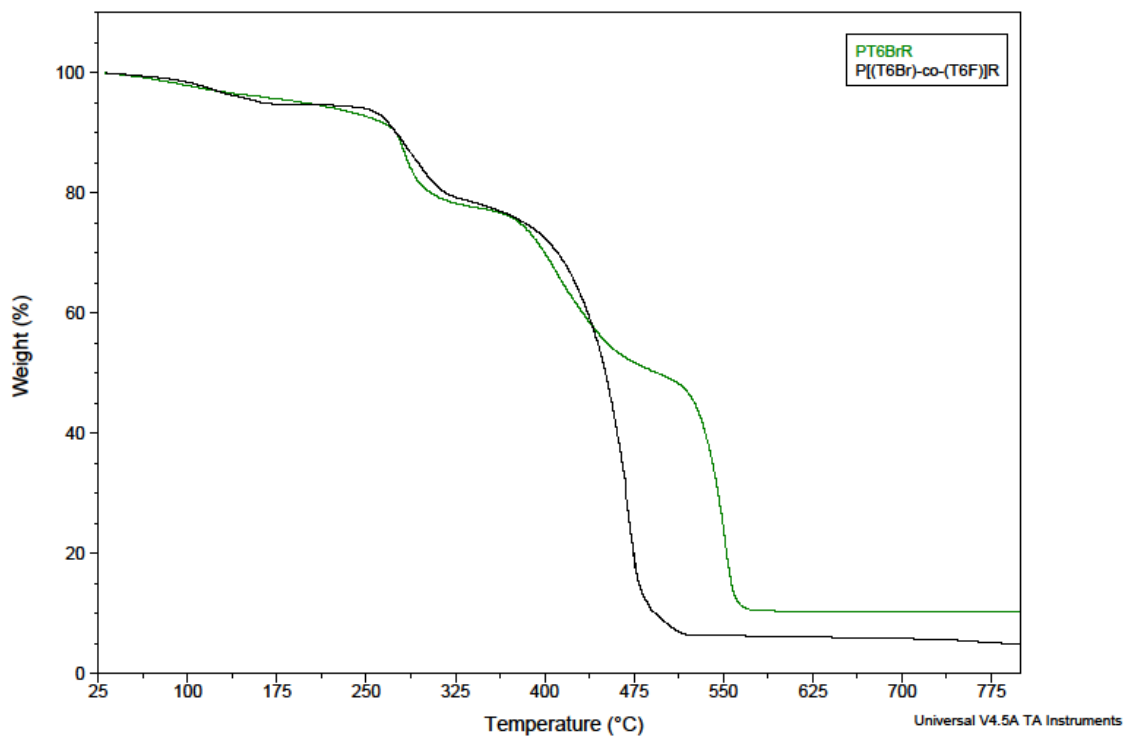
**Figura 37.** Spettri di assorbimento normalizzati dei due copolimeri in film.

I due assorbimenti a 350 e 348 nm, rispettivamente del P[(T6Br)-co-(T6F)] e P[(T6Br)-co-(T6F)]R, sono attribuibili al fullerene in catena laterale: l'intensa assorbanza di tali segnali è riconducibile alla natura del fullerene, un sistema cromoforo particolarmente efficiente<sup>7</sup>.

In primo luogo è possibile osservare, confrontando gli spettri in solido dei polimeri e dei copolimeri, come la presenza ingombrante del fullerene provochi un blue-shift delle lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento attribuibili al sistema tiofenico da 532 a 478 nm e da 555 a 477 nm. Essendo i valori ottenuti per i copolimeri pressoché identici, è possibile supporre che il differente grado di regioregolarità sia contro-bilanciato dall'effetto dato dal diverso contenuto fullerenico: è infatti evidente come il maggior contenuto di fullerene (P[(T6Br)-co-(T6F)]) determini l'ottenimento di un profilo spettrale spostato verso valori di assorbanza più elevati rispetto al P[(T6Br)-co-(T6F)]R. Ciò è probabilmente dovuto all'efficacia del fullerene come sistema cromoforo ed alla possibilità di avere trasferimenti di carica tra donatore ed accettore che abbassano l'energy gap del sistema policoniugato.

## **2.7 ANALISI TGA**

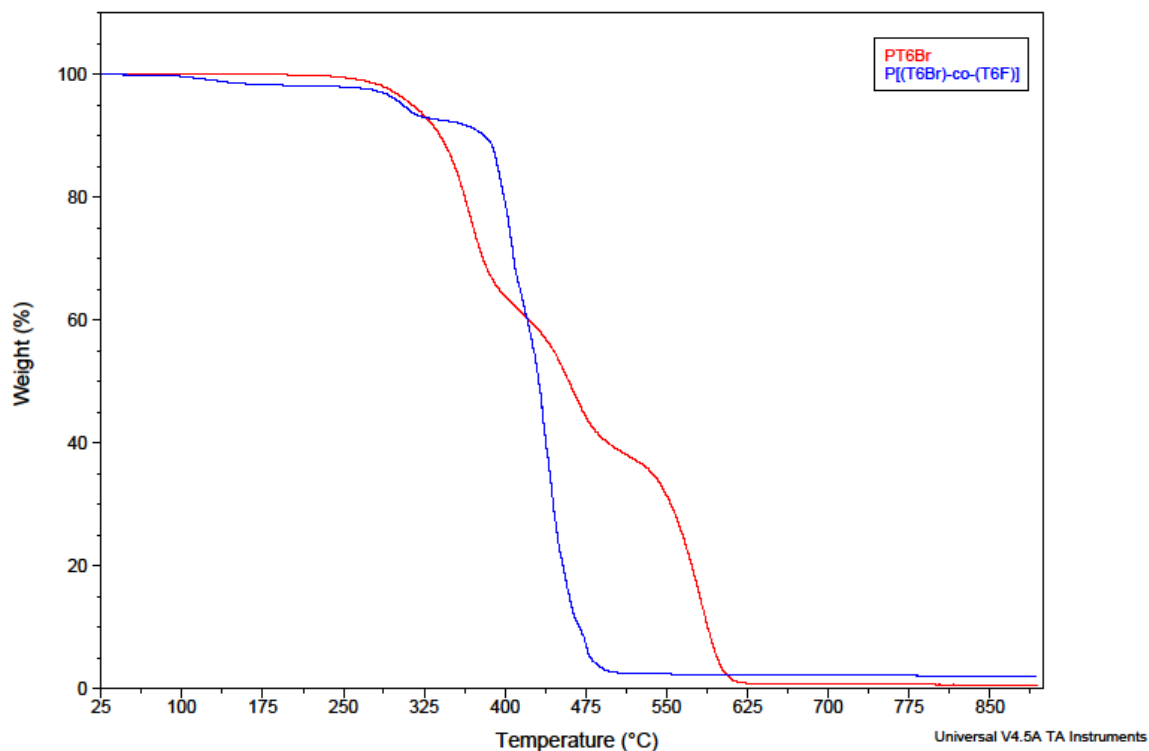
L'applicazione finale dei polimeri e copolimeri precedentemente sintetizzati prevede la loro esposizione ad agenti atmosferici ed al cambiamento climatico, in particolar modo alla variazione di temperatura. Per tale motivo, è stato deciso di sottoporre i polimeri ad analisi termogravimetrica (TGA) al fine di valutare la loro stabilità termica. L'analisi è stata condotta in aria con una rampa di 10°C/min fino a 900°C.



