

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi di oligotiofeni “push-pull” per
applicazioni in celle solari di tipo
bulkheterojunction (BHJ)

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Salvatore Digrandi

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Dr.ssa Francesca Di Maria

Dr. Mattia Zangoli

Sessione II

Anno Accademico 2018-2019

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Materiali a base tiofenica	2
1.2 Sintesi di oligotiofeni	4
1.2.1 Reazioni di cross-coupling	5
1.2.2 Reazione di Stille	6
1.2.3 Reazione di Suzuki-Miyaura	8
1.2.4 Reazione di Suzuki-Miyaura assistita da microonde	10
1.2.5 Reazione di bromurazione	10
1.3 Proprietà elettriche ed ottiche	12
1.4 Applicazioni di materiali a base tiofenica	14
1.4.1 Applicazione in celle fotovoltaiche	14
Bibliografia	20
2. SCOPO DELLA TESI	21
3. STRUMENTAZIONE E METODI	23
3.1 Spettroscopia di assorbimento	23
3.2 Spettroscopia di emissione	25
3.3 Micro-onde	27
3.4 Ciclovoltammetria (CV)	28
3.5 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	30
Bibliografia	32

4. RISULTATI E DISCUSSIONE	33
4.1 Preparazione dei building blocks	33
4.2 Analisi spettrofometriche	36
4.3 Analisi ciclovoltammetriche	41
4.4 Geometrie molecolari degli eptameri	44
4.5 Analisi termica DSC	47
4.6 Preparazione di substrati ed applicazione in celle solari BHJ	48
5. CONCLUSIONI	51
6. PARTE SPERIMENTALE	52
6.1 Strumenti	52
6.2 Sintesi dei building blocks	54
6.3 Spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$	75
6.4 Realizzazione di celle fotovoltaiche	89

1. INTRODUZIONE

Gli oligomeri e i polimeri a base tiofenica sono semiconduttori organici con una vasta gamma di proprietà, che vanno dalla conduzione della carica negli stati ossidati o ridotti (stati "drogati") ad emissione di luce, quando irradiati alla lunghezza d'onda appropriata. Studi di ricerca che coinvolgono questi composti sono altamente interdisciplinari ^[1, 2, 3, 4]. A causa delle loro molteplici proprietà funzionali, robustezza chimica e versatilità, i materiali a base di tiofene svolgono un ruolo preminente nelle nanoscienze e nelle nanotecnologie, il cui sviluppo dipende in gran parte dalla produzione di nuovi materiali sia dal punto di vista scientifico che tecnologico. Esibiscono una grande diversità strutturale e la loro sintesi è principalmente orientata verso strutture molecolari utili per l'ottimizzazione di specifiche proprietà. La grande versatilità dei materiali a base tiofenica si basa su numerose possibilità di funzionalizzazione dell'anello (α , β , ipso) ^[5, 6] e allungamento della catena da pochi anelli (oligomeri monodispersi) ad un numero elevato di anelli (polimeri polidispersi) (Figura 1-1).

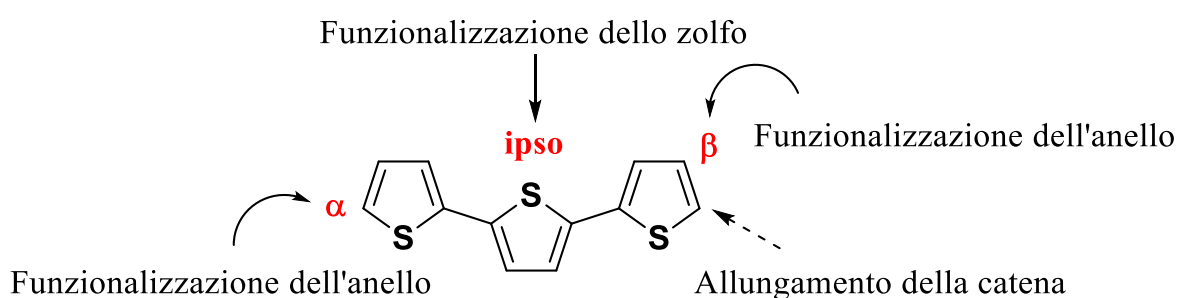


Figura 1-1. Possibili funzionalizzazioni dell'anello tiofenico.

1.1 Materiali a base tiofenica

Con oligomero del tiofene si intende una struttura molecolare costituita dall'unione nelle posizioni α di più anelli di tiofene. Questa struttura, detta oligotiofene, se è costituita da un numero elevato di unità tiofeniche prende il nome di politiofene. L'importanza degli oligotiofeni, o degli oligomeri in generale, sta nel fatto che, a differenza dei polimeri, la loro struttura chimica è ben definita ed è quindi possibile studiare le possibili correlazioni tra la struttura molecolare e le proprietà chimico-fisiche.

Gli oligotiofeni sono molecole coniugate poiché gli atomi di carbonio sono legati tra loro tramite legami alternativamente singoli (σ) e doppi (π), creando un sistema π -coniugato che, come tutti i sistemi di molecole organiche con evidenti proprietà di trasporto di carica, vengono detti semiconduttori organici. Questo tipo di struttura rende il sistema adatto al trasporto di elettroni (conduttore a canale n) o di lacune (conduttore a canale p). Gli elettroni sono delocalizzati lungo tutta la catena oligomerica per effetto della risonanza e la delocalizzazione aumenta all'aumentare della lunghezza della catena e quindi del numero di monomeri da cui essa è costituita. Essendo i carboni presenti in catena ibridati sp^2 , sono presenti orbitali p_z paralleli tra loro e perpendicolari al piano di legami sigma. Tra questi orbitali risulta altamente probabile lo scambio e il trasporto di elettroni e di lacune determinando quindi le proprietà di conduzione del materiale organico: infatti la sovrapposizione degli orbitali, ognuno contenete un elettrone spaiato, avviene tra orbitali p_z di atomi adiacenti. Si crea così, oltre allo scheletro di legami σ , un orbitale di legame (π) e uno di antilegame (π^*) che possono essere estesi a tutto il sistema molecolare per il principio della coniugazione.



Figura 1.1-1 Orbitali p_z dell'octatofene.

Gli elettroni, quindi, si trovano delocalizzati su tutta la struttura e più questa è estesa, minore è la differenza di energia tra i due orbitali π e π^* . L'orbitale π esteso a tutta la molecola, o a parte di essa, è dunque l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital – orbitale molecolare occupato a più alta energia) mentre il π^* è il LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - orbitale molecolare non occupato a più bassa energia).

Considerando sistemi π -coniugati estesi, come oligomeri o meglio ancora polimeri conduttori, via via che la catena molecolare si allunga diminuisce il gap HOMO/LUMO, si riduce la distanza tra i diversi orbitali molecolari di valenza e, allo stesso modo, quella tra gli orbitali molecolari di antilegame, fino a che essi non si trovano ad essere talmente ravvicinati da diventare indiscernibili gli uni dagli altri. Si vengono così a creare due bande continue: quella di valenza, dove allo stato non eccitato si trovano gli elettroni, e quella di conduzione, dove questi saltano non appena ricevono l'energia sufficiente a superare il gap HOMO/LUMO (“energy gap” E_g) che rappresenta la quantità di energia che deve acquistare un elettrone situato nella banda di valenza per saltare nella banda vuota di conduzione.

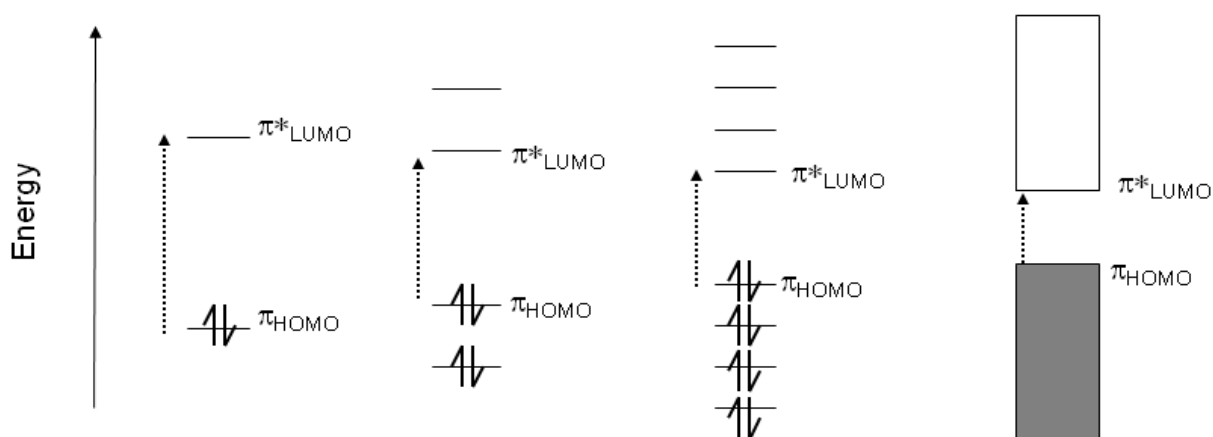


Figura 1.1-2 Gap HOMO/LUMO al variare dell'estensione della coniugazione.

Il limite di questa rappresentazione si raggiunge quando il gap tra HOMO e LUMO è talmente ridotto, grazie alla delocalizzazione, che i due orbitali si trovano a coincidere o addirittura a sovrapporsi, come nel caso dei metalli.

Un altro aspetto molto interessante dei materiali a base tiofenica è imputabile all'aromaticità dell'anello tiofenico che permette la funzionalizzazione in posizione β e quindi un'ulteriore modulazione delle proprietà. Ad esempio, la solubilità può essere migliorata con l'introduzione di gruppi sostituenti in posizione β , come catene alchiliche, ottenendo i cosiddetti oligo-3-alciltiofeni. Anche l'eteroatomo nell'anello può essere sfruttato come centro di attacco per gruppi funzionali [7, 8]. Lo stato di ossidazione formale dello zolfo nel tiofene è 2, tuttavia lo zolfo può essere ipervalente, cioè può contenere più di otto elettroni appartenenti a gusci pieni e acquisire lo stato di ossidazione formale 4 o 6. Di conseguenza, lo zolfo tiofenico può essere funzionalizzato con una varietà di gruppi funzionali, in particolare con ossigeno per formare, tiofene-S-ossido e S,S-biossido (Figura 1.1-3).

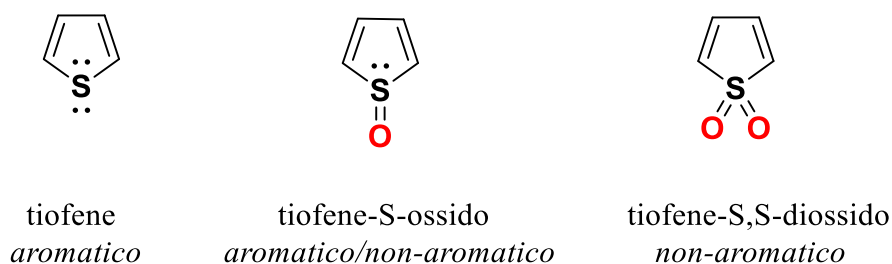


Figura 1.1-3 Funzionalizzazione dello zolfo tiofenico con ossigeno.

Il diossido, non avendo più doppietti solitari nello zolfo, risulta non più aromatico, mentre il tienil-ossido, avendo una coppia solitaria residua, mostra un comportamento limite non aromatico / leggermente aromatico. Questi aspetti appena descritti influiscono drasticamente sulle proprietà elettriche e ottiche dell'oligomero.

1.2 Sintesi di oligotiofeni

La sintesi di oligo- e politiofeni è finalizzata alla creazione di nuove strutture molecolari con proprietà funzionali migliorate. Grande attenzione è rivolta all'ottenimento dei prodotti con elevato grado di purezza e alla facilità di

separazione dai prodotti collaterali. Purezza e riproducibilità sono requisiti fondamentali in chimica dei materiali coniugati, poiché anche parti per milione di contaminante possono influenzare profondamente proprietà come il trasporto di carica o l'emissione di luce. Oligomeri a base tiofenica vengono generalmente preparati step by step attraverso reazioni di cross-coupling, cioè reazioni che consentono la formazione di legami C-C in presenza di un sistema catalitico a base di un metallo di transizione [9, 10, 11, 12, 13].

1.2.1 Reazioni di cross-coupling

Nelle reazioni di cross-coupling un arene sostituito con un gruppo uscente (Cl, Br, I, OTf, ecc.) viene fatto reagire con un arene sostituito con un organometallo, come SnR_3 , B(OR)_3 , ZnR o MgX , in presenza di un catalizzatore metallico, come palladio o nichel.

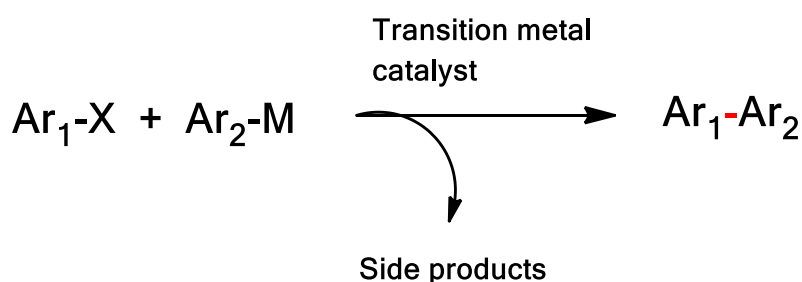


Figura 1.2.1-1 Schema sintetico di una generica reazione di cross-coupling.

La specie cataliticamente attiva M^0 può essere introdotta come tale nella miscela di reazione o formarsi in situ a partire da specie di M^{II} , mediante un processo di riduzione effettuato dallo stesso reagente organometallico o anche da parte di un'altra specie riducente. La specie cataliticamente attiva subisce in un primo istante un'addizione ossidativa ad opera dell'alogenuro, conducendo ad un intermedio che, mediante uno stadio di transmetallazione (in genere stadio lento della reazione), seguito da una eliminazione riduttiva, fornisce il prodotto di reazione ripristinando, nello stesso tempo, la specie catalitica. Nei primi studi queste reazioni sono state ampiamente utilizzate nella preparazione del poli (3-

esiltiofene) regioregolare (P3HT), che è uno dei più studiati polimeri di tiofene in elettronica organica. La preparazione di P3HT altamente regioregolare prevede l'uso di reazioni di cross-coupling catalizzate con il reagente di Grignard a base di nichel e reagenti a base di zinco con bromuri alchilici. Negli ultimi due decenni, invece, le reazioni di accoppiamento incrociato più utilizzate per la preparazione di oligomeri e polimeri a base tiofenica sono state le reazioni di Stille e Suzuki-Miyaura catalizzate dal palladio descritte nei paragrafi seguenti.

1.2.2 Reazione di Stille

Per la formazione del legame C-C tra tiofeni la reazione di Stille ^[14] consiste nella reazione di un debole nucleofilo tienil-stannato con un tienil-alogenuro (Cl, Br, I), generalmente in presenza di un complesso di palladio zero.

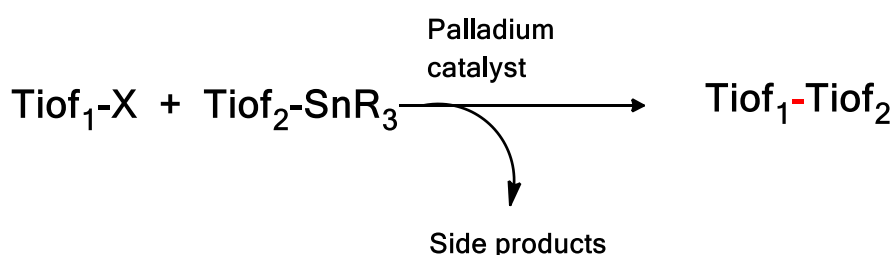


Figura 1.2.2-1 Schema sintetico di una generica reazione di Stille (Tiof = tiofene).

Questa reazione è un processo compatibile con un'ampia varietà di gruppi funzionali che possono essere preparati senza proteggere le funzionalità presenti nei reagenti; inoltre le specie stannilate sono molto meno sensibile all'umidità e all'ossigeno rispetto ad altre controparti organometalliche come i reagenti di Grignard o organolitici, e quindi permettono condizioni di reazione più blande. La reazione è regioselettiva e generalmente fornisce buone rese, anche se in alcuni casi si presentano reazioni parallele (ad esempio, lo scambio di metallo-alogeno) che possono causare la formazione di prodotti indesiderati difficili da separare dal composto desiderato.

Rispetto ai derivati del tienile di boro o zinco, la basicità inferiore degli stannilati rende meno nucleofilo il substrato e, in base ai sostituenti nello stagno, con esigenze steriche più elevate (in particolare per i derivati del tributilstagno, meno tossici dei trimetil) molto meno reattivo sebbene più selettivo.

Il ciclo catalitico della reazione inizialmente è stato ipotizzato da Stille con un primo stadio di attivazione del catalizzatore di palladio II a 0 (1), seguita dall'addizione ossidativa dell'alogenuro di arile (R^1-X) al catalizzatore (2), seguita da una trans-metallizzazione dall'arile metallizzato (R^2SnBu_3) all'alogenuro di arilpalladio (3) e in fine dall'eliminazione riduttiva con ottenimento del prodotto desiderato (R^1-R^2) e ripristino del catalizzatore di palladio 0 (4).

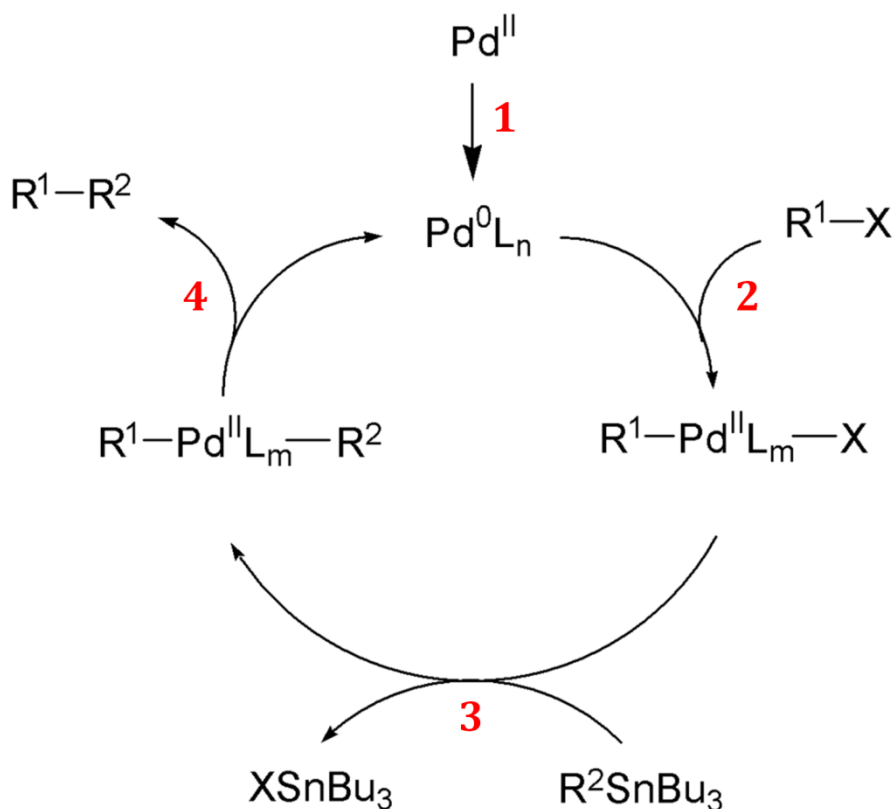


Figura 1.2.2-2 Ciclo catalitico del cross-coupling di Stille.

1.2.3 Reazione di Suzuki-Miyaura

La reazione di Suzuki-Miyaura ^[15,16,17] è una reazione di cross-coupling tra un composto organoboronic, spesso un acido boronico o un pincolato diboronic, ed un elettrofilo organico, in presenza di un catalizzatore, usualmente a base di palladio.

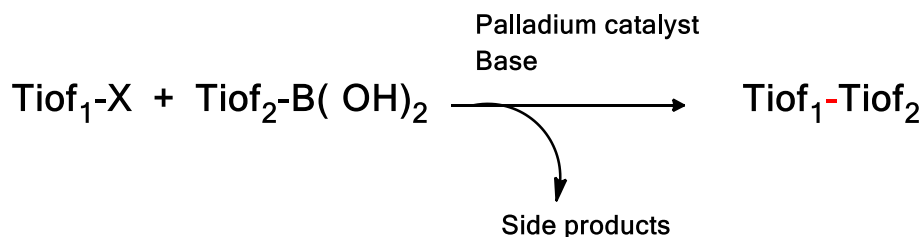


Figura 1.2.3-1 Schema sintetico di una generica reazione di Suzuki-Miyaura (Tiof = tiofene).

E' una delle reazioni più versatili e utilizzate per la formazione selettiva di legami C-C. L'impiego dei reagenti organoboronici è una caratteristica di questa reazione ed uno dei suoi principali punti di forza è proprio nella natura di questi reagenti. Come sottolineato dal Professore Akira Suzuki (premio Nobel per la chimica nel 2010), rispetto ad altri composti organometallici il legame C-B è perfettamente covalente, poiché il boro e il carbonio hanno caratteristiche molto simili di elettronegatività e quindi la distanza del legame C-B è quasi la stessa di quella del legame C-C.

Questi reagenti si preparano con relativa semplicità mediante una reazione di idroborazione: si tratta di una cis-addizione di una specie R_2B-H ad un legame multiplo C-C, che porta alla formazione del legame C-B sull'atomo di carbonio meno sostituito (regioselettività anti-Markovnikov). Gli organoboroni presentano ulteriori vantaggi quali elevata stabilità all'aria e all'umidità, buona stabilità termica e soprattutto bassa tossicità, che li rende preferibili rispetto ai reagenti organo-stannati utilizzati nella reazione di Stille. Infine, cosa molto importante, hanno elevata tollerabilità verso un ampio numero di gruppi funzionali, permettendo di condurre la reazione di cross-coupling senza la

necessità di ricorrere a gruppi protettivi, rendendo il processo di sintesi più semplice e a minori costi. D'altra parte come elettrofilo organici si possono utilizzare alogenuri vinilici, arilici o benzilici, o anche i triflati seppure meno usati per l'elevato costo della loro sintesi. Il loro ordine di reattività segue la scala $I > OTf > Br >> Cl$.

Come già descritto per la reazione di cross-coupling di Stille, anche la reazione di Suzuki-Miyaura prevede una sequenza di tre passaggi: addizione ossidativa, transmetallazione ed eliminazione riduttiva.

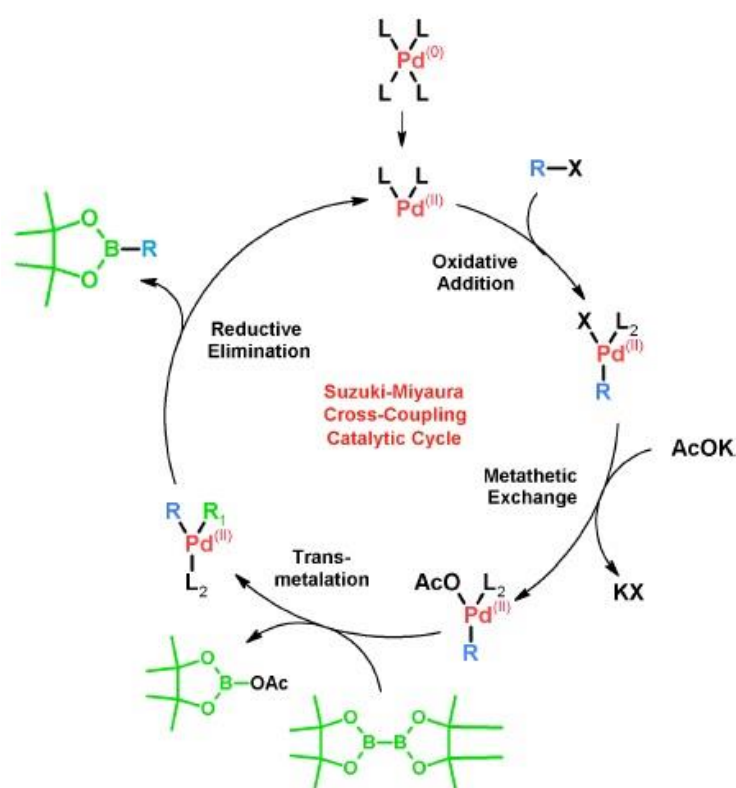


Figura 1.2.3-2 Ciclo catalitico della reazione di Suzuki-Miyaura con bispinacolato di diboro.

La presenza di una base favorisce la velocità della reazione, soprattutto durante il processo di transmetallazione, che rappresenta lo stadio cineticamente determinante. Sono state testate varie basi, in particolare OH^- , MeO^- , CO_3^{2-} , F^- , il cui ruolo è stato ampiamente dibattuto. Recentemente un vasto studio meccanicistico basato su dati cinetici ha dimostrato che le basi anioniche non svolgono questo ruolo ma servono, invece, da legando nei complessi di aril o

alchil-palladio (II), incrementando la nucleoficità dello stesso e facilitando il trasferimento del gruppo arilico o alchilico al carbonio dell'altro reagente. Le basi giocano quindi un ruolo fondamentale nella formazione delle specie reattive, soprattutto nel processo di transmetallazione e come catalizzatori nella fase di eliminazione riduttiva.

1.2.4 Reazione di Suzuki-Miyaura assistita da microonde

Un ulteriore miglioramento di questa tecnica è stato quello di abbinarla alla tecnica della sintesi con micro-onde ^[18]. Questo metodo si è dimostrato molto più vantaggioso rispetto al riscaldamento convenzionale sia perché dà la possibilità di operare in condizioni termiche più blande, sia perché le reazioni si svolgono in tempi notevolmente ridotti, e infine, perché vengono ridotte le quantità di solvatante. Inoltre con questo sistema è possibile utilizzare solventi acquosi come componenti in miscele binarie (es. THF/H₂O). L'acqua, con le sue proprietà dielettriche appropriate a questo approccio, ha i pregi di essere un solvente economico, facilmente reperibile, non tossico e non infiammabile.

1.2.5 Reazione di bromurazione

La reazione di bromurazione del tiofene è una reazione di sostituzione elettrofila classica dei composti aromatici, il cui meccanismo esatto ad oggi è ancora sconosciuto. Le ipotesi più plausibili spiegano un meccanismo di tipo radicalico o ionico.

Le bromurazioni vengono generalmente eseguite con Br₂, ma una valida alternativa come fonte di bromo utilizza la N-bromosuccinimide (NBS) che, a differenza del bromo, si presenta come una polvere facilmente maneggiabile e meno irritante. Può essere facilmente sintetizzata tramite l'aggiunta di Br₂ ed idrossido di sodio ad una soluzione di succinimide in acqua e ghiaccio; la NBS cristallizza, precipita, e viene comodamente estratta tramite filtrazione. Essa mantiene bassa la concentrazione di bromo durante la reazione e riduce quindi le

possibili reazioni indesiderate. Si pensa che l'agente alogenante sia il bromo, generato dalla scissione omolitica del legame N-Br per dare un radicale di bromo che è in grado di strappare un idrogeno dall'anello tiofenico, con successiva formazione di un tiofene radicale e H-Br.

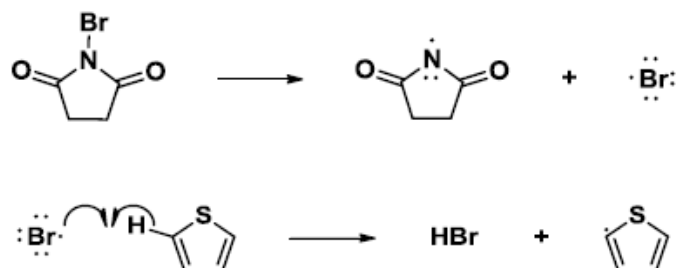


Figura 1.2.5-1 Formazione di HBr e del radicale tiofenico.

L'H-Br così formato reagisce con la NBS per dare Br_2 , che reagisce con il radical tiofene formatosi in soluzione precedentemente, dando il prodotto alogenato desiderato e un nuovo atomo di bromo radicale che è in grado di riiniziare il ciclo.

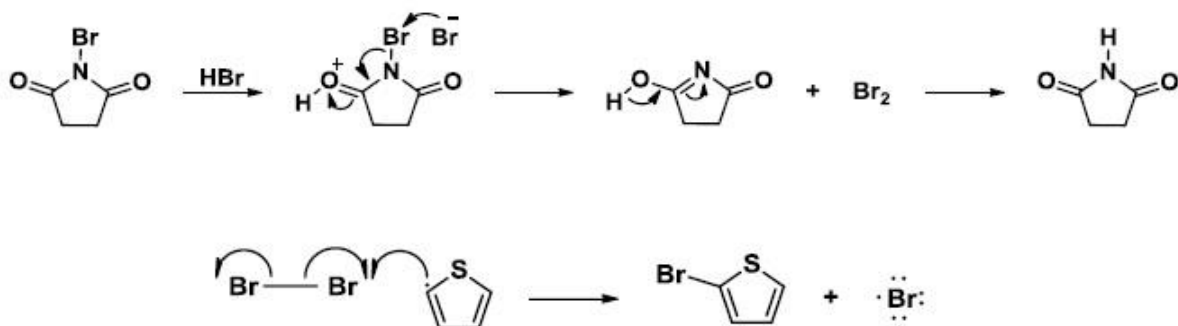


Figura 1.2.5-2 Formazione del prodotto bromotiofene con meccanismo radicalico

Alla luce del meccanismo appena spiegato per le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica di tipo radicalico, la bromurazione del tiofene con Br_2 molecolare può essere spiegata con un meccanismo ionico, in cui la nube di elettroni- π del doppio legame tiofenico attacca un bromo del Br_2 con successiva formazione dell'anione. Quest'ultimo è grado di strappare l'idrogeno dell'anello e ristabilire l'aromaticità precedentemente persa con l'ottenimento del 2-bromotiofene e una molecola di HBr.

