

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, caratterizzazione e nano-  
strutturazione di politiofeni e loro  
applicazione in celle solari

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Emmanuele Mirante

**RELATORE**

**Prof.ssa** Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

**Dr.ssa** Francesca Di Maria

**Dr.** Mattia Zangoli



## ABSTRACT

Negli ultimi decenni i polimeri coniugati, grazie alla loro peculiarità di essere dei semiconduttori organici, hanno attirato l'attenzione della ricerca scientifica, e tra questi composti rientrano i politiofeni. Versatilità, robustezza chimica strutturale e fluorescenza sono alcune delle proprietà che caratterizzano tali composti e che hanno permesso di esplorare nuovi materiali da un punto di vista scientifico e tecnologico. Recentemente molto interessanti sono risultate essere le nanoparticelle politiofeniche poiché permettono di modulare le proprietà chimico-fisiche dei relativi polimeri, ampliandone le potenzialità a trovare applicazione in molteplici dispositivi elettronici, tra cui le celle solari (CS) organiche. Infatti, molto attivo è l'interesse della comunità scientifica per ottimizzare questi dispositivi ricercando nuovi prodotti che soddisfino diversi requisiti, come riduzione dell'impatto ambientale, la facilità di preparazione e compatibilità con substrati flessibili.

In tale contesto, uno degli obiettivi della ricerca attualmente si focalizza sulla preparazione di nuovi accettori da usare in CS organiche alternativi ai derivati fullerenici, i quali presentano diversi svantaggi. Alla luce dei più recenti risultati si è visto che i politiofeni push-pull, caratterizzati dall'alternanza di gruppi accettori (A) e gruppi donatori (D), hanno una notevole potenzialità a rimpiazzare tali materiali e ad essere usati come accettori non-fullerenici. Infatti, questi hanno permesso di ottenere buoni risultati in termini di conversioni ed efficienze delle celle fotovoltaiche.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è sintetizzare sei nuovi polimeri a base tiofenica (quattro con sequenza A-D e due con sequenza A-A) per studiarne le possibili applicazioni come materiali accettori non-fullerenici e la loro organizzazione in strutture ordinate di nanoparticelle.

# INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>1</b>
1.1 Materiali a base tiofenica	2
1.2 Sintesi di politiofeni	5
1.2.1 Reazioni di cross-coupling	6
1.2.2 Reazione di Stille	7
1.2.3 Reazione di Suzuki-Miyaura	8
1.2.4 Polimerizzazione ossidativa	11
1.3 Reazione di bromurazione	12
1.4 Reazione di ossidazione allo zolfo	13
1.5 Proprietà elettriche ed ottiche	14
1.6 Materiali politiofenici nano-strutturati	16
1.6.1 Preparazione e caratterizzazione di nanoparticelle	17
1.7 Applicazioni di politiofeni	21
1.7.1 Applicazione in dispositivi fotovoltaici organici	21
Bibliografia	26
<b>2. SCOPO</b>	<b>29</b>
<b>3. STRUMENTAZIONE E METODI</b>	<b>33</b>
3.1 Bagno ad ultrasuoni	33
3.2 Spettrofotometria di assorbimento	34
3.3 Spettrofotometria di emissione	36
3.4 Voltammetria ciclica (CV)	39
3.5 Reattore alle microonde	42
3.6 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	46
3.7 Dynamic Light Scattering (DLS)	47

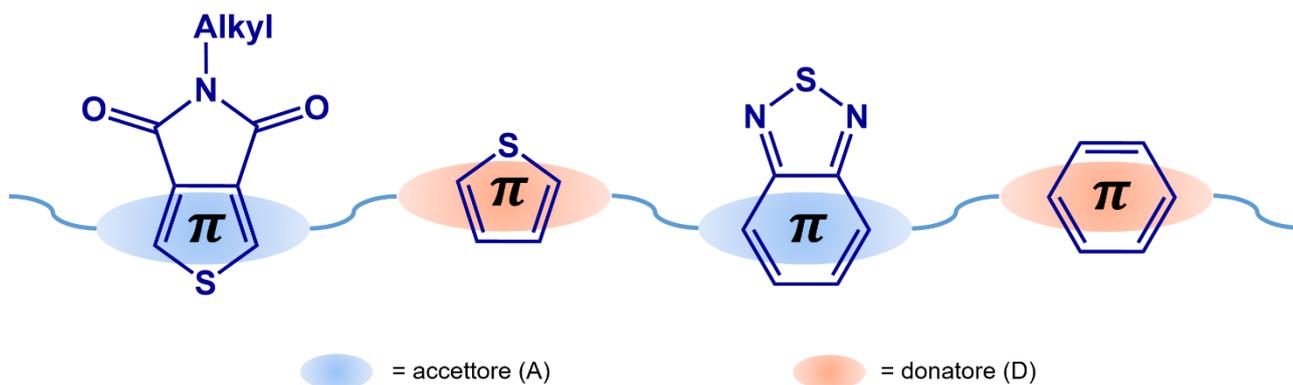
3.8 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	50
Bibliografia	52
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>55</b>
4.1 Preparazione dei polimeri	55
4.2 Analisi di spettroscopia FT-IR	59
4.3 Analisi ottiche	63
4.4 Analisi termica DSC	67
4.5 Analisi ciclovoltammetriche	70
4.6 Preparazione di nanoparticelle	73
4.6.1 Analisi DLS	74
4.6.2 Analisi SEM	74
4.6.3 Analisi ottiche delle nanoparticelle	76
4.7 Applicazione in celle solari BHJ	80
<b>5. CONCLUSIONI</b>	<b>81</b>
<b>6. PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>83</b>
6.1 Sintesi	83
6.2 Analisi di spettroscopia NMR	92
6.3 Strumenti	96
6.4 Realizzazione delle celle solari	98
6.5 Preparazione delle nanoparticelle	100



# 1. INTRODUZIONE

Il progetto alla base della presente tesi si focalizza sulla sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali per la realizzazione di celle fotovoltaiche organiche. I materiali presi in esame sono semiconduttori organici, ovvero polimeri a base tiofenica che rientrano nella categoria dei polimeri intrinsecamente conduttori che, grazie alla loro struttura e proprietà, sono dei buoni candidati per applicazioni in tali dispositivi tecnologici. La ricerca e lo studio per questi materiali sono in continua crescita grazie ai buoni risultati ottenuti. Ciò stimola, quindi, il lavoro dei chimici ad analizzare ulteriori nuove strutture politiofeniche e soluzioni di ottimizzazione che possano dare risultati migliori relativamente alle loro applicazioni in celle solari (CS) organiche <sup>[1][2]</sup>.

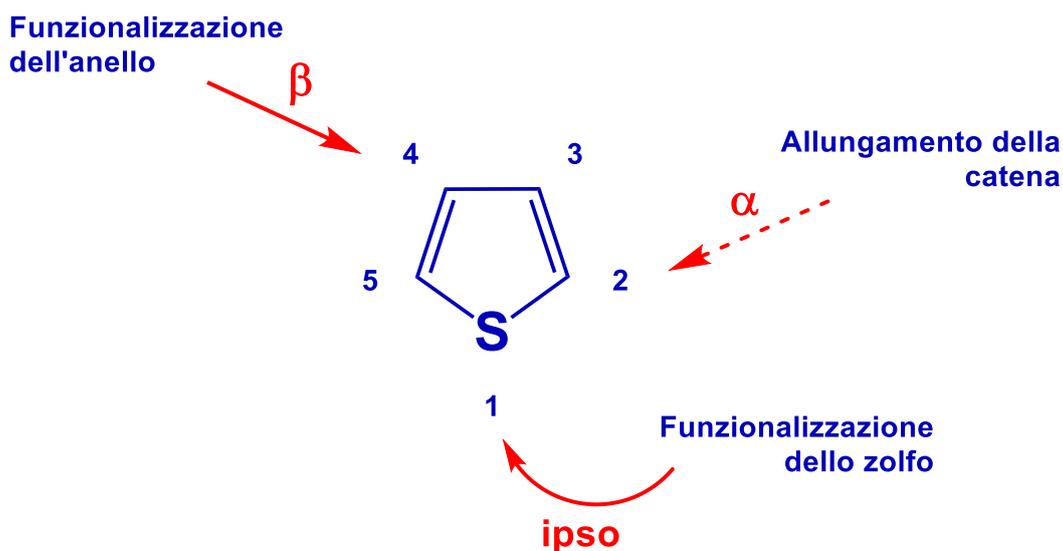
In particolar modo, negli ultimi anni gli sforzi si sono concentrati sulla ricerca di nuovi materiali accettori alternativi al fullerene e ai suoi derivati, usati come accettori nei migliori esempi di CS organiche. I derivati fullerenici, infatti, presentano diversi svantaggi tra cui debole assorbimento nella regione di emissione del sole, affinità elettronica eccessivamente elevata, facile foto-ossidabilità e scarsa lavorabilità sintetica <sup>[3]</sup>. Tra le varie classi di materiali testati, i polimeri push-pull, che presentano un'alternanza di unità elettron-donatore (D) ed elettron-accettore (A) nel backbone polimerico, hanno dimostrato non solo di poter efficacemente sostituire i fullereni ma anche di poter migliorare diversi parametri dei dispositivi in cui sono impiegati. In questo contesto, i derivati politiofenici trovano un vasto utilizzo grazie alla loro grande versatilità sintetica che ha reso possibile l'elaborazione e l'inserimento di diverse unità accettrici/donatrici nel backbone politiofenico, aprendo la strada a polimeri sempre più performanti, come dimostra il trend ascendente delle efficienze delle celle fotovoltaiche. L'alternanza A-D lungo la catena polimerica permette di ottenere più bassi livelli energetici degli orbitali di frontiera HOMO e LUMO facilitando il trasporto di carica all'interno del dispositivo <sup>[4]</sup>.



**Figura 1-1** Diverse unità A-D per la formazione di polimeri push-pull

## 1.1 Materiali a base tiofenica

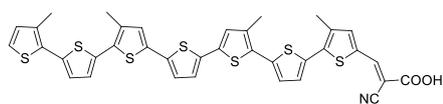
I materiali a base tiofenica <sup>[5] [6] [7]</sup> sono una classe di composti semiconduttori organici che, grazie alle loro proprietà, trovano largo uso in diversi dispositivi organici (OFETs, OLEDs, celle solari) e nel campo del bioimaging. Sono costituiti da anelli tiofenici i quali presentano un'elevata flessibilità e capacità di adattamento all'ambiente molecolare circostante. Infatti, grazie all'alta polarizzabilità degli elettroni dello zolfo e alla lunghezza del legame carbonio-zolfo, i tiofeni sono soggetti a deformazione dei legami e degli angoli di legame che li rende spesso dei pentagoni irregolari.



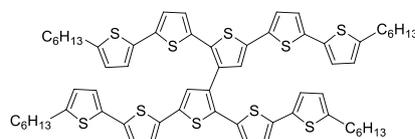
**Figura 1.1-1** Numerazione e possibili funzionalizzazioni dell'anello tiofenico

Tali composti vantano diverse proprietà come quella di avere una buona robustezza chimica strutturale, un'alta stabilità all'aria, trasporto di carica negli stati ossidati o ridotti ed emissione di luce quando irradiati ad un'opportuna lunghezza d'onda ( $\lambda$ ). Inoltre sono caratterizzati da una notevole versatilità dettata dalla possibilità di funzionalizzare l'anello tiofenico e di allungare la catena per ottenere oligomeri o polimeri tiofenici. La funzionalizzazione permette di variare e modulare le proprietà chimico-fisiche del materiale a seconda delle prestazioni finali desiderate. Funzionalizzare in posizione  $\beta$  con un sostituente alchilico, ad esempio, permette di migliorare la solubilità. Infatti uno dei problemi riscontrati lavorando con tali materiali è la loro difficile processabilità causata dai forti impaccamenti tra le catene.

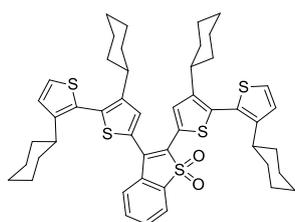
Esistono e sono state sintetizzate numerose molecole tiofeniche diverse tra loro per forma e struttura. I composti riportati in figura 1.1-2 sono alcuni esempi.



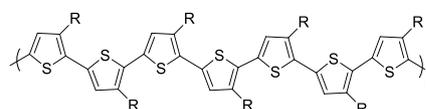
*Rod-like* [8]



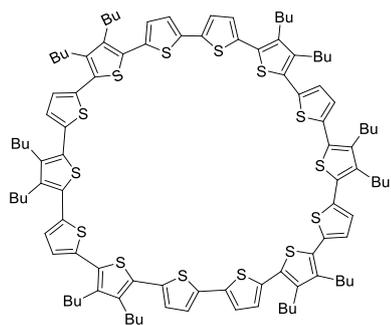
*Swivel-cruciform* [9]



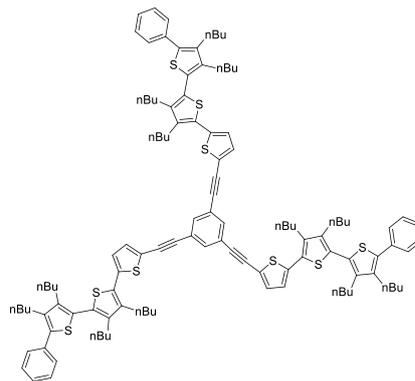
*V-shaped* [10]



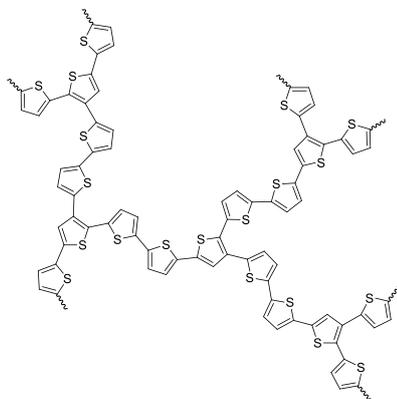
*Alkyl substituted regioregular polythiophene* [11]



*Circular* [13]

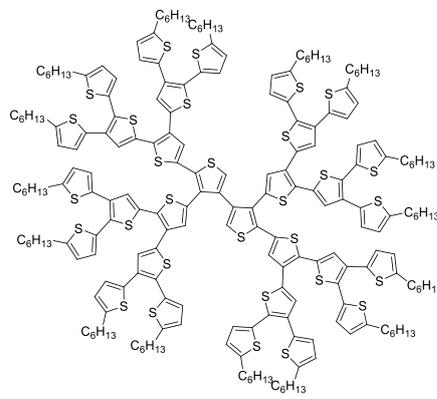


*Star-shaped* [12]



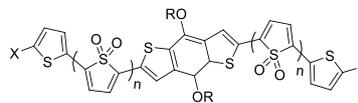
*Hyperbranched polythiophene Dendrimer* [14]

[15]



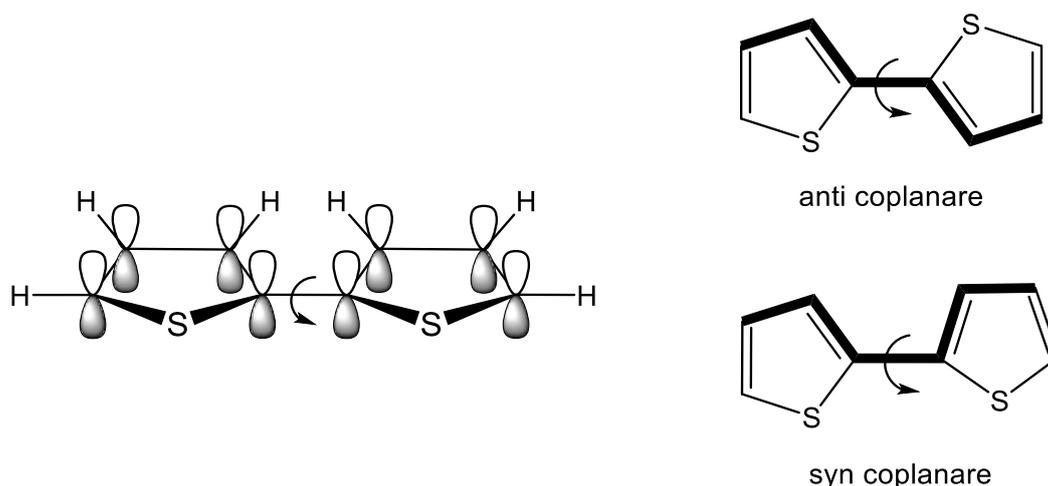
*Donor-acceptor polythiophene*

[16]



**Figura 1.1-2** Alcuni esempi di materiali a base tiofenica aventi differenti forme

La conformazione dei materiali a base tiofenica può variare mediante rotazione intorno al legame carbonio-carbonio che unisce le due unità tieniliche, generando diversi possibili isomeri conformazionali. L'estrema facilità con cui avviene tale rotazione, causata dal fatto che i diversi isomeri sono molto simili tra loro in energia, causa la perdita della planarità della struttura generando delle distorsioni rotazionali. Di conseguenza viene a mancare la perfetta sovrapposizione tra gli orbitali  $p_z$  dei carboni legati in  $\alpha, \alpha'$  di due gruppi tienilici adiacenti e si ha un indebolimento in intensità della coniugazione  $\pi$  e della delocalizzazione elettronica. Maggiore sarà la distorsione dalla planarità più accentuato sarà tale fenomeno. La rotazione è definita da un angolo di rotazione ( $\omega$ ) che può assumere diversi valori e gli unici due casi in cui la struttura molecolare mantiene la sua planarità e la sovrapposizione degli orbitali  $p$  è massima sono quelli in cui  $\omega = 0$  gradi e  $\omega = 180$  gradi.