**Figura 38.** Termogrammi relativi al PT6BrR e P[(T6Br)-co-(T6F)]R.

Dal confronto dei termogrammi del PT6BrR e del rispettivo copolimero regioregolare (Figura 38) emergono sostanziali differenze dal punto di vista termico. Innanzitutto, nel caso del copolimero recante il fullerene in catena laterale, si osservano due perdite di peso<sup>7</sup>, a differenza del precursore polimerico che ne mostra tre: ciò è indice di un diverso comportamento ad alte temperature. Inoltre si riscontra una diminuzione di stabilità termica del copolimero, in quanto la degradazione inizia a 258°C mentre quella del PT6BrR avviene a 273°C. La tendenza a degradare a più basse temperature è dovuta alla presenza del fullerene: essendo il C<sub>60</sub> un sostituito ad alto ingombro sterico, l'impaccamento delle catene macromolecolari risulta inferiore rispetto al polimero di partenza e perciò necessita di meno energia affinché avvenga la scissione della catena stessa.

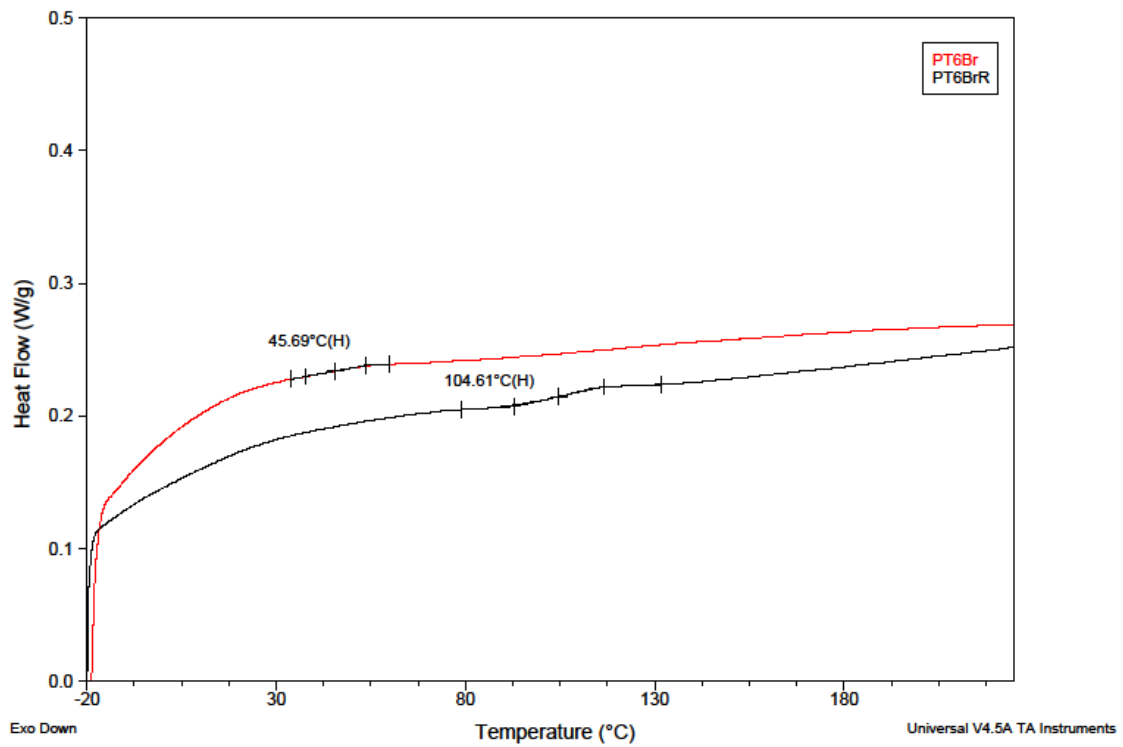
Nel termogramma di seguito riportato (Figura 39), relativo al PT6Br ed al P[(T6Br)-co-(T6F)] non regioregolari, si riscontrano andamenti simili alla precedente coppia: il copolimero mostra anche in questo caso due scalini ed inizia a degradare a temperature inferiori (289°C) rispetto al polimero precursore PT6Br (330°C).



**Figura 39.** Termogrammi relativi al PT6Br e P[(T6Br)-co-(T6F)].

## 2.8 ANALISI DSC

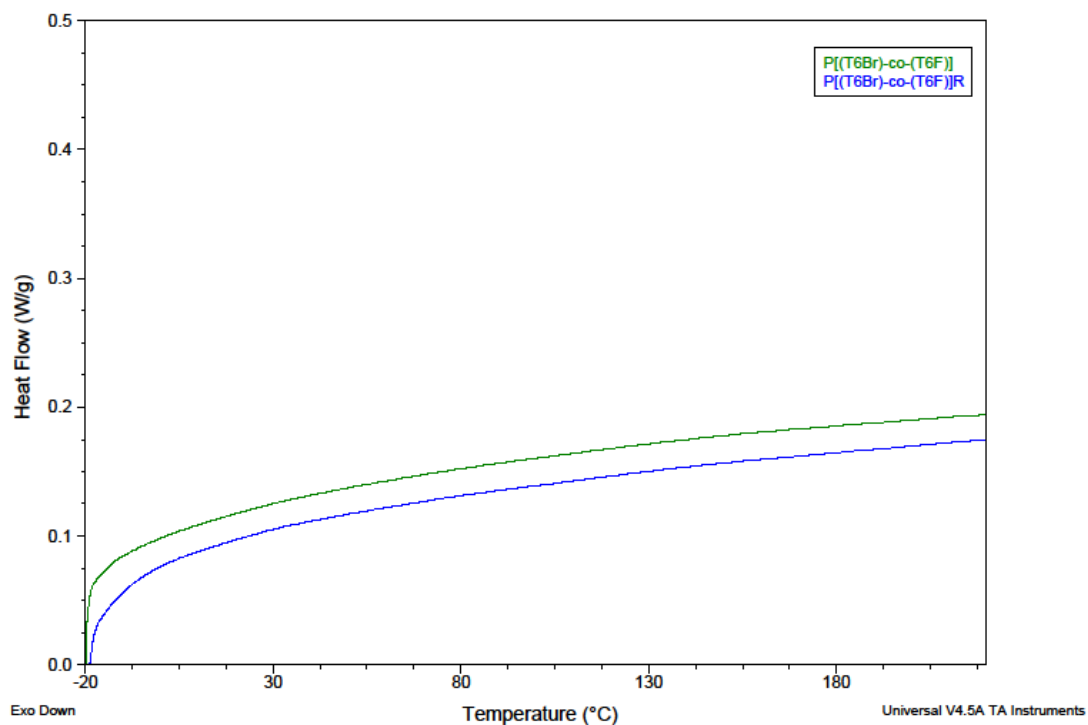
Una delle tecniche convenzionali per lo studio dei polimeri è l'analisi termica a scansione differenziale (DSC), effettuata in questo caso in atmosfera inerte di azoto ed utilizzando una rampa di 10°C/min da -20°C a 250°C. Analizzando il secondo scan in riscaldamento di entrambi gli omopolimeri (Figura 40) è possibile osservare una transizione del secondo ordine, attribuibile alla temperatura di transizione vetrosa.