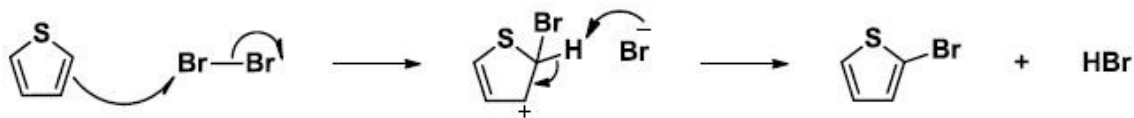


Figura 1.2.5-3 Formazione del prodotto bromotiofene con meccanismo ionico.

1.3 Proprietà elettriche ed ottiche

Le proprietà elettriche ed ottiche degli oligomeri e dei polimeri coniugati dipendono dall'estensione degli orbitali molecolari HOMO e LUMO che, per l'elevato numero di insaturazioni intracatena, danno luogo a bande continue di valenza e di conduzione. Gli oligomeri tradizionali presentano una struttura elettronica con proprietà intermedie tra isolanti e semiconduttori: la banda di valenza è completamente occupata mentre quella di conduzione è vuota e l'energy gap è elevato. Per ottenere una buona conducibilità è quindi necessario ridurre il gap energetico e quindi la distanza tra gli orbitali di valenza e di conduzione, per permettere così agli elettroni di essere eccitati facilmente alla banda di conduzione tramite energia fornita, ad esempio, dal sole.

In generale l'energy gap è maggiore di 1 eV per i materiali isolanti, inferiore a 1 eV per i semiconduttori e pressoché nullo per i conduttori.

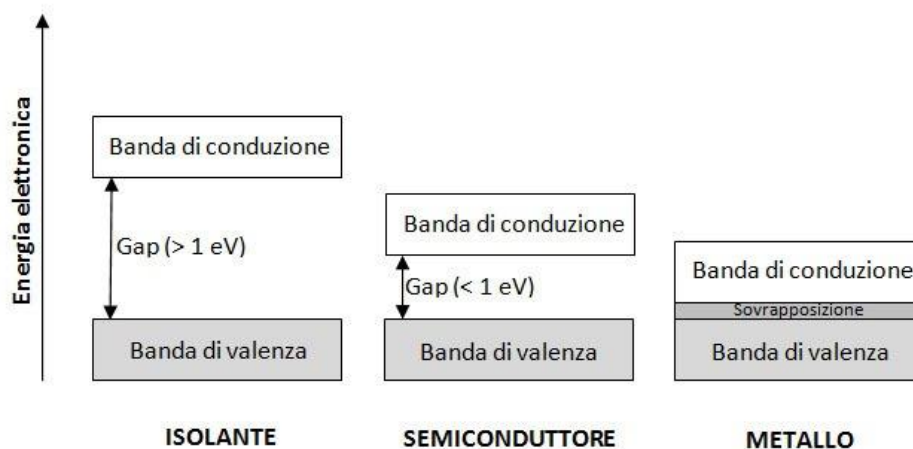


Figura 1.3-1 Gap tra la banda di valenza e di conduzione per isolante, semiconduttore e metallo.

La conducibilità degli oligomeri coniugati è influenzata da vari fattori come l'orientazione delle catene del materiale allo stato solido. In particolare catene allineate disposte parallelamente massimizzano la conducibilità dando il cosiddetto fenomeno del π -stacking; correlato a questo fenomeno vi è il concetto di interazione π - π , con cui si intende un legame di tipo non covalente che si instaura tra composti organici contenenti gruppi aromatici, a causa della sovrapposizione intermolecolare degli orbitali p_z nei sistemi π -coniugati. Tale tipo di interazione rende i legami tiofenici ancora più stabili, poiché aumenta il numero di elettroni π e di conseguenza anche la conduzione grazie a salti di elettroni inter-catena. La presenza di impurezze, invece, può produrre difetti che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso le catene dell'oligomero, andando quindi ad interferire con la mobilità elettronica.

Gli oligotiofeni hanno ricevuto notevole attenzione per via della loro alta stabilità chimica e per la possibilità di modulare facilmente le loro proprietà ottiche sia in base alla lunghezza della catena sia mediante la funzionalizzazione lungo la catena coniugata con svariati gruppi sostituenti. In questo modo si riesce ad ottenere un'emissione in un largo intervallo di colori, dal blu al vicino infrarosso. Queste proprietà li hanno resi ottimi candidati come materiali attivi in diodi emettitori di luce (LEDs) basati su molecole organiche. Tuttavia, non si è potuto sfruttare completamente queste proprietà a causa della loro bassa efficienza di fotoluminescenza in stato solido, tipicamente inferiore all'1%. In soluzione, indipendentemente dal solvente, gli oligotiofeni non sostituiti presentano invece efficienze di fotoluminescenza abbastanza alte, che aumentano all'aumentare del numero di anelli di tiofene. Queste proprietà possono essere studiate in soluzioni a bassa concentrazione in cui le molecole sono così distanti l'una dall'altra da non interagire tra loro. La stessa cosa non si può dire nello stato solido in cui sono presenti le interazioni intermolecolari, di tipo elettrostatico debole o di Van der Waals, che tengono insieme la struttura. L'introduzione nella catena di gruppi sostituenti induce una torsione della stessa

che influenza i processi di decadimento. In soluzioni diluite, dove le molecole possono essere considerate isolate, gli oligotiofeni si presentano generalmente più distorti nello stato fondamentale che in quello eccitato. L'efficienza di fotoluminescenza è dunque maggiore per molecole planari.

1.4 Applicazioni di materiali a base tiofenica

Negli ultimi anni sono stati sviluppati numerosi materiali π -coniugati contenenti molecole tiofeniche per applicazioni in dispositivi organici ^[19, 20]. In particolare sono stati realizzati materiali molecolari e polimerici con eccellenti prestazioni in transistori a effetto campo (FET), diodi elettroluminescenti (OLED) e nel fotovoltaico organico (OPV). A causa delle loro proprietà ottiche e delle caratteristiche di trasporto di carica, gli oligo- e politiofeni sono tra i migliori materiali coniugati semiconduttori soprattutto per la fabbricazione di celle solari organiche. Il controllo dei livelli di energia HOMO e LUMO e l' E_g dei sistemi coniugati- π a base tiofenica è al centro degli studi di ricerca per la sintesi chimica di nuovi materiali per applicazioni OPV.

Inoltre sono tra i pochi materiali che uniscono le proprietà dei semiconduttori a quelle dei fluorofori; se opportunamente funzionalizzati possono avere una frequenza di emissione che va dal blu al vicino infrarosso. Grazie a queste proprietà di emissione di fluorescenza gli oligotiofeni trovano applicazione anche in campo biomedico.

1.4.1 Applicazione in celle fotovoltaiche

Gli oligomeri e i polimeri del tiofene sono tra i più importanti elementi attivi nei dispositivi organici per la conversione fotovoltaica di energia solare ^[21], vale a dire la trasformazione "green" dell'energia solare in elettricità per la soluzione ai moderni problemi energetici e ambientali. Il fotovoltaico commerciale tutt'ora utilizzato è legato principalmente a tecnologie a base di silicio cristallino o amorfo che presentano ad oggi una serie di problematiche: notevole spesa

economica per la produzione in larga scala e difficoltà di rigenerazione dei dispositivi utilizzati. Inoltre il peso, la rigidità e mancanza di trasparenza dei moderni pannelli fotovoltaici limitano l'uso al solo consumo energetico di massa. D'altra parte il fotovoltaico organico, basato su piccole molecole coniugate-p, oligomeri o polimeri, rappresenta un'interessante alternativa per la conversione di energia solare a basso costo, grazie alla sua compatibilità con substrati flessibili, trasparenti e poco costosi, caratterizzati da una produzione in grande scala notevolmente più economica [22, 23]. Studi approfonditi hanno portato a notevoli miglioramenti non solo nell'efficienza di conversione delle celle solari organiche (oggi > 10% contro > 28% per il silicio) ma anche in termini di stabilità e affidabilità dei dispositivi.

Esistono due architetture fondamentali per le celle solari organiche, ovvero bilayer structure (BLS) e bulk heterojunction (BHJ).

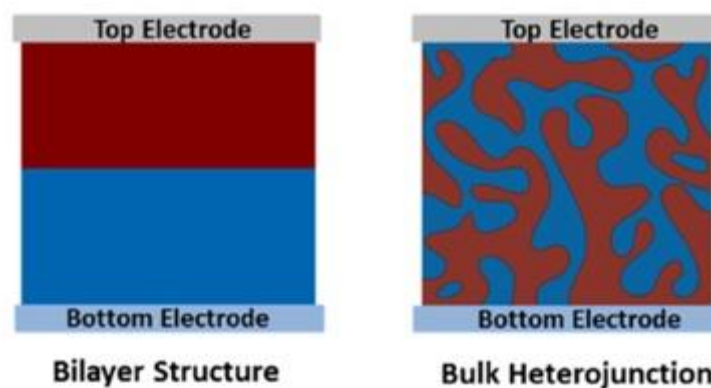


Figura 1.4.1-1 Rappresentazione schematica di una cella BLS e di una BHJ.

La prima è ottenuta per deposizione separata del componente donatore di elettroni e quello accettore, depositati su un volume di massa opportuno a massimizzare l'area di contatto interfacciale tra le due componenti, mentre le celle BHJ hanno il vantaggio che lo strato attivo donatore-accettore viene depositato da soluzione in un unico passaggio. Le componenti tipiche del donatore di elettroni sono rappresentate da oligomeri e polimeri coniugati di tipo p, compresi quelli a base tiofenica, invece il componente accettore di tipo n è

rappresentato da molecole di tipo fullerenico ^[24], a causa della loro elevata affinità elettronica e dalle ottime proprietà di trasporto di carica, che li rende i migliori componenti accettore attualmente disponibili per questi dispositivi. Tuttavia, la ricerca è in corso per ottenere risultati uguali o migliori impiegando accettori non fullerenici, anch'essi molto dispendiosi da realizzare.

Le celle solari vengono testate utilizzando dei simulatori della luce solare in cui il primo passo nel processo fotovoltaico è l'assorbimento della luce. In questo processo, i fotoni incidenti vengono assorbiti dal materiale organico attivo che porta alla generazione di un eccitone (coppia elettrone-lacuna legati in modo coulombiano) nello stato eccitato, che successivamente diffonde in una regione in cui avviene la dissociazione dell'eccitone, seguita dalla migrazione delle cariche all'interno del mezzo organico ai rispettivi elettrodi, solitamente ITO e Al. La dissociazione dell'eccitone si verifica all'interfacce del materiale donatore-accettore a causa dei diversi potenziali chimici.

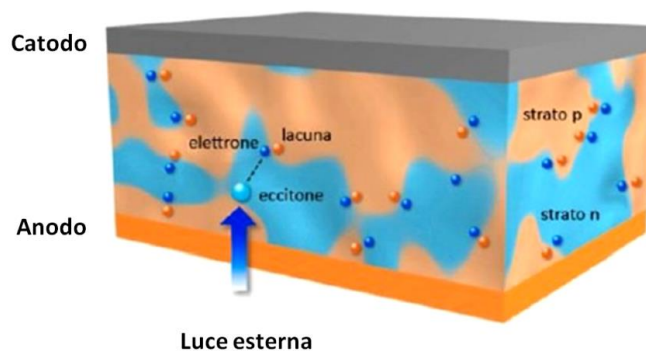


Figura 1.4.1-2 Formazione dell'eccitone in una cella BHJ.

Per ottenere alte efficienze di conversione della luce solare in energia elettrica è necessario che gli eccitoni formati siano dissociati in portatori di carica liberi con un alto rendimento. Il rendimento della cella ^[25] dipende soprattutto dai seguenti fattori:

- è necessaria una grande interfaccia di contatto tra le fasi donatore / accettore, luogo in cui si crea l'eccitone;

- la morfologia dello stato attivo, a livello nanometrico, deve garantire un intimo contatto tra le due fasi evitando zone di vuoto, colpevoli dello spegnimento dell'eccitazione (dipende dall'organizzazione delle molecole allo stato solido, dal solvente utilizzato per la deposizione e dalla temperatura di lavorazione);
- i potenziali di HOMO del donatore e LUMO dell'accettore devono essere tali da rendere il processo di "electron-hopping" energeticamente favorevole (adeguato band offset).

Per la fabbricazione della cella lo stato attivo viene chiuso tra due elettrodi: come elettrodo positivo (anodo), viene generalmente usato il vetro ecologico di ossido di indio-stagno (ITO), un substrato conduttore trasparente che è in grado di abbinarsi all'HOMO della maggior parte di donatori oligo-polimeri utilizzati. Esso viene generalmente rivestito da film di polimeri che fungono da trasportatori di lacune, come copolimeri di PEDOT:PSS (polietilene-diossotiofene drogato con polistirensolfonato), per migliorare la qualità superficiale dell'elettrodo e facilitare l'iniezione/estrazione delle lacune. Sopra quest'ultimo viene depositato lo stato attivo, costituito dalla miscela donatore-accettore, e a sua volta rivestito con l'elettrodo che funge da catodo. Come elettrodo negativo solitamente viene utilizzato uno strato di alluminio metallico, depositato per sublimazione, la cui funzione di lavoro corrisponde al LUMO della maggior parte degli accettori utilizzati.

La prestazione del dispositivo di una cella fotovoltaica è caratterizzata dalla corrente di corto circuito J_{SC} (relativa alla densità fotoindotta dei portatori di carica e dalla loro mobilità all'interno dei semiconduttori organici), dalla tensione di circuito aperto V_{OC} (relativa alla differenza di energia tra l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore) e il fattore di riempimento FF (relativo alle aree occupate all'interno della cella dei due componenti). Maggiore è il

valore di questi parametri maggiore è l'efficienza di conversione della luce in energia elettrica definita come:

$$\eta_e = (I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF) / P_{in}$$

dove P_{in} è la potenza della luce incidente.

Il controllo delle posizioni dei livelli di energia HOMO e LUMO dei materiali donatore e accettore, rispettivamente, è una condizione fondamentale per ottenere delle buone prestazioni.

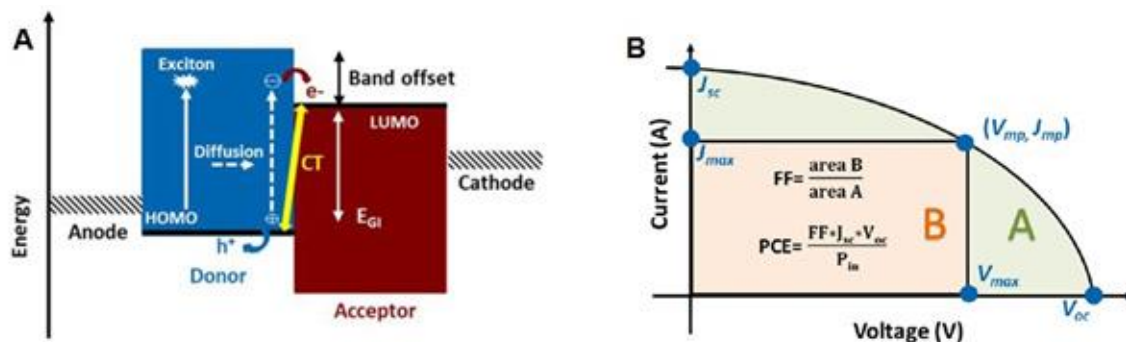
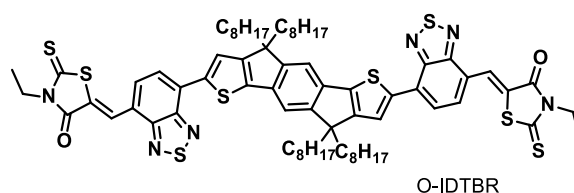


Figura 1.4.1-3 (A) Diagramma delle bande di energia in una cella BHJ (B) Un tipico grafico della densità (J)-tensione (V) di una cella solare organica.

La maggior parte della ricerca mira a preparare oligomeri di tiofene e polimeri con livelli energetici HOMO/LUMO inferiori a quelli del poli (3-esiltiofene). Il P3HT è uno dei migliori materiali donatori di elettroni insieme alla controparte fullerenica (PCBM) come materiale accettore, con cui si è raggiunta un'efficienza di conversione della luce solare dell'8%. Nuove molecole a base tiofenica con E_g inferiore rispetto al P3HT potrebbero raggiungere una maggiore efficienza ma i dispositivi basati su questi materiali presentano spesso problemi di instabilità e riproducibilità. I materiali accettori derivanti dal fullerene sono materiali costosi, che mostrano un assorbimento spettrale limitato oltre che ad un'instabilità morfologica. Per superare l'efficienza di conversione ottenuta con i polimeri classici (come il P3HT) è necessario che tutti gli sforzi di ricerca

virino a progettare e sintetizzare nuovi materiali (polimeri o oligomeri) con precise caratteristiche: basso energy gap per aumentare l'assorbimento di luce, elevata mobilità di carica per avere una rapida estrazione delle cariche, posizione ottimale degli orbitali di frontiera per garantire una efficiente dissociazione dell'eccitone ed infine buona solubilità per migliorare la processabilità. Esempi di nuovi materiali accettori e donatori sono riportati in figura 1.4.1-4: un nuovo materiale accettore (O-IDTBR) ^[26] non fullerenico e due nuovi materiali donatori, il polimero (PDBCT) e l'oligomero (DRCN7T) a base tiofenica, che hanno mostrato promettenti risultati di conversione e stabilità nei dispositivi a film sottile.

Acceptor



Donor

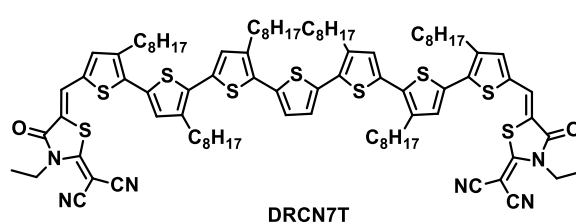
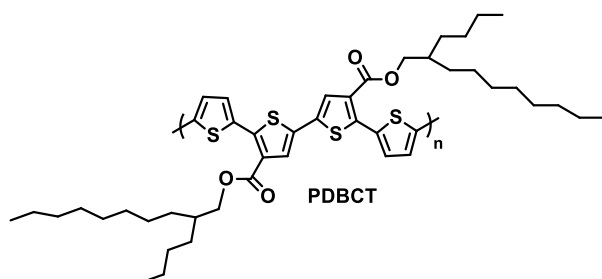


Figura 1.4.1-4 Esempi di nuovi materiali accettori e donatori a base tiofenica studiati per applicazioni in OPV.

Bibliografia

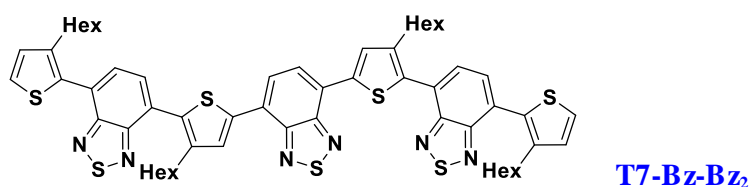
- 1 I.F. Perepitchka, D.F. Perepitchka, H. Meng, and F. Wudl, *Adv. Mater.*, 17, 2281e2305 (2005).
- 2 G. Barbarella, M. Melucci, and G. Sotgiu, *Adv. Mater.*, 17, 1581e1593 (2005).
- 3 D. Fichou, editor: *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH (2008).
- 4 I.F. Perepitchka and D.F. Perepitchka, editors: *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, Wiley-VCH (2009).
- 5 S. Potash and S. Rozen, *Chem. Eur. J.*, 19, 5289e5296 (2013).
- 6 E. Busby, J. Xia, Q. Wu, J.Z. Low, R. Song, J.R. Miller, X.Y. Zhu, L.M. Campos, and M.Y. Sfeir, *Nat. Mater.*, 14, 426e433 (2015).
- 7 E.J. Dell, B. Capozzi, J. Xia, L. Venkataraman, and L.M. Campos, *Nat. Chem.*, 7, 209e214 (2015).
- 8 F. Di Maria, M. Zangoli, I.E. Palam_a, E. Fabiano, A. Zanelli, M. Monari, A. Perinot, M. Caironi, V. Maiorano, A. Maggiore, M. Pugliese, E. Salatelli, G. Gigli, I. Viola, and G. Barbarella, *Adv. Funct. Mater.*, 26, 6970e6984 (2016).
- 9 J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, and M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 102, 1359e1469 (2002).
- 10 D. Alberico, M.E. Scott, and M. Lautens, *Chem. Rev.*, 107, 174e238 (2007).
- 11 L. Ackermann, R. Vicente, and A.R. Kapdi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 9792e9826 (2009).
- 12 D.J. Schipper and K. Fagnou, *Chem. Mater.*, 23, 1594e1600 (2011).
- 13 L.G. Mercier and M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1597e1605 (2013).
- 14 J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25, 508e524 (1986).
- 15 N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 866e867 (1979).
- 16 N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 95, 2457e2483 (1995).
- 17 A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6722e6737 (2011).
- 18 M. Melucci, G. Barbarella, G. Sotgiu, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 8877.
- 19 F. Cicoira and C. Santato, editors: *Organic Electronics: Emerging Concepts and Technologies*, Blackwell Science Publ (2013).
- 20 A.D. Printz and D.J. Lipomi, *Appl. Phys. Rev.*, 3, 021302 (2016).
- 21 Yongye Liang, Shengqiang Xiao, Danqin Feng and Luping Yu, *J. Phys. Chem.* 2008, 112, 7866-7871.
- 22 Y. Lin and X. Zhan, *Acc. Chem. Res.*, 49, 175e183 (2016).
- 23 M.J. Tan, C. Owh, P.L. Chee, K.A. Ko Ko, D. Kai, and X.J. Loh, *J. Mater. Chem. C*, 4, 5531e5558 (2016).
- 24 L. Echegoyen and L.E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.*, 31, 593e601 (1998).
- 25 B.C. Thompson and J.M.J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 58e77 (2008).
- 26 S. Holliday, R.S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S.A. Yousaf, C.B. Nielsen, C.H. Tan, S.D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C.J. Brabec, A. Salleo, J.R. Durrant, and I. McCulloch, *Nat Commun.*, 7, 11585 (2016).

2. SCOPO DELLA TESI

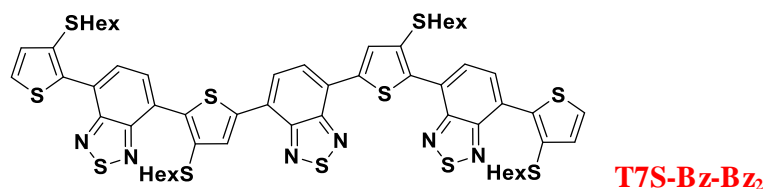
Il lavoro di tesi, svolto presso i laboratori dell'ISOF-CNR, si è articolato nei seguenti punti:

1) Sintesi di eptameri *push-pull* a base tiofenica con sequenza donatore (D)-accettore (A), D-A-D-A-D-A-D con diversi sostituenti in catena laterale:

- eptamero con unità tiofeniche funzionalizzate con catena laterale esilica alternato ad unità benzotiadiazoliche

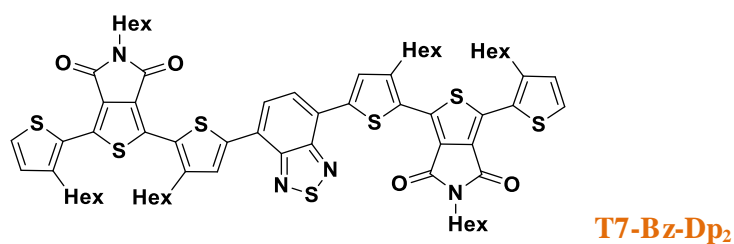


- eptamero con unità tiofeniche funzionalizzate con catena laterale tioesilica alternato ad unità benzotiadiazoliche



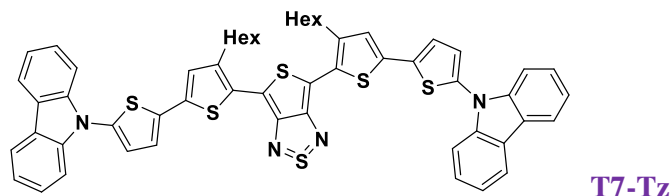
2) Sintesi di un eptamero *push-pull* a base tiofenica con sequenza D-A₁-D-A-D-A₁-D avente diverse unità accettrici:

- eptamero con unità tiofeniche funzionalizzate con catena laterale esilica alternate ad unità periferiche elettron-accettrici di N-esildichetopirrolidione ed unità centrale benzotiadiazolica

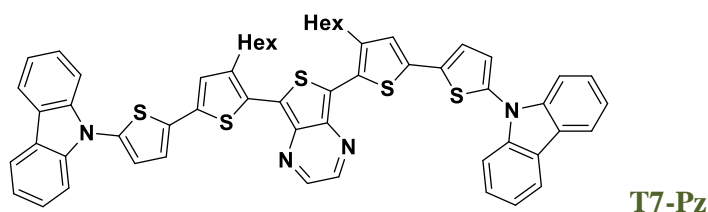


3) Sintesi di eptameri *push-pull* a base tiofenica con sequenza D-D-D-A-D-D-D con diverse unità centrali elettrone-accettrici:

- eptamero con unità centrale tienotiadiazolica e due unità terminali carbazoliche

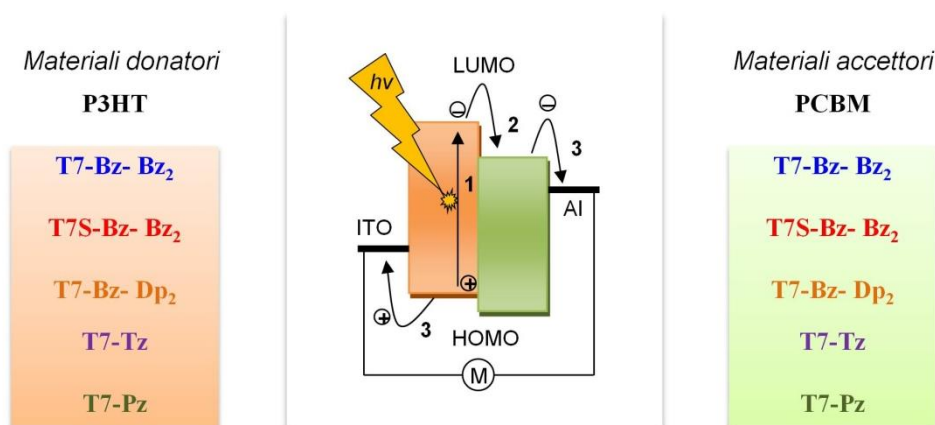


- eptamero con unità centrale tienopirazinica e due unità terminali carbazoliche



4) Studio delle proprietà termiche, ottiche ed elettrochimiche dei diversi eptameri sintetizzati.

5) Applicazione come materiali donatori o accettori in celle fotovoltaiche di tipo bulk-heterojunction (BHJ) in presenza di fenil-C61-butirrato di metile (PCBM) come materiale accettore o poliesiltiofene (P3HT) come materiale donatore.



3. STRUMENTAZIONE E METODI

I composti sintetizzati in questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati mediante strumentazioni e tecniche indicate nei paragrafi seguenti.

3.1 Spettroscopia di assorbimento ^[1, 2]

Il fenomeno dell'assorbimento riguarda il trasferimento di energia dalla radiazione incidente alla materia, attraverso un processo di eccitazione temporanea delle molecole da uno stato di minima energia (stato fondamentale) ad uno ad energia superiore (stato eccitato). Le molecole in condizioni normali tendono a porsi negli stati fondamentali, cioè di più bassa energia, e possono raggiungere gli stati superiori quando ricevono una radiazione con frequenza tale che l'energia dei fotoni sia uguale alla differenza energetica tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato, con una conseguente transizione elettronica tra questi livelli. Per una molecola, gli orbitali coinvolti in questo tipo di fenomeno sono quelli di frontiera e vengono generalmente indicati come HOMO e LUMO, ovvero rispettivamente l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (Highest Occupied Molecular Orbital) e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (figura 3.1-1). Quando una molecola viene eccitata mediante assorbimento di fotoni di lunghezza d'onda ed energia appropriata, uno dei due elettroni passa dall'orbitale molecolare HOMO di legame (σ o π) o di non legame (n) nello stato fondamentale, all'orbitale molecolare LUMO di antilegame (σ^* o π^*) ad energia superiore. Gli elettroni π sono meno legati energeticamente e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto ai σ ; se poi in una molecola sono presenti doppi legami coniugati, si verifica una delocalizzazione elettronica con conseguente diminuzione energetica tra un livello e l'altro. Per effettuare transizioni elettroniche occorreranno quindi radiazioni elettromagnetiche di minor energia, quali ad esempio quelle nel campo visibile.