**Figura 1.1-3** Isomeri conformazionali generati dalla rotazione

## 1.2 Sintesi di politiofeni

Con l'aumento dell'interesse in tali materiali, la nuova sfida per i chimici è quella di sviluppare nuove strutture molecolari con proprietà funzionali migliorate e nuove vie sintetiche in modo da ottenere prodotti con elevato grado di purezza. Infatti nei materiali coniugati anche bassissime percentuali di contaminanti, come ad esempio residui di palladio generalmente utilizzato come catalizzatore per la loro sintesi, potrebbero influenzare negativamente le proprietà finali come il trasporto di carica o l'emissione di luce.

Di seguito sono riportati alcuni dei possibili metodi per preparare materiali politiofenici con reazioni che portano alla formazione dei legami C-C tra gruppi tienilici, ovvero reazioni di cross-coupling e polimerizzazione ossidativa.

### 1.2.1 Reazioni di cross-coupling

La reazione avviene tra un reagente organometallico e un alogenuro o triflato organico in presenza di un catalizzatore metallico, generalmente a base di palladio, per dare il prodotto di accoppiamento finale formando un nuovo legame C-C.



**Figura 1.2.1-1** Reazione generica di cross coupling. X è l'alogenuro o il triflato, R<sup>1</sup> ed R<sup>2</sup> sono i due gruppi organici che devono accoppiare e M è il metallo

In queste reazioni il catalizzatore viene generalmente usato come complesso metallico e nello stato di ossidazione zero, ma la vera specie catalitica è Pd<sup>II</sup> nel suo stato di ossidazione 2 generata in situ ad opera dell'alogenuro o triflato organico. Il primo step della reazione è, infatti, l'addizione ossidativa che avviene perché Pd<sup>0</sup> è elettrone-ricco mentre R<sup>2</sup>-X è elettrone-povero e, pertanto, tale accoppiamento è permesso.

Il complesso del Pd<sup>II</sup> ottenuto reagisce con il nucleofilo R<sup>1</sup>-M mediante uno step di transmetallazione (stadio cineticamente lento). Anche in tal caso l'accoppiamento è elettronicamente permesso in quanto il complesso Pd<sup>II</sup> è elettrone-povero mentre il nucleofilo è elettrone-ricco. Il nucleofilo R<sup>1</sup> viene trasferito dal metallo M al Pd<sup>II</sup> mentre il gruppo X si lega al metallo M per dare il sottoprodotto.

Una volta che i due gruppi organici R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> sono diventati leganti del complesso della specie catalitica, mediante uno step finale di eliminazione riduttiva si ottiene il prodotto del cross-coupling e il catalizzatore viene rigenerato come Pd<sup>0</sup> chiudendo il ciclo catalitico.



**Figura 1.2.1-2** Ciclo catalitico di una generica reazione di cross-coupling

### 1.2.2 Reazione di Stille

È una reazione di cross-coupling in cui il nucleofilo reagisce con un organostannano come reagente organometallico <sup>[17]</sup>.



**Figura 1.2.2-1** Stille cross-coupling

Publicata per la prima volta nel 1978 da John Kenneth Stille, tale reazione ha trovato da subito largo impiego per la sua notevole versatilità. È infatti compatibile con un gran numero di gruppi funzionali ed è capace di reagire anche con substrati piuttosto complessi e con buone rese. Gli organostannani sono inoltre non sensibili all'umidità e all'ossigeno, semplificando le condizioni di reazioni. L'unico svantaggio è che i composti a base di stagno presentano una tossicità non indifferente ma quest'ultima dipende anche dallo specifico composto. Generalmente si usano dei derivati di tri-n-butilstagno (-SnBu<sub>3</sub>) che presentano una tossicità bassa relativamente ad altri composti analoghi (100 mg kg<sup>-1</sup> < LD<sub>50</sub> < 300 mg kg<sup>-1</sup>). Gli stannilati sono dei deboli nucleofili e, per di più, il tributilstagno è anche meno reattivo a causa dell'ingombro sterico dei tre gruppi butilici presenti sullo stagno, rendendo la reazione però più selettiva.

Il derivato del tributilstagno può essere preparato a partire dal corrispondente bromurato e facendo una reazione di litiazione con BuLi (il litio sostituisce il bromo). Successivamente si spegne la reazione con tributilclorostagno (Cl - SnBu<sub>3</sub>).

Il ciclo catalitico della reazione è descritto nel dettaglio nella figura **1.2.2-2** in cui vengono illustrati i 3 possibili percorsi (ciclico, aperto o ionico) che portano al prodotto finale. Come

in ogni reazione di cross coupling gli step principali sono tre e sono l'addizione ossidativa, la transmetallazione e l'eliminazione riduttiva. Sono evidenziati anche gli step di isomerizzazione, dissociazione e sostituzione del legante fondamentali per il meccanismo della reazione. Alcuni di tali step sono dei processi reversibili e ciò favorisce la formazione di sottoprodotti.

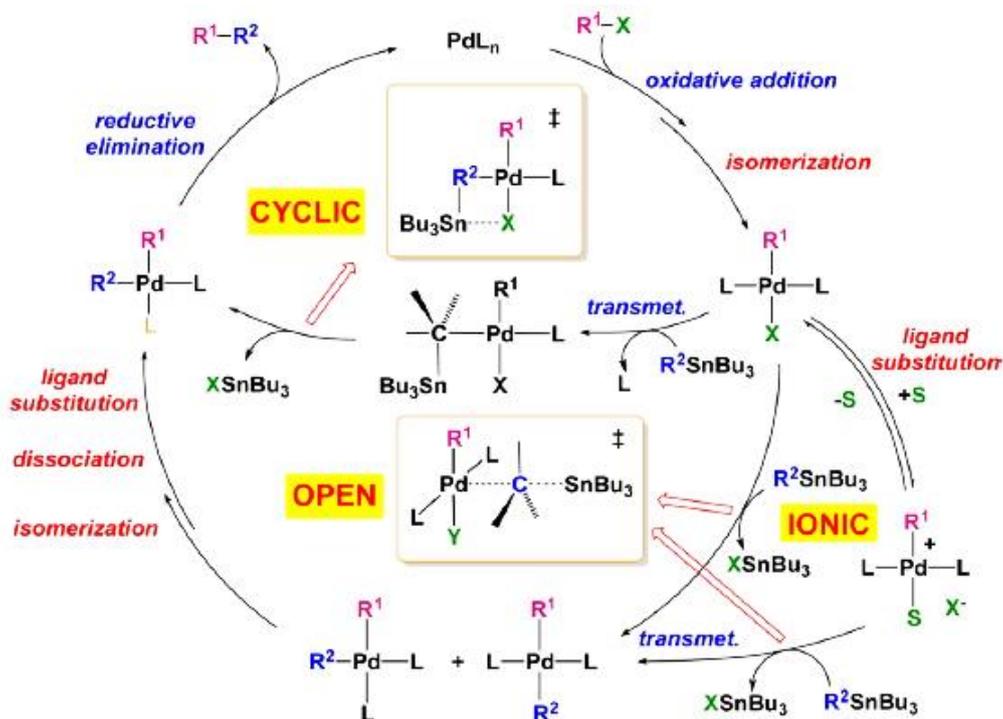


Figura 1.2.2-2 Ciclo catalitico della Stille cross-coupling. [17]

### 1.2.3 Reazione di Suzuki-Miyaura

È una reazione di cross-coupling in cui il reagente organometallico è a base di boro.

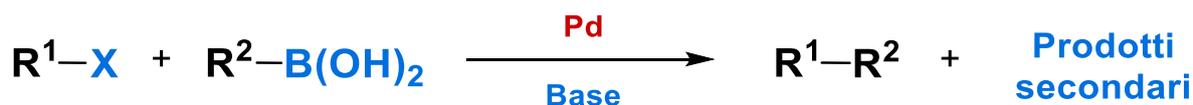
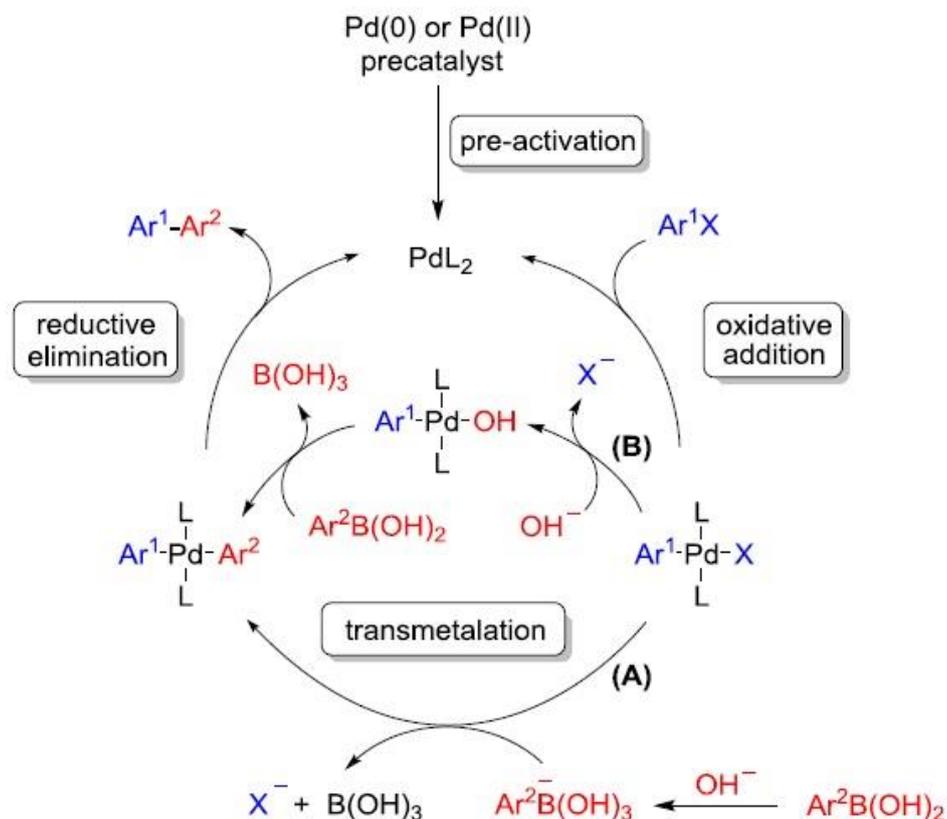


Figura 1.2.3-1 Suzuki-Miyaura cross-coupling

Venne pubblicata per la prima volta nel 1979 dai giapponesi Akira Suzuki e Norio Miyaura proponendo una via sintetica più efficace per la formazione di legami C – C e fece guadagnare loro il premio Nobel nel 2010 <sup>[18]</sup>. Tale reazione è piuttosto versatile richiedendo condizioni blande ed è compatibile con molteplici gruppi funzionali e con diversi solventi, motivo per cui è una delle reazioni più usate nella chimica organica. I reagenti organoboronicici sono molto stabili e particolarmente consigliati per la loro più bassa tossicità (confrontata ad esempio con quella degli organostannani nella Stille) rendendo più sicure e sostenibili le condizioni di reazione. Di solito si usano degli acidi boronicici che possono essere facilmente preparati mediante una reazione di monoidroborazione sull'alchino utile con il catecolborano e successiva idrolisi, oppure degli esteri boronicici. La reazione di Suzuki-Miyaura trova largo impiego, ad esempio, per la formazione di prodotti biarilici; in tal caso il reagente organoboronicico può essere preparato dal corrispondente arillitio derivato oppure può essere preparato eseguendo una reazione di cross-coupling tra l'alogenuro arilico con un composto diboronato. Tra questi ultimi il più usato e commercialmente disponibile è il bis(pinacolato)diboronato (B<sub>2</sub>pin<sub>2</sub>) <sup>[19]</sup>.

La reazione di Suzuki-Miyaura ha un meccanismo regioselettivo e stereoselettivo, permettendo di sintetizzare composti con stereochimica definita. Come le altre reazioni di cross-coupling, anch'essa è catalizzata dal palladio e vengono usualmente impiegati complessi di Pd<sup>0</sup> con leganti più o meno ingombrati stericamente, a seconda della reazione che si vuole eseguire. È stato sperimentalmente provato che la natura del catalizzatore e dei suoi leganti influenza notevolmente l'andamento della reazione e quindi la resa finale; ciò ha portato allo sviluppo di molteplici strutture differenti per i leganti e di strutture catalitiche diverse, tra cui le più recenti nanoparticelle di Pd <sup>[20]</sup>.

Il meccanismo della reazione è sintetizzato nella figura **1.2.3-2** e comprende diversi step. Il ciclo catalitico inizia con un primo step di addizione ossidativa in cui l'alogenuro organico si lega sul catalizzatore ossidando il Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>II</sup> e generando la vera specie catalitica; successivamente si ha lo step di transmetallazione in cui interviene la base e, infine, lo step di eliminazione riduttiva che dà il prodotto finale e rigenera la specie catalitica. Fondamentali per il meccanismo della reazione sono anche gli step di isomerizzazione, dissociazione e sostituzione del legante che sono processi reversibili e non sono raffigurati nella figura sottostante. Per attivare la reazione è necessaria la presenza di una base e ciò apre la strada a due diversi possibili meccanismi **A** e **B**, in quanto il suo ruolo nello step di transmetallazione è ancora oggi oggetto di dibattito.



**Figura 1.2.3-2** Ciclo catalitico della reazione di Suzuki-Miyaura [20]

La base può legarsi al catalizzatore seguendo il meccanismo **B** o al reagente organoboronicco seguendo il meccanismo **A**. È stato sperimentalmente osservato che la formazione del legame Pd – base è molto più lenta di quella del legame B – base e ciò porta a pensare che lo step di transmetallazione proceda con il meccanismo **A**. In tal caso infatti la base agisce da nucleofilo ed è utile a riempire l'orbitale vuoto dell'atomo di boro per facilitare la rottura del legame con il gruppo arilico. Quest'ultimo si lega poi sul catalizzatore e nell'ultimo step si genera il prodotto finale con rigenerazione del catalizzatore.

Secondo numerosi e recenti studi però, la scelta di un meccanismo piuttosto che un altro dipende da diversi fattori e condizioni di reazione: hanno influenza la scelta del solvente (protico o aprotico), la natura della base e la sua concentrazione, la struttura catalitica e i suoi leganti.