**Figura 40.** Secondo scan in riscaldamento dei due omopolimeri.

Come atteso, data la maggior regioregolarità, si osserva una temperatura di transizione vetrosa più alta nel caso del PT6BrR.

L'analisi è stata effettuata nelle medesime condizioni precedenti anche sui due copolimeri fullerenati (Figura 41).



**Figura 41.** Secondo scan in riscaldamento dei due copolimeri.

Come si può osservare, la presenza del fullerene in catena laterale ha una notevole influenza sul comportamento termico: essendo un sostituito ad alto ingombro sterico, il C<sub>60</sub> riduce l'impaccamento della catena macromolecolare al punto che non è apprezzabile alcuna transizione nell'intervallo di temperature considerato (Tabella 3).

**Tabella 3.** Temperature caratteristiche ricavate dai termogrammi dei polimeri e dei copolimeri.

Campione	T <sub>g</sub> (°C)
PT6Br	46
PT6BrR	105
P[(T6Br)-co-(T6F)]	ND
P[(T6Br)-co-(T6F)]R	ND

## 2.9 REALIZZAZIONE DELLE CELLE FOTOVOLTAICHE POLIMERICHE

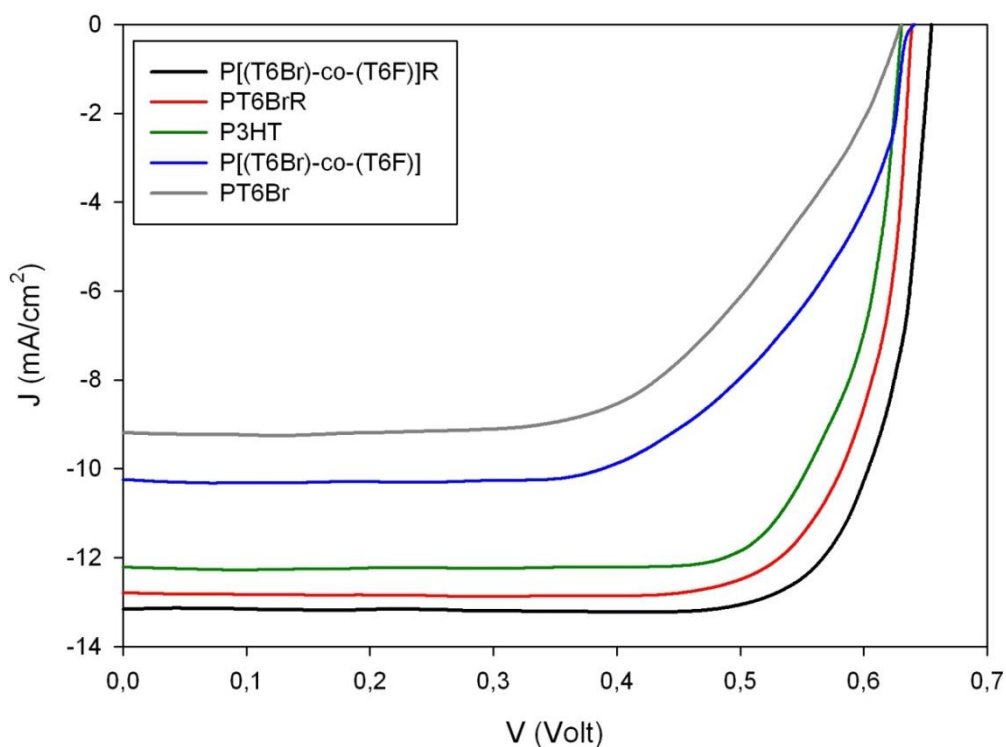
Le celle realizzate sono costituite da un substrato vetroso sopra il quale sono stati depositati strati di ITO (anodo), PEDOT:PSS, polimero fotoattivo ed alluminio (catodo). La misura dell'efficienza di una cella prevede l'utilizzo di un elettrometro interfacciato ad un simulatore che riproduce la radiazione solare e consente di valutare l'assorbimento in contemporanea al fenomeno del trasporto di carica, senza il quale la cella altrimenti non condurrebbe corrente.

L'efficienza di conversione ( $\eta$ ) esprime la percentuale di fotoni assorbiti dal raggio luminoso e convertiti in potenza erogabile dalla cella quando questa è collegata ad un circuito elettrico. L'efficienza dipende da diversi parametri quali il voltaggio di circuito aperto ( $V_{oc}$ ), la corrente di corto circuito ( $I_{sc}$ ), ed il fattore di riempimento (FF), parametri che è solito riportare per avere un confronto dettagliato delle prestazioni.

Le celle sottoposte a misura presentano strati fotoattivi differenti: i polimeri, PT6Br e PT6BrR, sono stati testati come blend depositando una soluzione contenente il polimero ed il PCBM come materiale accettore (rapporto 1:1 in massa), mentre i copolimeri fullerenati sono stati usati tal quali. Come riferimento è stato impiegato un campione di P3HT, precedentemente sintetizzato, in blend anch'esso con il PCBM in quanto mostra caratteristiche regiostrutturali e ponderali confrontabili con quelle del P[(T6Br)-co-(T6F)] ( $M_n = 82000$ ,  $PDI = 1.6$ , %HT = 75%). Utilizzando una potenza di luce incidente pari a  $100 \text{ mW/cm}^2$  sono state ottenute le curve J/V riportate in Figura 42 ed i principali parametri di valutazione di seguito riportati in Tabella 4.