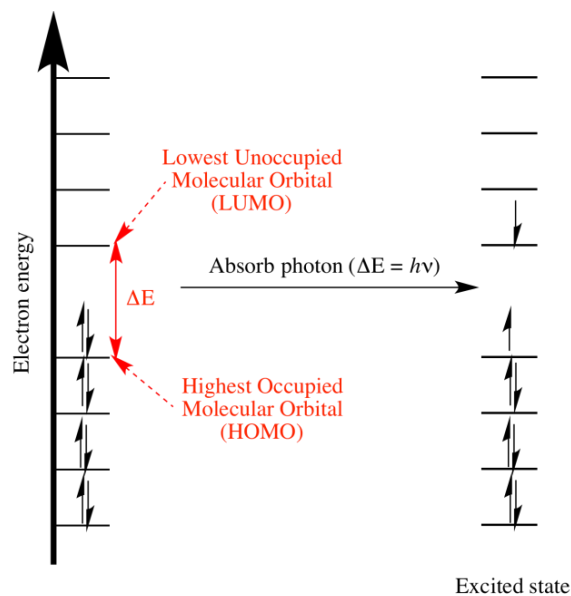


Figura 3.1-1 Energia degli orbitali di frontiera nello stato fondamentale e nello stato eccitato.

Attraverso la legge di Lambert-Beer è possibile determinare dal punto di vista quantitativo la quantità di luce assorbita da un mezzo nell'intervallo dell'UV-Visibile e correlarlo alla sua natura.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Nell'espressione l'assorbanza A di un materiale dipende dalla concentrazione molare (c), dal coefficiente di estinzione molare (ε) tipico di ogni sostanza e dal cammino geometrico (l). Il coefficiente ε è correlato all'intensità che la sostanza colorata è in grado di impartire al mezzo liquido: maggiore è il coefficiente ε maggiore sarà l'intensità della colorazione. L'equazione esprime la diminuzione dell'intensità luminosa di un fascio monocromatico lungo un cammino ottico infinitesimo dx di un mezzo contenente la sostanza in esame. L'assorbanza è inoltre legata alla trasmittanza dall'equazione:

$$A = \log (1/T)$$

con T è uguale al rapporto tra la luce trasmessa (o non assorbita) e la luce incidente. Lo strumento che permette di fare misure di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda è lo spettrofotometro, schematizzando in figura 3.1-2.

Tale strumento è composto da una sorgente luminosa costituita da due lampade (una al tungsteno per coprire il range spettrale da 900 nm a 320 nm e una al deuterio che irradia da 320 nm a 190 nm), da un monocromatore in grado di selezionare una particolare lunghezza d'onda nella banda larga delle radiazioni emesse dalla sorgente, da un apposito portacampione sia per l'analita che per il riferimento e da un rivelatore (fotomoltiplicatore) in grado di convertire il segnale luminoso trasmesso in un segnale elettrico.

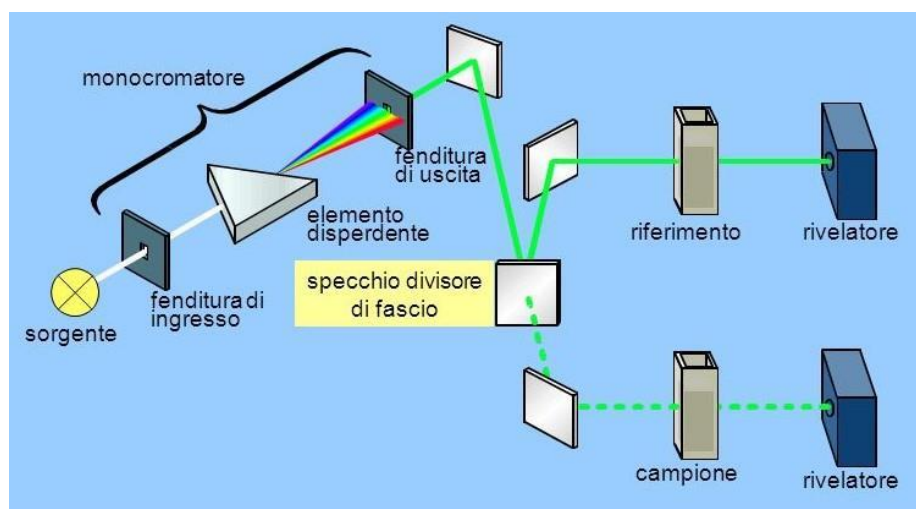


Figura 3.1-2 Schema dei componenti fondamentali di uno spettrofotometro a doppio raggio.

3.2 Spettroscopia di emissione ^[1, 2]

Una molecola che si trovi in uno stato elettronico eccitato tende spontaneamente a perdere l'eccesso di energia e a portarsi allo stato elettronico fondamentale. Uno dei possibili modi di diseccitazione è attraverso l'emissione spontanea di radiazione elettromagnetica, di frequenza corrispondente alla differenza di energia tra i due stati in seguito alla transizione elettronica. Nello stato elettronico eccitato, inizialmente, le molecole rilassano velocemente (10^{-12} s) al livello vibro-rotazionale più basso eccitato (v_1-0), dissipando calore, e da qui decadono allo stato elettronico minore emettendo energia. La transizione elettronica avviene in modo verticale e, a seconda dello spostamento della curva di potenziale dello stato elettronico eccitato (S_1) rispetto a quello fondamentale

(S_0), la molecola può cadere in uno dei livelli vibro-rotazionali (v_0) a maggiore energia, come mostrato in figura 3.2-1.

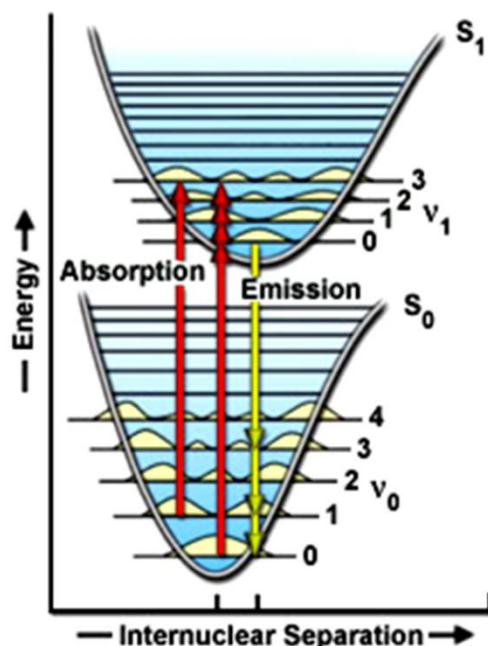


Figura 3.2-1 Diagramma energetico di transizioni elettroniche tra stato fondamentale S_0 ed eccitato S_1 .

Il decadimento allo stato elettronico fondamentale può avvenire con un processo di decadimento radiativo o uno di tipo non radiativo. Nel primo caso si ha il fenomeno della fluorescenza, dove avviene l'emissione di un fotone a energia inferiore rispetto a quello precedentemente assorbito, nel secondo caso invece l'energia accumulata viene dissipata sotto forma di calore. I grafici di emissione sono spostati a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelli di assorbimento proprio per il fatto che il fotone rilasciato ha un'energia minore rispetto a quello assorbito. Lo strumento che permette di registrare gli spettri di emissione di una molecola è lo spettrofluorimetro. La strumentazione comprende una sorgente di radiazione nello spettro UV-Visibile (lampada allo Xenon), un monocromatore di eccitazione e uno di emissione, un portacampione e un sistema di rivelazione che comprende un fotomoltiplicatore di riferimento (per correggere lo spettro di emissione della lampada) ed un fotomoltiplicatore utilizzato per rilevare il

segnale di emissione del campione. L'emissione viene generalmente raccolta a 90° rispetto alla luce incidente come mostrato in figura 3.2-2.

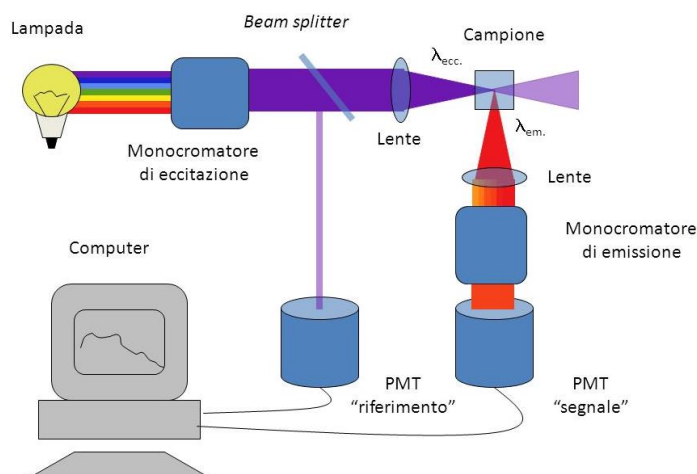


Figura 3.2-2 Schema dei componenti fondamentali di uno spettrofluorimetro.

3.3 Micro-onde ^[3, 4]

Le micro-onde agiscono come campi elettrici ad alta frequenza e producono un riscaldamento in materiali che contengono cariche elettriche mobili, come le molecole di un solvente polare o gli ioni in un solido conduttore. I solventi polari si riscaldano perché il campo elettrico della radiazione elettromagnetica obbliga le molecole costituenti con dipoli a ruotare allineandosi a quest'ultimo e l'energia assorbita, come energia cinetica, viene successivamente persa in collisioni. I materiali conduttori e semiconduttori si scaldano quando gli ioni o gli elettroni costituenti formano una corrente elettrica e l'energia viene persa sotto forma di calore a causa della resistenza elettrica alla conduzione del materiale stesso. L'aumento di temperatura del materiale o del solvente utilizzato dipende, quindi, dalle sue proprietà dielettriche. Solventi senza un momento di dipolo permanente, come esano o toluene, sono praticamente imperturbabili dal campo elettromagnetico delle micro-onde, tuttavia ciò non obbliga all'utilizzo del solvente stesso, poiché vi sono sia substrati, sia reagenti o catalizzatori che per la loro intrinseca polarità garantiscono già da soli un

riscaldamento adeguato. La radiazione elettromagnetica delle micro-onde cade nell'intervallo di frequenze tra 0.3 e 300 GHz. Tutti i forni a micro-onde operano alla frequenza di 2.45 GHz, che corrisponde ad una lunghezza d'onda di 12.24 cm⁻¹. Per far passare questa frequenza, i reattori impiegati sono solitamente costituiti da materiali semitrasparenti alle micro-onde, come borosilicati, quarzo o teflon, ed hanno la caratteristica di invertire il gradiente di temperatura rispetto ai metodi di riscaldamento convenzionali, ovvero dall'interno verso l'estero.

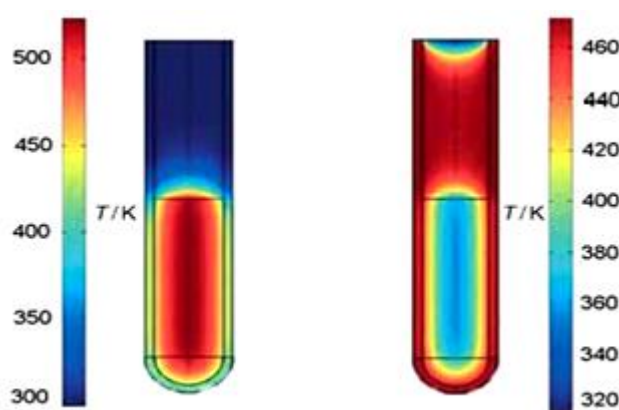


Figura 3.3-1 A sinistra: gradienti di temperatura in un reattore per riscaldamento tramite micro-onde.
A destra: gradienti di temperatura per riscaldamento convenzionale.

3.4 Ciclovoltammetria (CV) ^[5]

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica elettrochimica a potenziale controllato; essa consiste nella misura della corrente elettrica che fluisce in una cella elettrochimica in seguito all'applicazione di un potenziale variato in modo lineare nel tempo. Si parte da un potenziale iniziale (E_i) fino ad un potenziale finale (E_f), per poi tornare al potenziale iniziale completando così un ciclo. L'andamento della differenza di potenziale applicato tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo ha così una forma triangolare. Se durante la scansione di una finestra di potenziale è presente in soluzione una specie elettroattiva (O) in grado di ridursi al potenziale applicato, allora avrà luogo la seguente reazione:



Partendo da un potenziale anodico (E_i) più positivo e arrivando ad un potenziale catodico (E_f) più negativo, la concentrazione alla superficie dell'elettrodo della forma ossidata C_O diminuisce mentre aumenta la concentrazione della forma ridotta C_R ; di conseguenza il voltammogramma presenterà dei picchi di ossidazione e di riduzione che risulteranno fra loro tanto più vicini quanto il processo redox risulterà reversibile a quella data velocità di scansione.

I due parametri importanti ricavabili da un voltammogramma sono il potenziale di picco (E_p) che è correlato al potenziale standard della coppia redox (il potenziale di ossidazione corrisponde all'energia del livello HOMO e quello di riduzione all'energia del livello LUMO) e la corrente di picco che dipende anche dalla velocità di scansione, oltre ai parametri usuali come area dell'elettrodo, concentrazione specie attiva, coefficiente di diffusione e numero di elettroni scambiati nel processo. La cella elettrochimica usata nelle analisi ciclovoltammetriche è costituita da tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro (WE) sulla cui superficie si svolge la reazione di ossido-riduzione, il controelettrodo (CE) che permette il passaggio di corrente tra lui e quello di lavoro attraverso la cella e infine quello di riferimento (RE), in cui non passa corrente, che permette di controllare il potenziale applicato.

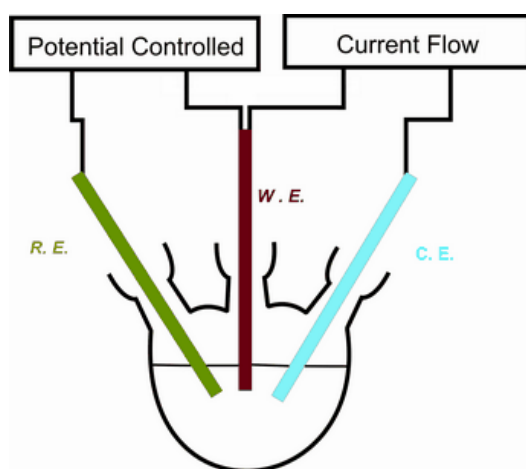


Figura 3.4-1 Schema di una cella elettrochimica a tre elettrodi.

3.5 Calorimetria a scansione differenziale (DSC) ^[6]

La Calorimetria a Scansione Differenziale è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperature associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento o raffreddamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione di fase, il grado di cristallinità, il calore specifico e l'endo o esotermicità delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore (dQ) alla variazione di temperatura (dT) secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$dQ = dT / R$$

dove R è la resistenza termica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura vengono poste due capsule portacampioni in alluminio, termicamente isolate tra loro e contenenti una il materiale da caratterizzare e l'altra il riferimento (in genere una capsula vuota) come mostrato in figura 3.5-1. Lo strumento regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli su cui vengono posizionate le capsule si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale, il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, in atmosfera inerte (flusso di azoto) al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni di transizione fisica. I termogramma ottenuti negli esperimenti DSC hanno sull'asse delle ordinate la differenza di calore rispetto ad una data temperatura e sull'asse delle ascisse la temperatura, come riportato in figura 3.5-1.

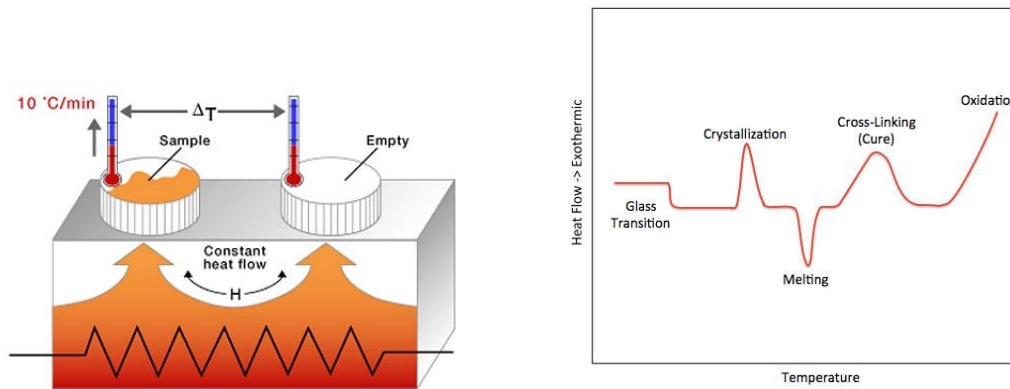


Figura 3.5-1 Calorimetria differenziale.

L'analisi di un termogramma riflette le variazioni energetiche del materiale esaminato. Le variazioni strutturali subite dal materiale sono accompagnate da effetti energetici che danno grafici caratteristici. Questi possono essere utilizzati per la determinazione di:

- capacità termica;
- temperatura di fusione (T_m), cristallizzazione (T_c), ed entalpie associate;
- temperatura di transizione vetrosa (T_g)
- percentuale di cristallinità;
- cinetica delle reazioni;
- purezza del materiale;
- grado e velocità di essiccamento di un materiale;
- stabilità ossidativa o di decomposizione;
- purezza del materiale e identificazione dei materiali incogniti.

Bibliografia

- 1** M. T. Gandolfi, L. Moggi A. Juris, *Manuale del Fotochimico – Tecniche e Metodologie*, Bononia, University Press, 2006.
- 2** David S. Hage, James D. Carr, *Chimica analitica e analisi quantitativa*, Piccin, 2015.
- 3** C. Oliver Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, *Practical microwave synthesis for Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Germany, 2009.
- 4** M. D. P. Mingos, Blackwell, *Microwave-Assisted Organic Synthesis*, Oxford, 2004.
- 5** Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
- 6** Skoog, D. A. Holler, J. F. Crouch, S. R. Sabbatini, L. *Chimica analitica strumentale*, Edises: Napoli, 2009.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Preparazione dei building blocks

Nelle figure 4.1-1-4 sono riportati gli schemi di sintesi dei composti oggetto di studio di questa tesi. Gli eptameri riportati nelle figure 4.1-1 e 4.1-2 alternano unità elettrone-ricche, come alchiltiofeni o tiofeni tioalchil sostituiti, ad unità elettrone-povere, come benzotiadiazolo (Bz) e N-esilidichetopirrolidione (Dp), nella sequenza D-A-D-A-D-A-D. Nella struttura di questi oligomeri è stata mantenuta una stessa unità centrale di benzotiadiazolo e variata o la sostituzione della catena alchilica delle unità tiofeniche o la forza elettrone-accettrice delle unità periferiche, al fine di poter modulare le proprietà chimico-fisiche e le modalità di organizzazione in solido dei materiali. Gli oligomeri sono stati sintetizzati sfruttando reazioni di bromurazione, stannilazione e di cross-coupling. In particolare, per la sintesi degli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7S-Bz-Bz₂ (figura 4.1-1) i monomeri dell'esiltiofene e del tioesil tiofene (T1Hex, T1SHex) sono stati prima monobromurati nella posizione alfa, attraverso reazione con N-bromosuccinimide, e successivamente fatti reagire con il derivato diborilato del benzotiadiazolo, mediante reazione di Suzuki assistita da micro-onde. Gli intermedi ottenuti sono stati successivamente monobromurati ed infine fatti reagire attraverso reazione di Suzuki portando all'ottenimento dei rispettivi eptameri con rese del 50%. Per la sintesi del T7-Bz-Dp₂ (figura 4.1-2) il monomero bromurato (T1Hex-Br) è stato prima stannilato e successivamente fatto reagire attraverso reazione di Stille con il derivato dibromurato del dichetopirrolo. Analogamente ai precedenti oligomeri, l'intermedio è stato monobromurato e fatto reagire con il derivato diborilato del benzotiadiazolo attraverso reazione di Suzuki assistita da micro-onde ottenendo l'oligomero con una resa del 50%. Il corrispondente eptamero tioalchilato, il T7S-Bz-Dp₂, al momento non è stato sintetizzato in quanto i primi tentativi di monobromurazione dell'intermedio tioalchilato non hanno portato a buon esito.

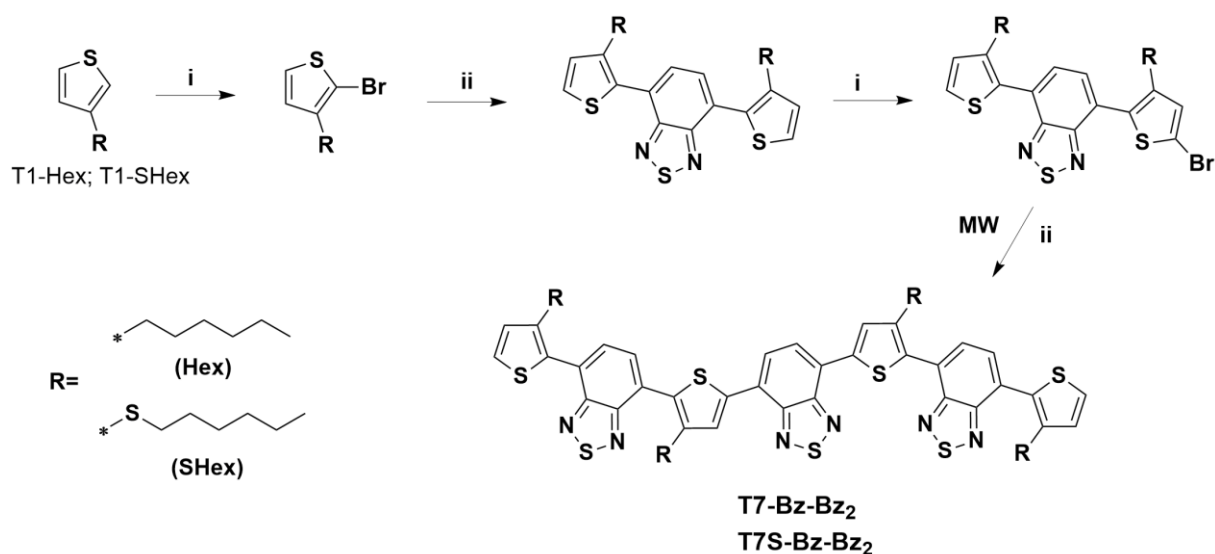


Figura 4.1-1 Sintesi degli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7S-Bz-Bz₂ con unità alternate benzotriazoliche. i) 1 eq NBS ii) 1 eq estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotriazolo-4,7-bis(boronic), Pd(dppf)Cl₂, NaHCO₃, THF/H₂O, 80°C assistita da micro-onde (MW).

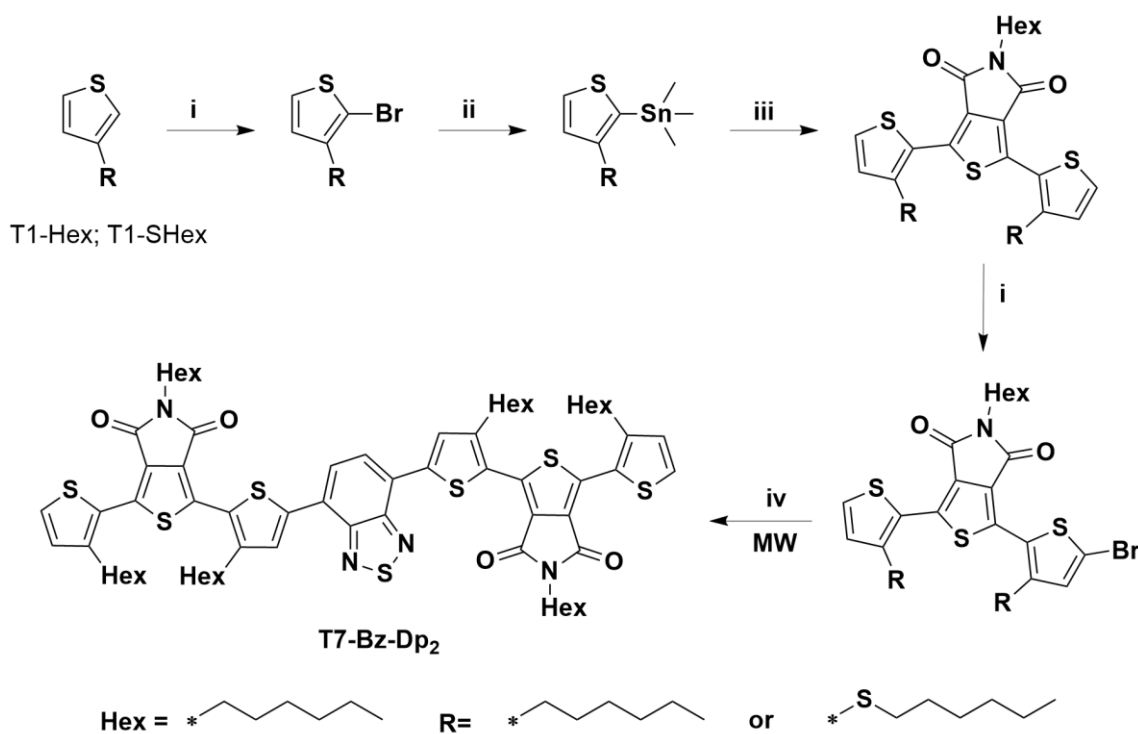


Figura 4.1-2 Sintesi degli eptameri T7-Bz-Dp₂ e T7S-Bz-Dp₂ con unità centrale benzotriazolo e unità laterale dichetopirrolidone. i) 1 eq NBS; ii) nBuLi, Sn(CH₃)₃Cl; iii) 1 eq 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione, Pd(PPh₃)₄; iv) 1 eq estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotriazolo-4,7-bis(boronic), Pd(dppf)Cl₂, NaHCO₃, THF/H₂O, 80°C assistita da micro-onde (MW).

Gli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7S-Bz-Bz₂ sintetizzati sono strutture coniugate costituite da 4 unità tiofeniche, funzionalizzate in posizione 3 con catene esiliche o tioesiliche, alternate a 3 unità di benzotiadiazolo. La presenza di quattro catene esiliche nella struttura di queste molecole garantisce una buona solubilità nei comuni solventi organici, quali diclorometano, cloroformio, THF, toluene, o-diclorobenzene, importante ai fini della loro processabilità in dispositivi fotovoltaici. Anche l'eptamero T7-Bz-Dp₂, che presenta un'unità centrale di benzotiadiazolo e due unità periferiche di N-esildichetopirrolidione, risulta estremamente solubile nei comuni solventi organici grazie alla presenza di due ulteriori catene esiliche.

Nelle figure 4.1-3 e 4.1-4 sono riportati gli schemi di sintesi degli oligomeri T7-Tz e T7-Pz. Questi oligomeri presentano come unità centrale il tienotiadiazolo (Tz) o la tienopirazina (Pz), accettori più forti del benzotiadiazolo, nella sequenza D-D-D-A-D-D-D.

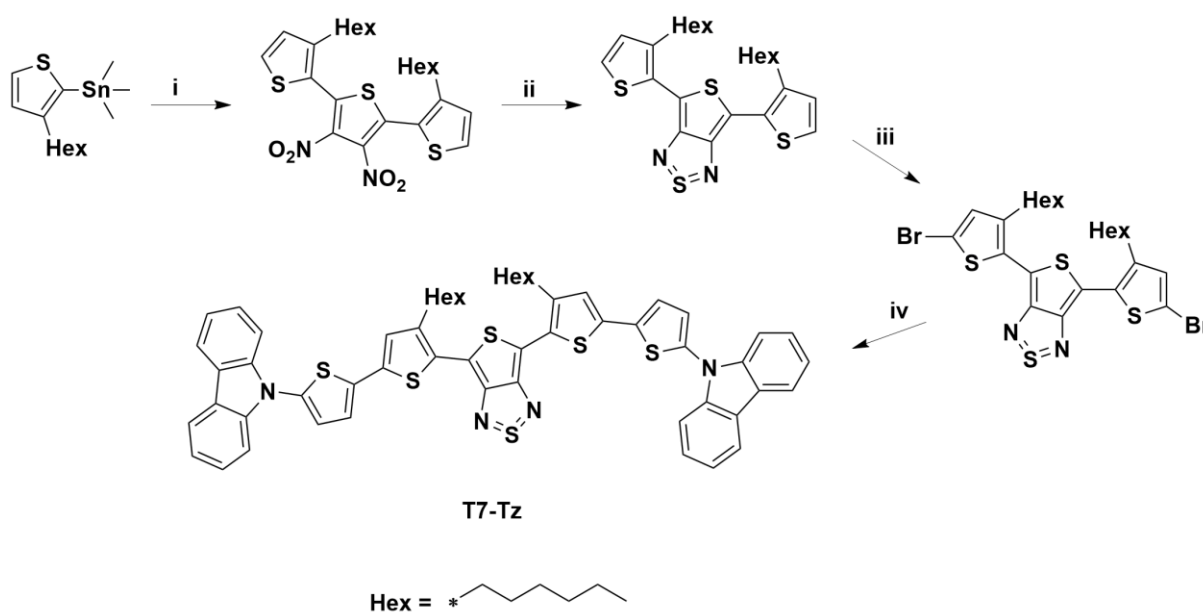


Figura 4.1-3 Sintesi dell'eptamero T7-Tz con unità centale tienotiadiazolica terminato all'esterno con unità carbazoliche. i) 1 eq 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofene, Pd(PPh₃)₄; ii) polvere di Fe, CH₃COOH, N-tionilanilina (Ph-N=SO), (CH₃)₃SiCl, Py(dry), 60-80°C; iii) 2 eq NBS; iv) 2 eq 9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo, Pd(PPh₃)₄.