### 1.2.4 Polimerizzazione ossidativa

Tra i molteplici processi di polimerizzazione, polimeri coniugati come i politiofeni possono essere sintetizzati con un meccanismo di polimerizzazione ossidativa in presenza di  $\text{FeCl}_3$  come catalizzatore. Il processo è piuttosto semplice ed economico e, in alcuni casi, anche regioselettivo se il monomero ha una struttura simmetrica e, quindi, i due possibili siti di reazione in  $\alpha$  allo zolfo equivalenti.

La reazione avviene a temperatura ambiente e in largo eccesso di  $\text{FeCl}_3$  disperso in un solvente di reazione in cui esso non sia solubile, come il cloroformio. Ciò permette infatti di esporre l'intera superficie attiva del catalizzatore al monomero per facilitarne la coordinazione.

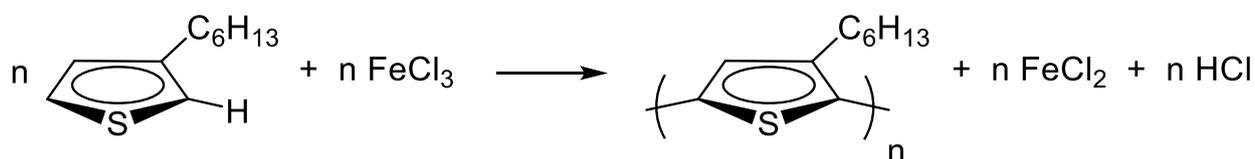


Figura 1.2.4-1 Esempio di polimerizzazione ossidativa del P3HT

Il meccanismo di reazione è ancora oggi di natura incerta; tuttavia l'ipotesi più probabile è che la polimerizzazione proceda con la formazione di radical cationi del monomero, specie particolarmente reattive, che reagiscono tra di loro per far propagare la catena e ottenere il polimero finale più stabile. I radical cationi si formano per ossidazione del monomero ad opera del  $\text{Fe}^{3+}$ , che si riduce a  $\text{Fe}^{2+}$  [21][22].

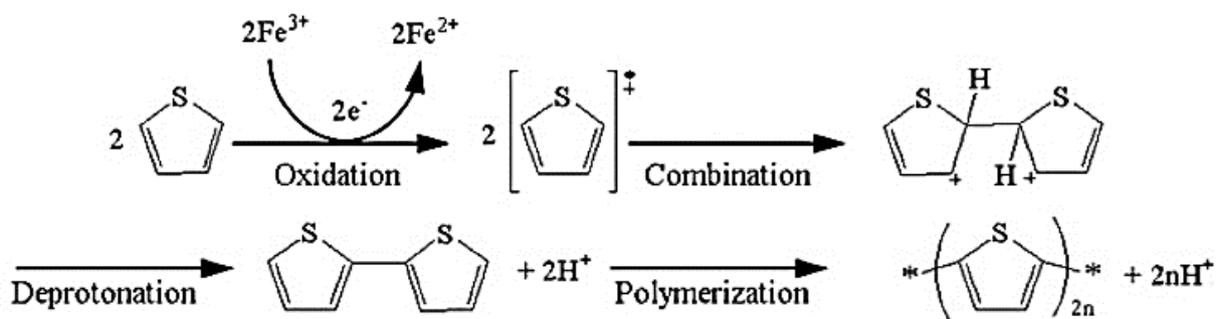


Figura 1.2.4-2 Meccanismo di polimerizzazione ossidativa

### 1.3 Reazione di bromurazione

È una reazione di sostituzione nucleofila aromatica utile per bromurare un composto aromatico e funzionalizzare il substrato per ottenere un alogenuro organico [23].

Come agente bromurante può essere usato  $\text{Br}_2$  che presenta però problemi legati alla tossicità, oppure la N-bromosuccinimide (NBS) che risulta più facile da maneggiare. Il meccanismo di reazione ancora oggi risulta essere incognito anche se, tra le diverse ipotesi, quella più probabile è che segua un meccanismo di tipo radicalico. Infatti mediante scissione omolitica del legame N-Br si forma un radicale bromo che strappa un protone dall'anello tiofenico ottenendo HBr e un tiofene radicale.

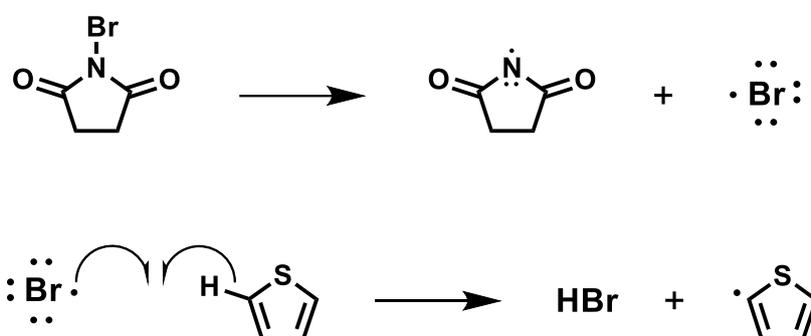


Figura 1.3-1 Formazione del radicale tiofenico

HBr formatosi reagisce con un'altra mole di NBS per formare  $\text{Br}_2$  che rappresenta la specie bromurante per il radicale tiofenico. Si ottiene così il prodotto bromurato e un nuovo radicale bromo.

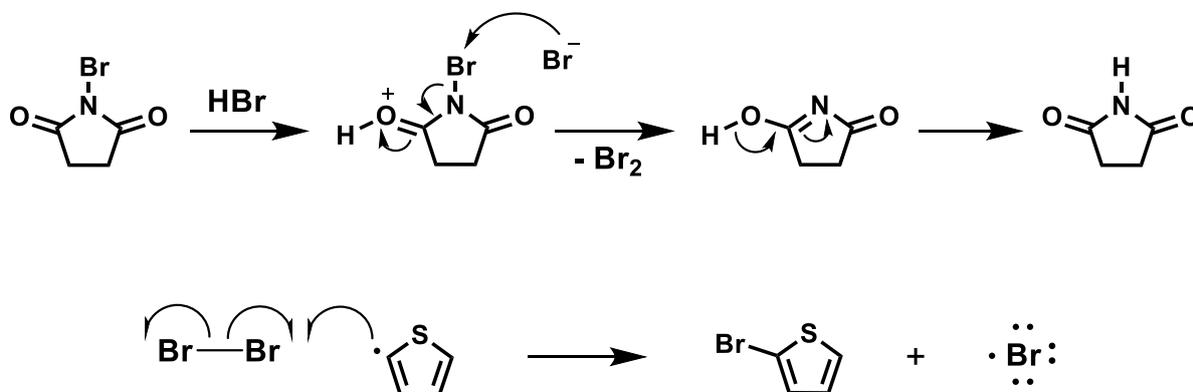


Figura 1.3-2 Formazione del prodotto bromurato

Si è osservato sperimentalmente che la reazione del substrato 3-esiltiofene con NBS segue un decorso regioselettivo, ottenendo come prodotto principale il 2-bromo-3-esiltiofene nonostante l'ingombro sterico del gruppo esilico. La spiegazione più plausibile risiede nel fatto che il sostituito alchilico dà un effetto induttivo elettron-repulsore attivando la posizione 2 del substrato.

#### 1.4 Reazione di ossidazione allo zolfo

L'atomo di zolfo dell'anello tiofenico, avente stato di ossidazione formale pari a 2, può essere funzionalizzato nella posizione *ipso* con diversi gruppi funzionali. In particolare sono risultati di grande interesse i derivati S-ossido (solfossidi) e S,S-diossido (solfoni) ottenuti in seguito a reazione di funzionalizzazione con ossigeno. Il primo composto dimostra avere un comportamento al limite aromatico/non aromatico poiché l'atomo di zolfo condivide il suo secondo doppietto elettronico ancora disponibile per mantenere l'aromaticità del composto; il secondo derivato è non aromatico poiché l'atomo di zolfo non ha più alcun doppietto elettronico disponibile. Di conseguenza, variando il grado di ossidazione del composto si possono modificare le proprietà elettroniche del substrato ed è stato osservato sperimentalmente che i derivati S,S-ossidi presentano un energy gap più piccolo rispetto ai corrispondenti composti non ossidati <sup>[24]</sup> <sup>[25]</sup>. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che, nonostante l'aromaticità dell'anello venga persa, la coniugazione del sistema viene mantenuta dai nuovi doppi legami S = O mediante i loro orbitali p<sub>z</sub>. Materiali politiofenici diossidati mostrano inoltre buone proprietà di accettori e per tali motivi risulta interessante la reazione di funzionalizzazione con ossigeno.

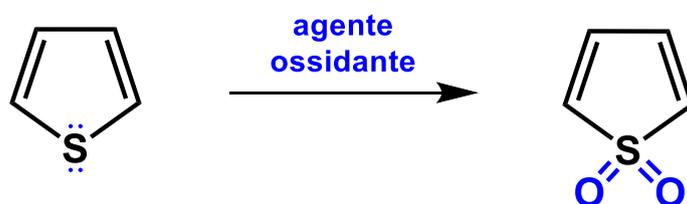


Figura 1.4-1 Funzionalizzazione dell'atomo di zolfo con ossigeno

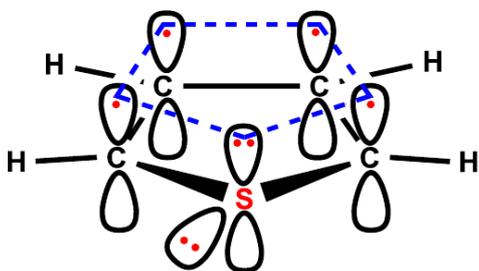
Per ottenere il derivato diossido è necessario, a causa dell'aromaticità del tiofene, far reagire il substrato con 2 equivalenti di un forte agente ossidante, quale acido m-cloroperbenzoico (mCPBA) o  $H_2O_2$ . Usando un ossidante più blando e usandone solo 1 equivalente si possono ottenere i corrispondenti composti mono-ossidi.

La reazione, per avvenire più velocemente, necessita della presenza di un acido, come l'acido trifluoroacetico (TFA), che catalizza la perdita del gruppo uscente  $R^2OH$ .

L'inconveniente di tali reazioni di ossidazione risiede nel fatto che sono poco reattive e richiedono condizioni di reazioni spinte per poter ottenere delle rese finali soddisfacenti. L'agente ossidante viene di solito, infatti, aggiunto in largo eccesso mentre la reazione viene eseguita con l'ausilio degli ultrasuoni.

## 1.5 Proprietà elettriche ed ottiche

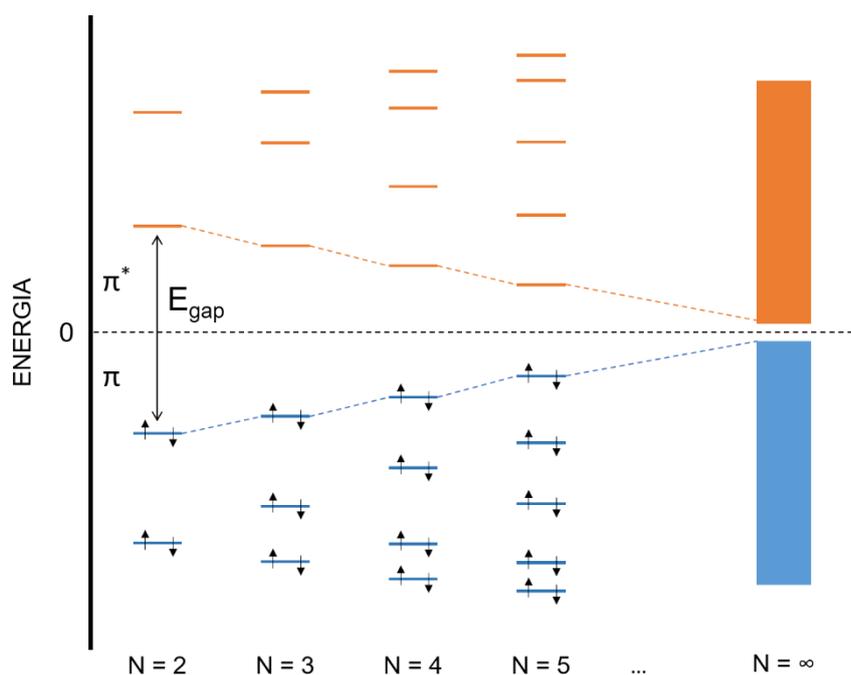
I polimeri tiofenici sono composti aromatici e generano dei sistemi coniugati grazie alla sovrapposizione laterale degli orbitali  $p_z$  e all'alternanza di un legame singolo ( $\sigma$ ) e un legame doppio ( $\pi$ ) nella struttura. La carica è così delocalizzata lungo tutta la catena e maggiore sarà la lunghezza della molecola tanto maggiore sarà l'effetto della delocalizzazione. Tale proprietà elettronica rende questi materiali dei semiconduttori organici poiché attraverso il sistema  $\pi$ -coniugato può avvenire lo scambio e il trasporto di carica: si definisce un semiconduttore di tipo  $n$  se si ha il trasporto di elettroni, di tipo  $p$  se si ha il trasporto di lacune [26].



**Figura 1.5-1** Delocalizzazione elettronica dell'anello tiofenico

In accordo con la teoria degli orbitali molecolari, ne consegue che oltre agli orbitali molecolari dei legami  $\sigma$  presenti nel piano della molecola, si creano un orbitale di legame ( $\pi$ ) e uno di antilegame ( $\pi^*$ ). L'orbitale  $\pi$  corrisponde all'HOMO (Highest Occupied

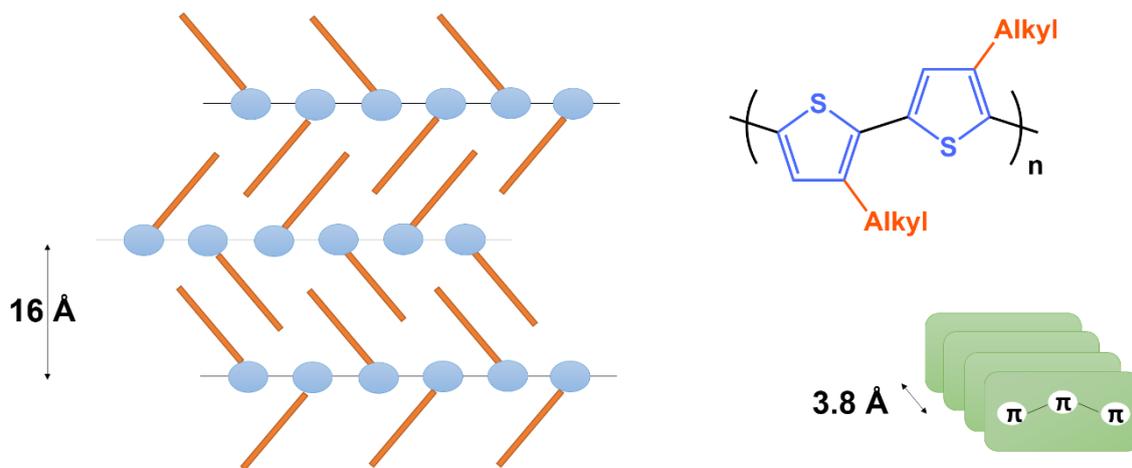
Molecular Orbital – orbitale molecolare occupato a più alta energia), mentre l'orbitale  $\pi^*$  corrisponde al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – orbitale molecolare non occupato a più bassa energia). Questi orbitali possono essere estesi a tutta la catena molecolare per la coniugazione della catena e la loro differenza in energia (energy gap,  $E_g$ ) influisce notevolmente sulle proprietà di conduzione del materiale: infatti, minore sarà il gap energetico, più facile e più intensa sarà la conduzione e con l'aumentare della lunghezza della catena molecolare il gap HOMO/LUMO tende a diminuire, sempre grazie alla  $\pi$ -coniugazione del sistema. Così gli orbitali molecolari di legame e di antilegame tendono ad avvicinarsi tra loro fino ad ottenere una banda di valenza, in cui si trovano gli elettroni allo stato non eccitato, e una banda di conduzione, che è vuota e conterrà gli elettroni allo stato eccitato. Quest'ultimo fenomeno avviene nel momento in cui la molecola assorbe una quantità di energia pari o superiore al gap energetico  $E_g$  tale da far eccitare l'elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione.