**Tabella 4.** Dati relativi alle misure delle celle

Campione	$J_{sc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
P[(T6Br)-co-(T6F)]R	13.2	0.65	0.58	4.98
PT6BrR : PCBM	12.8	0.64	0.55	4.50
P3HT (riferimento) : PCBM	12.2	0.63	0.56	4.31
P[(T6Br)-co-(T6F)]	10.2	0.64	0.51	3.33
PT6Br : PCBM	9.19	0.63	0.50	2.89



**Figura 42.** Curve J/V sotto radiazione luminosa dei dispositivi preparati dai polimeri e copolimeri sintetizzati.

Come si può osservare, entrambi i derivati regioregolari mostrano valori di efficienza di conversione (PCE) superiori sia ai corrispettivi composti non regioregolari che alla cella di riferimento. In particolare, gli elevati valori di fotocorrente osservati con i polimeri a maggiore regioregolarità sono in accordo con la migliore planarità del sistema coniugato ed organizzazione delle catene polimeriche in film sottile, le quali consentono una estensione della lunghezza media di coniugazione e quindi una maggiore mobilità delle coppie buca positiva-elettrone nella blend. Inoltre, è interessante osservare come a parità di regioregolarità siano i copolimeri fullerenati quelli a mostrare proprietà ottimali ed estremamente promettenti per eventuali applicazioni future.

## ***2.10 CONCLUSIONI***

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati due copolimeri double-cable a base tiofenica, contenenti simultaneamente al loro interno il materiale elettron-donatore e quello elettron-accettore, ottenendo risultati molto promettenti in vista dell'applicazione finale come strato attivo di celle fotovoltaiche.



Tentando di ottimizzare inizialmente le sintesi convenzionali, è stato deciso di sintetizzare il T6Br, monomero di partenza, a partire dal T6P, ottenuto per reazione del B6P con il 3-bromotiofene. Una volta ottenuto, il T6Br è stato polimerizzato a PT6Br ed in seguito post-funzionalizzato con fullerene, e non viceversa, per motivi legati alla solubilità. Le due polimerizzazioni, da tricloruro ferrico e via GRIM, hanno portato rispettivamente al PT6Br e dal PT6Br regioregolare e, tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ , è stata valutata in termini di percentuale di regioregolarità la differenza dei prodotti ottenuti con le due sintesi diverse. Sempre mediante spettrometria NMR, è stato possibile determinare la percentuale di fullerene presente all'interno dei due copolimeri sintetizzati a partire dai due PT6Br.

Grazie alla realizzazione di celle fotovoltaiche su piccola scala con i due polimeri ed i due copolimeri, è stato possibile inoltre verificare l'effettivo miglioramento in termini di efficienza di conversione ottenendo il valore di 4.98%. Questo valore è particolarmente promettente, non solo in quanto superiore al riferimento stesso, ma perché con i nuovi copolimeri non è necessaria la realizzazione di una blend in quanto il gruppo accettore risiede nel polimero stesso. Questo porta innegabili vantaggi in termini di semplicità operativa durante la realizzazione del dispositivo ed in termini di efficienza finale, venendo esclusi a priori i fenomeni di separazione di fase comunemente osservati nelle blend fisiche elettrondonatore/elettron-accettore.

## CAPITOLO 3

- Parte sperimentale -

### 3.1 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

- Spettrofotometro FT-IR: Perkin Elmer – Spectrum One.
- Spettrofotometro UV-Vis-NIR: LAMBDA 19 – Perkin Elmer.
- Analisi GPC: pompa HPLC Lab Flow 2000 e colonna cromatografica Phenomenex Phenogel/mixed bed 5 MXL; eluente: THF o  $\text{CHCl}_3$  (flow rate 1 mL/min); detector: RI; calibrazione con standard di Polistirene.
- DSC: TA Instruments DSC 2000 con sistema di raffreddamento RCS -90; flusso di azoto 50 mL/min.
- Analisi termogravimetrica (TGA): TA Instruments SDT Q600; flusso di azoto o aria 100 mL/min.
- $^1\text{H-NMR}$ : Varian Mercury Plus, 400 MHz.
- Elettrometro KEITHLEY 2401 interfacciato ad un Solar Simulator ABET TECHNOLOGIES LS100.

### 3.2 SOLVENTI

#### 3.2.1 Dietil etere ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) e Tetraidrofurano (THF) anidri<sup>16</sup>

In un pallone dotato di refrigerante si pone la quantità desiderata di solvente e si inserisce sodio metallico. Si lascia sotto agitazione in battente di argon per 1h e successivamente si aggiunge potassio elementare. Per verificare la presenza di eventuali tracce di acqua si inserisce una punta di spatola di benzofenone, dopodiché si procede col riscaldamento fino a riflusso. Se la soluzione assume una colorazione blu scuro si può procedere con la distillazione, raccogliendo il solvente in un pallone dotato di rubinetto contenente dei setacci molecolari e sotto atmosfera inerte.

#### 3.2.2 Cloroformio anidro ( $\text{CHCl}_3$ )

In un pallone dotato di refrigerante e contenente cloroformio si aggiunge anidride fosforica ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), portando a riflusso sotto agitazione. Dopo 4/5 h si procede con la distillazione e si

raccoglie il solvente, sotto atmosfera inerte, in un pallone dotato di rubinetto e contenente dei setacci molecolari.

### 3.3 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br] MEDIANTE LITIAZIONE

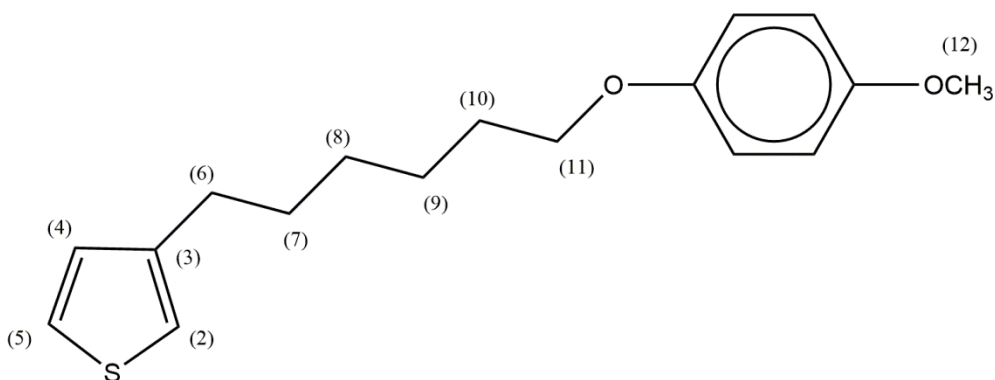
In un pallone a 3 colli, munito di refrigerante ed imbuto sgocciolatore, si introducono 30,0 g (17,2 mL, 0,184 mol) di 3-bromotiofene e 250 mL di esano. Si porta il sistema a -80/-100°C mediante un bagno di azoto liquido-acetone e si sgocciolano 88,4 mL (0,221 mol) di n-BuLi 2.5 M in esano. Si lascia il sistema in agitazione per 10 minuti quindi si aggiunge goccia a goccia THF anidro (ca. 15-20 mL) finché non precipita il 3-litiotiofene, un sale bianco. Si lascia in agitazione la miscela di reazione per 90 minuti e si porta successivamente a -10°C. Si aggiungono 5-10 mL di THF anidro e 110 mL (0,720 mol) di 1,6-dibromoesano (B6B). Si lascia reagire per 2h a temperatura ambiente.