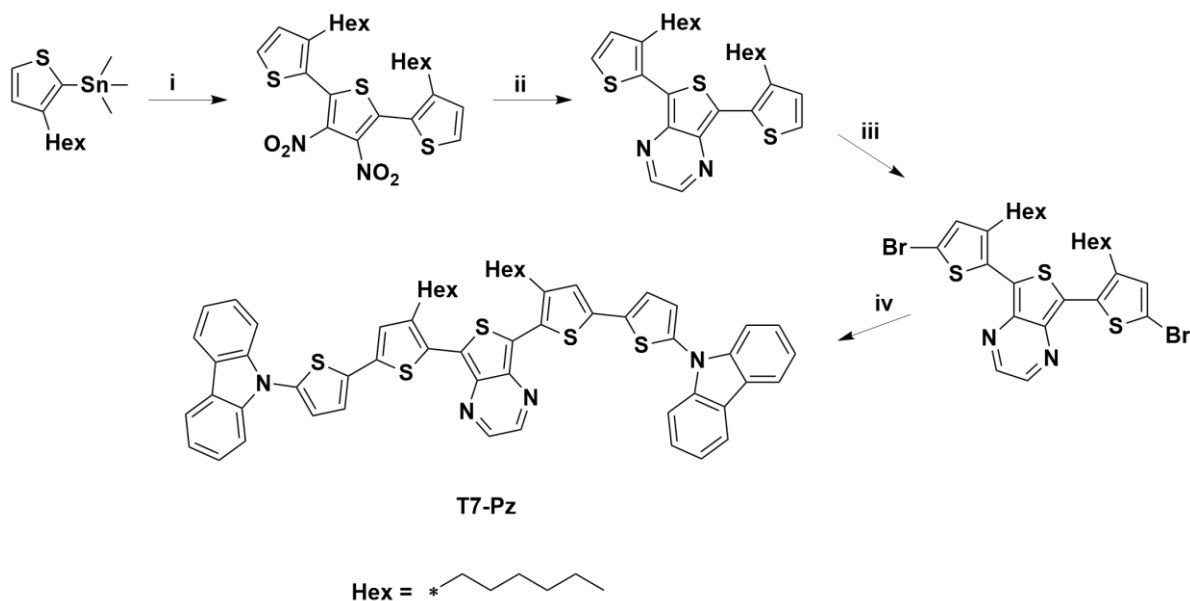


Figura 4.1-4 Sintesi dell'eptamero T7-Pz con unità centale tienopirazina terminato all'esterno con unità carbazoliche. i) 1 eq 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofene, Pd(PPh₃)₄; ii) polvere di Fe, CH₃COOH, Gliossale (sol. 40%), NaHCO₃, EtOH, 60-80°C; iii) 2 eq NBS; iv) 2 eq 9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo, Pd(PPh₃)₄.

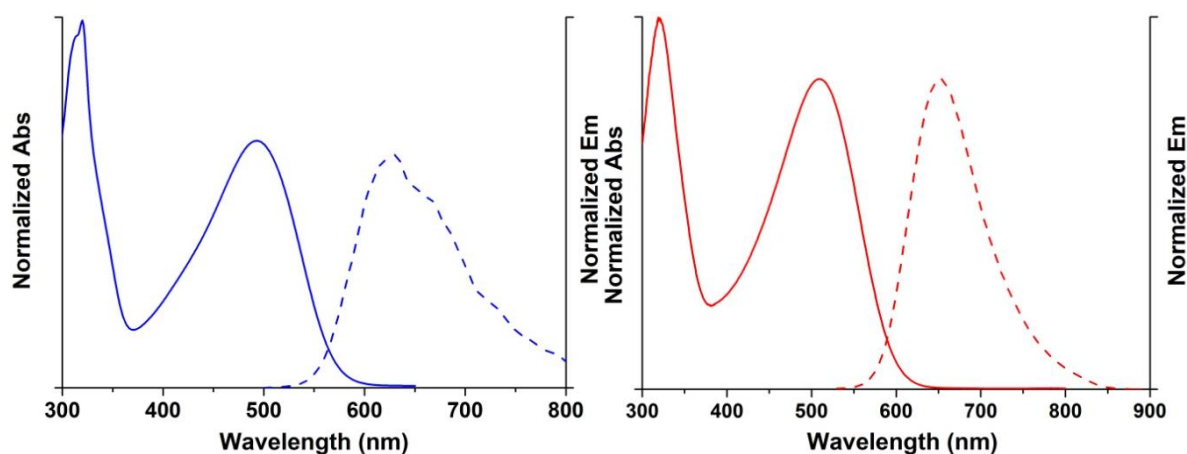
In entrambi i casi, per garantire la stabilità del materiale, gli eptameri sono stati terminati con unità carbazoliche, attraverso reazione di Stille tra il trimero dibromurato della tienopirazina o del tienotiadiazolo e il derivato stannilato del carbazolo. Questi eptameri presentano una minore solubilità nei comuni solventi organici rispetto ai precedenti oligomeri descritti, probabilmente dovuta ad un minor numero di catene alchiliche presenti nella struttura.

4.2 Analisi spettrofometriche

Sono stati registrati gli spettri di assorbimento UV-Vis e di emissione degli eptameri in soluzione di diclorometano ed in solido. Inoltre sono stati registrati gli spettri di assorbimento degli oligomeri in miscela sia con il PCBM che P3HT, in rapporto 1:1, depositati da *doctor blade* da o-diclorobenzene.

Da analisi spettrofotometrica dell'eptamero T7-Bz-Bz₂, con sequenza D-A-D-A-D-A-D, si osserva un massimo di assorbimento a 495 nm ed un massimo di emissione a 620 nm. La struttura analoga T7S-Bz-Bz₂ presenta un massimo di

assorbimento a 510 nm ed un massimo di emissione a 652 nm, come mostrato in figura 4.2-1. Dai dati ottenuti si evince che l'assenza dello zolfo in catena laterale comporta un blue-shift di 15 nm in assorbimento e di 32 nm in emissione e un aumento del coefficiente di estinzione molare (ϵ) di $2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Inoltre, lo Stokes-shift del T7-Bz-Bz₂ diminuisce rispetto al T7S-Bz-Bz₂, suggerendo che l'assenza dello zolfo in catena laterale rende la molecola più rigida e più planare probabilmente a causa del minor ingombro sterico.

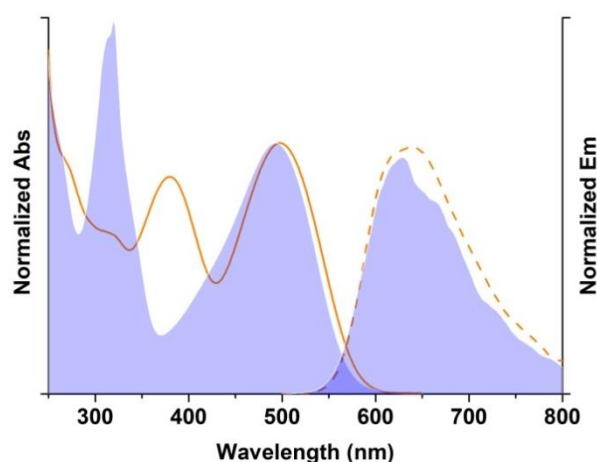


	Ass (nm)	Em (nm)	Stokes shift	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
T7-Bz-Bz₂	320, 495	620	115	39000
T7S-Bz-Bz₂	320, 510	652	142	37000

Figura 4.2-1 Spettro normalizzato di assorbimento (—) ed emissione (---) dell'eptamero T7S-Bz-Bz₂ in rosso e dell'eptamero T7-Bz-Bz₂ in blu, entrambi in soluzione di CH₂Cl₂.

La sostituzione dei gruppi elettron-accettori di benzotiadiazolo periferici nel T7-Bz-Bz₂ con l'N-esildichetopirrolidione (T7-Bz-Dp₂) determina un piccolo red-shift del massimo di assorbimento della banda presente a più basse energie e un più marcato shift della banda presente a più alte energie (circa 60 nm), suggerendo un aumento di coniugazione nella catena principale (figura 4.2-2). In analogia ai copolimeri alternanti unità D-A, la banda a lunghezze d'onda maggiori può essere attribuita ad un trasferimento di carica intramolecolare (ICT) dal donatore all'accettore, mentre la banda a lunghezze d'onda minori corrisponde alla transizione $\pi-\pi^*$ del backbone oligomerico coniugato. In emissione, lo spettro del T7-Bz-Dp₂ risulta essere simile a quello del T7-Bz-Bz₂.

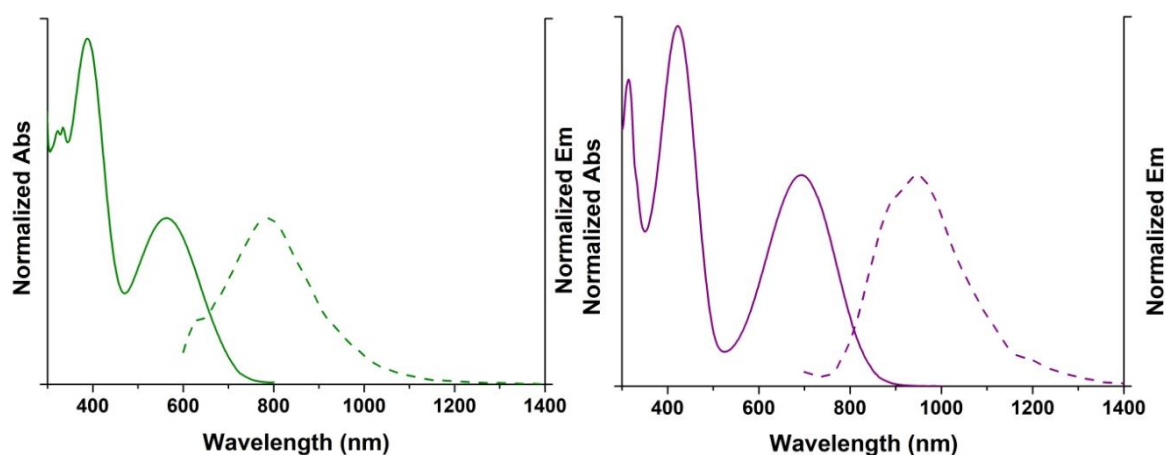
La differenza sostanziale si riscontra in un aumento del coefficiente di estinzione molare di $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ rispetto all'eptamero T7-Bz-Bz₂.



	Ass (nm)	Em (nm)	Stokes shift	$\epsilon (\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
T7-Bz-Dp₂	380, 500	640	140	47000

Figura 4.2-2 Spettro normalizzato di assorbimento (—) ed emissione (---) dell'eptamero T7-Bz-Dp₂ in soluzione di CH₂Cl₂ sovrapposto allo spettro di assorbimento ed emissione dell'eptamero T7-Bz-Bz₂ (ombra blu).

A differenza dei precedenti oligomeri, l'analisi ottica dell'eptamero T7-Pz con sequenza D-D-D-A-D-D-D, in cui vi è un gruppo elettron-accettore centrale più forte del benzotriadiazolo (tienopirazina), mostra un uno shift batocromico del massimo di assorbimento della luce visibile e un massimo di emissione spostato verso il vicino infrarosso (NIR). L'analogo eptamero T7-Tz, che presenta un gruppo centrale elettron-accettore più forte della tienopirazina (tienotriadiazolo), mostra un più forte red-shift sia in assorbimento (132 nm) che in emissione (162 nm), come mostrato in figura 4.2-3. Questi due eptameri mostrano degli Stokes-shift maggiori rispetto ai precedenti oligomeri con sequenza D-A-D-A-D-A-D, rispettivamente di 225 nm e 255 nm, indice che questi oligomeri adottano meno lo stato eccitato chinoide, probabilmente a causa di una maggiore distorsione della struttura molecolare in accordo con le geometrie ricavate tramite modello semiempirico PM6, discusso più avanti.



	Abs (nm)	Em (nm)	Stokes shift	ϵ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$)
T7-Pz	400, 563	788	225	13500
T7-Tz	420, 695	950	255	21000

Figura 4.2-3 Spettro normalizzato di assorbimento (—) ed emissione (---) dell’eptamero T7-Pz a sinistra e dell’eptamero T7-Tz a destra, entrambi in soluzione di CH_2Cl_2 .

Degli eptameri con sequenza D-A-D-A-D-A-D sono state inoltre studiate le proprietà ottiche in solido e confrontate con quelle delle blende ottenute miscelando il rispettivo oligomero sia con il PCBM che P3HT in rapporto 1:1.

Gli spettri di assorbimento dell’eptamero T7S-Bz-Bz₂, in solido e in blenda con il P3HT o con il PCBM, sono mostrati in figura 4.2-4. Si osserva che passando dalla soluzione al solido, il massimo di assorbimento rimane a circa 510 nm, suggerendo che già in soluzione la molecola ha una struttura rigida. Inoltre si osserva un allargamento di banda — dovuto alla maggiore rigidità della molecola allo stato solido che favorisce la coplanarietà e quindi un miglior packing delle molecole — e la comparsa di ulteriori bande vibroniche a circa 550 e 600 nm. Un ulteriore allargamento della banda di assorbimento si osserva negli spettri delle blende con il P3HT o con il PCBM. In entrambi i casi, la banda di assorbimento subisce uno shift batocromico, coprendo così l’intero range del visibile da 300 nm a 700 nm, e mostra un diverso rapporto delle bande vibroniche.

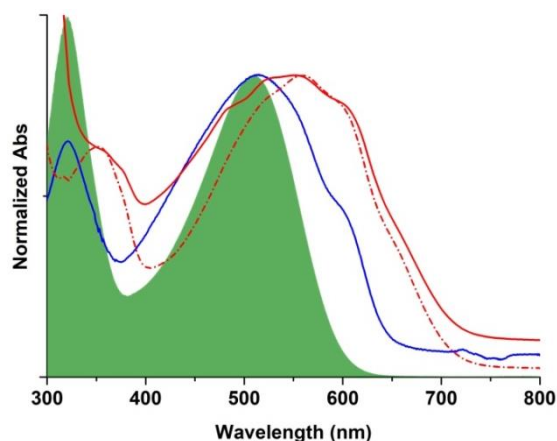


Figura 4.2-4 Spettro di assorbimento del T7S-Bz-Bz₂ in soluzione (ombra verde), in solido (linea blu) in blenda con il PCBM (1:1) (linea rossa), in blenda con il P3HT (1:1) (linea tratteggiata rossa).

Analogamente, nel T7-Bz-Bz₂ il massimo di assorbimento in solido rimane coincidente con quello della soluzione, sebbene vi sia un allargamento di banda e le comparsa di ulteriori bande vibroniche (figura 4.2-5). Anche gli spettri di assorbimento in blenda con il P3HT o PCBM mostrano un andamento simile a quelli osservati per il T7S-Bz-Bz₂; inoltre, si riscontra un appiattimento del massimo di assorbimento, che nel caso della blenda con il PCBM va da circa 450 nm a più di 600 nm, dovuto all'aumento di intensità di diversi stati vibronici.

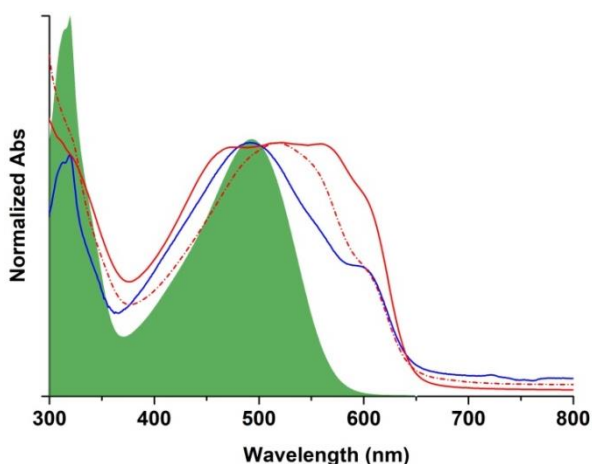


Figura 4.2-5 Spettro di assorbimento del T7-Bz-Bz₂ in soluzione (ombra verde), in solido (linea blu) in blenda con il PCBM (1:1) (linea rossa), in blenda con il P3HT (1:1) (linea tratteggiata rossa).

Come si può constatare dalla figura 4.2-6, anche nel T7-Bz-Dp₂ si osserva l'allargamento della banda di assorbimento passando dalla soluzione al solido,

mentre si rileva un massimo di assorbimento continuo da circa 350 nm a quasi 650 nm nello spettro di assorbimento delle blende.

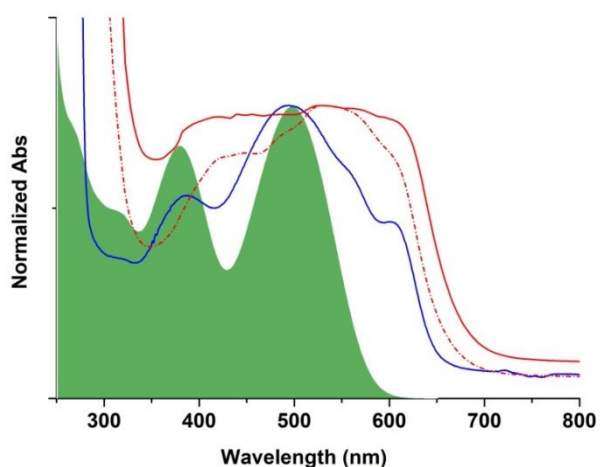
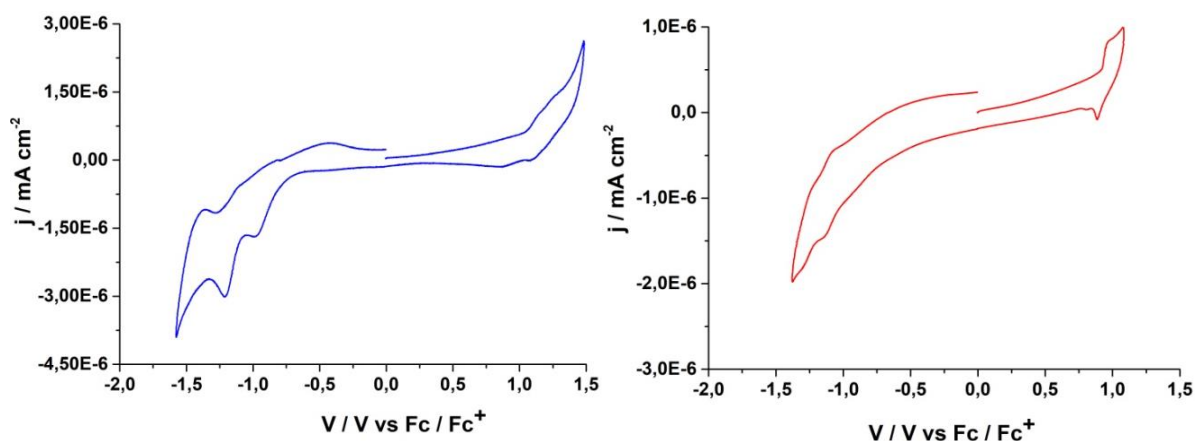


Figura 4.2-6 Spettro di assorbimento del T7-Bz-Dp₂ in soluzione (ombra verde), in solido (linea blu) in blenda con il PCBM (1:1) (linea rossa), in blenda con il P3HT (1:1) (linea tratteggiata rossa).

Le bande di assorbimento continue osservate nell'intero range del visibile rendono interessante l'applicazione di questi eptameri nel fotovoltaico organico.

4.3 Analisi ciclovoltammetriche

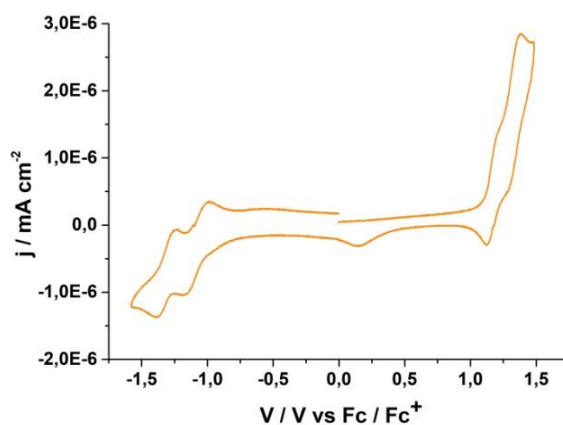
Dalle misure di CV in soluzione, si osserva che la molecola T7-Bz-Bz₂ presenta un solo picco di ossidazione a +1.10 V e due picchi di riduzione a due potenziali negativi diversi, -1.18 V e -1.40 V (figura 4.3-1). Nel T7S-Bz-Bz₂, l'introduzione dello zolfo in catena laterale determina uno spostamento del potenziale di ossidazione, di circa 180 mV, verso potenziali meno positivi. Ciò è probabilmente dovuto all'effetto di coniugazione dello zolfo con gli orbitali π del sistema, in grado di aumentare la delocalizzazione del radicalcatione nella molecola ossidata. Inoltre, si osserva uno spostamento dei potenziali di riduzione verso valori meno negativi di -1.12 V, -1.25 V, portando così ad una diminuzione dell'energy gap (Eg) di 140 mV (figura 4.3-1).



	E_{ox} (V vs SCE)	E_{red} (V vs SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
T7-Bz-Bz₂	+1.10	-1.18, -1.40	-5.78	-3.50	2.28
T7S-Bz-Bz₂	+0.92	-1.12, -1.25	-5.60	-3.56	2.04

Figura 4.3-1 Voltammogrammi del T7-Bz-Bz₂ (in blu) T7S-Bz-Bz₂ (in rosso) e rispettivi potenziali di ossidazione/riduzione, livelli energetici HOMO/LUMO e energy gaps.

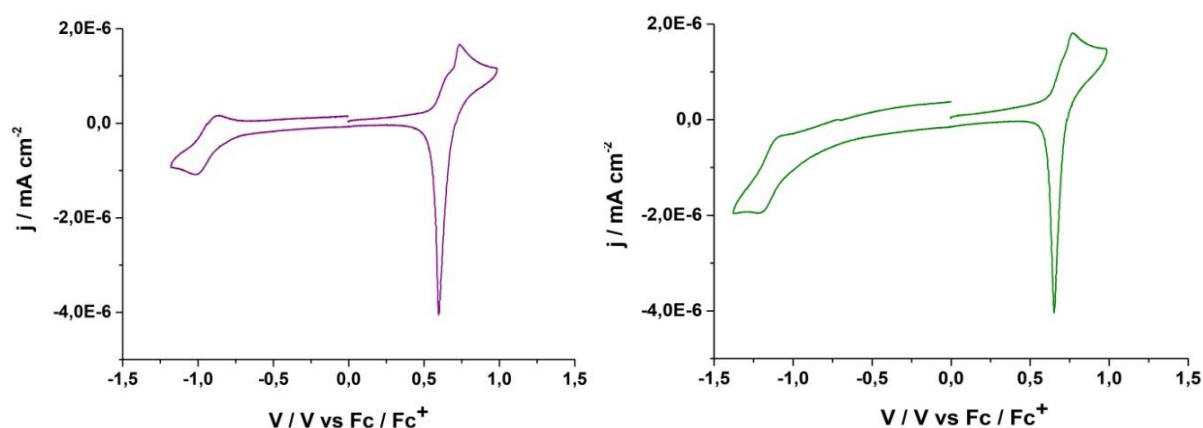
Nel T7-Bz-Dp₂ si osservano due picchi in ossidazione a valori di +1.17 V e +1.33 V, probabilmente imputabili alla presenza di due gruppi accettori differenti all'interno della stessa molecola, e due picchi in riduzione a valori di -1.08 V e -1.32 V (figura 4.3-2).



	E_{ox} (V vs SCE)	E_{red} (V vs SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
T7-Bz-Dp₂	+1.17, +1.33	-1.08, -1.32	-5.85	-3.60	2.25

Figura 4.3-2 Voltammogramma del T7-Bz-Dp₂ e rispettivo potenziale di ossidazione/riduzione, livelli energetici HOMO/LUMO e energy gap.

Gli eptameri T7-Tz e T7-Pz, che presentano una forte unità centrale accettrice, quale il tienotiadiazolo e la tienopirazina, e unità donatrici terminali di carbazolo, mostrano potenziali di ossidazione molto simili, +0.67 V e +0.71 V rispettivamente, determinando quindi una differenza irrilevante tra le energie degli HOMO nelle due molecole. Contrariamente, in riduzione si osserva una differenza di circa 210 mV (T7-Tz: -0.93 V, T7-Pz: -1.14 V) imputabile alla diversa natura elettron-accettrice dell'unità centrale.



	E_{ox} (V vs SCE)	E_{red} (V vs SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
T7-Tz	+0.67	-0.93	-5.35	-3.75	1.60
T7-Pz	+0.71	-1.14	-5.39	-3.54	1.85

Figura 4.3-3 Voltammogrammi del T7-Tz (in viola) T7-Pz(in verde) e rispettivi potenziali di ossidazione/riduzione, livelli energetici HOMO/LUMO e energy gaps.

In tutti i casi, sia in ossidazione che in riduzione le onde voltammetriche risultano essere quasi-reversibili indicando che, a seguito dei processi redox, nelle molecole si verifica un riarrangiamento degli orbitali HOMO e LUMO, senza portare alla rottura strutturale della catena.

I valori di HOMO e LUMO di tutte le molecole sono rappresentati in figura 4.3-4.

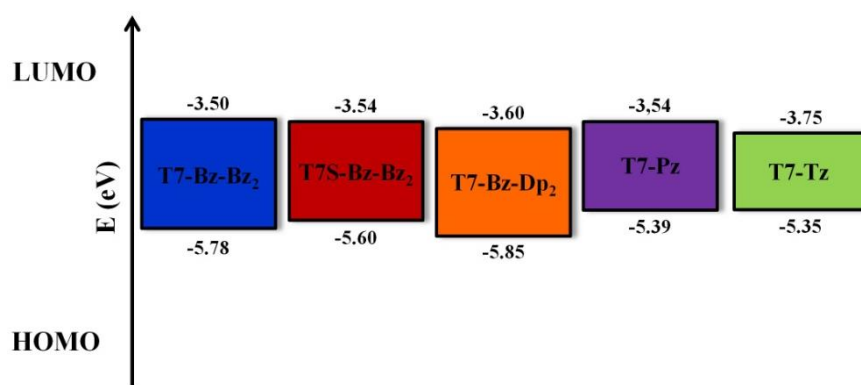


Figura 4.3-4 Energie dei livelli HOMO e LUMO dei composti sintetizzati.

4.4 Geometrie molecolari degli eptameri

Le geometrie molecolari degli eptameri oggetto di studio sono state ottimizzate tramite modello PM6 in vuoto con MOPAC, un programma molto diffuso per il calcolo di geometrie, energie ed altre proprietà (momento dipolare, cariche atomiche) di molecole organiche. È un metodo semiempirico, applicabile a molecole contenenti fino a 200 atomi.

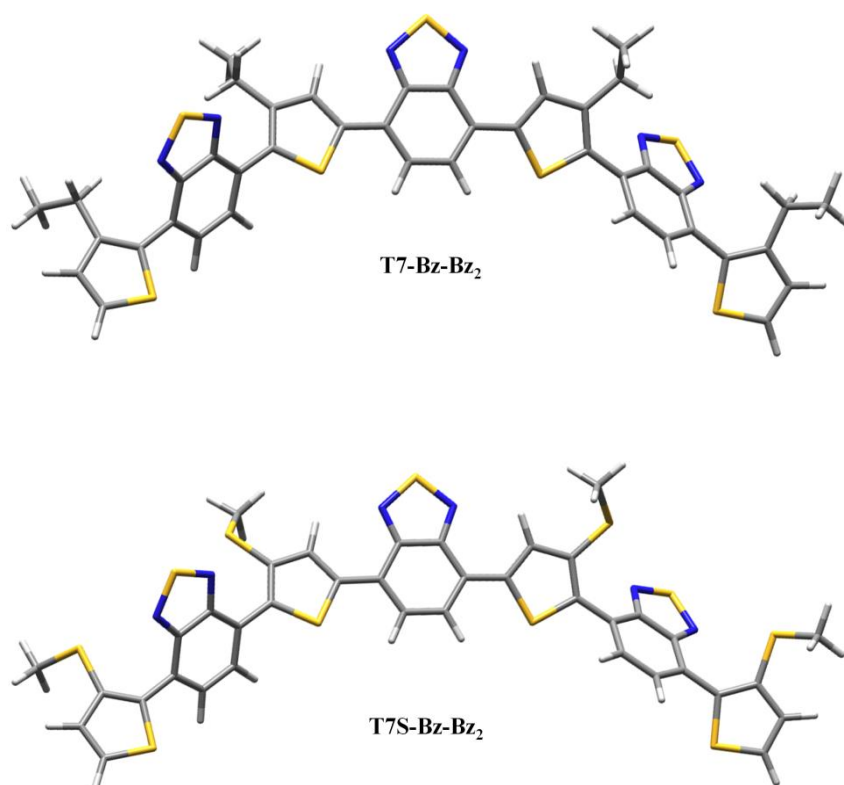


Figura 4.4-1 Geometrie molecolari degli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7S-Bz-Bz₂.