**Figura 1.5-2** Energy gap al variare dell'estensione della catena

Con il variare della  $E_g$  variano anche la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) di assorbimento e di emissione e, quindi, anche il colore con il quale è visibile ad occhio nudo. Questo accade perché se diminuisce  $E_g$  aumenteranno le  $\lambda$  alla quale il campione assorbe ed emette andando verso energie minori. Ad esempio, se il monomero appare trasparente poiché assorbe nell'UV, il

polimero finale apparirà più colorato e assorbirà nel visibile in quanto la coniugazione della catena polimerica fa diminuire il gap energetico. Pertanto variando la struttura molecolare dei politiofeni, mediante l'introduzione in catena laterale di svariati gruppi che influenzano i livelli energetici di HOMO e LUMO, è possibile modulare le proprietà ottiche di tali materiali. Le proprietà ottiche ed elettriche dei politiofeni sono fortemente influenzate dalla morfologia del materiale e dall'orientazione delle catene. Secondo diversi studi di diffrazione ai raggi X, infatti, è risultato evidente che tali materiali allo stato solido possono generare diverse fasi cristalline con importanti differenze nelle proprietà. In particolare, la conducibilità migliora notevolmente quando le catene tendono spontaneamente a impilarsi per effetto  $\pi$ -stacking. Questo fenomeno avviene in sistemi poliaromatici, come quelli politiofenici, mediante interazioni  $\pi$ - $\pi$  tra i gruppi aromatici, e quindi legami di tipo non covalente. I sistemi sono ancora più stabilizzati mediante tale tipo di interazioni e la conduzione aumenta poiché vi sono un maggior numero di elettroni  $\pi$  grazie a salti di elettroni inter-catena.



**Figura 1.5-3** Self-assembly di catene politiofeniche per effetto  $\pi$ -stacking

## 1.6 Materiali politiofenici nano-strutturati

L'organizzazione spontanea delle molecole in pattern regolari su scala nanometrica porta alla formazione, nelle opportune condizioni, di nano-strutture e tale processo è denominato

come self-assembly. Quest'ultimo è reso favorevole da interazioni di tipo non covalente di varia natura, tra le quali interazioni idrofobiche, legami idrogeno, legami inter- ed intramolecolari [27].

La semplicità con cui queste strutture sono formate ha aperto la strada allo sviluppo di nuovi materiali sempre più performanti e tra questi i materiali polimerici nano-strutturati sono una delle avanguardie che ha attirato l'attenzione della ricerca scientifica.

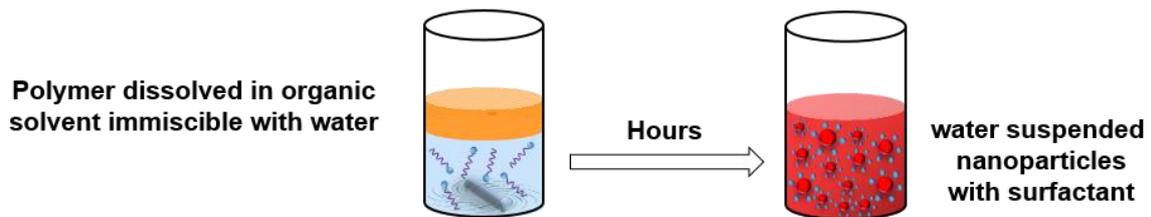
Tra queste si trovano le nanoparticelle e in questo contesto i politiofeni risultano essere particolarmente interessanti grazie alle loro eccellenti proprietà di biocompatibilità, trasporto di carica, fluorescenza e fotostabilità. Inoltre, grazie al fatto che questi sistemi sono dispersi in acqua, che è il più ecofriendly tra tutti i solventi, è possibile depositare film di strati attivi di nanoparticelle politiofeniche evitando l'utilizzo di solventi clorurati, generalmente usati per la fabbricazione dei dispositivi [28].

### 1.6.1 Preparazione e caratterizzazione di nanoparticelle

Le nanoparticelle di politiofeni possono essere preparate mediante la tecnica di polimerizzazione diretta in sistemi dispersi eterofasici o per dispersione post-polimerizzazione. Mentre la prima è un approccio di tipo *bottom-up* e ha il vantaggio di poter controllare la struttura e le dimensioni delle nanoparticelle attraverso le condizioni di reazione, l'approccio post-polimerizzazione è di tipo *top-down* e permette di lavorare polimeri di varia natura, anche commercialmente disponibili e senza requisiti di sintesi, e di effettuare ulteriori purificazioni sul materiale stesso.

Le tecniche di post-polimerizzazione sono considerate le più versatili, con il requisito fondamentale che il polimero debba avere una buona solubilità, e includono a loro volta i metodi di miniemulsione e di nanoprecipitazione [29].

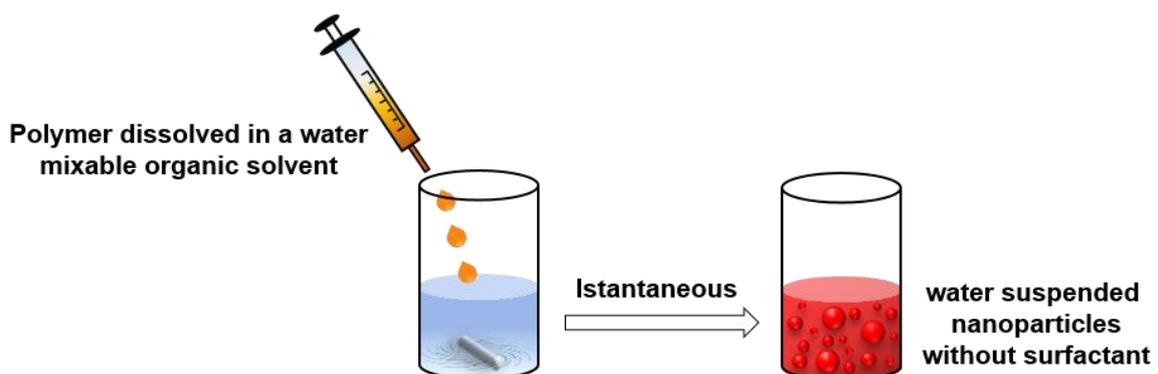
Nel **metodo di miniemulsione** un'aliquota di polimero (circa 2 mg/mL) è disciolta in un solvente immiscibile con l'acqua (come ad esempio  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) e poi dispersa in acqua sotto costante agitazione magnetica e in presenza di un surfattante. In tali condizioni avviene la formazione di goccioline della soluzione di polimero stabilizzate dal tensioattivo e circondate dall'acqua che, una volta fatto evaporare il solvente organico, formano nanoparticelle stabili sospese nell'ambiente acquoso.



**Figura 1.6.1-1** Metodo di miniemulsione per la preparazione di nanoparticelle [29]

Il **metodo della nanoprecipitazione** permette, invece, di ottenere nanoparticelle senza l'impiego di surfattanti. Il polimero viene disciolto in un solvente organico miscibile con l'acqua, generalmente THF, e poi disperso in un eccesso di non-solvente (acqua) sotto vigorosa agitazione magnetica. Nella miscela solvente/non-solvente, le catene politifoniche, mediante interazioni idrofobiche, si aggregano istantaneamente in modo da minimizzare i contatti con l'ambiente acquoso portando così alla formazione di una sospensione colloidale di nanoparticelle.

Il solvente organico successivamente viene rimosso mediante dialisi o evaporazione a pressione ridotta.

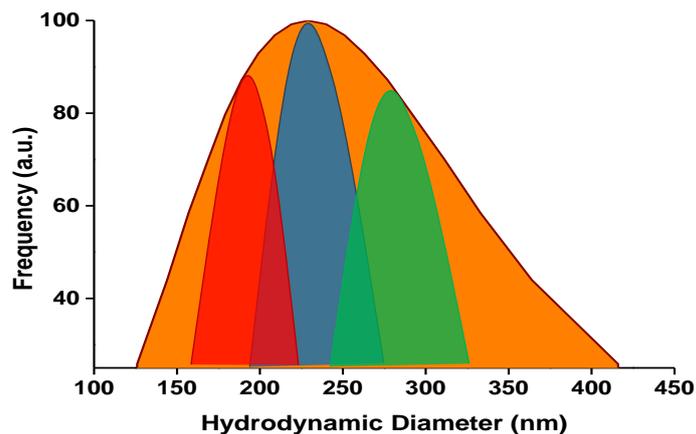


**Figura 1.6.1-2** Metodo di nanoprecipitazione per la preparazione di nanoparticelle [29]

La caratterizzazione delle proprietà di un nanomateriale richiede la determinazione di una serie di parametri tra i quali la forma, la distribuzione dimensionale, lo stato di aggregazione, la cristallinità, la morfologia, la carica superficiale etc. Infatti, tali caratteristiche hanno un'influenza significativa sulle proprietà fisico-chimiche e funzionali del materiale risultante.

Di seguito sono discussi solo alcuni dei principali metodi utilizzati per la caratterizzazione dei nanomateriali.

Uno dei metodi per determinare le dimensioni delle nanoparticelle è l'analisi di **Dynamic Light Scattering (DLS)** che permette di ricavare informazioni riguardo il diametro medio del campione ma anche la distribuzione delle dimensioni. Generalmente, le nanoparticelle formate in un sistema colloidale non hanno tutte le stesse dimensioni e possono variare da campione a campione a causa di diversi fattori, quali la concentrazione della soluzione di polimero, il solvente organico utilizzato e polidispersità/regioregolarità del polimero. La loro distribuzione dimensionale viene definita dal parametro PDI (indice di polidispersità) che è un numero adimensionale compreso tra 0 e 1. Avere un campione con valore di PDI basso significa che esso è tendenzialmente monodisperso e le nanoparticelle hanno circa le stesse dimensioni; si ha il caso contrario se invece il valore di PDI è alto e il campione risulta essere polidisperso.

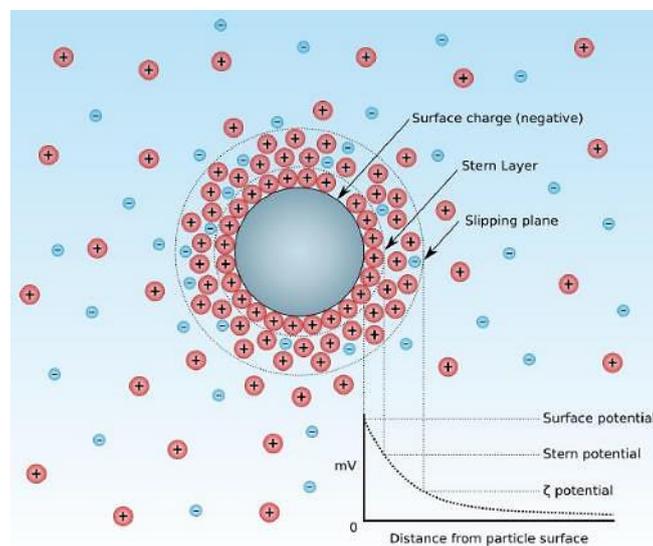


**Figura 1.6.1-3** Esempio di una misura DLS per determinare la distribuzione delle dimensioni [6]

Mediante analisi DLS è inoltre possibile determinare la stabilità delle sospensioni di nanoparticelle attraverso la misura del parametro Z-potential ( $\zeta$ ). Il valore dello Z-potential viene determinato applicando un campo elettrico al sistema colloidale, grazie al quale le particelle si muoveranno verso il polo di segno opposto a quello della loro carica superficiale. La velocità con la quale avviene tale movimento determina l'intensità della carica superficiale delle particelle, e quindi anche l'intensità del parametro  $\zeta$ . Misurando anche la direzione dello spostamento, si può determinare il segno dello Z-potential. Un valore di  $\zeta$  superiore a  $\pm 30$  mV indica che le nanoparticelle sono piuttosto stabili grazie alla repulsione

elettrostatica tra di esse, mentre per valori inferiori a  $\pm 30$  mV la repulsione è troppo poco intensa tale da evitare la formazione di aggregati.

La repulsione elettrostatica tra le particelle avviene per la formazione di un doppio strato elettrico sulla superficie di ogni particella che consiste in due strati paralleli di carica. Il primo strato consiste in ioni adsorbiti per interazioni chimiche, mentre il secondo strato consiste in contro-ioni attratti alla superficie mediante la forza di Coulomb. Tale struttura fa sì che due particelle si respingano per repulsione elettrostatica quando i loro due doppi strati elettrici sono così vicini da sovrapporsi.



**Figura 1.6.1-4** Rappresentazione dello Z-potential nel doppio strato elettrico di una particella di forma sferica

Per la caratterizzazione di nanomateriali possono essere inoltre impiegate tecniche di imaging come ad esempio la **microscopia elettronica a scansione (SEM)** che permette di ricavare le informazioni sulla morfologia di questi sistemi mediante l'utilizzo di un fascio elettronico emesso dallo strumento.

## 1.7 Applicazioni di politiofeni

I materiali politiofenici detengono attualmente un ruolo fondamentale, tra i sistemi  $\pi$ -coniugati, nella ricerca nel campo dell'optoelettronica organica grazie alle molteplici applicazioni che essi hanno in dispositivi organici [30]. Tra questi i più promettenti su scala industriale sono i transistor organici a effetto campo (OFET) e le celle fotovoltaiche organiche. Si prevede infatti che materiali semiconduttori organici in futuro sostituiranno quelli inorganici per i molteplici vantaggi che essi apporterebbero nelle tecnologie: minori costi, minore impatto ambientale e maggiore flessibilità e controllo delle proprietà elettroniche mediante la sintesi.

Molto studiate sono anche le applicazioni dei politiofeni in dispositivi elettrocromici, la cui particolarità è il cambiamento di colore in seguito ad una variazione del potenziale applicato. Sono stati studiati e analizzati dispositivi all-polymer a base del polimero poli(3-metiltofene) [31] e la deposizione di nanoparticelle di P3HT al fine di ottimizzare la produzione di tali tecnologie [32].

Inoltre, l'elevata fluorescenza dei materiali tiofenici e la possibilità di poterla modulare in un range che spazia tra l'UV e il NIR (Near-Infrared) mediante semplice funzionalizzazione del backbone polimerico, ha reso possibile il loro utilizzo come fluorofori per applicazione nel biomedicale e nel bioimaging [33]. In particolare, la proprietà di emissione di luce di tali materiali può essere sfruttata in tecniche di riconoscimento di specifiche proteine presenti nelle cellule umane e animali grazie all'elevata biocompatibilità di questi composti. Anche le nanoparticelle politiofeniche hanno trovato applicazioni nel bioimaging per la marcatura cellulare. Esse infatti sono risultate non tossiche per la cellula in quanto tendono ad accumularsi nel citosol senza penetrare nel nucleo cellulare.