Si estrae con dietilere e si lava con acqua distillata (3 x 200 mL). Si anidrifca la fase organica con sodio solfato, si filtra e si concentra a pressione ridotta.

Si distilla in vuoto il grezzo (0,05 mmHg) a 90-100°C e si ottiene un olio incolore (T6Br).

- TLC: SiO<sub>2</sub>, n-eptano.

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



#### 3.4.1 Preparazione del reattivo di Grignard

In un pallone da 250 mL si pongono 20,0 g (69,6 mmol) di 1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano (B6P) e 1,75 g (72,0 mmol) di magnesio. Mediante imbuto

sgocciolatore ed in atmosfera inerte si aggiungono al sistema di reazione 150 mL di dietilere anidro in 15 minuti. Terminata l'aggiunta si procede con il riscaldamento fino a riflusso e si lascia reagire per 4 ore.

### 3.4.2 Reazione di Coupling

In un secondo pallone a 3 colli da 250 mL, munito di imbuto sgocciolatore, si introducono 5,7 mL (60,1 mmol) di 3-bromotiofene e 66,0 mg (0,122 mmol) di catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>). Si mantiene il sistema in battente di argon.

Si porta il primo sistema a temperatura ambiente e si trasferisce la miscela di reazione, tramite cannula di Teflon, al secondo sistema. Il trasferimento avviene in atmosfera inerte e mantenendo il secondo pallone immerso in un bagno di ghiaccio e sale. Successivamente si porta a riflusso e si lascia reagire per 16 ore sotto agitazione.

Si raffredda la miscela fino a temperatura ambiente e la si versa lentamente in 200 mL di HCl al 2%, sotto agitazione. Si estrae la fase acquosa con dietil etere (Et<sub>2</sub>O 2 x 100 mL) e le fasi organiche riunite vengono lavate con acqua distillata (3 x 150 mL) fino a neutralità. Si anidrifca la fase organica con solfato di sodio, si filtra su filtro a pieghe e si evapora il solvente a pressione ridotta.

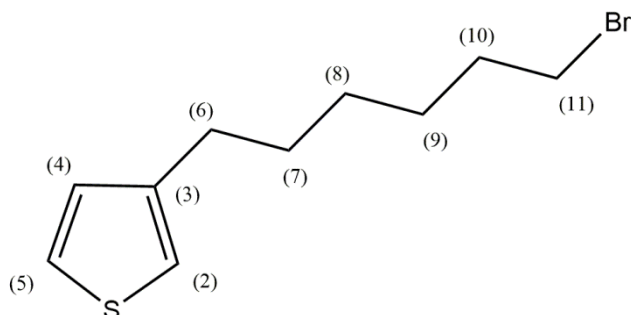
Si riprende il grezzo con etere di petrolio (ca. 1,5 L) e si scalda sotto agitazione per 90 minuti. Successivamente si filtra a caldo su membrana di Teflon (porosità 0,45 µm) e si riduce il volume a pressione ridotta (ca. 300 mL). Si esegue un clean up a caldo con silice, si filtra su filtro a pieghe e si concentra a pressione ridotta ottenendo 18,1 g di grezzo.

La purificazione avviene distillando il grezzo in corrente di vapore d'acqua in un sistema contenente 200 mL di acqua distillata. Terminata la CV si recupera la fase organica con etere etilico, si anidrifca con solfato di sodio, si filtra e si riduce il volume a pressione ridotta. Si recupera il prodotto con 50 mL di etere di petrolio e lo si lascia cristallizzare a basse temperature. Si filtra a freddo su Buchner e si ottengono 10,1 g (34,8 mmol) di T6P (resa 50%).

- **TLC:** SiO<sub>2</sub>, n-eptano:etere etilico (9:1).
- **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 7.23 (m, 1H, H5); 6.93 (m, 2H, H4 + H2); 6.83 (d, 4H, Ph); 3.90 (t, 2H, H11); 3.77 (s, 3H, H12); 2.64 (t, 2H, H6); 1.75 (m, 2H, H10); 1.65 (m, 2H, H7); 1.50 (m, 2H, H9); 1.40 (m, 2H, H8).

- **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3103, 3074, 3046, 3002, 2928, 2916, 2856, 2845, 1510, 1467, 1453, 1292, 1238, 1220, 1112, 1069, 1037, 829, 809, 774, 748, 715, 593, 526.

### 3.5 SINTESI DEL 3-(6-BROMOESIL)TIOFENE [T6Br] DA T6P



In una beuta contenente 14,3 mL (126 mmol) di acido bromidrico (HBr 48%) si aggiungono, lentamente e sotto agitazione, 19,0 mL (198 mmol) di anidride acetica  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  98%]: l'aggiunta avviene alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  mediante l'uso di un bagno di acqua e ghiaccio.

Si trasferisce la soluzione ottenuta in un pallone dotato di camicia riscaldante e contenente 6,00 g (20,7 mmol) di 3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]. Si porta il sistema a  $90^\circ\text{C}$  e si lascia reagire per 24 ore al riparo dalla luce ed in battente di argon.

Si raffredda la miscela a temperatura ambiente e, sotto agitazione, la si versa in 200 mL di acqua distillata - ghiaccio. Si eseguono ripetute estrazioni con etere di petrolio (7 x 100 mL) e si lava la fase organica prima con 250 mL di soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio e successivamente con acqua distillata (2 x 100 mL) fino a neutralità. Si anidrifca la fase organica con solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta. Si ottengono 4,41 g di prodotto grezzo.

La purificazione mediante colonna cromatografica consente di ottenere 2,16 g (8,74 mmoli) di T6Br (resa 42%).

- **TLC**:  $\text{SiO}_2$ , n-eptano:etere etilico (9:1)
- **$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm): 7.24 (m, 1H, H5); 6.93 (m, 2H, H4 + H2); 3.41 (t, 2H, H11); 2.64 (t, 2H, H6); 1.86 (m, 2H, H10); 1.64 (m, 2H, H7); 1.47 (m, 2H, H9); 1.37 (m, 2H, H8)
- **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3104, 3049, 2924, 2856, 1537, 1465, 1435, 1246, 1215, 1080, 831, 753, 685, 634, 561.