Entrambi gli eptameri T7-Bz-Bz₂ e T7S-Bz-Bz₂ mostrano una geometria molecolare a forma di banana suggerendo che lo zolfo in catena laterale, sebbene influenzi le proprietà optoelettroniche, influisca poco sulla geometria della molecola (figura 4.4-1). Anche il T7-Bz-Dp₂ mostra una geometria molecolare a forma di banana. Inoltre, del T7-Bz-Dp₂, sono stati calcolati l'HOMO ed il LUMO tramite metodo DFT (Density Functional Theory), teoria quantistica per lo studio di sistemi a molti elettroni, utilizzando il funzionale M06/6-31 G(d) in CH₂Cl₂, metodo del continuo polarizzabile (figura 4.4-2).

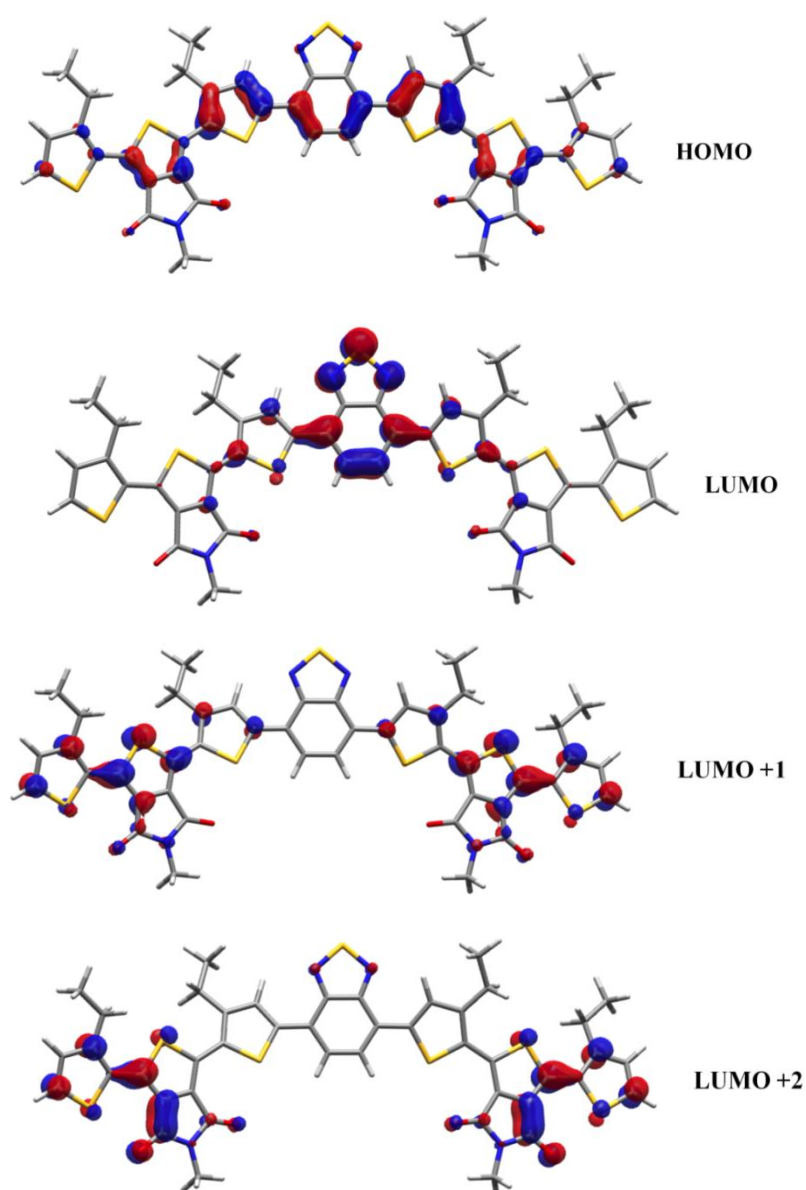


Figura 4.4-2 Topografia degli orbitali HOMO, LUMO, LUMO+1, LUMO+2 del T7-Bz-Dp₂.

Si osserva che l'HOMO risulta essere delocalizzato nel backbone tiofenico coniugato, mentre il LUMO è centrato sul benzotriadiazolo coniugante con i tiofeni adiacenti. Il LUMO +1 ed il LUMO+2 coinvolgono invece le subunità periferiche di N-esildichetopirrolidione, suggerendo un minore potere elettron accettore di quest'ultime rispetto al benzotriadiazolo.

In figura 4.4-3 sono riportate le geometrie degli eptameri T7-Pz e T7-Tz. Entrambi gli oligomeri presentano una geometria simile, con i gruppi carbazolici terminali in posizione ortogonale rispetto al piano del core della molecola.

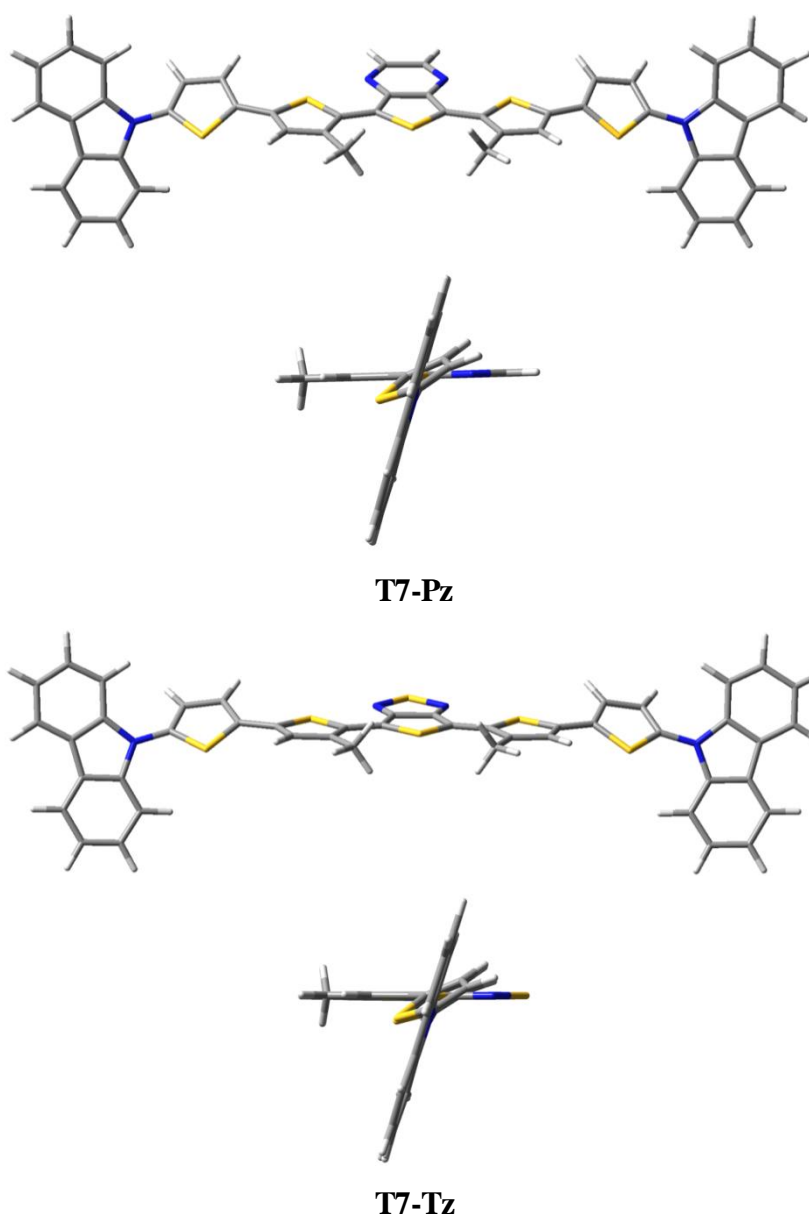


Figura 4.4-3 Geometrie molecolari delle molecole T7-Pz e T7-Tz

4.5 Analisi termica DSC

In tabella 4.5-1 sono riportati i valori ottenuti dall'analisi termica dei tre eptameri con sequenza D-A-D-A-D-A-D.

Tabella 4.5-1 Temperature di transizione vetrosa (Tg) e di fusione (Tf) degli eptameri con sequenza D-A-D-A-D-A-D.

Eptameri	Tg (°C)	Tf (°C)
T7S-Bz-Bz₂		80.5 – 92.9
T7-Bz-Bz₂	11.04	
T7-Bz-Dp₂		145.8

Nell'eptamero T7S-Bz-Bz₂, funzionalizzato con catena tiosilica laterale, sono presenti due picchi di fusione (Tf) a 80.5°C e 92.9°C, comportamento simile a quello osservato in materiali liquido cristallini a base tiofenica. Nel T7-Bz-Bz₂ non sono presenti picchi di fusione nella finestra di temperatura da -50 °C a 200°C ma è, invece, presente una transizione vetrosa (Tg) a 11.04°C. Nel T7-Bz-Dp₂ l'introduzione dei gruppi periferici di N-esilidichetopirrolidione porta alla comparsa di un netto picco di fusione a 145.8°C, come mostrato in figura 4.5-1.

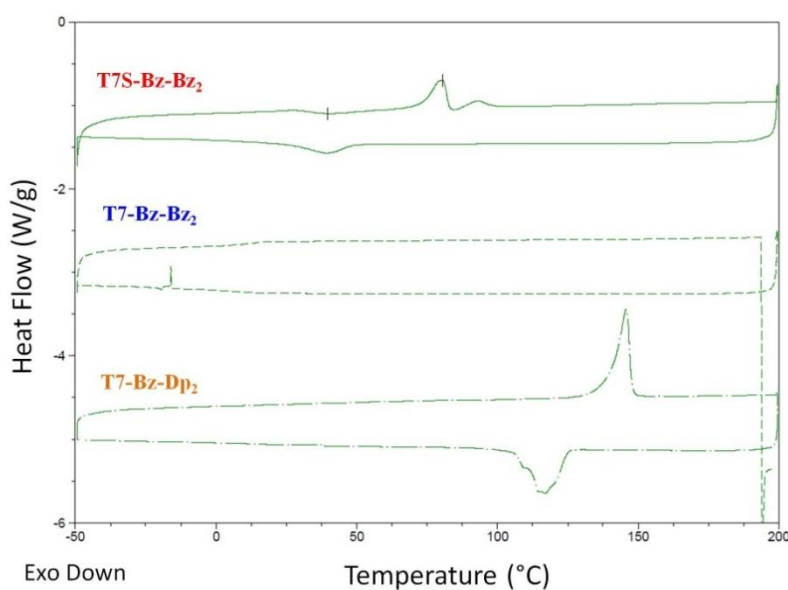


Figura 4.5-1 DSC degli eptameri T7S-Bz-Bz₂, T7-Bz-Bz₂ e T7-Bz-Dp₂.

I risultati degli eptameri con sequenza D-D-D-A-D-D-D sono riportati in tabella 4.5-2.

Tabella 4.5-2 Temperature di transizione vetrosa (T_g) degli eptameri con sequenza D-D-D-A-D-D-D.

Eptameri	T _g (°C)
T7-Tz	66.3
T7-Pz	77.6

In entrambi gli eptameri T7-Tz e T7-Pz sono presenti transizioni vetrose a temperature elevate di 69.3 °C e 77.6 °C rispettivamente.

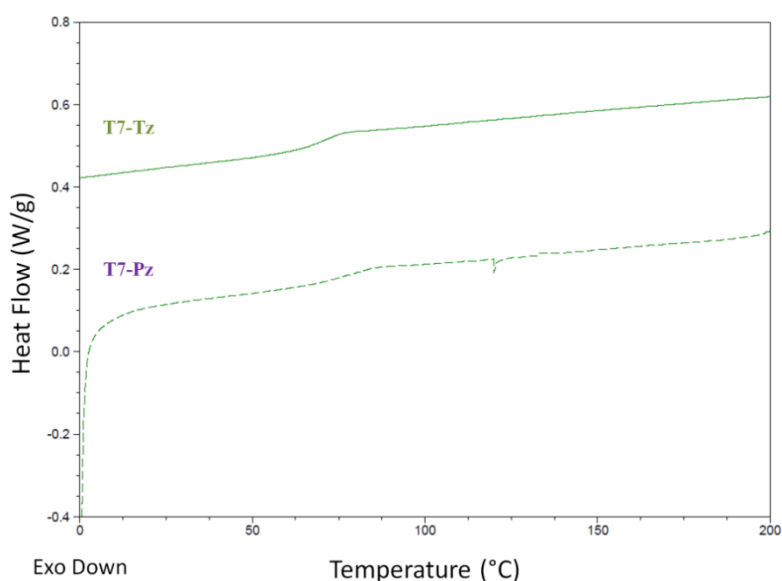


Figura 4.4-2 DSC degli eptameri T7-Tz e T7-Pz.

Come è possibile notare dalle figure 4.4-1 e 4.4-2, tutti gli eptameri presentano una buona stabilità termica in atmosfera inerte, in quanto non si notano fenomeni di decomposizione fino a 200°C.

4.6 Preparazione di substrati ed applicazione in celle solari BHJ

Per testare i nuovi materiali sintetizzati in dispositivi fotovoltaici, abbiamo scelto una cella solare ad architettura semplificata di tipo bulk-heterojunction (BHJ) fabbricata all'aria. Le celle fotovoltaiche BHJ presentano una struttura a più strati del tipo: ITO / PEDOT:PSS (40 nm) / eptamero : PCBM o P3HT (~

100 nm) / Al (150 nm). Le celle sono state realizzate su substrati di vetro rivestito di ITO (ossido di indio drogato con stagno) che funge da anodo. Successivamente sullo strato di ITO è stato depositato mediante doctor-blade lo strato di PEDOT:PSS. Dopo opportuno trattamento termico (120°C), che permette una migliore organizzazione delle molecole in solido, è stato depositato lo strato attivo – costituito da una miscela, in rapporto 1:1, di PCBM, usato come materiale accettore, e di un eptamero, usato come materiale donatore nei confronti della specie fullerenica – mediante doctor blade da soluzione di ortodichlorobenzene. Infine, per ultimare la cella fotovoltaica, è stato depositato il catodo di alluminio tramite sublimazione sotto vuoto ($\sim 10^{-7}$ mbar) ed alta temperatura. In tabella 4.6-1 sono riportati i valori di corrente a circuito chiuso (I_{sc}), voltaggio a circuito aperto (V_{oc}), fattore di riempimento (FF) ed efficienza di cella fotovoltaica (PCE) ottenuti utilizzando i cinque eptameri sintetizzati come materiali donatori.

Tabella 4.6-1 Caratteristiche corrente-tensione ed efficienza delle celle solari eptamero:PCBM

	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
T7S-Bz-Bz₂ : PCBM (1:1)	7.07	0.56	0.49	1.94
T7-Bz-Bz₂ : PCBM (1:1)	6.55	0.53	0.47	1.63
T7-Bz-Dp₂ : PCBM (1:1)	5.81	0.62	0.45	1.62
T7-Tz : PCBM (1:1)	5.25	0.51	0.48	1.28
T7-Pz : PCBM (1:1)	6.75	0.55	0.52	1.93

Tra gli oligomeri con struttura analoga D-A-D-A-D-A-D si osserva che passando dall'oligomero con catena laterale tioesilica (T7S-Bz-Bz₂) a quello con catena esilica (T7-Bz-Bz₂) i valori di FF e V_{oc} rimangono simili, mentre la I_{sc} diminuisce sensibilmente con conseguente diminuzione della PCE (da 1.94% a 1.63%). La variazione di due gruppi elettron-accettori periferici nella struttura principale (T7-Bz-Dp₂) determina un aumento della V_{oc} , probabilmente dovuto ad un più basso livello di energia dell'HOMO della molecola, e un ulteriore diminuzione della I_{sc} rispetto al T7-Bz-Bz₂, non determinando quindi variazioni

sostanziali nell'efficienza della cella. Nelle strutture con sequenza D-D-D-A-D-D-D, passando dall'eptamero con unità tienotiadiazolica (T7-Tz) a quello con unità tienopirazinica (T7-Pz), si osserva un aumento di tutti i parametri di cella, in particolare, della I_{sc} e della PCE da che passa da 1.28% a 1.93%.

In risposta ai dati ottenuti dagli eptameri utilizzati come materiali donatori nelle celle BHJ, sono state realizzate altre cinque celle fotovoltaiche con la stessa geometria e metodologia ma, in questo caso, variando la funzione degli eptameri nello strato attivo, utilizzandoli come materiali accettori in blenda con il P3HT. I risultati ottenuti dalle celle sono riportati in tabella 4.6-2. Tra gli oligomeri con struttura D-A-D-A-D-A-D si osserva, passando dal T7S-Bz-Bz₂ al T7-Bz-Bz₂, un leggero aumento dei valori di I_{sc} , V_{oc} e di PCE. Il T7-Bz-Dp₂ è il materiale che mostra migliori parametri di cella, con PCE di 1.22%. Per gli eptameri con sequenza D-D-D-A-D-D-D, i valori di I_{sc} e V_{oc} aumentano passando dal T7-Tz al T7-Pz ottenendo delle efficienze PCE di 1.17% e 1.44% rispettivamente.

Tabella 4.6-2 Caratteristiche corrente-tensione ed efficienza delle celle solari eptamero:P3HT

	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
T7S-Bz-Bz₂ : P3HT (1:1)	5.02	0.43	0.48	1.04
T7-Bz-Bz₂ : P3HT (1:1)	5.35	0.46	0.45	1.11
T7-Bz-Dp₂ : P3HT (1:1)	5.55	0.48	0.46	1.22
T7-Tz : P3HT (1:1)	5.22	0.44	0.51	1.17
T7-Pz : P3HT (1:1)	6.03	0.52	0.46	1.44

In definitiva, tutti gli eptameri sintetizzati presentano delle proprietà ambipolari svolgendo sia la funzione di materiale donatore che accettore in cella fotovoltaica di tipo bulk-heterojunction (BHJ). In particolare, tutte le molecole utilizzate come materiali donatori in blenda con il PCBM hanno mostrato efficienze che variano da 1.28% a 1.94%, mentre come materiali accettori in blenda con il P3HT, hanno mostrato valori di efficienze che variano da 1.04% a 1,44%.

5. CONCLUSIONI

Sono stati sintetizzati nuovi oligomeri *push pull* a base tiofenica, caratterizzati dall'alternanza di unità donatore-accettore a diversa sequenza:

D-A-D-A-D-A-D e D-D-D-A-D-D-D.

Negli eptameri con sequenza D-A-D-A-D-A-D, lo studio dell'effetto della diversa funzionalizzazione della catena laterale tiofenica, esilica e tioesilica, e del diverso gruppo accettore periferico, N-esildichetopirrolidione e benzotiodiazolo, ha evidenziato importanti variazioni nelle proprietà ottiche, elettroniche e termiche. Anche negli eptameri con sequenza D-D-D-A-D-D-D, la sostituzione dell'unità centrale con gruppi a forza accettrice crescente, quali il tienotiadiazolo e la tienopirazina, ha determinato rilevanti variazioni delle loro proprietà chimico-fisiche.

Tutti gli oligomeri hanno mostrato proprietà ambipolari in celle fotovoltaiche organiche di tipo bulk-heterojunction (BHJ), permettendo quindi il loro utilizzo sia come materiali donatori in blenda con il PCBM che come materiali accettori con il P3HT. In particolare, sono state ottenute efficienze nel range di 1.28-1.94% se utilizzati come materiali donatori e nel range di 1.04-1.44% se utilizzati come materiali accettori. Nonostante l'estrema versatilità di questi nuovi materiali, i valori ottenuti in termini di conversione sono poco competitivi.

Risulta di fondamentale importanza, dunque, approfondire aspetti aggiuntivi quali lo studio sulle proprietà di aggregazione, caratteristiche morfologiche dei materiali allo stato solido e l'ottimizzazione delle celle — attraverso variazione dei rapporti in peso tra materiale D/A e utilizzo di diversi solventi e tecniche per la deposizione su stato sottile — al fine di ottimizzare l'efficienze di questi materiali e renderli competitivi per applicazioni fotovoltaiche.

6. PARTE SPERIMENTALE

6.1 Strumenti

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro “Varian Mercury” operante a 400 MHz, in CDCl_3 ; i chemical shift sono misurati in ppm dal tetrametil silano (TMS) usato come riferimento interno.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis e di fotoluminescenza (PL) sono stati registrati tramite “Perkin Elmer Lambda 20” e “Perkin Elmer LS50B”, utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm e preparando i campioni in DCM.

Il forno a micro-onde utilizzato per le reazioni è il “Milestone Microsynth Labstation” operante a 2450 MHz, equipaggiato con agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura; le reazioni sono state condotte in un reattore di vetro (capacità 10 ml) sigillato con un setto.

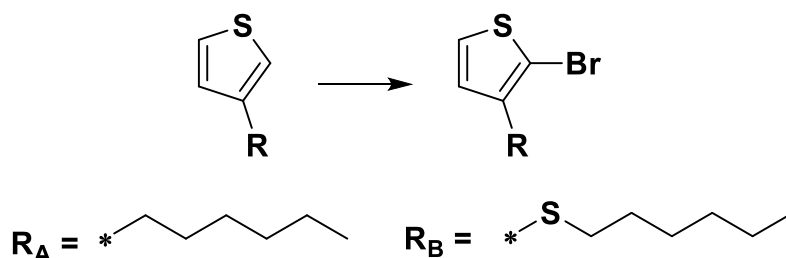
Le voltammetrie cicliche (CV) sono state eseguite in diclorometano distillato e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ di tetrabuttilammonio perclorato ricristallizzato da metanolo. La concentrazione delle molecole è stata di 1 mmol L^{-1} . La soluzione prima delle misure è stata gorgogliata con Ar per alcuni minuti. E' stata utilizzata una cella a comparti separati con un elettrodo di lavoro costituito da un disco di Pt (diametro 1 mm), un controelettrodo in Pt (spirale) e un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE). Le CV sono state eseguite con un sistema elettrochimico AMEL modello 5000 nell'intervallo di potenziale compreso tra 1,5 e 1,8 V vs. SCE e velocità di scansione comprese tra 10 e 200 mV s^{-1} . In CH_2Cl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ il potenziale della coppia ferrocenio/ferrocene è 0,47 vs. SCE. Il potenziale standard di riduzione è stato stimato come valore medio dei potenziali di picco dell'onda diretta e del relativo potenziale inverso. Nel caso di processi irreversibili è stato valutato il potenziale di semionda. L'energia del più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) e del più basso

orbitale molecolare non occupato (LUMO) sono stati valutati secondo le indicazioni della *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). L'analisi termica è stata condotta in atmosfera inerte (azoto) utilizzando un calorimetro differenziale DSC Q2000 della TA Instruments, equipaggiato con sistema di raffreddamento RCS, secondo un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi da -50 a 200°C ad una velocità di 10°C/min.

Le celle fotovoltaiche sono state realizzate per deposizione dei film fotoattivi su una lastrina di ITO (anodo) di 2 cm² tramite "Doctor-Blade" e successiva sublimazione dello strato di alluminio (catodo), raggiungendo pressioni di 10⁻⁶ millibar. La valutazione delle performances delle celle fotovoltaiche realizzate è stata effettuata utilizzando un multimetro "Keithley 2400" (Solar Simulator).

6.2 Sintesi dei building blocks

Sintesi di 2-bromo-3-esiltiofene e 2-bromo-3-(esiltio)tiofene



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
3-esiltiofene	1	168	1.79	300	
3-(esiltio)tiofene	1	200	1.5	300	
N-bromosuccinimide	1	178	1.79	318	
CH₂Cl₂					10
CH₃COOH					5

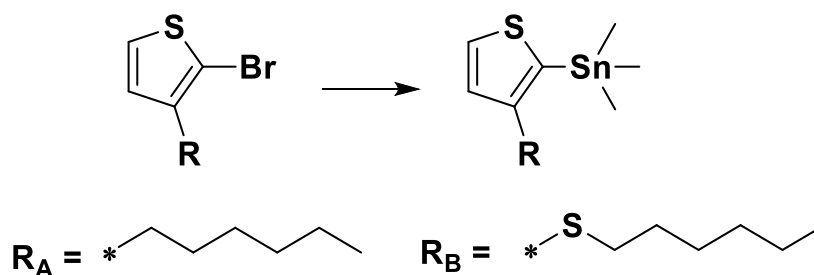
Ad una soluzione di 15 mL di CH₂Cl₂ ed acido acetico (2:1) viene aggiunto 3-esiltiofene (1 eq) o 3-(esiltio)tiofene (1 eq). Alla soluzione posta su un bagno di ghiaccio vengono aggiunti 1 eq di N-bromosuccinimide (NBS) ed in seguito viene lasciata reagire al buio per 12h. Successivamente la miscela viene estratta con una soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio e CH₂Cl₂ ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Infine il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 1:1, v/v).

Sono stati ottenuti rispettivamente 380 mg di prodotto R_A (liquido oleoso marrone) e 365 mg di prodotto R_B (liquido oleoso marrone).

Resa R_A = 86%

Resa R_B = 87%

Sintesi di (3-esiltiofen-2-il)trimetilstannato e [3-(esiltio)tiofen-2-il]trimetilstannato



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL	M(mol/L)
2-bromo-3-esiltiofene	1	246	1.02	250		
2-bromo-3-(esiltio)tiofene	1	279	0.89	250		
nBuLi	1	64	1.02		0.4	2.5
Sn(CH₃)₃Cl	1.1	199	1.12	222		
THF(dry)					25	

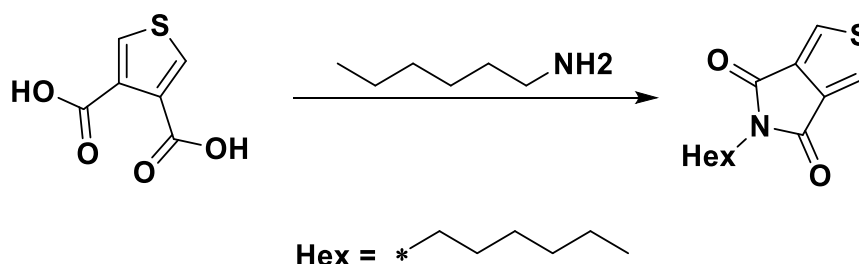
In pallone a 2 colli, in ambiente anidro e in atmosfera inerte, viene solubilizzato 1 eq di 2-bromo-3-esiltiofene o 1 eq di 2-bromo-3-(esiltio)tiofene in THF precedentemente anidrificato. Il pallone di reazione viene posto su un bagno di azoto liquido e acetone per portare la temperatura a -78°C , ed in seguito vengono aggiunti 0.4 mL di n-BuLi goccia a goccia. La miscela viene lasciata reagire per 50 minuti a -78°C . Successivamente vengono aggiunti 1,1 eq di $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ e la reazione viene lasciata reagire per 12h. La soluzione viene estratta con CH_2Cl_2 e H_2O ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto non viene ulteriormente purificato.

Sono stati ottenuti rispettivamente 300 mg di prodotto R_A (liquido oleoso arancio chiaro) e 280 mg di prodotto R_B (liquido oleoso arancio chiaro).

Resa $R_A = 89\%$

Resa $R_B = 87\%$

Sintesi di 5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione



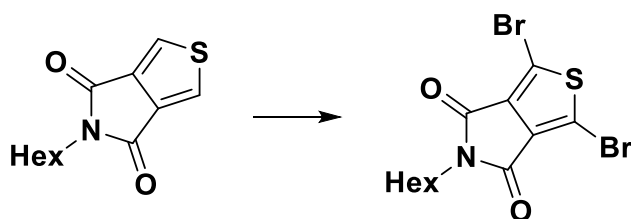
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
Acido tioen-3,4-dicarbossilico	1	172	8.7	1000	
Anidride acetica		103			18
Toluene					20
Esammina	1.5	101	13.1	132	
Cloruro di tionile		119			40

In un pallone a 3 colli connesso ad un refrigerante ed un distillatore, in ambiente anidro ed atmosfera inerte, vengono solubilizzati 8.7 mmol di acido tioen-3,4-dicarbossilico in anidride acetica. La miscela mantenuta a 140°C, con riflusso, viene lasciata reagire per 24h. Successivamente l'eccesso di anidride acetica viene distillato sotto vuoto fino a secchezza. Al grezzo, che si presenta come un solido bianco-grigio, vengono aggiunte 13.1 mmol di esammina in toluene. La miscela viene riportata in condizione di riflusso e quindi lasciata reagire per 24h. Successivamente, l'eccesso di ammina e toluene vengono distillati sotto vuoto dall'ambiente di reazione. Al grezzo, che appare come un olio marrone, vengono infine aggiunti 40 mL di cloruro di tionile e si fa reagire a riflusso per 24h. Infine viene distillato l'eccesso di cloruro di tionile dall'ambiente di reazione. Il prodotto grezzo viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 1:1, v/v).