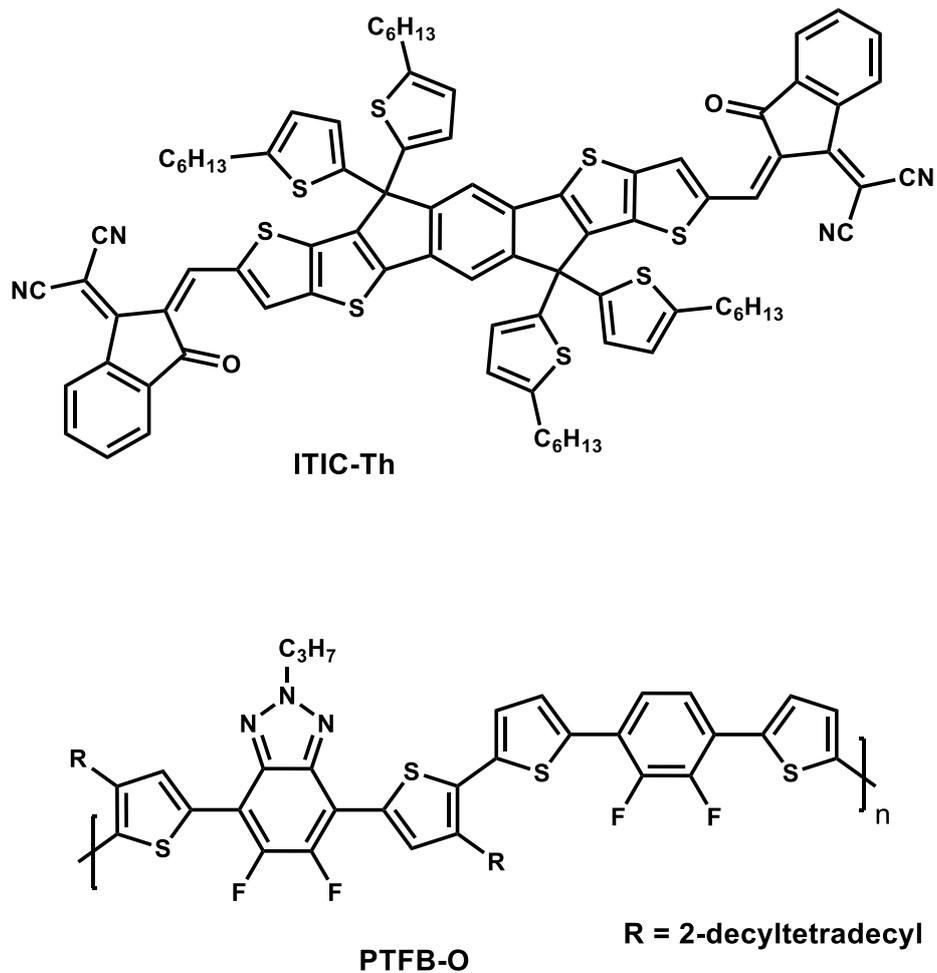
### 1.7.1 Applicazione in dispositivi fotovoltaici organici

Le celle fotovoltaiche sono dispositivi in grado di convertire in energia elettrica la luce solare assorbita, che rappresenta la più abbondante fonte di energia "green" rinnovabile sul nostro pianeta. Per tale motivo, con il costante aumento della domanda mondiale di energia elettrica e le problematiche a livello globale legate all'inquinamento e al surriscaldamento, negli ultimi decenni è cresciuto sempre più l'interesse nello sviluppo e ottimizzazione di tali tecnologie per ottenere delle soluzioni ecocompatibili. Attualmente sul mercato i dispositivi in uso sono in materiale semiconduttore inorganico, ovvero silicio cristallino o amorfo. Tale

materiale però ha dei costi troppo elevati ed un notevole impatto ambientale per la produzione dei dispositivi stessi e, per questa ragione, ne è stato limitato l'uso massivo nella nostra quotidianità. I materiali semiconduttori organici, come i politiofeni, rappresentano un'ottima alternativa in quanto sono in grado di conciliare molteplici proprietà richieste per una cella ottimale: costi minori innanzitutto, ma anche facile preparazione mediante diverse tecniche, compatibilità con substrati flessibili, elevati coefficienti di assorbimento richiedendo, quindi, basse quantità dello stesso nella cella e possibilità di modulare le proprietà ottiche ed elettriche variandone la struttura molecolare.

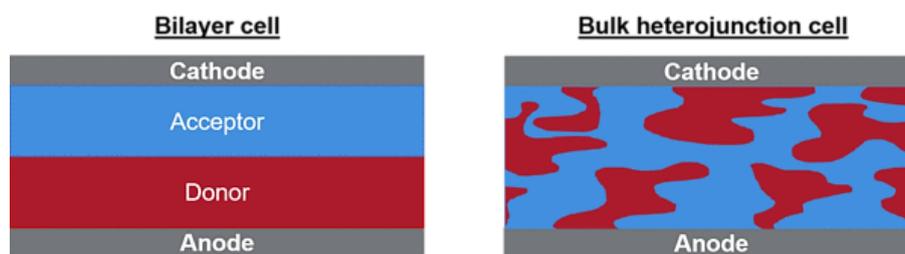
Le celle fotovoltaiche organiche sono costituite da una componente elettrone-donatrice e una componente elettrone-accettrice. Dalle numerose pubblicazioni presenti in letteratura si può evincere che sono stati studiati e analizzati molteplici materiali organici con lo scopo di trovare il giusto compromesso tra buona efficienza di conversione e stabilità e riproducibilità della cella. La famiglia dei composti elettrone-donatori per applicazioni nel fotovoltaico organico è stata ampiamente studiata nel corso del tempo, ricercando continuamente nuove strutture molecolari. I materiali elettrone-accettori invece hanno trovato nuovi interessanti sviluppi solo negli ultimi anni, con l'avvento e lo studio di composti non-fullerenici che stanno via via rimpiazzando i fullereni e loro derivati impiegati finora nelle celle solari <sup>[34]</sup>.

Vale la pena citare tra i più recenti sviluppi in tale campo un dispositivo a base non-fullerenica costituito dal materiale donatore PTFB-O miscelato con il materiale accettore ITIC-Th e avente un'efficienza del 10.9 % <sup>[35]</sup>.



**Figura 1.7.1-1** Materiali usati per la preparazione di una cella solare non-fullerenica con alta efficienza [35]

Una cella fotovoltaica organica può essere strutturata secondo due architetture principali: bilayer structure (BLS) e bulk heterojunction (BHJ). La preparazione di una cella BLS avviene per deposizione sotto vuoto delle due singole fasi ottenendo una struttura stratificata; la preparazione di una cella BHJ avviene mescolando i due componenti e depositandoli in un unico passaggio. Essendo le due fasi miscelate, in una cella di tipo BHJ vi è un'area interfacciale tra l'accettore e il donatore maggiore rispetto ad una cella BLS.



**Figura 1.7.1-2** Strutture BLS e BHJ di una cella solare organica in cui è rappresentato in blu il materiale accettore e in rosso il materiale donatore

Di recente sono state sviluppate nuove strutture di celle solari organiche con lo scopo di migliorare la performance del dispositivo, come la struttura double heterojunctions con uno strato funzionale aggiuntivo inserito tra l'elettrodo e lo strato fotoattivo o la struttura con la polarità degli elettrodi invertita [36].

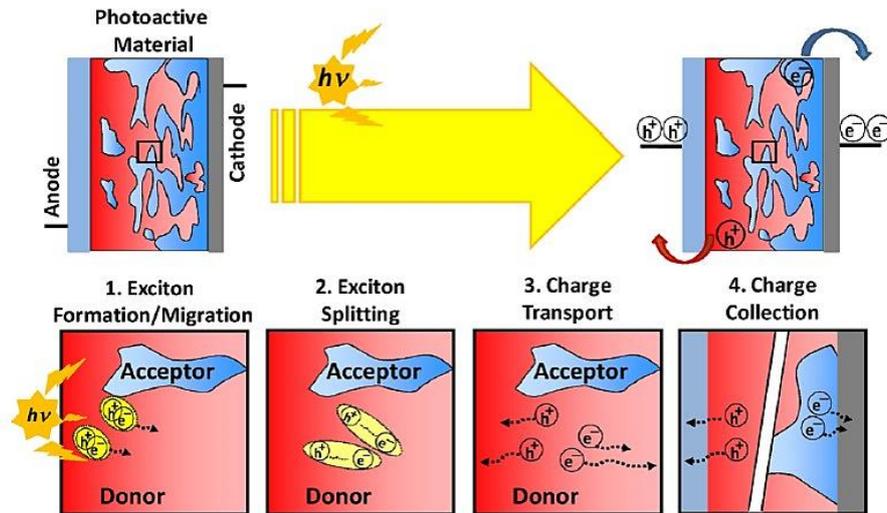
Il funzionamento di una cella fotovoltaica organica si può suddividere in 5 step principali: *Assorbimento della luce solare*. Il componente donatore (*p type*) assorbe la luce generando un eccitone ovvero un'entità di tipo particellare allo stato eccitato che accoppia un elettrone con una lacuna.

*Diffusione dell'eccitone all'interfaccia*. L'eccitone formato migra verso la superficie interfacciale tra l'elettron donatore e l'elettron accettore. In una cella BHJ, essendo ben miscelati i due componenti, ogni molecola di donatore è vicina abbastanza ad una molecola di accettore da facilitare il processo di diffusione.

*Splitting dell'eccitone in una coppia elettrone-lacuna*. Avviene all'interfaccia solo se HOMO e LUMO dell'accettore sono più bassi in energia degli HOMO e LUMO del donatore, così che avvenga il trasferimento dell'elettrone eccitato dal donatore all'accettore mentre la lacuna di carica rimane sull'HOMO del donatore. Ciò avviene grazie ai diversi potenziali chimici dei due componenti.

*Trasporto dei trasportatori di carica liberi*. Le cariche formate si dissociano definitivamente diventando trasportatori di carica liberi con l'aumento della loro distanza. Essi tendono a diffondere verso i rispettivi elettrodi, quindi l'elettrone verso il catodo e la lacuna di carica verso l'anodo.

*Accumulo dei trasportatori di carica*. Giunti agli elettrodi essi contribuiscono nel generare la corrente elettrica nel circuito esterno della cella [37].



**Figura 1.7.1-3** Meccanismo schematico di funzionamento di una cella BHJ. Immagine tratta da [34]

Lo strato attivo della cella è contenuto tra due elettrodi. Come catodo viene generalmente usato un elettrodo trasparente in vetro ITO (Indium Tin Oxide) rivestito da uno strato di PEDOT : PSS (polyethylene-dioxythiophene: polystyrenesulfonic acid) per migliorare la qualità della superficie dell'elettrodo. Come anodo si impiega un elettrodo metallico. L'efficienza della cella nell'assorbire la luce solare e convertirla in energia elettrica può essere definita numericamente dal valore di  $\eta_e$  mediante diversi parametri che determinano la seguente relazione:

$$\eta_e = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}}$$

dove  $I_{SC}$  è la corrente di corto circuito relativa alla densità di trasportatori di carica fotoindotti,  $V_{OC}$  è la tensione di circuito aperto relativa alla differenza di energia tra l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore, FF è il fattore di riempimento e  $P_{in}$  è l'intensità della luce incidente. L'efficienza della cella è tanto maggiore quanto maggiore sarà il valore di  $\eta_e$ .

## Bibliografia

- [1] S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, *Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation*, MRS Bulletin (2005), 10-19
- [2] K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Conjugated polymer photovoltaic cells*, Chem. Mater (2004), 16, 4533-4542
- [3] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. Jen, S. R. Marder, X. Zhan, *Non-fullerene acceptors for organic solar cells*, Nat. Rev. (2018), 3, 1-19
- [4] H. Sun, X. Guo, A. Facchetti, *High-performance n-type polymer semiconductors: applications, recent development, and challenges*, Chem (2020), 6, 1310-1326
- [5] F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 2 Volume Set*, John Wiley & Sons, Inc., (2009)
- [6] G. Barbarella, M. Zangoli, F. Di Maria, *Synthesis and applications of thiophene derivative as organic materials*, Adv. In Heteroc. Chem (2017), 123, 105-167
- [7] R. C. McCullough, *The chemistry of conducting polythiophenes*, Adv. Mater. (1998), 10, 93-116
- [8] D. Demeter, J. Roncali, S. Jungstittiwong, F. Melchiorre, P. Biagini, R. Po, *Linearly  $\pi$ -conjugated oligothiophenes as simple metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells*, J. Mater. Chem. C (2015), 3, 7756-7761
- [9] J. M. Koenen, A. Bilge, S. Allard, R. Alle, K. Meerholz, U. Scherf, *Unexpected side chain oxidation in a swivel cruciform oligothiophene*, Org. Lett. (2009), 11, 2149-2152
- [10] L. Favaretto, G. Barbarella, I. Rau, F. Kajzar, S. Caria, M. Murgia, R. Zamboni, Opt. Express (2009), 17, 2557-2562
- [11] I. Osaka, R. D. McCullough, *Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes*, Acc. Chem. Res. (2008), 41, 1202-1214
- [12] H. Chung, T. Narita, J. Yang, P. Kim, M. Takase, M. Iyoda, D. Kim, *Structure-dependent electronic nature of star-shaped oligothiophenes, probed by ensemble and single-molecule spectroscopy*, Chem. Eur. J. (2013), 19, 9699-9709
- [13] F. Zhang, G. Gotz, H. D. F. Winkler, C. A. Schalley, P. Bauerle, *Giant cyclo[n]thiophenes with extended  $\pi$  conjugation*, Angew. Chem. Int. Ed. (2009), 48, 6632-6635
- [14] C. Xia, X. Fan, J. Locklin, R. C. Advincula, *A first synthesis of thiophene dendrimer*, Org. Lett. (2002), 4, 2067-2070
- [15] T. V. Richter, S. Link, R. Hanselmann, S. Ludwigs, Macrom. Rapid Comm. (2009), 30, 1167-1178

- [16] E. Busby, J. Xia, Q. Wu, J. Z. Low, R. Song, J. R. Miller, X. Y. Zhu, L. M. Campos, M. Y. Sfeir, *A design strategy for intramolecular singlet fission mediated by charge-transfer states in donor-acceptor organic materials*, *Nat. Mater* (2015), 14, 426-433
- [17] C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M. Martínez-Illarduya and P. Espinet, *The Stille reaction, 38 years later*, *ACS Catal.* (2015), 5, 3040-3053
- [18] N. Miyaura, A. Suzuki, *Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst*, *Chem. Comm.* (1979), 866-867
- [19] T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaura, *Synthesis of pinacol arylboronates via cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with chloroarenes catalyzed by palladium(0)-tricyclohexylphosphine complexes*, *Tetrahedron* (2001), 57, 9813-9816
- [20] I. P. Beletskaya, F. Alonso, V. Tyurin, *The Suzuki-Miyaura reaction after the Nobel prize*, *Coord. Chem. Rev.* (2019), 385, 137-173
- [21] M. A. Ansari, S. Mohiuddin, F. Kandermirli, M. I. Malik, *Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene): improvement of regioregularity and energy band gap*, *RSC Adv.* (2018), 8, 8319-8328
- [22] S. J. Lee, J. M. Lee, I. W. Cheong, H. Lee, J. H. Kim, *A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe<sup>3+</sup> catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium*, *Journal of polymer chemistry* (2008), 46, 2097-2107
- [23] P. Kowalik, P. Bujak, Z. Wróbel, M. Penkala, K. Kotwica, A. Maròn, A. Pron, *From red to green luminescence via surface functionalization. Effect of 2-(5-mercaptothien-2-yl)-8-(thien-2-yl)-5-hexylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione ligands on the photoluminescence of alloyed Ag-In-Zn-S nanocrystals*, *Inorg. Chem.* (2020), 19, 14594-14604
- [24] F. Di Maria, M. Zangoli, I. E. Palamà, E. Fabiano, A. Zanelli, M. Monari, A. Perinot, M. Caironi, V. Maiorano, A. Maggiore, M. Pugliese, E. Salatelli, G. Gigli, I. Viola, G. Barbarella, *Improving the property-function tuning range of thiophene materials via facile synthesis of oligo/polythiophene-S-oxides and mixed oligo/polythiophene-S-oxides/oligo/polythiophene-S,S-dioxides*, *Adv. Funct. Mater.* (2016), 26, 6970-6984
- [25] G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini, *Oligothiophene S,S-dioxides. Synthesis and electronic properties in relation to the parent oligothiophenes*, *J. Org. Chem.* (1998), 63, 5497-5506
- [26] N. Yi, M. R. Abidian, *cap. 10-Conducting polymers and their biomedical applications*, *Biosynthetic polymers for medical applications* (2016), 243-251
- [27] C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H.-C. Kim, Y. Zhang, *Polymer self assembly in semiconductor microelectronics*, *IBM J. Res. Devel.* (2007), 51, 605-633
- [28] J. Pecher, S. Mecking, *Nanoparticles of conjugated polymers*, *Chem. Rev.* (2010), 110, 6260-6279

- [29] M. Zangoli, F. Di Maria, *Synthesis, characterization, and biological applications of semiconducting polythiophene-based nanoparticles*, View (2020), 1-18
- [30] F. Cicoira and C. Santato editors, *Organic electronics: emerging concepts and technologies*, Blackwell Science Publ (2013)
- [31] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, M. Morselli, A. Zanelli, *Poly(3-methylthiophenes) for an all polymer electrochromic device*, J. Appl. Electr. (1996), 26, 121-124
- [32] T. Moreira, C. A. T. Laia, M. Zangoli, M. Antunes, F. Di Maria, S. De Monte, F. Liscio, A. J. Parola, G. Barbarella, *Semicrystalline polythiophene-based nanoparticles deposited from water on flexible PET/ITO substrates as a sustainable approach toward long-lasting solid-state electrochromic devices*, ACS Appl. Pol. Mater. (2020), 2, 3301-3309
- [33] T. Klingstedt, K. Peter, R. Nilsson, *Conjugated polymers for enhanced bioimaging*, Bioc. Bioph. Acta (2011), 1810, 286-296
- [34] A. Facchetti, *Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells*, Mat. Today (2013), 16, 123-132
- [35] Z. Li, K. Jiang, G. Yang, J. Y. L. Lai, T. Ma, J. Zhao, W. Ma, H. Yan, *Donor polymer design enables efficient non-fullerene organic solar cells*, Nat. En. (2016), 7, 1-9
- [36] W. Cao and J. Xue, *Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design*, Energy Environ. Sci. (2014), 7, 2123-2144
- [37] G. J. Hedley, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Light harvesting for organic photovoltaics*, Chem. Rev. (2017), 117, 796-837

## 2. SCOPO

Lo scopo di questa tesi si è incentrato sulla preparazione e sullo studio di sei materiali polimerici a base tiofenica con sequenza D-A o A-A per valutare l'effetto delle diverse combinazioni tra gruppi accettori e donatori nei materiali. Il lavoro, svolto presso i laboratori dell'Istituto per la Sintesi Organica e la Fotoreattività (ISOFCNR), si è articolato in diversi punti.