### 3.6 POLIMERIZZAZIONE IN MISCELA DEL POLI[3-(6-BROMOESIL)TIOFENE] [PT6Br]

Ad una soluzione di T6Br (1,00 g, 4,02 mmol) in 48,0 mL di cloroformio anidro si aggiunge, tramite lento sgocciolamento (in 20 minuti), una soluzione di 2,68 g (16,5 mmol) di FeCl<sub>3</sub> in 16,8 mL di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 2h facendo gorgogliare vigorosamente argon nella miscela di reazione.

Si aggiungono 50 mL di THF e si lascia sotto agitazione per altri 45 minuti, interrompendo il gorgogliamento. Si travasa lentamente la miscela di reazione in 250 mL di metanolo (MeOH) acido per HCl al 5% in peso, si lascia sotto agitazione per 1h e si decanta fino a completa precipitazione del polimero. Si filtra su membrana di Teflon (porosità 0,45 µm) e si lava ripetutamente il polimero con MeOH.

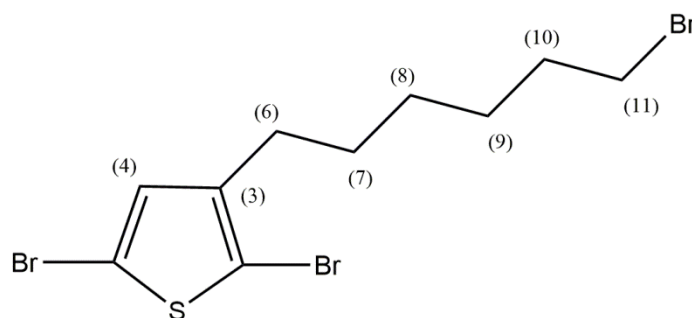
Si ridiscioglie il polimero in ca. 150-170 mL di CHCl<sub>3</sub> e la soluzione così ottenuta viene lavata con HCl al 2%, fino a esito negativo del saggio con tiocianato di ammonio (NH<sub>4</sub>SCN) ed in seguito con acqua distillata fino a neutralità.

Si anidrifca con solfato di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), si filtra e si concentra la soluzione a pressione ridotta. Il polimero viene frazionato in 150 mL di MeOH, ottenendo 0,392 g (1,60 mmol) di PT6Br (resa 40%).

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 6.98 (m, 1H, H4); 3.43 (m, 2H, H11); 2.83-2.57 (m, 2H, H6); 1.94-1.32 (bm, 8H, H7+H8+H9+H10).
- FT-IR (Ge, cm<sup>-1</sup>): 2929, 2854, 1509, 1457, 1259, 1090, 827, 727, 645, 562.

### 3.7 SINTESI DEL PT6BrR DA GRIM (*Grignard Metathesis Polymerization*)

#### 3.7.1 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2,5BT6Br)



In un pallone a 3 colli da 100 mL si solubilizzano 1,00 g (4,02 mmol) di T6Br in 4,02 mL di N,N-dimetilformammide (DMF) e, tramite imbuto sgocciolatore, si aggiungono 0,715 g (4,02 mmol) di N-bromosuccinimide (NBS) disciolti in 4,02 mL di DMF. Si lascia reagire per 6 ore a temperatura ambiente, al buio e in atmosfera inerte.

Si sgocciola una seconda soluzione di 1,07 g (6,02 mmol) di NBS in 6,00 mL di DMF e si lascia reagire, nelle stesse precedenti condizioni, per ulteriori 24h.

Si aggiungono alla miscela di reazione 130 mL di soluzione di NaCl mezza satura e si estrae con etere di petrolio (5 x 100 mL). Le fasi eterree vengono lavate con acqua distillata (2 x 100 mL) fino a neutralità, anidificate con solfato di sodio, filtrate ed il solvente allontanato a pressione ridotta.

Si ottengono 1,60 g (3,96 mmol) di 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2,5-BT6Br) con una resa del 98%.

- **TLC:** SiO<sub>2</sub>, n-eptano.
- **<sup>1</sup>H-NMR**(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 6.77 (s, 1H, H4); 3.41 (t, 2H, H11); 2.52 (t, 2H, H6); 1.86 (m, 2H, H10); 1.57 (m, 2H, H7); 1.47 (m, 2H, H9); 1.35 (m, 2H, H8).
- **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3090, 2932, 2855, 1541, 1461, 1436, 1418, 1254, 1233, 1186, 1001, 826, 727, 645.

### 3.7.2 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] da 2,5-BT6Br (PT6BrR)

In un pallone a 3 colli si solubilizzano 1,60 g (3,96 mmol) di 2,5BT6Br in 32,0 mL di THF anidro e si aggiungono, sotto atmosfera inerte, 1,40 mL di una soluzione 3M di CH<sub>3</sub>MgCl (4,20 mmol) in n-butiletere. Si lascia reagire per 2 ore a riflusso e in battente di argon.

Mantenendo la miscela di reazione a riflusso, si aggiungono 10,7 mg (0,0198 mmol) di catalizzatore [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloruro di nichel (II) (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) e si lascia reagire per altri 75 minuti.

Si raffredda la miscela a temperatura ambiente e la si trasferisce lentamente in 400 mL di metanolo con conseguente precipitazione del poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (PT6Br). Il solido si separa mediante centrifugazione (3000 rpm, cicli da 20 minuti), alternando lavaggi con metanolo. Allontanando il surnatante, si recupera il polimero con cloroformio e si filtra su setto di vetro (porosità 3) al fine di eliminare la frazione insolubile. Il solvente viene infine evaporato a pressione ridotta portando all'ottenimento di 0,377 g (1,54 mmol) di PT6BrR con resa pari a 39%.

- **<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 6.98 (s, 1H, H4); 3.43 (t, 2H, H11); 2.82-2.55 (m, 2H, H6), 1.94-1.38 (bm, 8H, H7+H8+H9+H10).
- **FT-IR** (Ge, cm<sup>-1</sup>): 2929, 2854, 1505, 1432, 1258, 1071, 826, 724, 642, 561, 527.

### 3.8 SINTESI DEL POLI[3-(6-BROMOESIL)TIOFENE-co-3-(6-FULLERENILESIL)TIOFENE]

#### 3.8.1 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] regioregolare avente il 25% in moli teorico di C<sub>60</sub>

In un pallone a 3 colli, contenente 4,90 mg (0,204 mmol) di Mg e 0,200 g (0,816 mmol) di PT6BrR, si sgocciolano, in atmosfera inerte, 4,00 mL di THF anidro e si porta la miscela a riflusso per 20 ore.