Sono stati ottenuti 800 mg di prodotto (solido cristallino giallo sabbia)

Resa = 39%

Sintesi di 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione



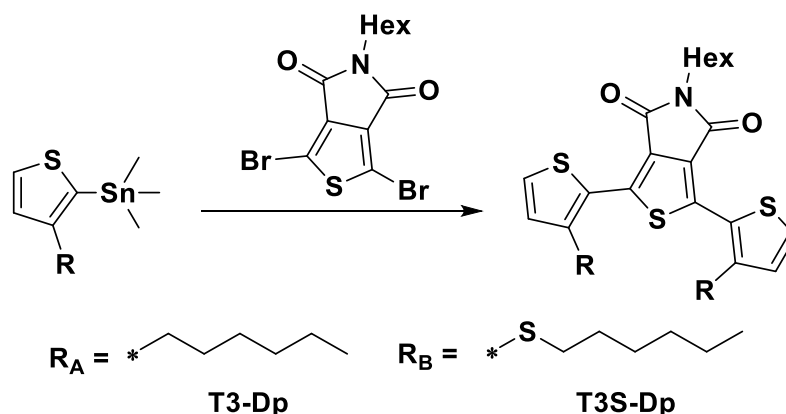
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione	1	237	0.88	208	
NBS	3	178	2.63	469	
CF₃COOH					10
H₂SO₄					3

Ad una soluzione di acido trifluoroacetico ed acido solforico (3:1) concentrato vengono aggiunti 0.88 mmol di 5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione. Alla soluzione posta su un bagno di ghiaccio vengono aggiunti 2.63 mmol di N-bromosuccinimide (NBS) ed in seguito si lascia reagire al buio per 48h. Successivamente la miscela viene estratta con una soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio e CH₂Cl₂ ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto è purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 1:1, v/v).

Sono stati ottenuti 350 mg di prodotto (solido cristallino giallo sabbia)

Resa = 89%

Sintesi di 5-esil-1,3-bis(3-esiltiofen-2-il)-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione
(T3-Dp) e T3S-Dp



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
(3-esiltiofen -2-il)trimetilstannato	0.5	331	0.6	200	
[3-(esiltio)tiofen-2-il]trimetilstannato	0.5	363	0.55	200	
1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione	1	395	0.3	119	
Pd(PPh₃)₄	5% in mol	1157	0.015	17	
Toluene					20

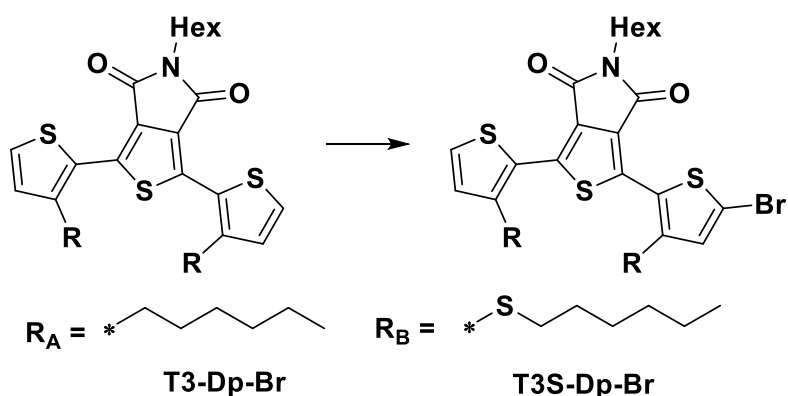
Una miscela di (3-esiltiofen -2-il)trimetilstannato o [3-(esiltio)tiofen-2-il]trimetilstannato (0.5 eq), 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (1 eq) e Pd(PPh₃)₄ (5% in mol) è posta in un pallone di reazione e solubilizzata tramite toluene. La reazione viene mantenuta a riflussare a 110°C per 12h in ambiente inerte. Successivamente la miscela viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂. Il prodotto di reazione viene purificato tramite cromatografia (SiO₂) con una miscela eluente di cicloesano e CH₂Cl₂ (7:3, v/v).

Sono stati ottenuti rispettivamente 230 mg di prodotto T3-Dp (solido rosso magenta scuro) e 195 mg di prodotto T3S-Dp (solido rosso scuro).

Resa T3-Dp = 67 %

Resa T3S-Dp = 56%

Sintesi di 1-(5-bromo-3-esiltiofen-2-il)-5-esil -3-(3-esiltiofen-2-il)-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (T3-Dp-Br) e T3S-Dp-Br



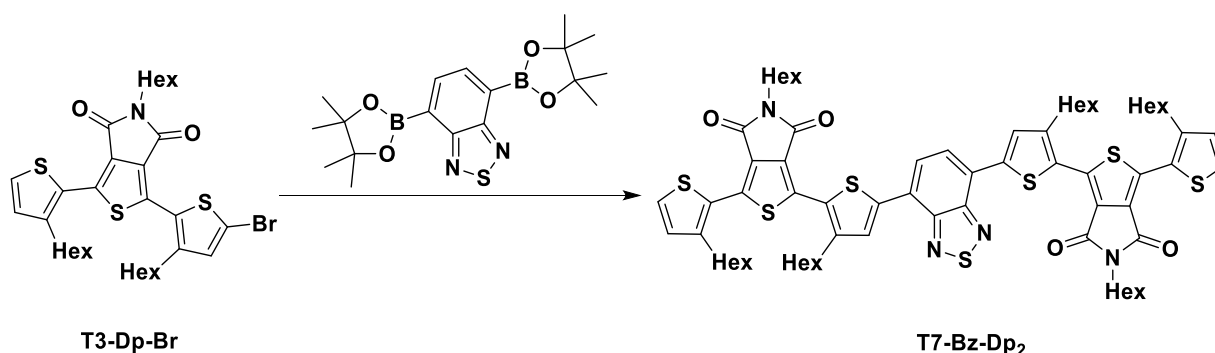
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
T3-Dp	1	569	0.35	200	
T3S-Dp	1	634	0.31	200	
NBS	0.8	178	0.28	50	
DCM					10

Viene solubilizzato 1 eq di T3-Dp o 1 eq di T3S-Dp in CH₂Cl₂ e la soluzione viene posta su un bagno di ghiaccio. Vengono aggiunti 0.8 eq di N-bromosuccinimide (NBS) in diverse porzioni e la miscela viene lasciata reagire per 12h al buio. Successivamente la miscela viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂. Il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ -> cicloesano e DCM, 7:3, v/v).

Sono stati ottenuti 165 mg di prodotto T3-Dp-Br (solido rosso magenta scuro) e non è stato possibile ottenere il prodotto T3S-Dp-Br.

Resa T3-Dp-Br = 73%

Sintesi di 3,3'-(benzo[c][1,2,5]tiodiazol-4,7-diyl)bis(3-esiltiofen-5,2-diyl))bis(5-esil-1-(3-esiltiofen-2-il)-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione) (T7-Bz-Dp₂)

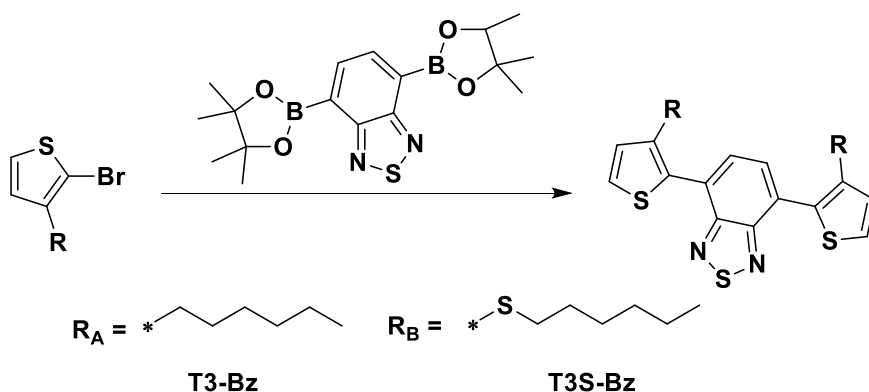


	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
T3-Dp-Br	0.5	647	0.15	100	
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic)	1	388	0.08	30	
NaHCO₃	5	84	0.39	32	
Pd(dppf)Cl₂	10% in mol	817	0.008	6	
THF/H₂O					4

Una miscela di 1-(5-bromo-3-esiltiofen-2-il)-5-esil-3-(3-esiltiofen-2-il)-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (T3-Dp-Br) (0.5 eq), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic) (1 eq), Pd(dppf)Cl₂ (10% in mol) e NaHCO₃ (5 eq) in THF e H₂O (2:1) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Successivamente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e H₂O ed il solvente organico evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite flash-cromatografia eluendo con CH₂Cl₂ e cicloesano in rapporto 1:1 (v/v).

Sono stati ottenuti 95 mg di prodotto T7-Bz-Dp₂ (solido coloso rosso scuro). Resa = 50% (PM = 1271 g/mol).

Sintesi di 4,7-bis(3-esiltiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazolo (T3-Bz) e T3S-Bz



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
2-bromo-3-esiltiofene	0.5	246	0.81	200	
2-bromo-3-(esiltio)tiofene	0.5	279	0.72	200	
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiazolo-4,7-bis(boronic)	1	388	0.4	158	
NaHCO₃	5	84	2.03	171	
Pd(dppf)Cl₂	10% in mol	817	0.04	33	
THF/H₂O					15

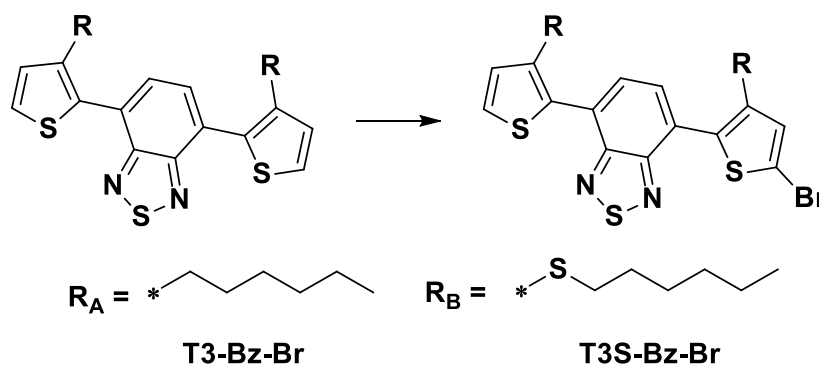
Una miscela di 2-bromo-3-esiltiofene (0.5 eq) o di 2-bromo-3-(esiltio)tiofene (0.5 eq), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiazolo-4,7-bis(boronic) (1 eq), Pd(dppf)Cl₂ (10% in mol) e NaHCO₃ (5 eq) in THF e H₂O (2:1) viene irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min sotto agitazione. Successivamente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e H₂O ed il solvente organico evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia eluendo con CH₂Cl₂ e cicloesano in rapporto 2:8 (v/v).

Sono stati ottenuti rispettivamente 265 mg di prodotto T3-Bz (olio giallo) e 280 mg di prodotto T3S-Bz (olio giallo arancio).

Resa T3-Bz = 70%

Resa T3S-Bz = 73%

Sintesi di 4-(5-bromo-3-esiltiofen-2-il)-7-(3-esiltiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazolo (T3-Bz-Br) e T3S-Bz-Br



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
4,7-bis(3-esiltiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazolo (T3-Bz)	1	468	0.32	150	
4,7-bis(3-(esiltio)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazolo (T3S-Bz)	1	532	0.28	150	
NBS	0.8	178	0.26	46	
DCM					10

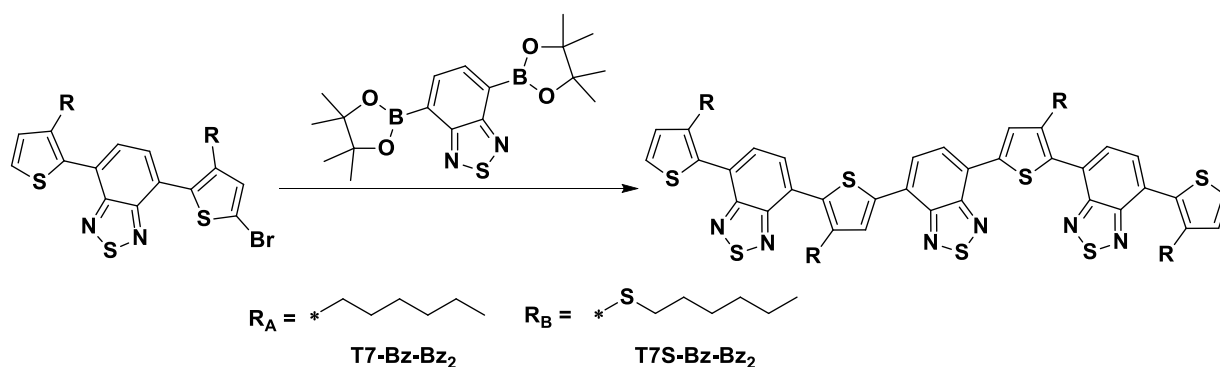
Viene solubilizzato 1 eq di T3-Bz o T3S-Bz in CH₂Cl₂ e la soluzione viene posta su un bagno di ghiaccio. Vengono aggiunti 0.8 eq di N-bromosuccinimide (NBS) in diverse porzioni e la miscela viene lasciata reagire per 12h al buio. Successivamente la soluzione viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂ ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 8:2, v/v).

Sono stati ottenuti rispettivamente 150 mg di prodotto T3-Bz-Br (olio giallo) e 155 mg di prodotto T3S-Bz-Br (olio giallo arancio).

Resa T3-Bz-Br = 86%

Resa T3S-Bz-Br = 90%

Sintesi di 4,7-bis(4-esil-5-(7-(3-esiltiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazol-4-il)tiofen-2-il)benzo[c][1,2,5]tiodiazolo (T7-Bz-Bz₂) e T7S-Bz-Bz₂



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
T3-Bz-Br	0.5	547	0.18	100	
T3S-Bz-Br	0.5	611	0.16	100	
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico)	1	388	0.09	35	
NaHCO₃	5	84	0.46	38	
Pd(dppf)Cl₂	10% in mol	817	0.009	7	
THF/H₂O					8

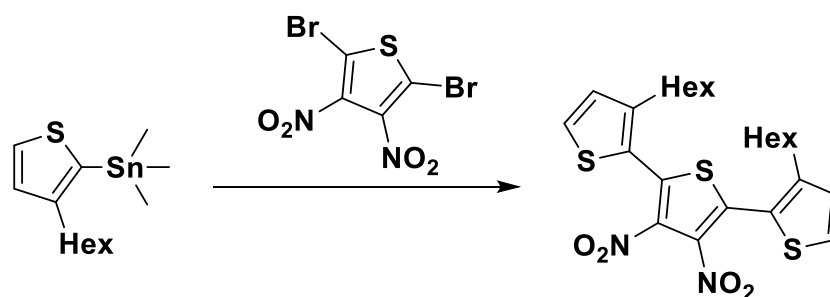
Una miscela di T3-Bz-Br o di T3S-Bz-Br (0.5 eq), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico) (1 eq), Pd(dppf)Cl₂ (10% in mol) e NaHCO₃ (5 eq) in THF e H₂O (2:1) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Successivamente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e H₂O ed il solvente organico evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia eluendo con CH₂Cl₂ e cicloesano in rapporto 3:7 (v/v).

Sono stati ottenuti rispettivamente 90 mg di prodotto T7-Bz-Bz₂ (solido rosso) e 97 mg di prodotto T7S-Bz-Bz₂ (solido rosso scuro).

Resa T7-Bz-Bz₂ = 47% (PM = 1069 g/mol)

Resa T7S-Bz-Bz₂ = 51% (PM = 1197 g/mol)

Sintesi di 3,3''-diesil-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-tertiofene



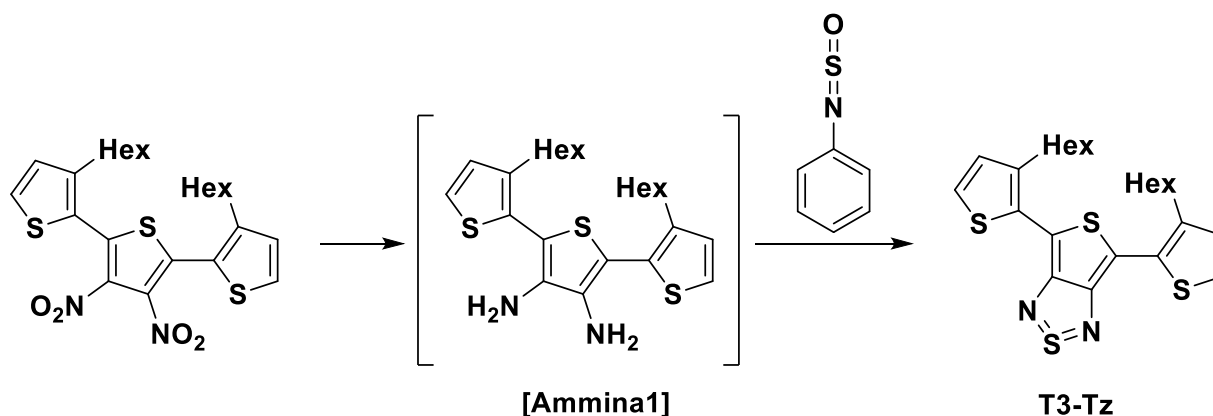
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
(3-esiltiofen -2-il)trimetilstannato	0.5	331	0.91	300	
2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofene	1	332	0.45	150	
Pd(PPh₃)₄	5% in mol	1157	0.023	26	
Toluene					15

Una miscela di (3-esiltiofen -2-il)trimetilstannato (0.91 mmol), 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofene (0.45 mmol) e Pd(PPh₃)₄ (0.023 mmol) è posta in un pallone di reazione e solubilizzata in toluene. La reazione viene riflussata a 110°C per 12h. Successivamente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e H₂O ed il solvente organico evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto di reazione viene purificato tramite cromatografia (SiO₂) con una miscela eluente di cicloesano e CH₂Cl₂ (8:2, v/v).

Sono stati ottenuti 350 mg di prodotto (solido bianco)

Resa = 76%

Sintesi di 4,6-bis(3-esil-2-tienoil)tieno[3,4-c][1,2,5]tiodiazolo (T3-Tz)



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
3,3''-diethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene	1	506	0.69	350	
Fe(metallico)	13.3	56	9.2	515	
CH₃COOH					10
[Ammina1]	1	446	0.69	308	
N-tionilanilina (Ph-N=SO)	3.55	139	2.5	341	
(CH₃)₃SiCl	12	109	8.3	905	
Piridina (dry)					20

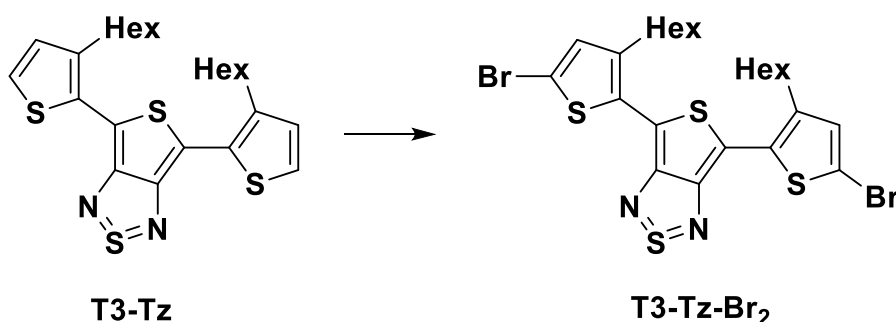
In 20 mL di acido acetico vengono solubilizzati 0.69 mmol di 3,3''-diethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene ed aggiunti 9.2 mmol di polvere di ferro. La miscela di reazione viene lasciata reagire a 60°C, sotto riflusso, per 45 min. Successivamente la miscela è estratta con etilacetato e H₂O. Il solvente organico viene filtrato e fatto evaporare sotto pressione ridotta scaldando non oltre 40-50°C, visto che l'ammina è molto instabile. L'intermedio così ottenuto [ammina1], che si presenta come un olio marrone, deve essere fatto reagire entro 30 minuti dalla sua preparazione. Esso viene solubilizzato in piridina anidra in ambiente inerte. La soluzione viene portata a 80°C e successivamente vengono aggiunti 2.5 mmol di N-tionilanilina (Ph-N=SO) e 8.3 mmol di cloruro di trimetilsilano. La reazione prosegue a 80°C, sotto riflusso, per 1h. Infine la

miscela viene evaporata dal solvente sotto pressione ridotta e poi lasciata al vuoto per 12h. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO_2) con una miscela eluente di cicloesano e CH_2Cl_2 (2:8, v/v).

Sono stati ottenuti 200 mg di prodotto T3-Tz (solido blu scuro).

Resa = 61%

Sintesi di 4,6-bis(5-bromo-3-esil-2-tienoil)tieno[3,4-c][1,2,5]tiodiazolo
(T3-Tz-Br₂)



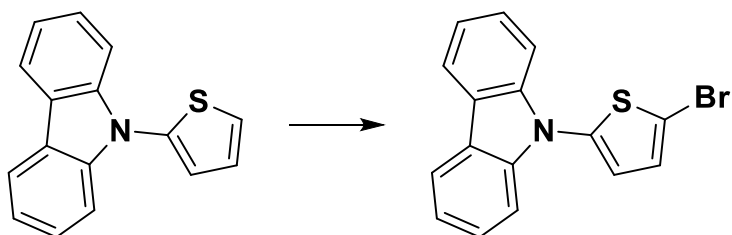
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
T3-Tz	1	474	0.21	100	
NBS	2.1	178	0.44	79	
DCM					10

Il T3-Tz (0.21 mmol) viene solubilizzato in CH₂Cl₂ e posto su un bagno di ghiaccio. Nella miscela vengono aggiunti 0.44 mmol di N-bromosuccinimide (NBS) e poi si lascia reagire al buio per 12h. La miscela viene poi estratta con H₂O e CH₂Cl₂ ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Infine il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 8:2, v/v).

Sono stati ottenuti 120 mg di prodotto T3-Tz-Br₂ (solido blu scuro).

Resa = 90%

Sintesi di 9-(5-bromotiofen-2-il)-9H-carbazolo



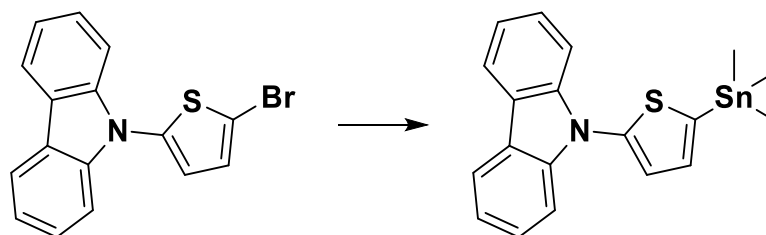
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
9-(tiofen-2-il)-9H-carbazolo	1	249	0.4	100	
NBS	2	178	0.8	143	
DCM					15

Il 9-(tiofen-2-il)-9H-carbazolo (0.4 mmol) viene solubilizzato in CH_2Cl_2 e la soluzione viene posta su un bagno di ghiaccio e successivamente vengono aggiunti 0.8 mmol di N-bromosuccinimide (NBS). La miscela di reazione viene lasciata reagire per 12h. Successivamente la miscela viene estratta con H_2O e CH_2Cl_2 ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite flash-cromatografia ($\text{SiO}_2 \rightarrow$ cicloesano e CH_2Cl_2 , 7:3, v/v).

Sono stati ottenuti 115 mg di prodotto (solido cristallino giallo pallido).

Resa = 88%

Sintesi di 9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo



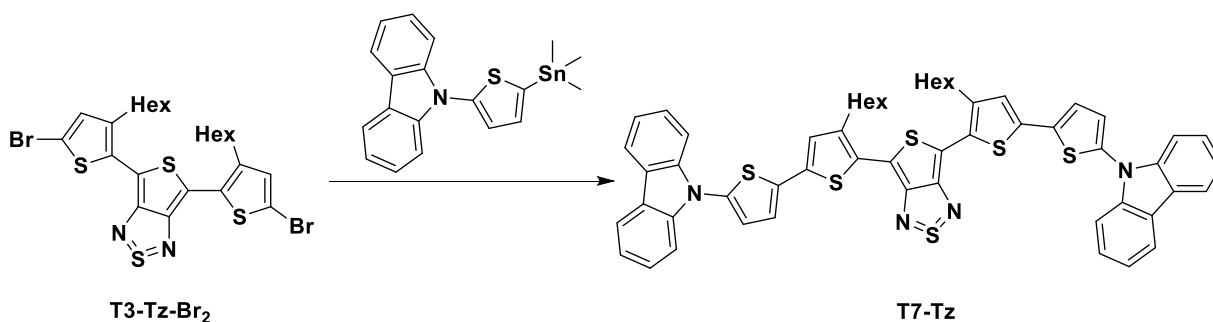
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL	M(mol/L)
9-(5-bromotiofen-2-il)-9H-carbazolo	1	328	0.35	115		
nBuLi	1.1	64	0.38		0.15	2.5
Sn(CH₃)₃Cl	1.2	199	0.42	84		
THF(dry)					10	

In ambiente anidro e in atmosfera inerte vengono solubilizzati 0.35 mmol di 9-(5-bromotiofen-2-il)-9H-carbazolo in THF anidro. Il pallone di reazione viene posto su un bagno di azoto liquido e acetone per portarlo alla temperatura di -78°C e successivamente vengono aggiunti 0,15 mL di n-BuLi goccia a goccia. La miscela viene lasciata reagire per 50 minuti. Successivamente vengono aggiunti 0.42 mmol di Sn(CH₃)₃Cl e la reazione viene lasciata reagire per altre 12h. Infine la miscela di reazione viene estratta con CH₂Cl₂ e H₂O e il solvente organico evaporato sotto pressione ridotta. Il prodotto non viene ulteriormente purificato.

Sono stati ottenuti 125 mg di prodotto (solido cristallino giallo arancio).

Resa = 87%

Sintesi di 5,7-bis(5'-(9H-carbazol-9-il)-4-esil-[2,2'-bitiofen]-5-il)tieno[3,4-b]tiodiazolo (T7-Tz)



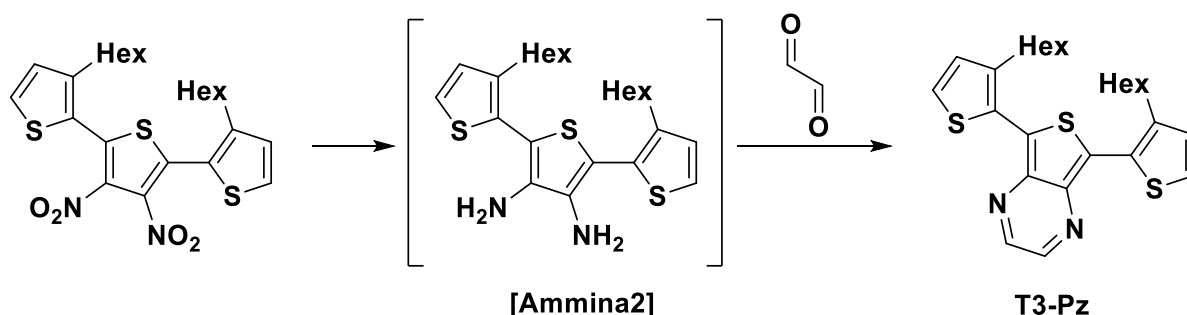
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo	0.5	412	0.12	50	
T3-Tz-Br₂	1	632	0.06	38	
Pd(PPh₃)₄	10% in mol	1157	0.006	7	
Toluene					10

Una miscela di 9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo (0.12 mmol), 4,6-bis(5-bromo-3-esil-2-tienoil)tieno[3,4-c][1,2,5]tiodiazolo (T3-Tz-Br₂) (0.06 mmol) e Pd(PPh₃)₄ (0.006 mmol) viene posta in un pallone di reazione e solubilizzata tramite toluene. La reazione viene mantenuta a 110°C, sotto riflusso, per 12h in atmosfera inerte. Successivamente la miscela viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂. Infine il prodotto di reazione viene purificato tramite cromatografia (SiO₂) con una miscela eluente di cicloesano e CH₂Cl₂ (6:4, v/v).

Sono stati ottenuti 48 mg di prodotto T7-Tz (solido coloso verde scuro).

Resa = 41% (PM = 969 g/mol).

Sintesi di 5,7-bis(3-esiltiofen-2-il)tieno[3,4-b]pirazina (T3-Pz)



	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
3,3''-diethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene	1	506	0.82	415	
Fe(metallico)	13.3	56	10.9	611	
CH₃COOH					20
[Ammina2]	1	446	0.82	366	
Gliossale (sol. 40%)	1	58			0.10
NaHCO₃	20	84	16.4	1380	
EtOH					25

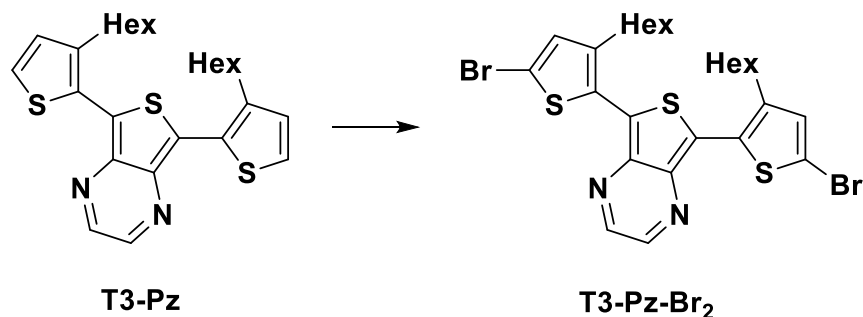
In 25 mL di acido acetico vengono solubilizzati 0.82 mmol di 3,3''-diethyl-3',4'-dinitro-2,2':5',2''-terthiophene ed aggiunti 10.9 mmol di polvere di ferro. La miscela di reazione viene lasciata reagire a 60°C, sotto riflusso, per 45 min. Successivamente la miscela è estratta con etilacetato e H₂O. Il solvente organico viene filtrato e fatto evaporare sotto pressione ridotta scaldando non oltre 40-50°C, visto che l'ammina è molto instabile. L'intermedio così ottenuto [ammina2], che si presenta come un olio marrone, deve essere fatto reagire entro 30 minuti dalla sua preparazione. Esso viene solubilizzato in 25 mL di etanolo. La soluzione viene portata a 80°C e successivamente vengono aggiunti 0.10 mL di una soluzione al 40% di gliossale e 16.4 mmol di bicarbonato di sodio. La

reazione prosegue a 80°C, sotto riflusso, per 1h. Infine la miscela viene evaporata dal solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂) con una miscela eluente di cicloesano e CH₂Cl₂ (3:7, v/v).