1) Sono stati sintetizzati 7 materiali polimerici a base tiofenica:

- il polimero elettron-donatore poli-3-esiltiofene (P3HT)

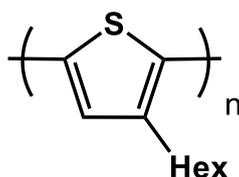


Figura 2-1 Struttura molecolare del P3HT

- 2 polimeri con sequenza A-A costituiti solo da gruppi accettori, ovvero il tiofene diossidato (SO<sub>2</sub>), N-esildichetopirrolidione (Dp) e il benzotiadiazolo (Bz)

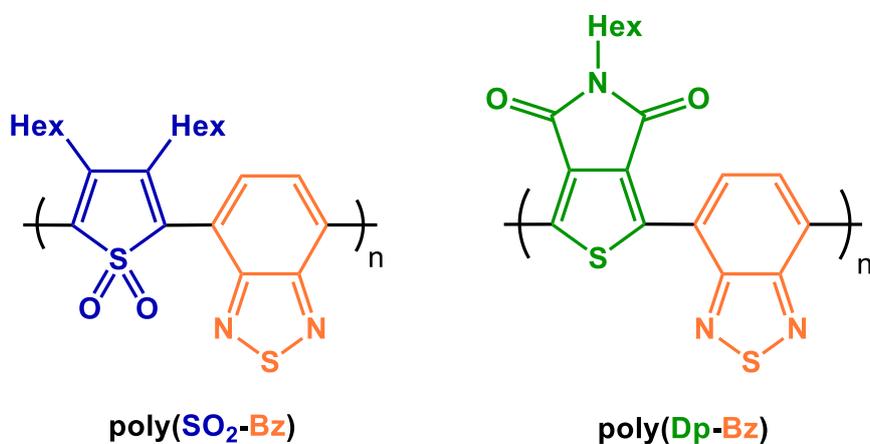


Figura 2-2 Struttura molecolare dei due polimeri con sequenza A-A

- 4 polimeri push-pull con sequenza A-D, in cui il tiofene diossidato e N-esildichetopirrolidione sono i gruppi accettori e il tiofene (Th) e il fenile (Ph) sono i gruppi donatori

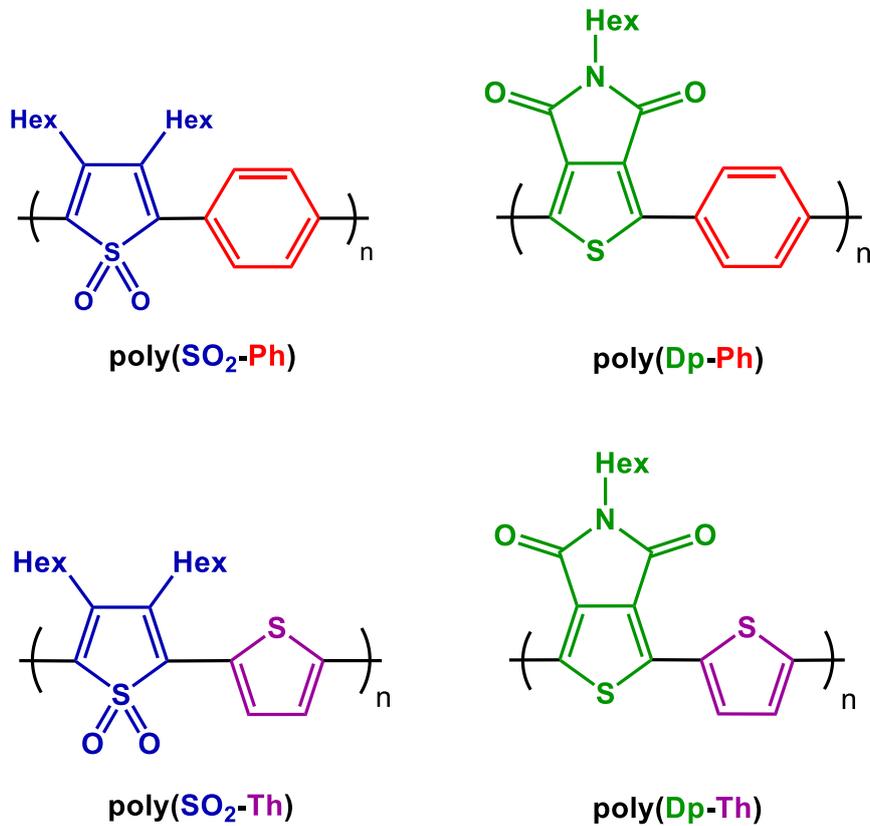
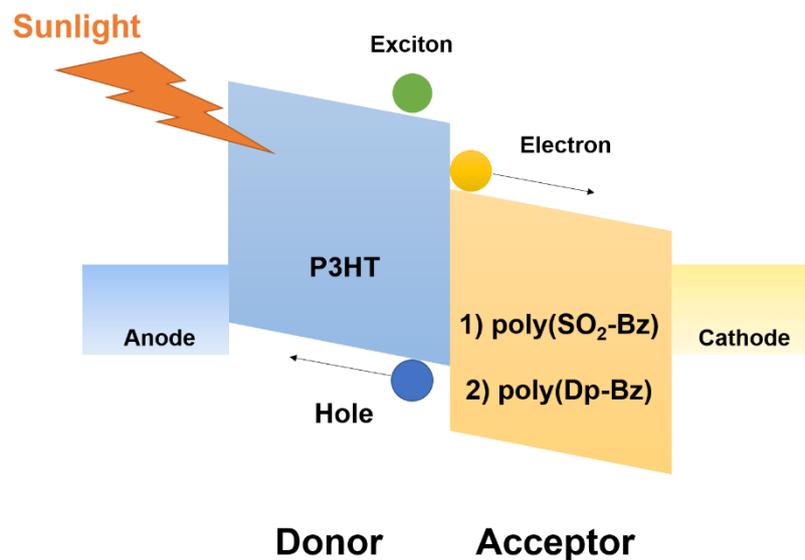


Figura 2-3 Struttura molecolare dei 4 polimeri push-pull

2) Sono state studiate le proprietà chimico-fisiche dei polimeri sintetizzati mediante analisi di caratterizzazione ottica, termica ed elettrochimica con lo scopo di valutare le diverse combinazioni tra gruppi accettori e donatori nei materiali.

3) È stata analizzata la potenzialità di due polimeri, ovvero il poly(SO<sub>2</sub>-Bz) e il poly(Dp-Bz), ad essere impiegati come materiale organico accettore in una cella solare di tipo bulk-heterojunction (BHJ). Entrambi sono stati miscelati con il principale materiale elettron-donatore, ovvero il P3HT.



**Figura 2-4** Rappresentazione schematica delle due blende effettuate in celle solari organiche

4) Sono state preparate le nanoparticelle dei 6 polimeri con sequenza A-D e A-A e si sono determinate le loro dimensioni e stabilità mediante analisi DLS e la morfologia mediante analisi SEM.

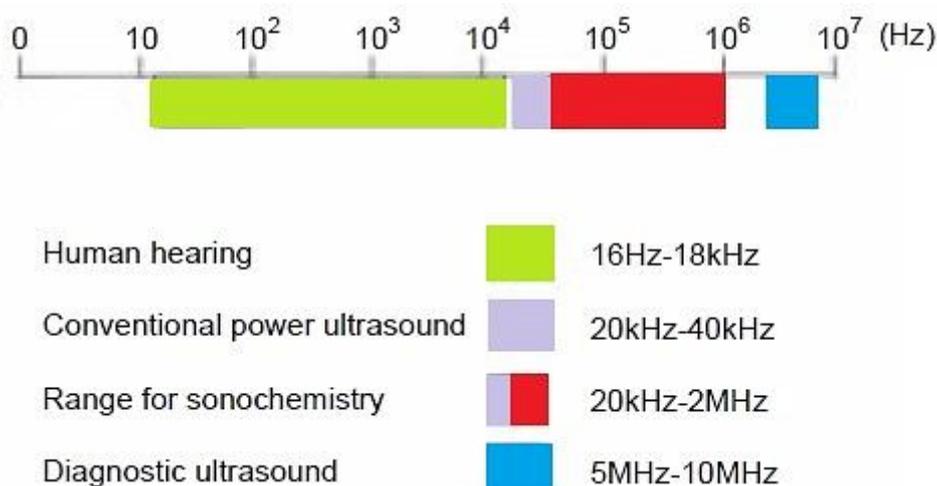


### 3. STRUMENTAZIONE E METODI

Nei paragrafi seguenti sono descritti gli strumenti e i metodi utilizzati durante il progetto di tesi per eseguire le analisi di caratterizzazione e alcune reazioni.

#### 3.1 Bagno ad ultrasuoni

Gli ultrasuoni <sup>[1]</sup> sono delle onde meccaniche sonore caratterizzate da una frequenza compresa nel range 20 kHz – 100 MHz, quindi non udibili dall'orecchio umano che è in grado di ricevere solo suoni con frequenze comprese tra 16 Hz e 18 kHz. Sin dal XX secolo tali onde sono state studiate approfonditamente per investigare le ipotetiche applicazioni in campo scientifico che si sono rivelate molteplici. Esse possono essere, infatti, usate come fonte di energia per essere poi sfruttata in diversi processi, in ambito chimico e non solo. La branca della chimica che studia e usa gli ultrasuoni è nota come sonochimica e trova applicazioni anche nella sintesi organica.



**Figura 3.1-1** Range di frequenze degli ultrasuoni

La generazione di energia con gli ultrasuoni avviene mediante un processo di cavitazione che può avvenire solo a determinate frequenze. Per tale motivo la sonochimica si applica solo in un range di frequenze compreso tra 20 kHz – 2 MHz, anche se i comuni strumenti usati in laboratorio lavorano solo alle basse frequenze fino ad un massimo di 40 kHz. Per

frequenze superiori a 5 MHz non si ha cavitazione e gli ultrasuoni trovano impiego in analisi mediche di imaging.

Il fenomeno della cavitazione avviene durante la fase di propagazione delle onde sonore che deve necessariamente avvenire attraverso un mezzo liquido. Le onde si propagano con una serie di cicli di compressione e rarefazione. Durante la seconda fase si creano delle bolle di cavitazione contenenti vapori della miscela di reazione poiché vengono abbattute le forze di attrazione molecolare in essa. Tali bolle crescono di dimensione all'interno dell'ambiente di reazione ad ogni ciclo, inglobando nuovo vapore fino a che alcune di esse raggiungano una dimensione eccessiva ed instabile che le porta ad implodere. Il collasso genera ingenti quantità di energia il cui rilascio può essere spiegato con l'approccio *hot spot*. Ogni bolla di cavitazione funge, infatti, da microreattore localizzato e nel momento dell'implosione genera temperature e pressioni elevate che possono essere sfruttate, per esempio, durante una reazione di sintesi organica. I vantaggi che conseguono da tale fenomeno fisico sono pressoché enormi in quanto mediante gli ultrasuoni si accelera notevolmente la velocità di una reazione così come si possono anche condurre delle reazioni che richiedono delle condizioni spinte (temperature e pressioni elevate) in poco tempo.

Lo strumento tipicamente usato in laboratorio per condurre reazioni con l'ausilio degli ultrasuoni è il bagno ad ultrasuoni. È costituito da una vasca con la fase liquida di propagazione, in genere acqua, nella quale viene immerso (parzialmente o completamente) il reattore e da un trasduttore che converte l'energia elettrica in onde ultrasonore con la frequenza impostata.

### **3.2 Spettrofotometria di assorbimento**

È una tecnica analitica largamente usata <sup>[2]</sup> per l'identificazione e la determinazione di specie chimiche che contengono dei gruppi cromofori, ovvero gruppi funzionali organici insaturi capaci di assorbire nella regione dell'UV e del visibile. Uno spettro di assorbimento determina le bande caratteristiche della molecola che sono riconducibili a transizioni elettroniche vibrazionali e/o rotazionali dallo stato fondamentale ai possibili diversi stati eccitati quando essa è irradiata da una radiazione elettromagnetica. Quest'ultima deve avere un'energia tale da far eccitare un elettrone negli orbitali di frontiera, ovvero dall'HOMO di legame o di non legame al LUMO di antilegame.

La lunghezza d'onda di massimo assorbimento ( $\lambda_{\max}$ ) caratteristica dell'analita dipende da quanto gli elettroni sono strettamente legati e per tale motivo nella regione UV-Vis si riescono a determinare solo analiti che contengano delle insaturazioni; in caso contrario, ovvero se la molecola contiene solo legami singoli, per essere determinata sono necessarie energie molto più alte (quindi  $\lambda$  molto basse,  $<180$  nm).

L'analisi spettrofotometrica di assorbimento viene eseguita mediante uno spettrofotometro che determina la quantità di luce che viene assorbita dall'analita in funzione della  $\lambda$ . La luce emessa dalla sorgente luminosa viene suddivisa e diffratta nelle sue singole componenti ( $\lambda$ ) da un monocromatore, costituito da un reticolo di diffrazione. Lo spettro finale viene ricostruito scansando ogni  $\lambda$  nell'intervallo selezionato. Durante la scansione ogni raggio monocromatico colpisce l'analita il quale assorbe parzialmente la radiazione incidente, riducendone l'intensità; la frazione di radiazione non assorbita si propaga fino a giungere ad un rivelatore che ne determina l'intensità. Quest'ultimo, costituito da un fotomoltiplicatore o un fotodiode, per effetto fotoelettrico, trasduce il segnale luminoso in corrente elettrica e quindi in assorbanza.

L'assorbanza è una grandezza che indica l'assorbimento della luce monocromatica da parte del campione, e può essere calcolata mediante la relazione:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T},$$

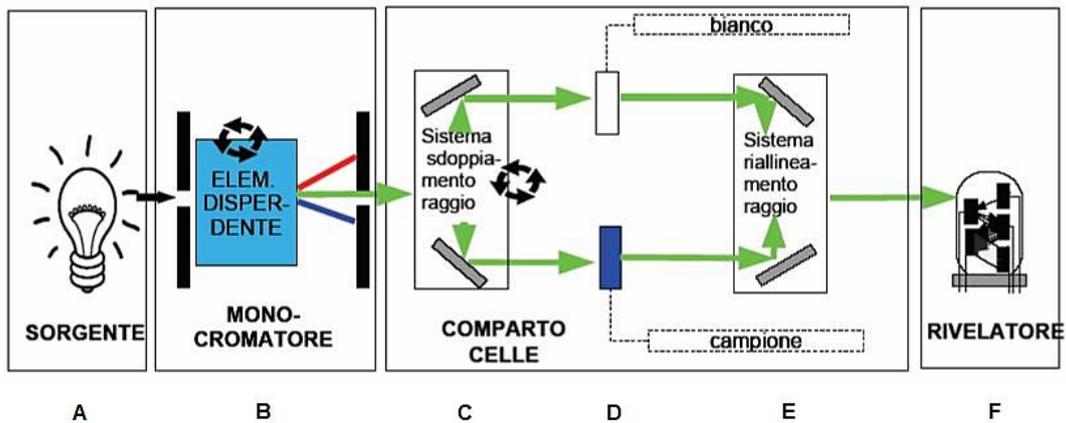
dove  $I_0$  è l'intensità della luce incidente sul campione,  $I$  è l'intensità della luce trasmessa e  $T$  è la trasmittanza, un'altra grandezza utile per esprimere l'assorbimento della luce.