In un altro pallone da 250 mL, sotto atmosfera inerte, si mette sotto agitazione una sospensione di 0,147 g (0,204 mmol) di fullerene C<sub>60</sub> in 100 mL di toluene e 0,500 mL di DMF.

Si esegue il trasferimento del Grignard nel pallone contenente il fullerene e si lascia reagire per 90 minuti. La reazione si spegne con 1,00 mL di una soluzione di NH<sub>4</sub>Cl 1.87 M in H<sub>2</sub>O. La miscela di reazione viene successivamente trattata in un imbuto separatore con una soluzione di NaCl mezza satura (2 x 100 mL) e lavata con acqua distillata (2 x 100 mL). Si concentra la fase organica a pressione ridotta e si recupera il prodotto con 100 mL di CHCl<sub>3</sub>. La soluzione ottenuta viene versata lentamente e sotto agitazione (1h) in 350 mL di n-eptano. Si filtra su membrana di Teflon (porosità 0,45 µm) ottenendo 0,250 g (0,221 mmol, resa 27%) di copolimero P[(T6Br)-co-(T6F)]R con resa effettiva di post-funzionalizzazione pari al 12%.

- **<sup>1</sup>H-NMR** (piridina-d<sub>5</sub>, 400 MHz, ppm): 7.47 (s); 7.38 (s); 3.58 (m); 3.47 (t); 3.02 (m); 2.71 (m); 2.24-1.12 (bm).
- **FT-IR** (Ge, cm<sup>-1</sup>): 2929, 2851, 1428, 1182, 835, 740, 643.
- **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2929, 2852, 1513, 1456, 1429, 1397, 1368, 1182, 1031, 836, 749, 646, 562.



### 3.8.2 Sintesi del poli[3-(6-bromoesil)tiofene-co-3-(6-fullerenilesil)tiofene] avente il 75% in moli teorico di C<sub>60</sub>

La procedura sopra riportata è stata ripetuta variando il rapporto molare tra il PT6Br ed il fullerene. In particolare, sono state adottate le seguenti quantità: 0,200 g (0,816 mmol) di PT6Br non regioregolare, 14,9 mg di magnesio, 0,441 g (0,0,612 mmol) di C<sub>60</sub> e 1,3 mL di DMF.

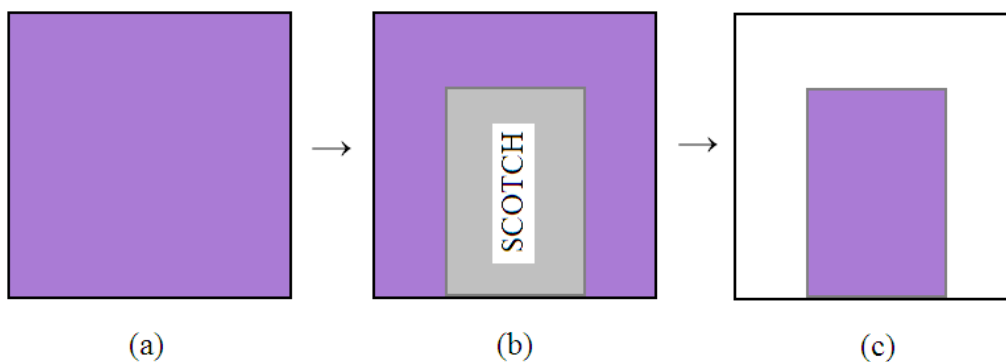
Sono stati ottenuti 0,689 g (0,609 mmol, resa 75%) di copolimero P[(T6Br)-co-(T6F)] con resa effettiva di post-funzionalizzazione pari al 66%.

- **<sup>1</sup>H-NMR** (piridina-d<sub>5</sub>, 400 MHz, ppm): 7.47 (m); 7.38 (s); 3.58 (m); 3.45 (m); 3.01 (m); 2.81 (m); 1.91-1.14 (bm).
- **FT-IR** (Ge, cm<sup>-1</sup>): 2929, 2852, 1506, 1455, 1429, 1182, 1126, 1034, 834, 747, 649, 576, 560.

## 3.9 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA POLIMERICA

### 3.9.1 Realizzazione dell'anodo mediante etching superficiale

Si utilizzano celle quadrate di vetro ricoperte di un sottile strato di ITO, una miscela di In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub> (Figura 43.a). Per realizzare l'anodo occorre creare una maschera mediante l'uso di nastro adesivo: si realizza un rettangolo di scotch di dimensioni 1,0 x 1,5 cm (Figura 43.b), al fine di proteggere una porzione di ITO che deve permanere nella cella (Figura 43.c). Per rimuovere la maschera si immerge il vetrino, con lo strato di ITO rivolto verso l'alto, in una petri contenente 40 mL di HCl 10% a 60°C per 10 minuti (etching). Trascorso il tempo necessario, si asciugano i vetrini e si verifica mediante l'uso di un tester che le zone esposte all'acido non conducano. In caso contrario, si procede con un ulteriore etching immergendo nuovamente i vetrini nella petri fino a test negativo. Si lavano i vetrini con acqua distillata ed infine con alcool isopropilico.



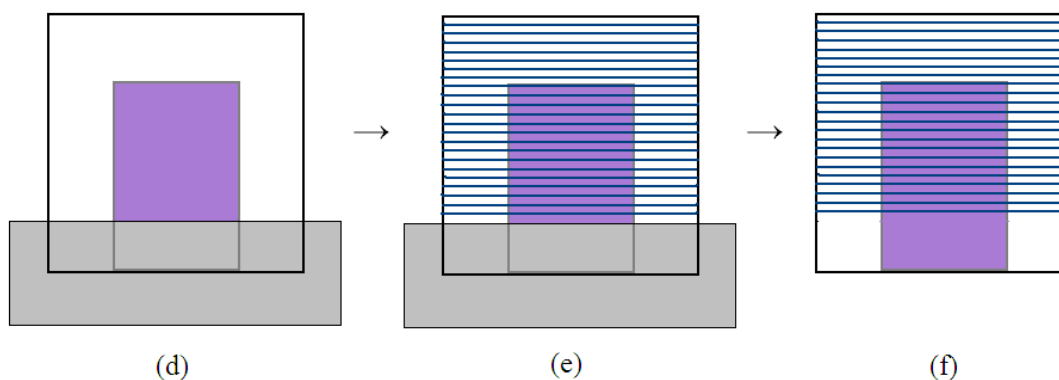
**Figura 43.** Schema della realizzazione dell'anodo sul substrato vetroso.

### 3.9.2 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Per realizzare un film uniformemente distribuito sul substrato vetroso viene utilizzato il DoctorBlade, uno strumento dotato di lama regolabile ed il cui utilizzo prevede il fissaggio del substrato mediante scotch come riportato in Figura 44.d.