Sono stati ottenuti 260 mg di prodotto T3-Pz (solido rosso-viola scuro).

Resa = 68%

Sintesi di 5,7-bis(5-bromo-3-esiltiofen-2-il)tieno[3,4-b]pirazina (T3-Pz-Br₂)



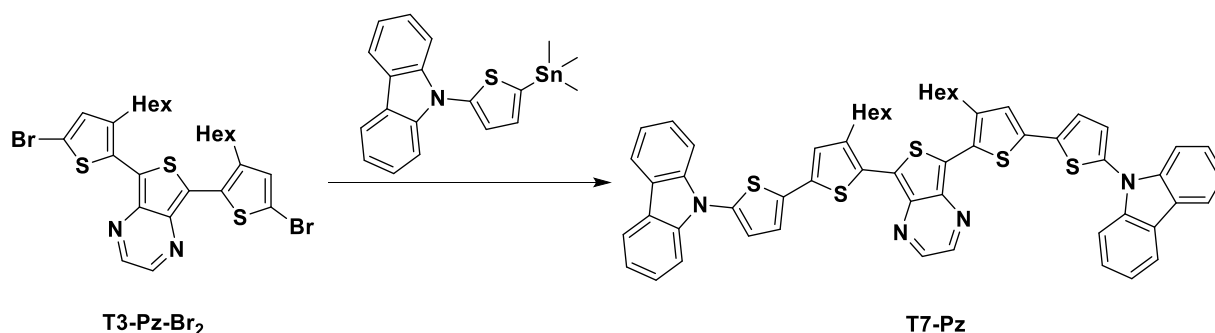
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
T3-Pz	1	468	0.21	100	
NBS	2.1	178	0.45	80	
DCM					10

Il T3-Pz (0.21 mmol) viene solubilizzato in CH₂Cl₂ e posto su un bagno di ghiaccio. Nella miscela vengono aggiunti 0.45 mmol di N-bromosuccinimide (NBS) per poi lasciarla reagire al buio per 12h. La miscela viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂ ed il solvente organico viene evaporato sotto pressione ridotta. Infine il prodotto viene purificato tramite cromatografia (SiO₂ → cicloesano e CH₂Cl₂, 7:3, v/v).

Sono stati ottenuti 115 mg di prodotto T3-Tz-Br₂ (solido rosso-viola scuro).

Resa = 87%

Sintesi di 5,7-bis(5'-(9H-carbazol-9-il)-4-esil-[2,2'-bitiofen]-5-il)tieno[3,4-b]pirazina (T7-Pz)



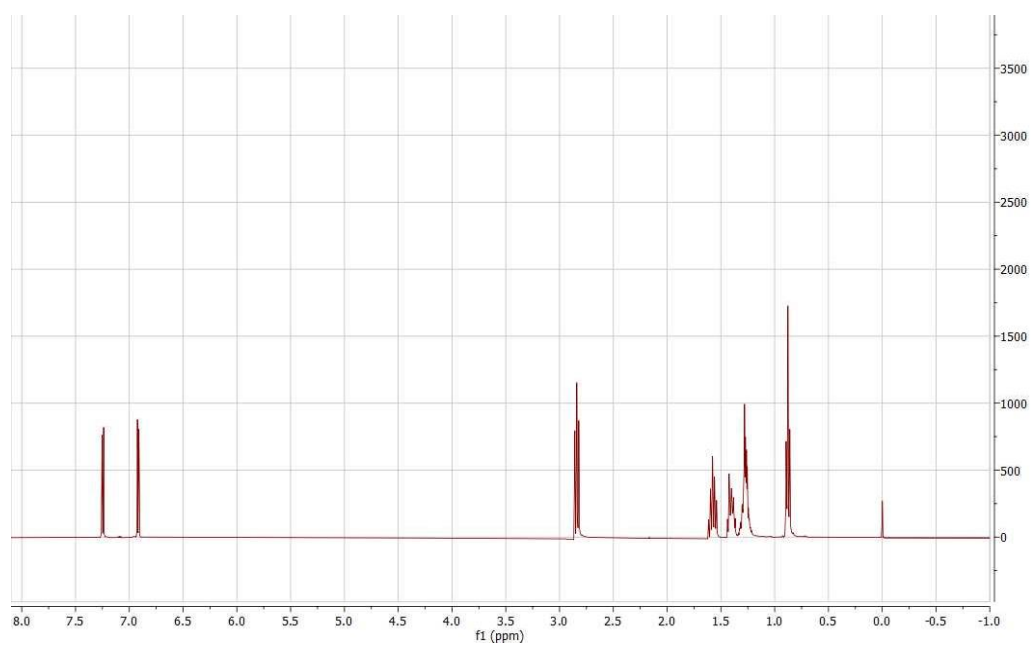
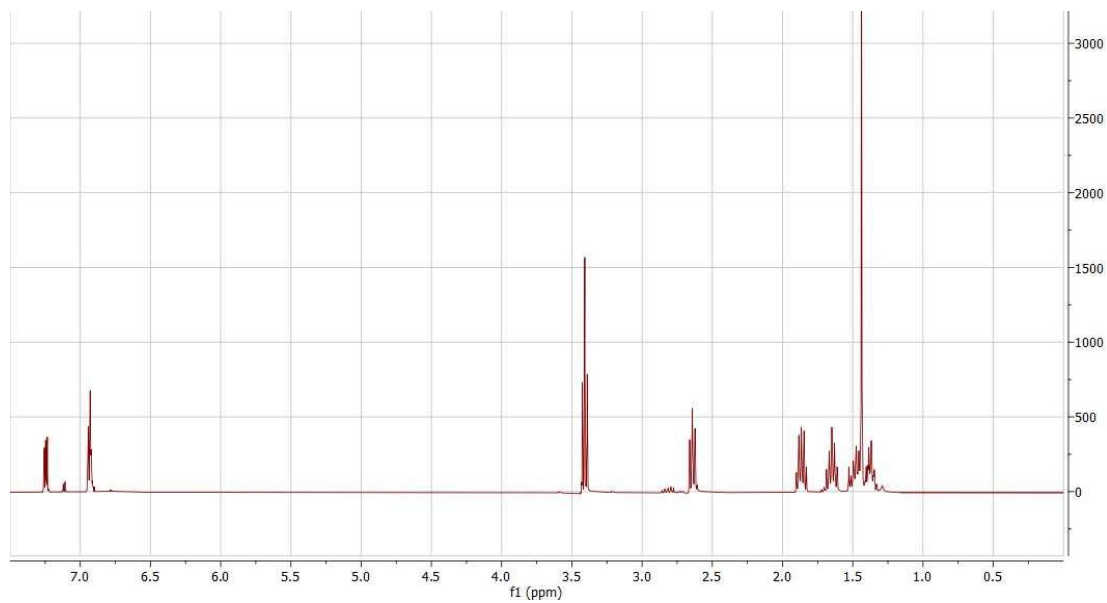
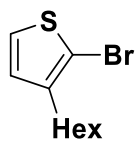
	Equivalenti	PM(g/mol)	mmol	mg	mL
9-(5-(trimetilstannil)tiofen-2-il)-9H-carbazolo	0.5	412	0.13	55	
T3-Pz-Br₂	1	626	0.07	42	
Pd(PPh₃)₄	10% in mol	1157	0.007	8	
Toluene					12

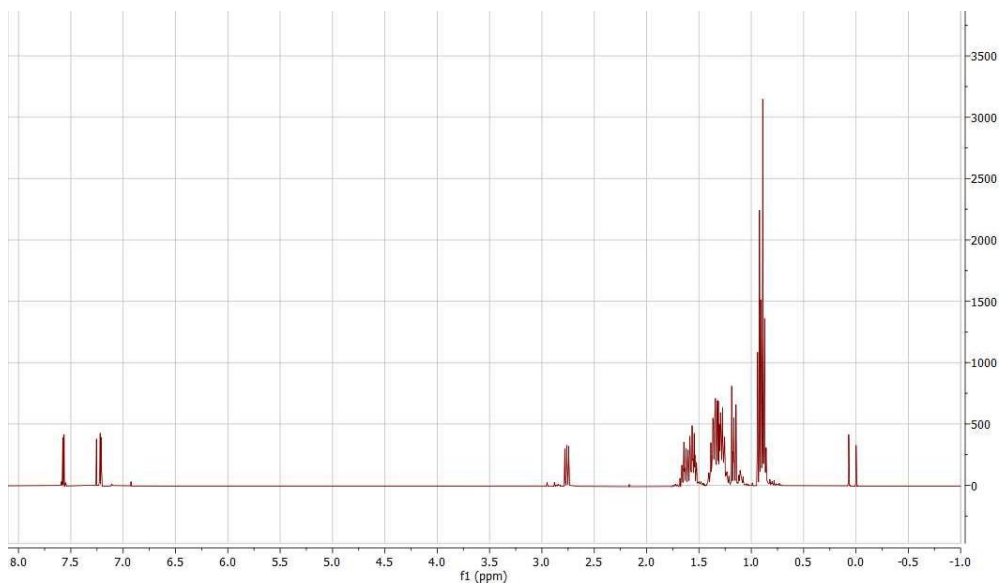
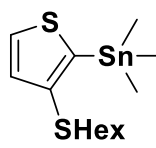
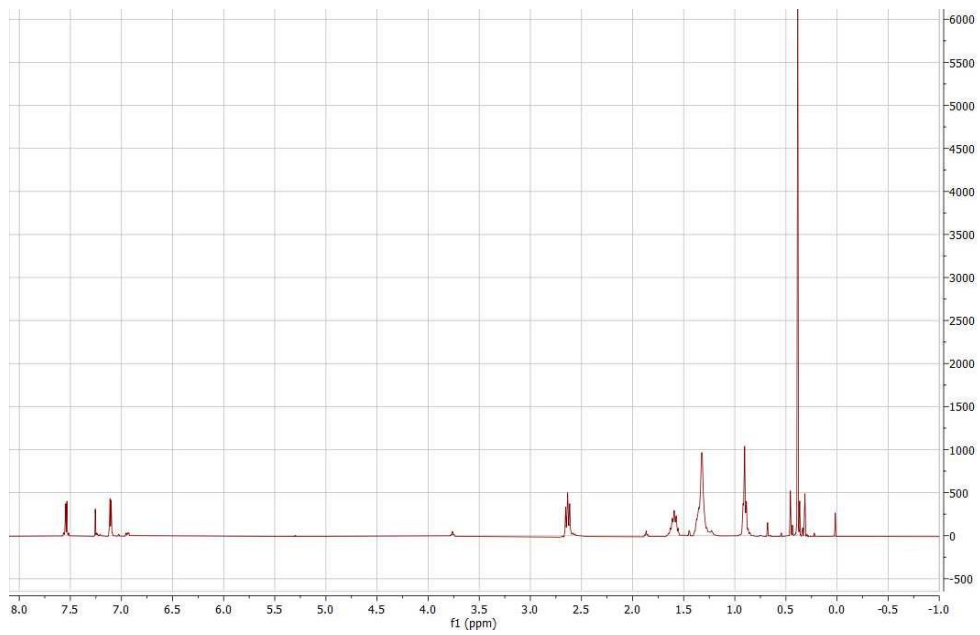
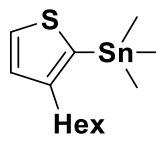
Una miscela di 9-[5-(trimetilstannil)tiofen-2-il]-9H-carbazolo (0.13 mmol), 5,7-bis(5-bromo-3-esiltiofen-2-il)tieno[3,4-b]pirazina (T3-Pz-Br₂) (0.07 mmol) e Pd(PPh₃)₄ (0.007 mmol) è posta in un pallone di reazione e solubilizzata in toluene. La reazione viene mantenuta a 110°C, sotto riflusso, per 12h in atmosfera inerte. Successivamente la miscela viene estratta con H₂O e CH₂Cl₂. Infine il prodotto di reazione viene purificato tramite cromatografia (SiO₂) con una miscela eluente di cicloesano e CH₂Cl₂ (6:4, v/v).

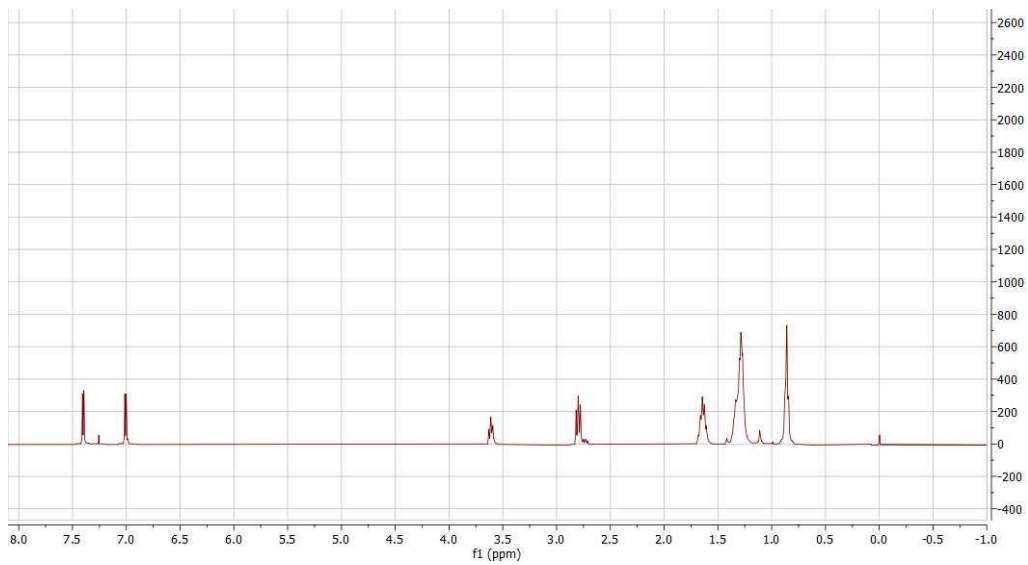
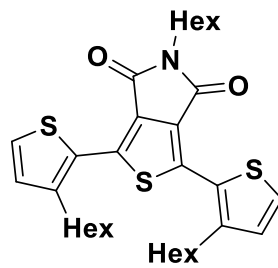
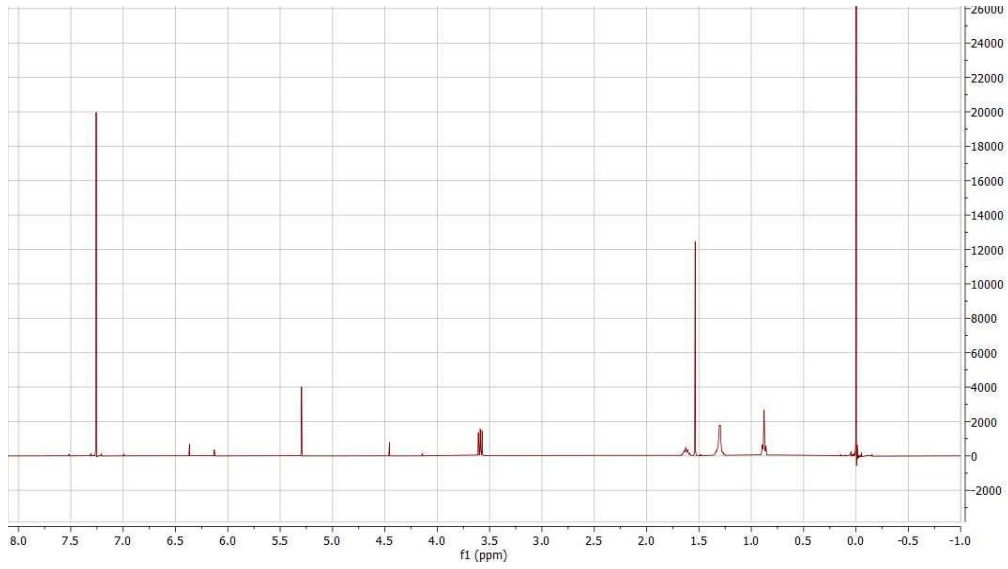
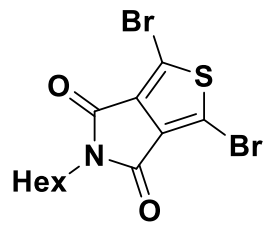
Sono stati ottenuti 58 mg di prodotto T7-Pz (solido colloso rosso-viola scuro).

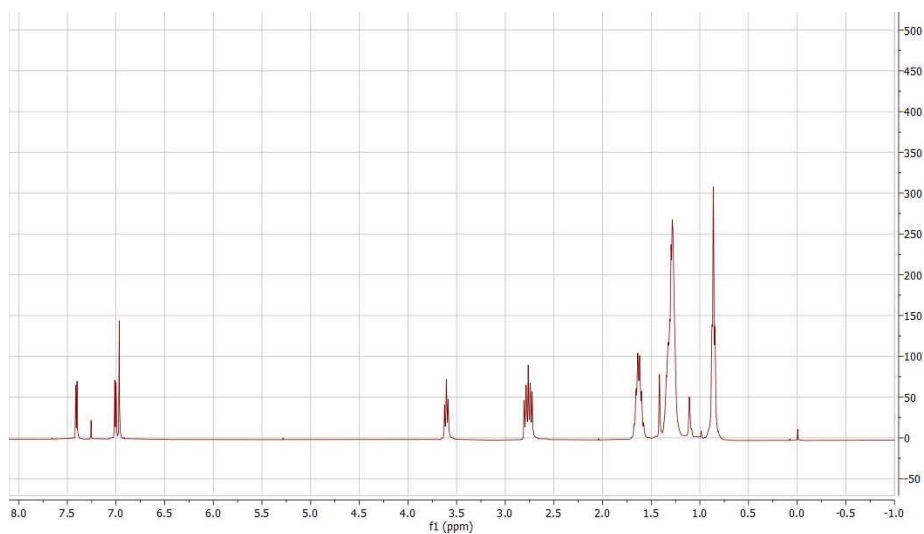
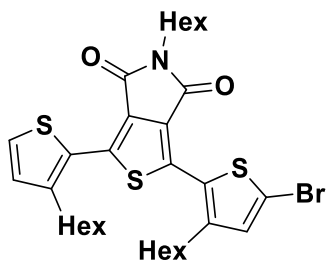
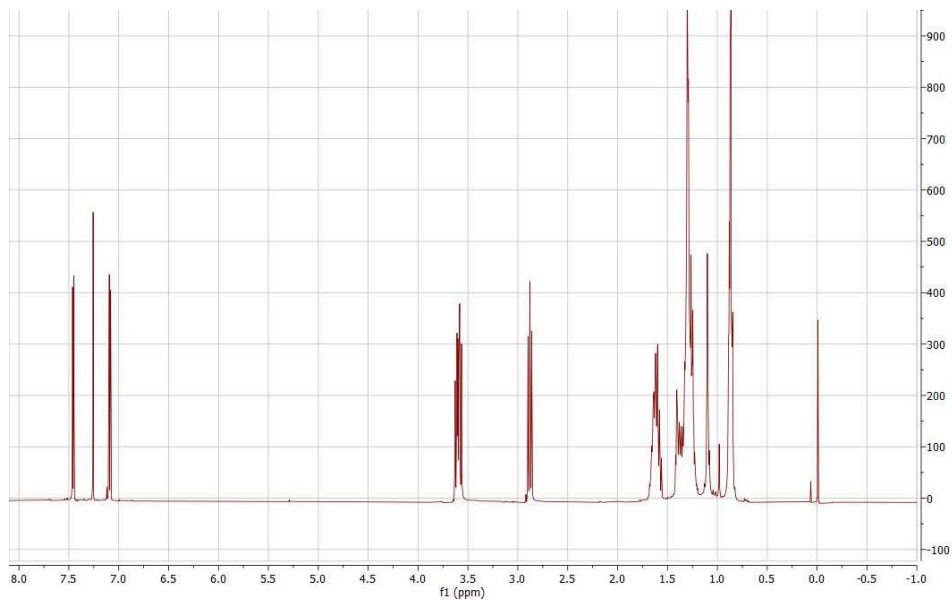
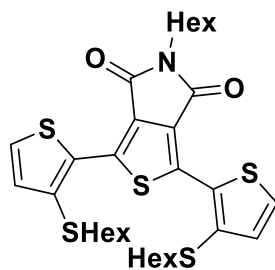
Resa = 46% (PM = 963 g/mol)

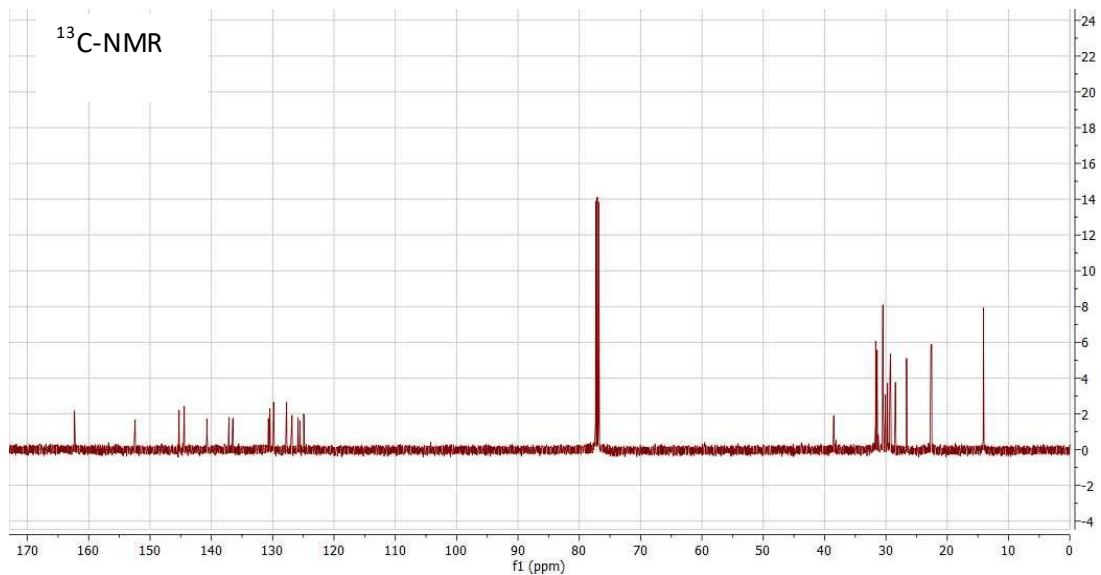
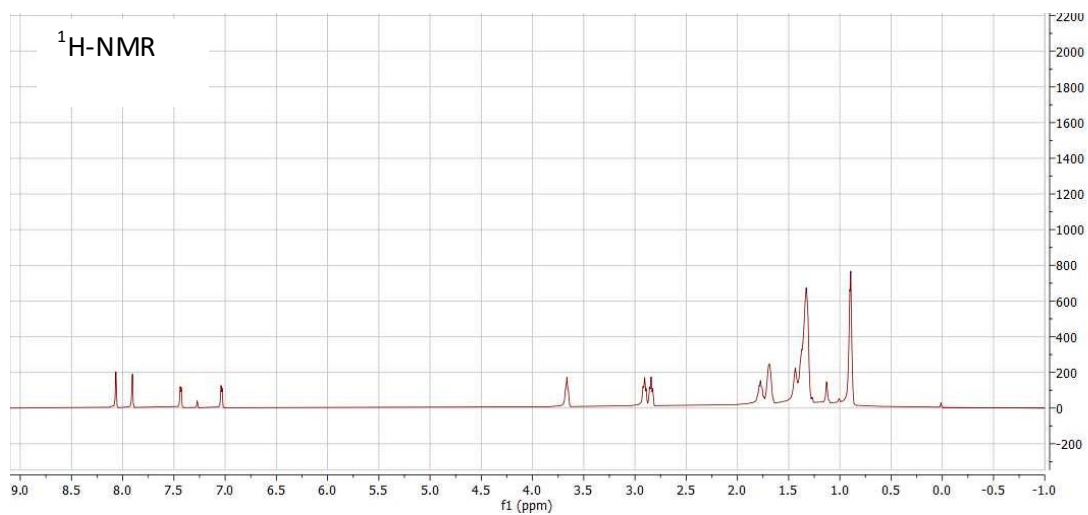
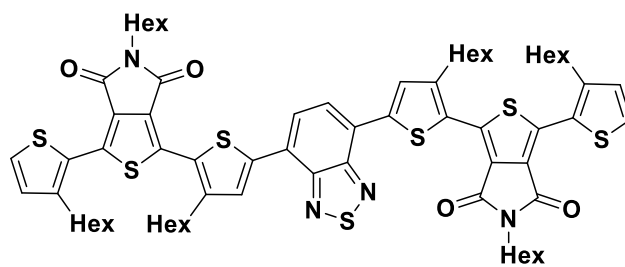
6.3 Spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$

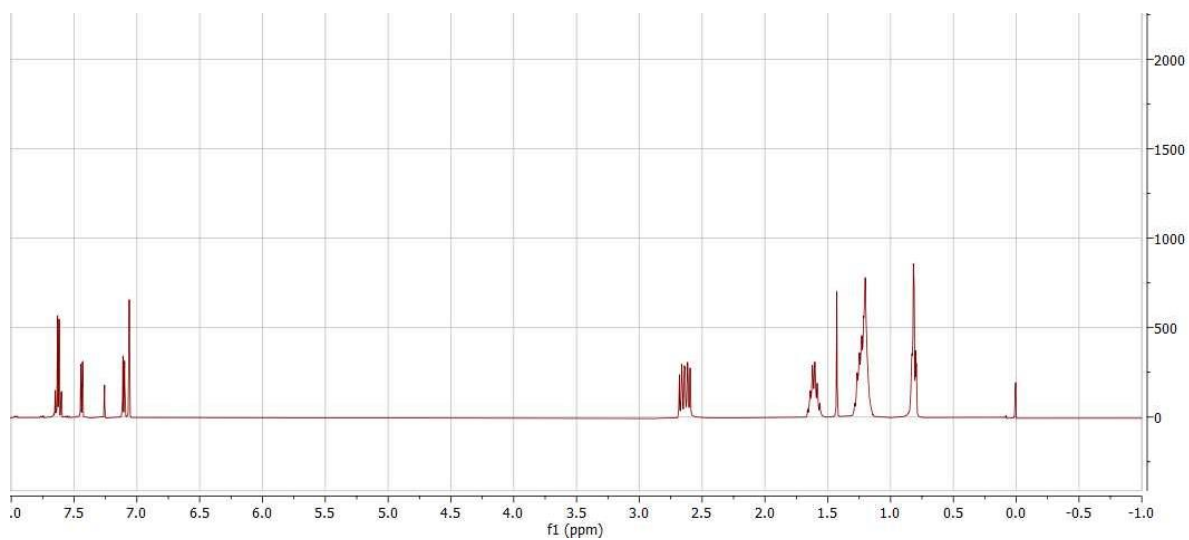
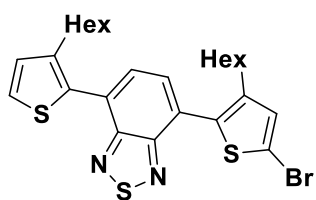
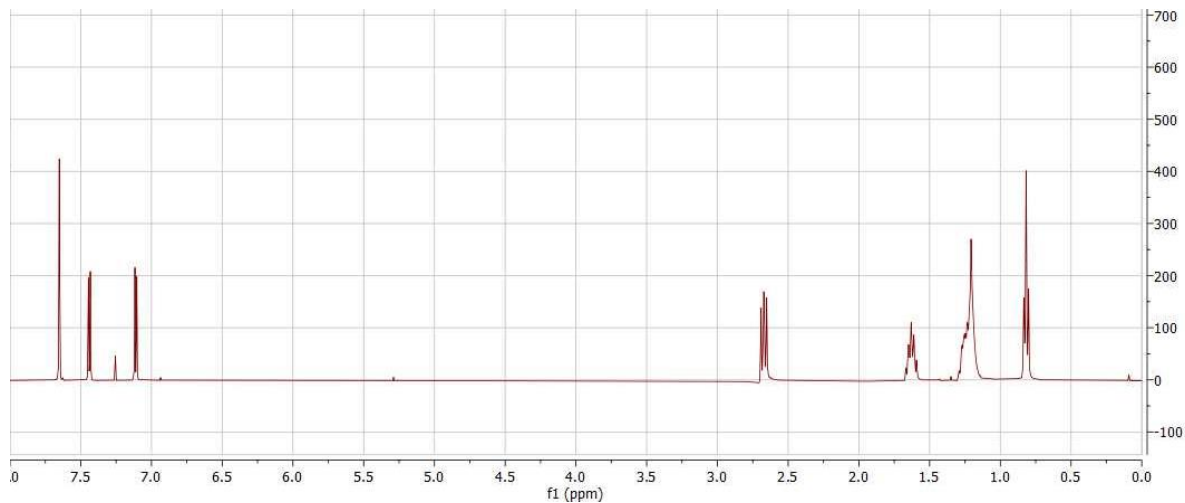
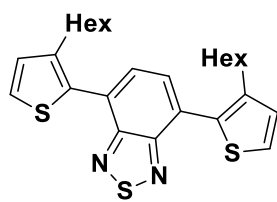