Il calcolo dell'assorbanza è data dalla formula della legge di Lambert – Beer:

$$A = \epsilon b c$$

dove  $\epsilon$  è il coefficiente di assorbimento molare ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), ovvero il valore dell'assorbanza che avrebbe il campione se fosse concentrato 1 M,  $b$  è il cammino ottico nell'analita (cm) e  $c$  è la concentrazione dell'analita (moli/L).

Esistono due tipi di spettrofotometri, ovvero quello monoraggio e quello a doppio raggio. Quest'ultimo consente di eseguire analisi simultanee sdoppiando il raggio luminoso e analizzando in contemporanea il bianco e l'analita [3].



**Figura 3.2-1** Struttura a blocchi di uno spettrofotometro a doppio raggio

Nello schema di figura **3.2-1**:

**A** è la sorgente luminosa, solitamente costituita da una lampada al deuterio per la radiazione UV e una lampada al tungsteno per Vis-NIR, che emette quando vi è un passaggio di corrente al suo interno.

**B** ha la funzione di suddividere e diffrangere le varie componenti del raggio luminoso e selezionare una specifica lunghezza d'onda.

**C** consiste in una serie di specchi utili a sdoppiare e direzionare il raggio luminoso. Uno di questi è il “chopper”, uno specchio diviso in settori riflettenti, mosso da un motore meccanico che consente di suddividere il raggio tra bianco e analita.

**D** sono i porta-campioni.

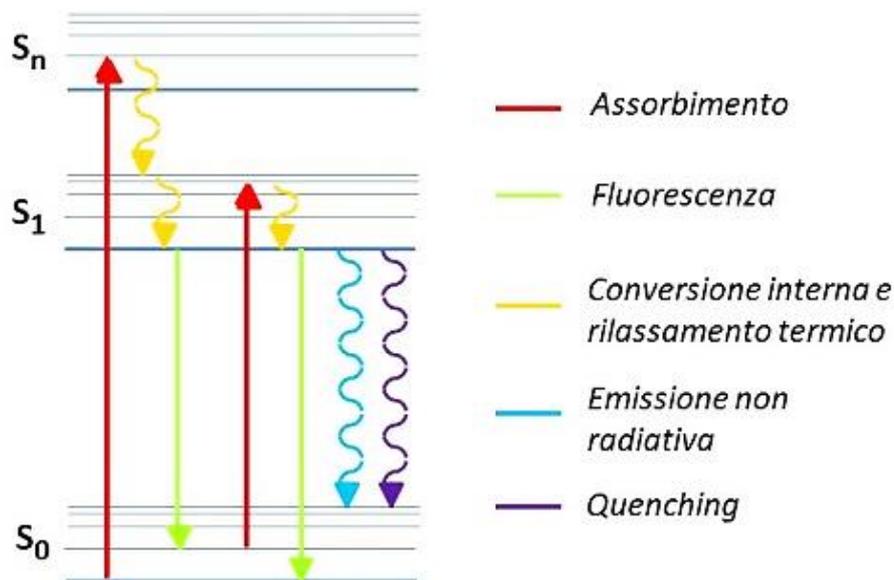
**E** è un'altra serie di specchi, analoga al settore **C**.

**F** è un dispositivo che rivela l'intensità di luce trasmessa e non assorbita dal campione.

### 3.3 Spettrofotometria di emissione

Le analisi spettrofotometriche di emissione <sup>[4]</sup> sono utili per studiare la fluorescenza di un campione, fenomeno per cui si ha l'emissione spontanea di una radiazione elettromagnetica da parte della molecola quando essa si trova ad uno stato elettronicamente eccitato indotto per assorbimento di una radiazione incidente. Tale emissione è correlata a transizioni elettroniche di rilassamento di tipo radiativo in cui solitamente si ha il decadimento dal più

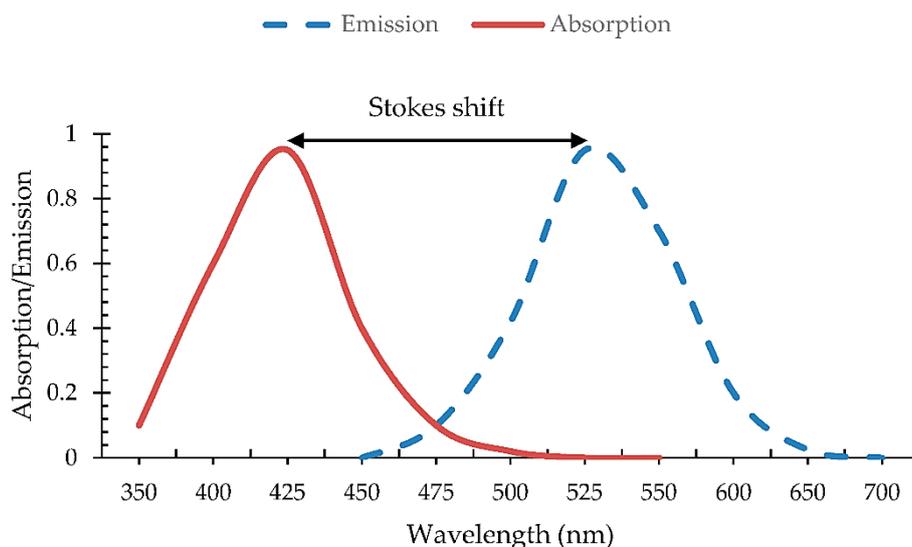
basso livello vibrazionale dello stato elettronico eccitato  $S_1$  ai vari livelli vibrazionali dello stato fondamentale  $S_0$ .



**Figura 3.3-1** Diagramma dei livelli energetici e diverse transizioni che possono avvenire

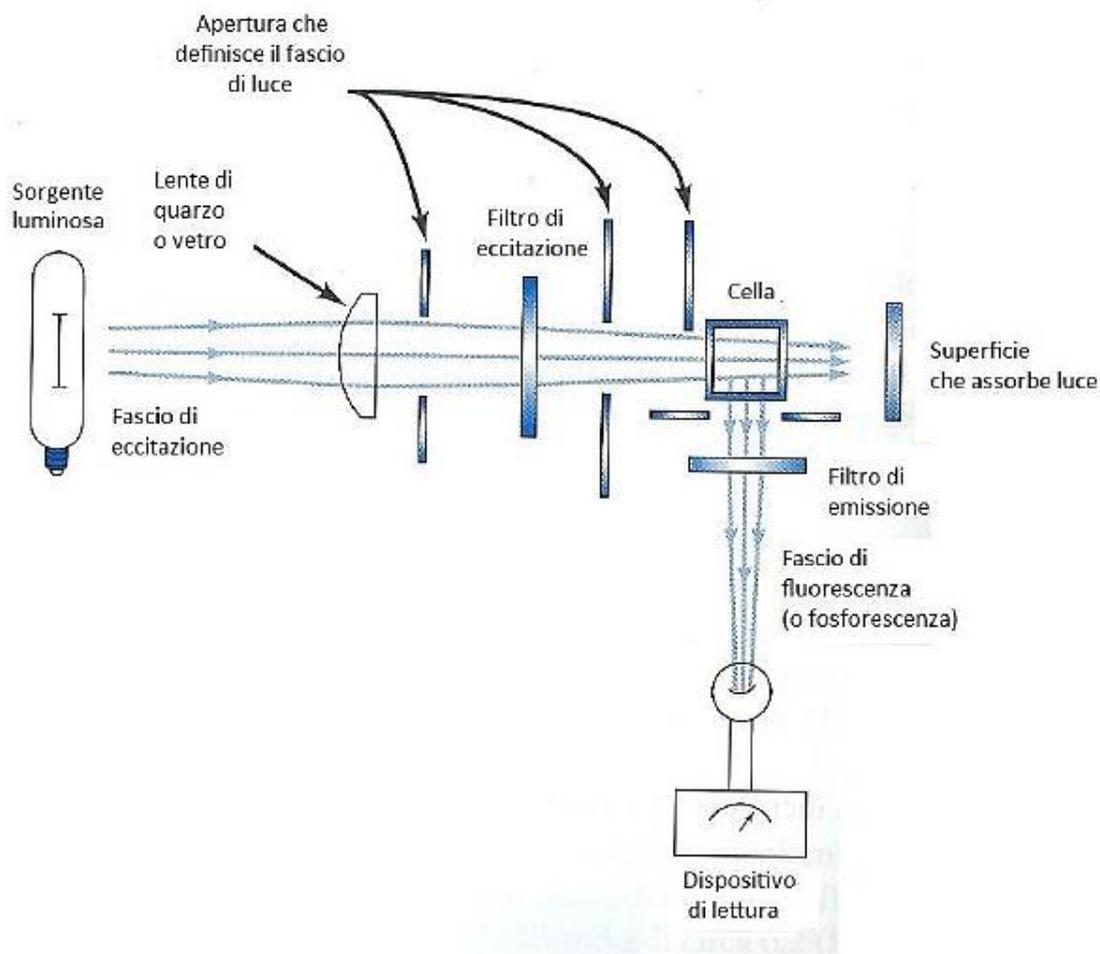
Sullo spettro risulterà esservi una sola banda che comprende le molte linee strettamente spaziate riconducibili a tali transizioni e si troverà a lunghezze d'onda maggiori (quindi energie minori) rispetto a quelle della relativa banda di assorbimento, per effetto dello shift di Stokes. Quest'ultimo fenomeno è dovuto al fatto che, come si può notare anche nella **figura 3.3-1**, per la maggior parte le transizioni di fluorescenza sono energeticamente più piccole (quindi hanno  $\lambda$  maggiori) della transizione di assorbimento iniziale.

Vi sono anche processi di rilassamento di tipo non radiativo, quali il rilassamento vibrazionale e la conversione interna, in cui si ha la dissipazione dell'energia acquisita sotto forma di calore.



**Figura 3.3-2** Esempio di uno spettro con lo shift di Stokes

Lo strumento che si usa per registrare gli spettri di emissione di un analita è lo spettrofluorimetro (**figura 3.3-3**). Esso ha una struttura a  $90^\circ$  rispetto al raggio incidente per far sì che al rivelatore giungano solo le radiazioni emesse dal campione e non quelle della sorgente luminosa. Quest'ultima è una lampada allo xenon e irraggia il campione per eccitarlo ad un intervallo di  $\lambda$  selezionato mediante un monocromatore e in base alla banda di assorbimento del campione stesso: si seleziona preferenzialmente la  $\lambda$  in cui l'analita assorbe di più per eccitarlo e si effettua la scansione per l'emissione a tutte le  $\lambda$  superiori. Successivamente al portacampione vi è un secondo monocromatore utile per scansionare le diverse  $\lambda$  della radiazione emessa dal campione e farle giungere al rivelatore per ottenere lo spettro finale. Il rivelatore è un fotomoltiplicatore raffreddato a  $-20^\circ\text{C}$  e ha la funzione di rivelare il segnale luminoso monocromatico e di trasformarlo in un segnale elettrico in modo da quantificare l'intensità dell'emissione. Lo spettro risultante dall'analisi è utile per ricavare informazioni riguardo il massimo di emissione dell'analita e il carattere delle transizioni elettroniche; inoltre si può quantificare l'efficienza dell'emissione mediante un confronto con fluorofori standard.

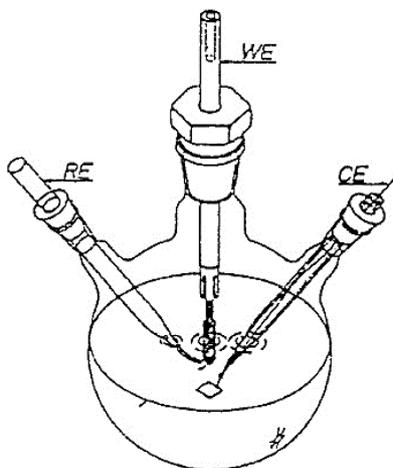


**Figura 3.3-3** Schema a blocchi di uno spettrofluorimetro

### 3.4 Voltammetria ciclica (CV)

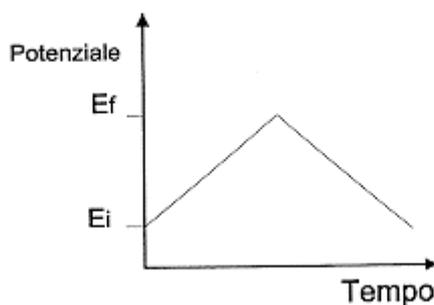
La voltammetria ciclica <sup>[5]</sup> <sup>[6]</sup> è una tecnica analitica versatile, applicabile in diversi processi che coinvolgono dei trasferimenti elettronici e con una gran varietà di composti chimici. Una misura ciclovoltammetrica rientra nella categoria delle tecniche voltamperometriche e viene eseguita tramite una cella elettrochimica a tre elettrodi comprendente un elettrodo di riferimento (RE) a potenziale costante, un elettrodo di lavoro (WE) sulla cui superficie avviene la reazione di ossido-riduzione e un contro elettrodo (CE) utile per facilitare il passaggio di corrente nella cella. La misura consiste nell'applicazione al WE di un segnale di potenziale noto rispetto al RE e nella successiva misura del segnale di corrente uscente dalla cella tra il WE e il CE. Il requisito fondamentale è che l'analita sia elettroattivo

nell'intervallo di potenziale analizzato e, possibilmente, che abbia un comportamento reversibile o quasi.



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

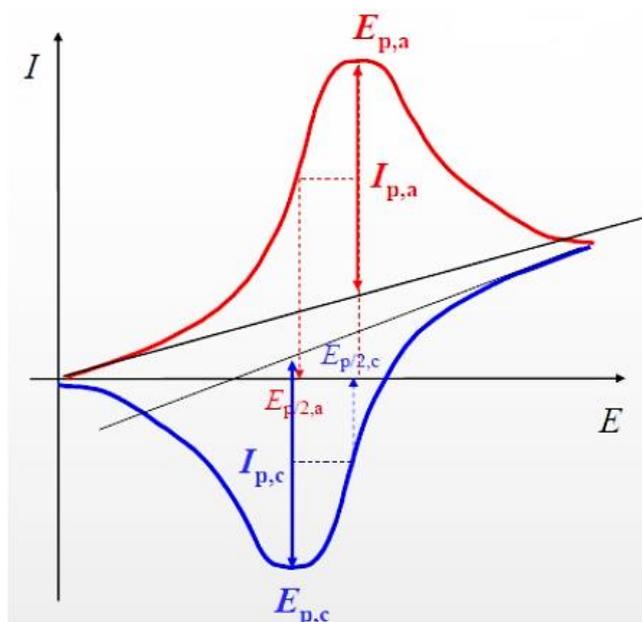
Il potenziale applicato all'elettrodo è di tipo triangolare in quanto si effettua una scansione lineare di potenziale partendo da un valore iniziale  $E_i$  fino ad un valore  $E_f$  (noto anche come potenziale di switching) per poi invertire la direzione della scansione. Il valore di  $E_i$  può essere impostato ma solitamente si sceglie il valore del potenziale a circuito aperto (OCP) ovvero il valore del potenziale osservato nel momento in cui nella cella non vi è alcun passaggio di corrente.