Prima dell'utilizzo, la miscela PEDOT:PSS viene diluita 1:1 con alcool isopropilico e sottoposta ad ultrasuoni per favorirne la miscelazione. Si dispone il DoctorBlade in linea con lo scotch e si depositano due gocce tra la lama ed il vetrino; si stende il PEDOT:PSS per semplice trascinarsi della lama (Figura 44.e) e si lascia asciugare all'aria rimuovendo attentamente lo strato di scotch (Figura 44.f).

Disposti i vetrini all'interno della pistola termica, si procede quindi con l'annealing termico sotto vuoto a 120°C per 90 minuti.



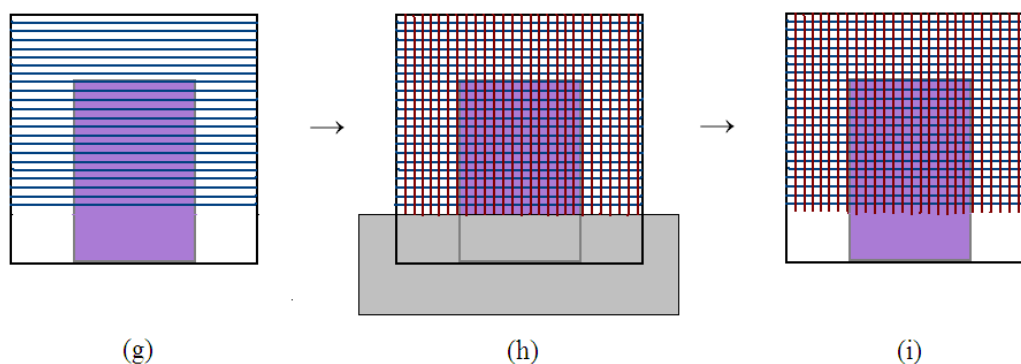
**Figura 44.** Schema per la deposizione del film di PEDOT:PSS.

### 3.9.3 Realizzazione dello strato fotoattivo

Si lasciano raffreddare i vetri sottoposti ad annealing (Figura 45.g) e si procede con la preparazione delle blend:

- 5 mg di PT6Br + 5 mg di PCBM + 1mL di clorobenzene
- 5 mg di PT6BrR + 5 mg di PCBM + 1mL di clorobenzene
- 5 mg di P[(T6Br)-co-(T6F)] + 1mL di clorobenzene
- 5 mg di P[(T6Br)-co-(T6F)]R + 1mL di clorobenzene
- 5 mg di P3HT (riferimento) + 1mL di clorobenzene

Una volta preparate le miscele, queste si lasciano 10 minuti nel sonicatore. Avvenuta la deposizione, come descritto in precedenza (Figura 45.h e 45.i), si lasciano asciugare i vetri all'aria e si procede nuovamente con l'annealing termico a 120°C per 30 minuti.

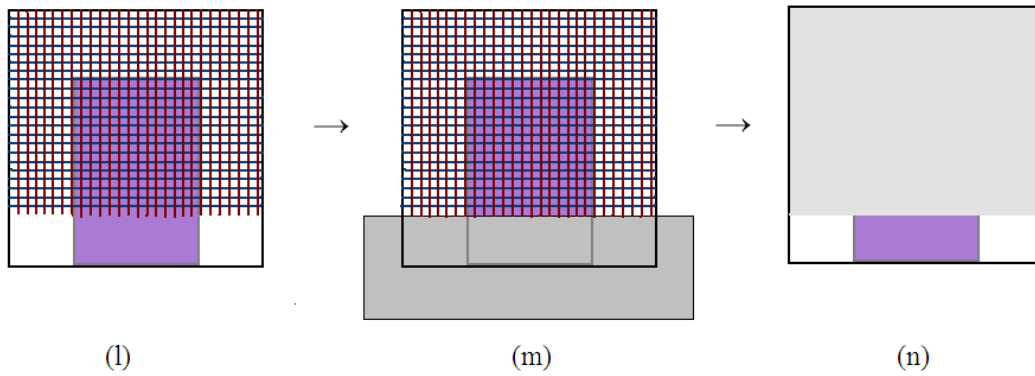


**Figura 45.** Schema della deposizione del strato fotoattivo.

### 3.9.4 Realizzazione del catodo di alluminio

Una volta portati i vetri a temperatura ambiente (Figura 46.l), si procede con la deposizione di uno strato di alluminio che fungerà da catodo. Lo strumento utilizzato per tale operazione consiste in una camera avente al suo interno un filamento di tungsteno in cui è posta una piccola quantità di alluminio. Lavorando sotto vuoto spinto ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mbar) e seguendo le procedure standard è in grado di vaporizzare l'alluminio, andando a depositare un finissimo strato uniforme dallo spessore di una decina di nm. Anche in questa operazione si protegge l'elettrodo di ITO con dello scotch (Figura 46.m).

Prima di rimuovere il supporto è bene attendere 15 minuti per consentire il corretto ritorno a pressione atmosferica (Figura 46.n). Trascorso il tempo necessario, si procede con la misura: qualora non fosse possibile, si ripongono le celle all'interno di un essiccatore al buio per eseguire le misure in un secondo momento.



**Figura 46.** Schema della realizzazione del catodo.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 J. R. Ellis, T.A.Skotheim (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, M. Dekker, New York, 1986.
- 2 G. Schopf, G. Kossmehl, Polythiophenes-Electrically Conductive Polymers, in *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, 1997.
- 3 J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 711–738.
- 4 E. W. M. W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, *Polymer*, 1996, **37**, 5017–5047.
- 5 R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 904–912.
- 6 T. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10087–10088.
- 7 M. Lanzi, E. Salatelli, T. Benelli, D. Caretti, L. Giorgini, F. P. Di-Nicola, *J. Appl. Polym. Sci*, 2015, **42121**, 1–10.
- 8 K. A. Mazzio, C. K. Luscombe, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **44**, 78–90.
- 9 L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12666-12731 .
- 10 K. K. Stokes, K. Heuzé, R. D. McCullough. *Macromolecules*, 2003, 36, 7114–7118.
- 11 X. Wu, T. Chen, L. Zhu, R. D. Rieke, *Tetrahedron Letters*, 1994, **35**, 3673–3674.
- 12 P. Bauerle, F. Wurthner, S. Heid, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 1990, **29**.
- 13 M. K. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, **49**, 1958–1969.
- 14 M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8649–8656.
- 15 V. M. Niemi, P. Knuuttila, J. E. Osterholm, J. Korvola, *Polymer*, 1992, **33**, 1559–1562.

- 16 J. Leonard, B. Lygo in *Organomagnesium Methods in Organic Chemistry*, by Basil J. Wakefield, Academic Press, London, 1995, 62.