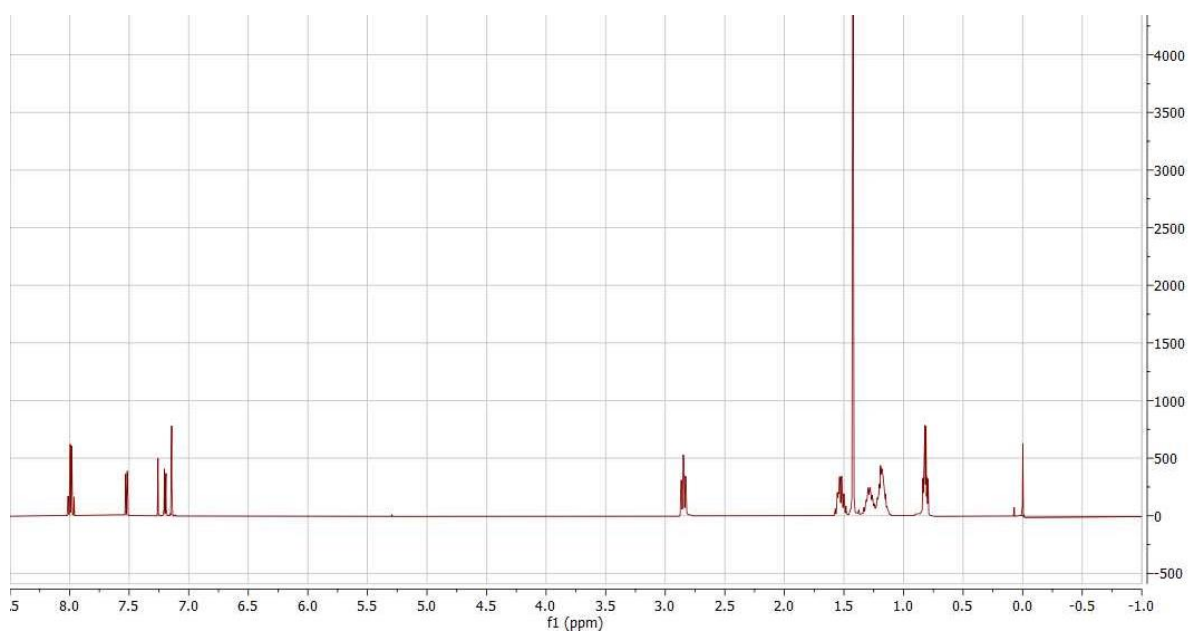
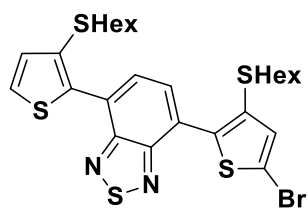
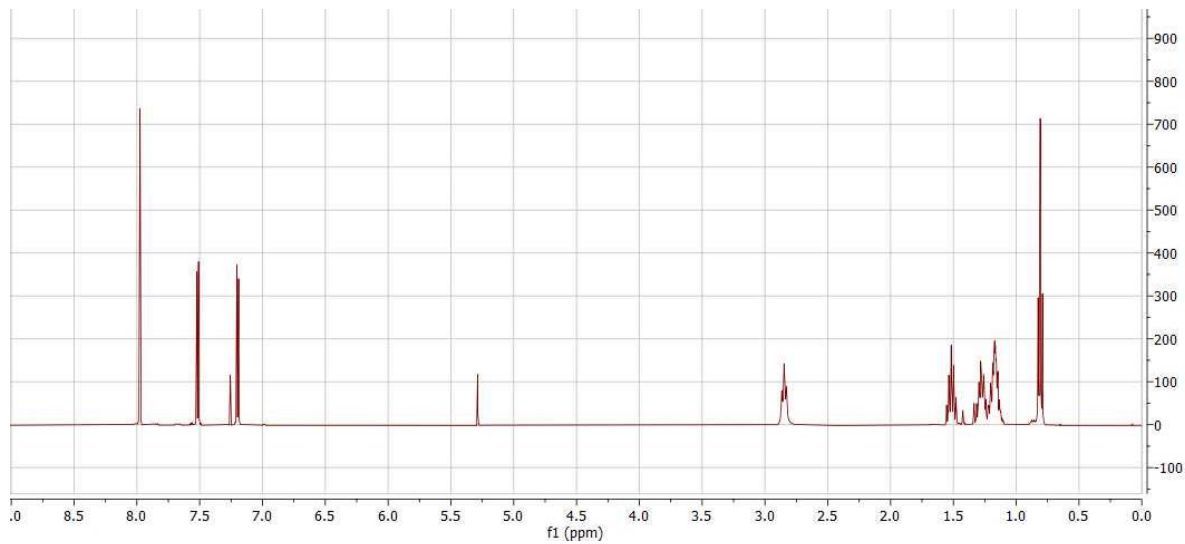
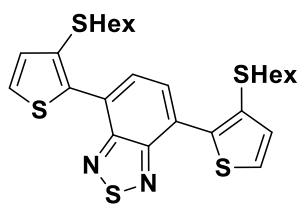


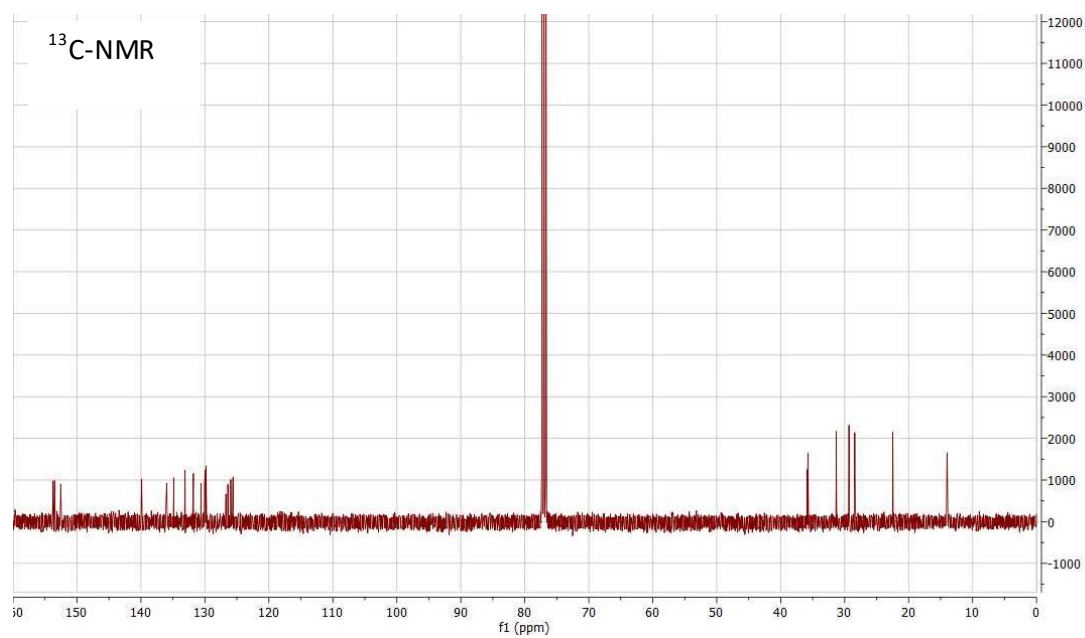
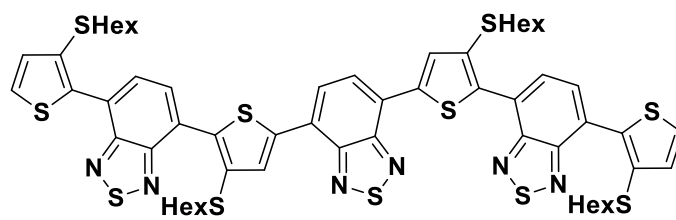


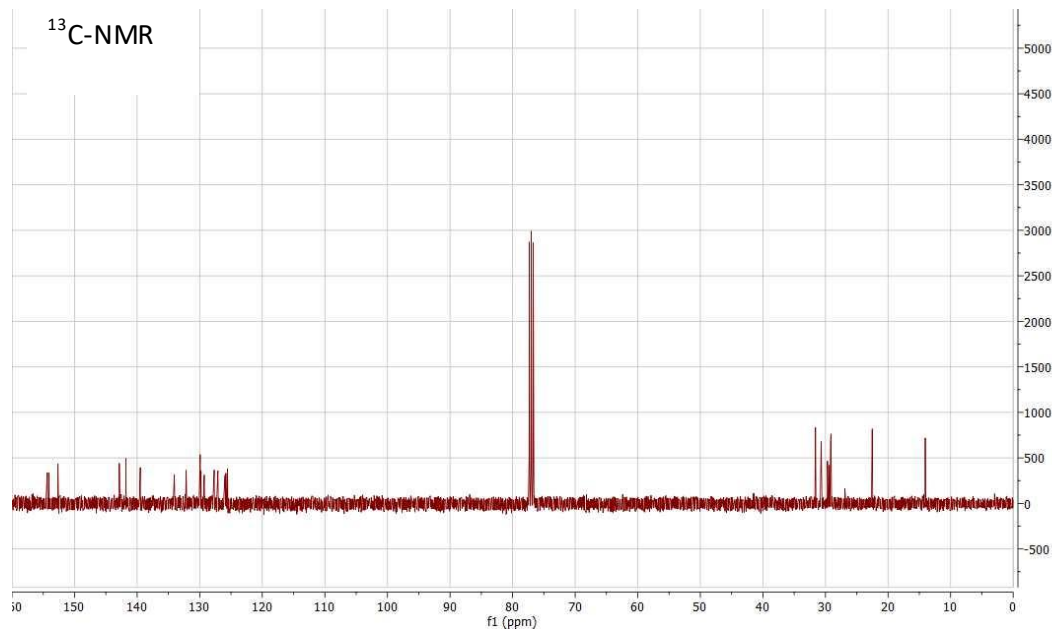
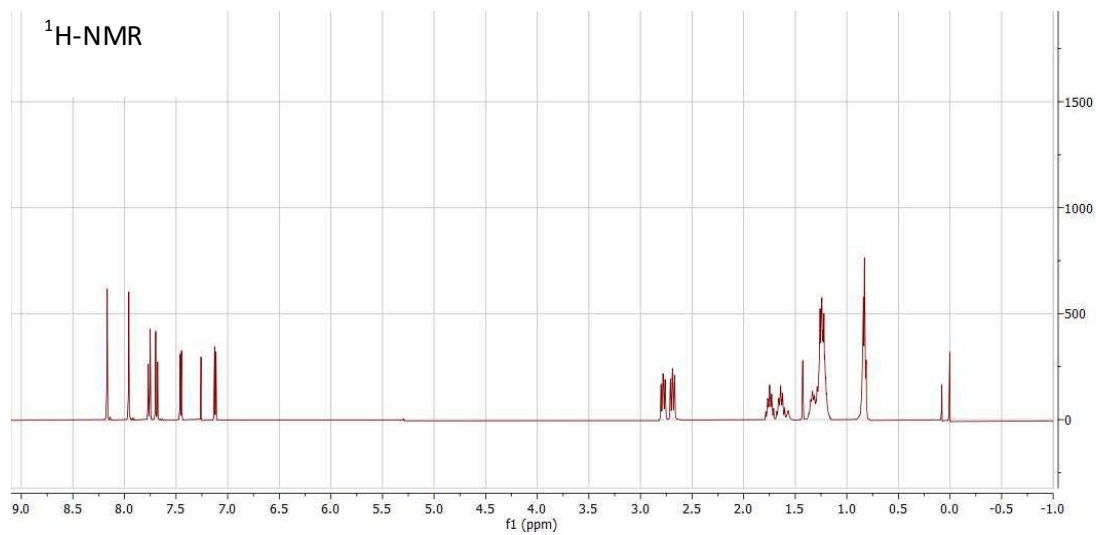
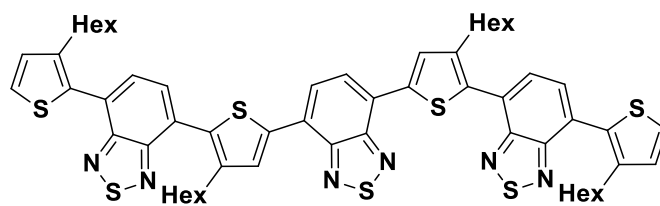


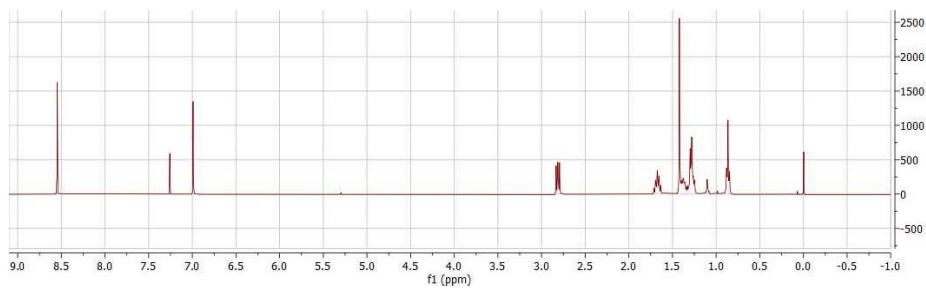
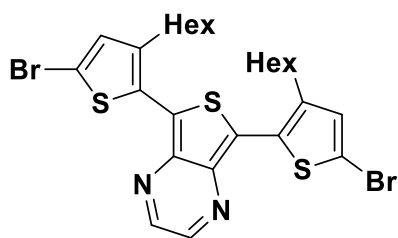
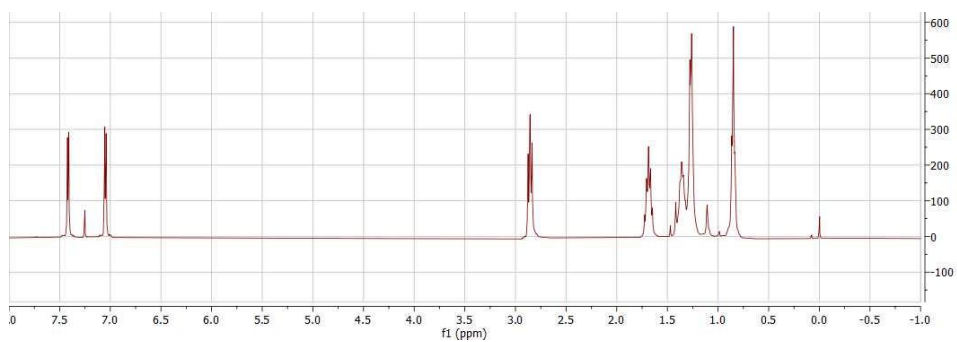
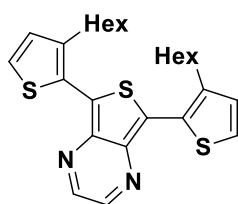
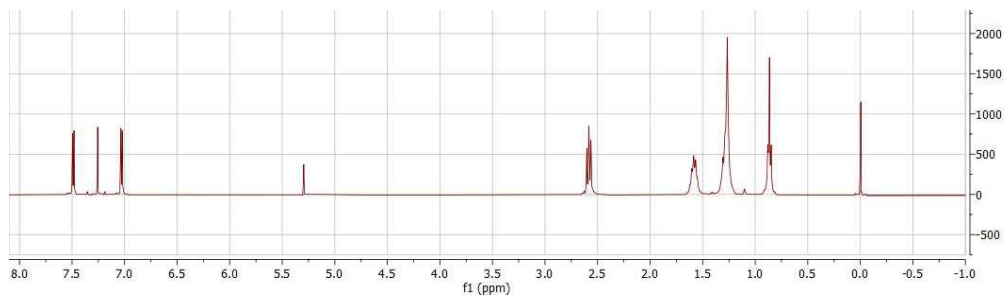
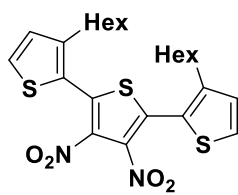


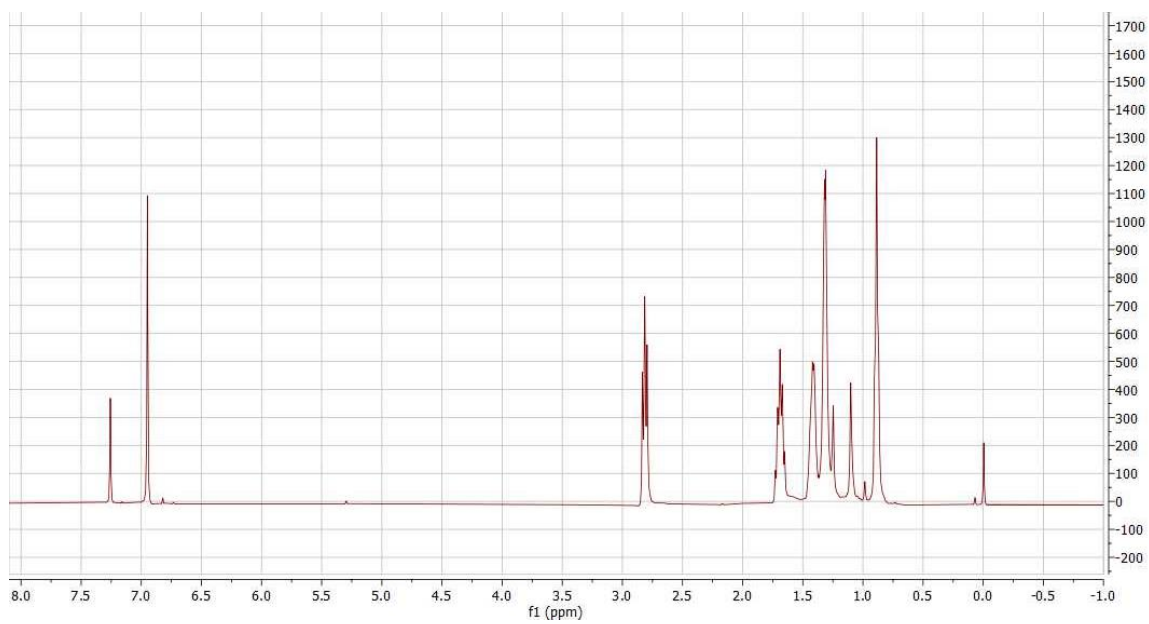
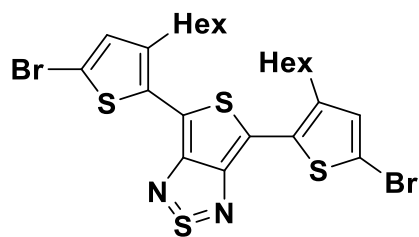
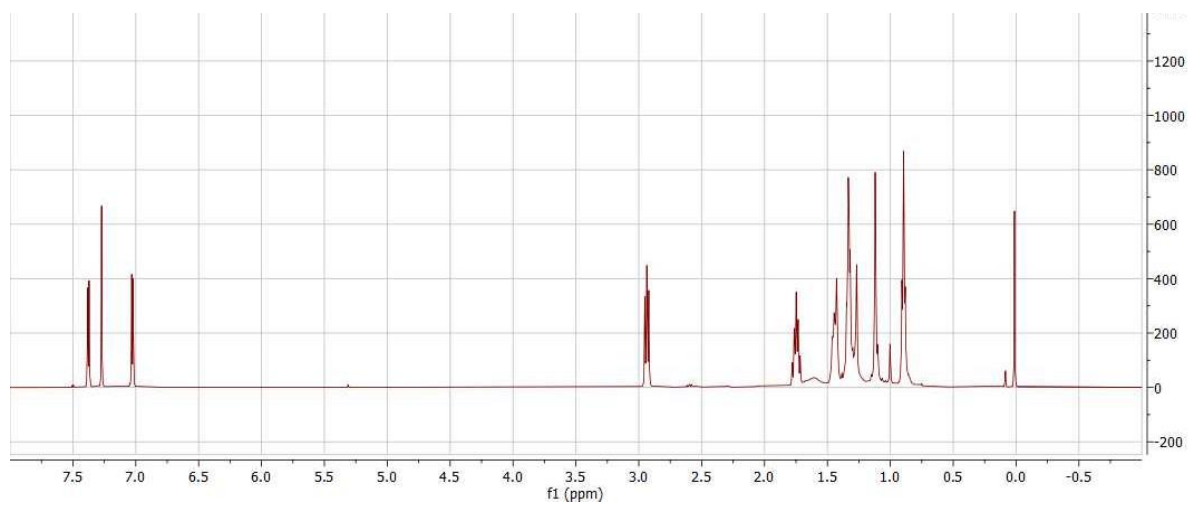
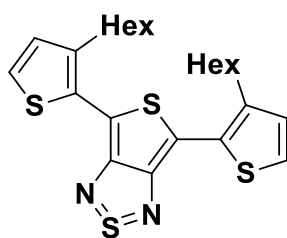


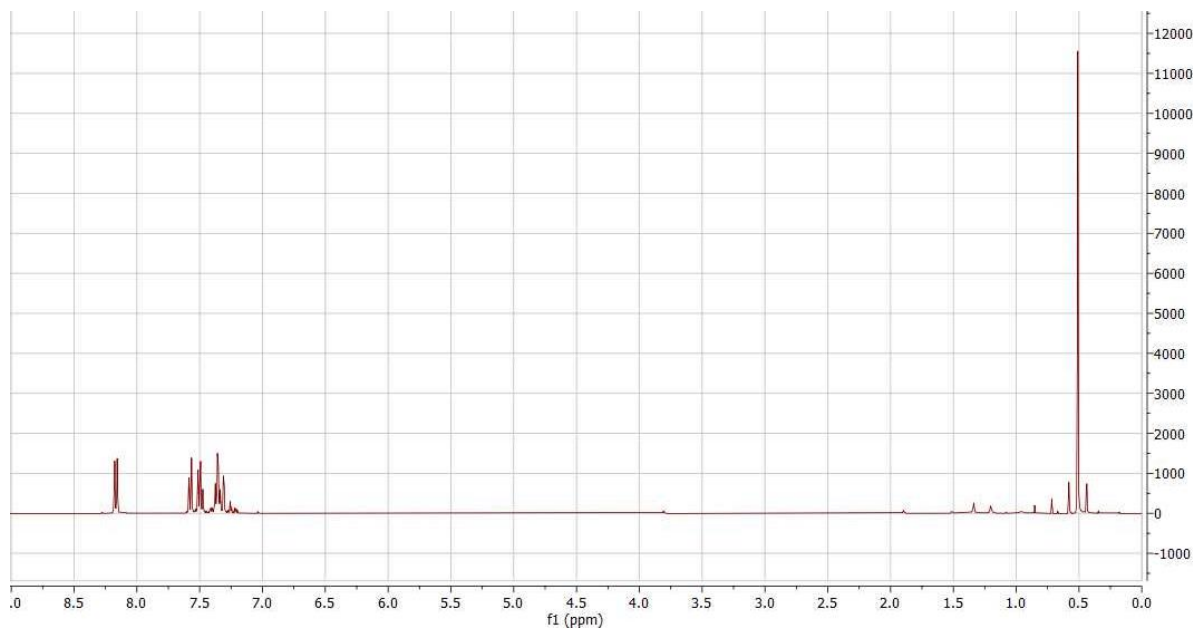
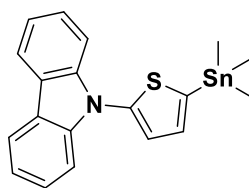
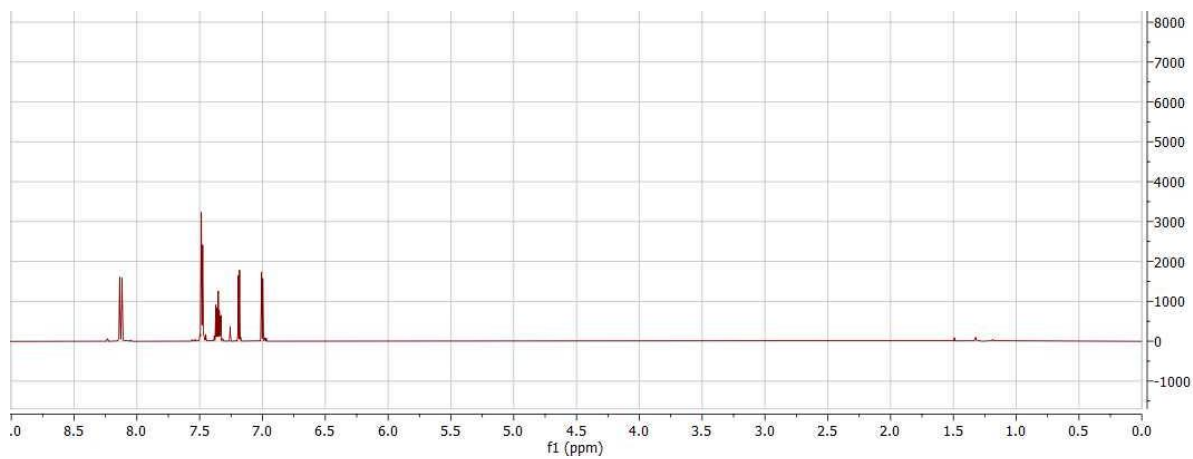
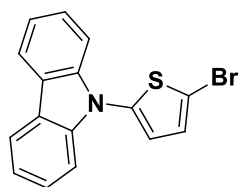












6.4 Realizzazione di celle fotovoltaiche

Realizzazione dell'anodo di ITO tramite etching superficiale

L'anodo è costituito da un sottile film di ITO, che permette il passaggio delle cariche positive, caratterizzato da una bassa resistenza (circa 20 Ω) ed un'elevata trasparenza. Partendo da vetrini di dimensione di 2.5 x 2.5 cm viene depositato uno strato uniforme di ITO. Tramite l'uso di scotch si protegge una parte di superficie e si tratta il vetrino con una soluzione di HCl al 10% a 60°C per 15 minuti, al fine di rimuovere l'ITO in eccesso ed ottenere un'area finale di 1.5 x 1.0 cm² coperta dall'anodo. Rimosso lo scotch, i vetrini vengono prima trattati con H₂O poi con alcol isopropilico e asciugati con un flusso di azoto.

Deposizione del film di PEDOT:PSS

La soluzione commerciale acquosa di PEDOT:PSS (3,4-etilendiossiofene:acido polistirensolfonico, 2,8% in peso, dispersione in acqua) viene diluita 1:1 con alcol isopropilico e lasciata 15 minuti al sonicatore, per una perfetta miscelazione. Il PEDOT:PSS viene poi steso sul vetrino, sopra lo strato di ITO, tramite l'uso del Doctor-Blade che permette la realizzazione di strati nanometrici grazie alla presenza di una lama regolabile in altezza. Dopo evaporazione del solvente, si procede con un trattamento termico a pressione ridotta in pistola termica a 120°C per 2 ore (annealing) che favorisce la riorganizzazione in solido delle catene polimeriche.

Deposizione dello strato fotoattivo

Le blende ottenute miscelando il materiale donatore con il materiale accettore in rapporto 1:1 sia con PCBM sia con P3HT (2.5 mg di accettore e 2.5mg di donatore in 2 mL di solvente) sono depositate tramite l'uso del Doctor-Blade. Dopo l'evaporazione del solvente utilizzato per la deposizione (orto-

diclorobenzene) viene eseguito un trattamento termico a 120°C sotto vuoto per 30 minuti, in pistola termica Büchi GKR-50, in modo da facilitare la riorganizzazione strutturale dei film.

Realizzazione del catodo di alluminio

Il catodo è costituito da un sottile strato di alluminio metallico, depositato tramite sublimazione a pressione ridotta. La deposizione è stata effettuata tramite Edwards 6306A che permette di ottenere strati di circa 100 nm di spessore. Una piccola quantità di alluminio posta in un crogiolo di tungsteno (collegato ad una corrente intensa) è fatta sublimare sulla cella, opportunamente protetta, sotto vuoto (10^{-6} - 10^{-7} mbar). Le celle così realizzate possono essere subito misurate.

Studio delle performance delle celle

Sono state misurate le caratteristiche di corrente-tensione delle celle fotovoltaiche realizzate in aria a temperatura ambiente utilizzando un misuratore di sorgente Keithley 2401 sotto l'illuminazione di uno "Xeno Abet Technologies LS150 Solar Simulator AM 1.5" con sorgente a lampada ad arco ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$), calibrato con un fotometro ILT 1400-BL. Le strutture dei dispositivi finali sono le seguenti: ITO (80 nm) / PEDOT : PSS (120 nm) / oligomeri : PCBM (1:1 p/p) (120 nm) / Al (80 nm) e ITO (80 nm) / PEDOT : PSS (120 nm) / P3HT : oligomeri (1:1 p/p) (120 nm) / Al (80 nm).