**Figura 3.4-2** Scansione di potenziale triangolare

Riportando su un grafico l'andamento della corrente elettrica della cella in funzione del potenziale applicato si ottiene il voltammogramma ciclico che idealmente ha un andamento

tipico formando due picchi più o meno intensi e invertiti. Ciò infatti accade solo nel caso in cui si è in presenza di un processo perfettamente reversibile e i due picchi hanno la stessa intensità ma di segno opposto.



**Figura 3.4-3** Un tipico voltammogramma ciclico con relativi parametri caratteristici

Ogni picco viene generato per una netta variazione della corrente nella cella a causa del fatto che l'analita scambia elettroni sulla superficie dell'elettrodo di lavoro ad un determinato valore di potenziale ed esso viene ossidato o ridotto. A valori di potenziali più positivi si ha la reazione anodica, ovvero l'analita viene ossidato; quando si inverte la scansione di potenziale, se il processo è reversibile, si ha la riduzione inversa con diminuzione della concentrazione della specie appena ossidata e rigenerazione dell'analita elettroattivo neutro. A valori di potenziali più negativi si ha la reazione catodica con un meccanismo contrario, ovvero l'analita viene prima ridotto e poi riossidato se è reversibile. In condizioni di reversibilità il rapporto tra le due correnti di picco è unitario mentre la posizione dei due picchi non viene minimamente influenzata dalla variazione della velocità di scansione.

I parametri caratteristici ricavabili dal voltammogramma ciclico finale sono il potenziale di picco ( $E_p$ ) per analisi qualitative e la corrente di picco ( $I_p$ ) per analisi quantitative. Quest'ultima in condizioni di reversibilità dipende da diversi parametri tra cui la concentrazione dell'analita, messi in relazione mediante l'equazione di Randles-Sevcik:

$$I_p = 0.4463 n F A \left( \frac{n F}{R T} \right)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C$$

dove  $n$  è il numero di moli di elettroni trasferiti per moli di specie elettroattiva trasformata,  $A$  è la superficie dell'elettrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  è il coefficiente di diffusione ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $v$  è la velocità di scansione ( $\text{Vs}^{-1}$ ) e  $C$  è la concentrazione dell'analita ( $\text{mol cm}^{-3}$ ). Da tale equazione si può dedurre anche che l'intensità della corrente di picco cresce con l'aumentare della velocità di scansione.

Il parametro  $E_p$  è correlato al potenziale standard della coppia redox ( $E_0$ ) che, in condizioni di reversibilità, è dato dalla semisomma dei due potenziali di picco:  $E_0 = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$ . Nel caso in cui l'analita sia allo stato solido, l'estrapolazione dei due valori di potenziale viene eseguita prendendo i due rispettivi punti di onset sulle curve. I due valori di potenziale di reazione anodica e catodica estrapolati dal voltammogramma ciclico sono correlati rispettivamente con l'energia (in eV) dell'orbitale molecolare HOMO e LUMO mediante la scala assoluta [7] per cui dalla differenza dei due valori si può ricavare il gap energetico  $\Delta E$ .

### 3.5 Reattore alle microonde

Le microonde sono radiazioni elettromagnetiche aventi lunghezze d'onda comprese nel range di  $10^{-3}$  e  $10^0$  metri e sono localizzate tra gli infrarossi e le onde radio sullo spettro elettromagnetico.

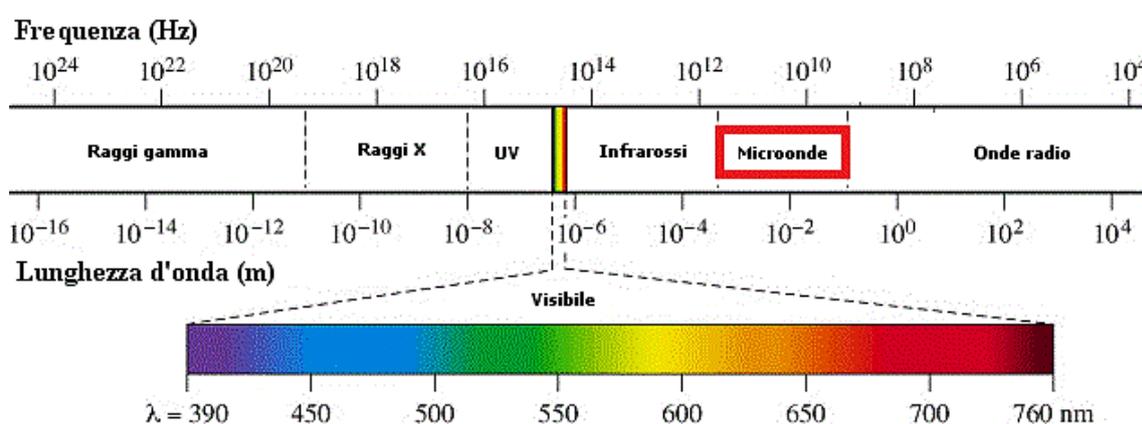


Figura 3.5-1 Spettro elettromagnetico e localizzazione delle microonde

Tali radiazioni possono essere sfruttate come fonti energetiche in diverse applicazioni, anche nella sintesi organica <sup>[8][9]</sup> in cui trovarono uso per la prima volta nel 1986. Effettuare sintesi chimiche mediante l'ausilio delle microonde, nelle opportune condizioni, porta dei vantaggi sui tempi di reazione poiché consente di portarle a compimento in tempi molto ridotti, riducendo anche i costi energetici collegati. Inoltre in alcuni casi è stato sperimentalmente osservato che con tale via sintetica si ottimizza la resa e si riduce la probabilità di ottenere sottoprodotti e reazioni secondarie.

Il motivo per cui le microonde migliorano notevolmente la cinetica di reazione è da ricondurre non ad un fattore energetico, in quanto per la loro frequenza tipica hanno un'energia troppo bassa per rompere dei legami chimici, ma ad un fattore termico. Il metodo si basa infatti su un efficiente riscaldamento della miscela di reazione, la quale assorbe l'energia delle microonde e la converte in calore riuscendo a raggiungere temperature elevate in un tempo molto ridotto confrontato, ad esempio, con il metodo di riscaldamento tramite bagno ad olio. L'efficienza di tale processo dipende dai materiali impiegati e dalla loro abilità di eseguire la conversione in calore, che risulta tanto migliore quanto più le molecole sono polari. È stato sperimentalmente provato che reagenti e solventi polari assorbono molto più velocemente e in maggiori quantità le microonde rispetto a sostanze meno polari o apolari e ciò è correlato alla costante dielettrica della sostanza. Il fattore di perdita  $\tan\delta$  è un parametro utile per quantificare l'abilità di una specifica sostanza nel convertire energia elettromagnetica in calore ad un certo valore di frequenza e temperatura, ed è definito dal seguente rapporto:

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

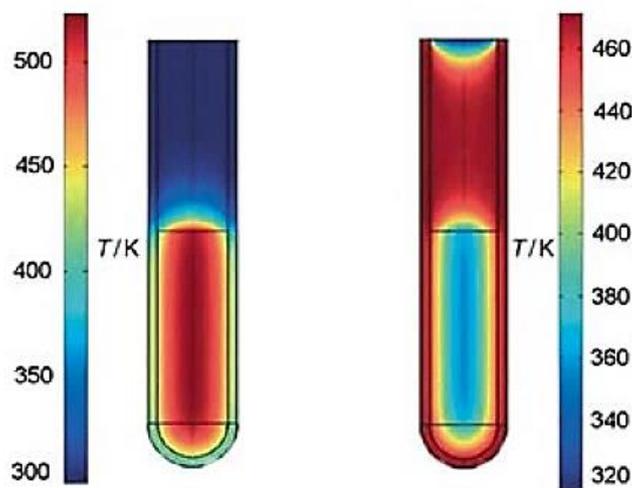
dove  $\epsilon''$  è la perdita dielettrica e indica l'efficienza con cui la radiazione è convertita in calore mentre  $\epsilon'$  è la costante dielettrica e indica l'abilità delle molecole ad essere polarizzate in un campo elettrico. Maggiore è il valore del  $\tan\delta$  della molecola, più questa sarà in grado di assorbire le microonde e di convertirle. Pertanto in reazioni assistite dalle microonde vengono generalmente usati solventi con valori di  $\tan\delta$  medio-alti; solventi con basso  $\tan\delta$  possono essere impiegati solo se i reagenti o altre sostanze presenti nella miscela di reazione sono abbastanza polari da avere complessivamente buone proprietà dielettriche.

Solvent	$\tan\delta$	Solvent	$\tan\delta$
ethylene glycol	1.350	DMF	0.161
ethanol	0.941	1,2-dichloroethane	0.127
DMSO	0.825	water	0.123
2-propanol	0.799	chlorobenzene	0.101
formic acid	0.722	chloroform	0.091
methanol	0.659	acetonitrile	0.062
nitrobenzene	0.589	ethyl acetate	0.059
1-butanol	0.571	acetone	0.054
2-butanol	0.447	tetrahydrofuran	0.047
1,2-dichlorobenzene	0.280	dichloromethane	0.042
NMP	0.275	toluene	0.040
acetic acid	0.174	hexane	0.020

**Figura 3.5-2** Fattori di perdita ( $\tan\delta$ ) di alcuni solventi alla frequenza di 2.45 GHz e alla temperatura di 20 °C

Il meccanismo del processo avviene mediante una polarizzazione dipolare, ovvero irraggiando il campione alle frequenze delle microonde e applicando quindi un campo elettrico, la componente polare tende ad allinearsi con esso. Nel momento in cui l'intensità del campo elettrico applicato oscilla, le molecole tendono più o meno velocemente a riallinearsi con il campo. Durante tale processo parte dell'energia viene persa sotto forma di calore mediante perdita dielettrica e attrito molecolare e la quantità di calore generato è influenzata dall'abilità delle molecole ad allinearsi con la frequenza del campo applicato.

Un altro vantaggio del riscaldamento mediante le microonde, oltre alla velocità, è la sua efficienza in quanto non vi sono dispersioni termiche. Impiegando dei materiali trasparenti alle microonde per il reattore, esso non subisce in alcun modo variazioni di temperatura e tutta l'energia irraggiata giunge direttamente alla miscela di reazione. Nel metodo di riscaldamento conduttivo avviene invece il contrario, ovvero l'energia termica irraggiata, a causa della sua conduttività termica, viene parzialmente assorbita dal materiale del reattore prima di giungere alla miscela di reazione e generalmente esso raggiunge una temperatura media più alta di quella della miscela.



**Figura 3.5-3** Gradienti di temperatura dopo un minuto di irraggiamento con microonde (a sinistra) e in un sistema di riscaldamento con bagno ad olio (a destra)

È stato sperimentalmente osservato che il volume della miscela di reazione influenza la velocità del riscaldamento poiché una piccola quantità di campione è risultata avere una temperatura maggiore rispetto ad una quantità maggiore della stessa sostanza, entrambe dopo irraggiamento per uno stesso intervallo di tempo. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che se si ha un volume minore, le microonde devono scaldare una quantità minore di molecole e quindi si raggiungono temperature elevate in tempi più brevi.

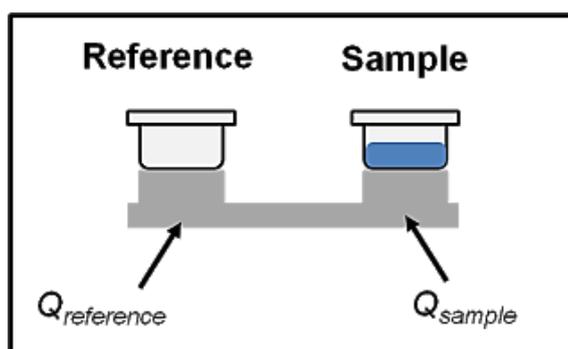
I comuni strumenti usati in laboratorio, così come anche i forni domestici a microonde, operano alla frequenza di 2.45 GHz che corrisponde ad una lunghezza d'onda di 12.24 cm. Tale valore è strategico poiché evita di avere interferenze con le telecomunicazioni e, soprattutto, ha un'energia tale da dare al dipolo molecolare tempo sufficiente per allinearsi efficacemente con il campo elettrico. I forni a microonde usati per la sintesi hanno incorporato un sistema di agitazione magnetica per omogeneizzare il più possibile il campo elettrico e, mediante una sonda in fibra ottica, vi è un controllo diretto della temperatura. Lo strumento è interfacciato ad un pc mediante il quale si possono impostare e controllare alcuni parametri di reazione, quali potenza, pressione, temperatura e tempo di reazione.

I reattori in cui viene inserita la miscela di reazione sono costituiti di un materiale trasparente alle microonde, come ad esempio il teflon, vetro borosilicato o quarzo.

### 3.6 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

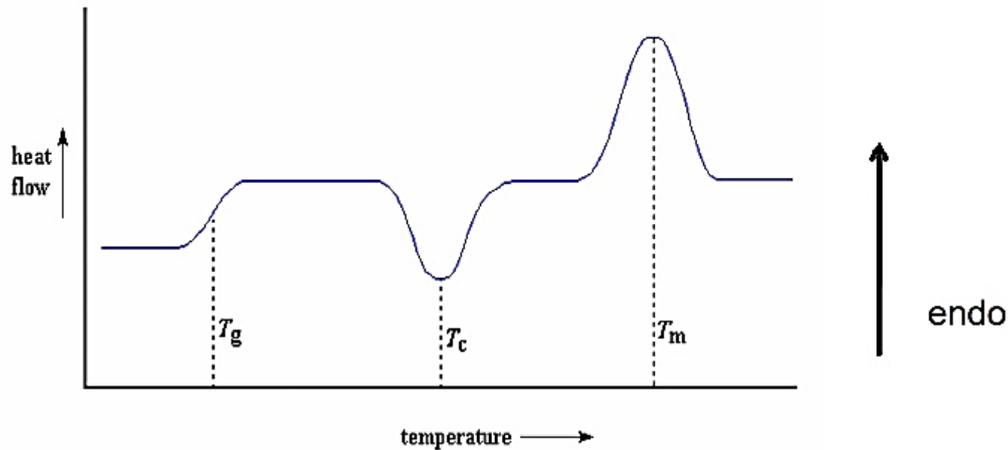
L'analisi DSC <sup>[10]</sup> è una tecnica termoanalitica che dà informazioni riguardo eventi di natura esotermica, endotermica o di altra natura che avvengono all'interno di un materiale. Sottoponendo il campione ad un riscaldamento o raffreddamento controllato tramite il calorimetro, si possono ricavare suoi parametri caratteristici, quali le temperature e la natura eso/endotermica delle transizioni di fase e il grado di cristallinità.

Nello specifico, l'analisi si esegue ponendo una piccola aliquota del campione (massimo 10 mg) in una capsula di alluminio, o pan, e prendendo come riferimento un'altra capsula vuota. Entrambi vengono posti su due supporti su cui sono alloggiate delle termocoppie che, una volta avviata la scansione termica, vengono mantenute costantemente alla stessa temperatura ad opera del calorimetro. Quest'ultimo infatti registra la differenza tra il flusso di calore nelle due celle necessaria per mantenere le condizioni isoterme.



**Figura 3.6-1** Disposizione schematica del pan contenente il campione e di quello di riferimento

In corrispondenza di una transizione di fase del campione, inevitabilmente la sua situazione termica risulterà alterata e lo strumento dovrà fornire una quantità di flusso di calore maggiore o minore rispetto quella da fornire al riferimento. Tale evento si verifica, ad esempio, quando il campione giunge alla sua temperatura di transizione vetrosa (nel caso di un polimero) che sarà osservabile sul termogramma come un punto di flesso; oppure quando si raggiunge la temperatura di fusione ( $T_m$ ) e di cristallizzazione ( $T_c$ ) che daranno sul grafico un segnale a forma di picco. In figura **3.6-2** il picco per la  $T_m$  è positivo (rivolto verso l'alto), essendo una transizione endotermica, mentre quello per la  $T_c$ , essendo una transizione esotermica, è negativo (rivolto verso il basso).



**Figura 3.6-2** Esempio di termogramma DSC con evidenziate le temperature caratteristiche di  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_m$

Oltre alle temperature critiche, da un termogramma DSC si può ricavare anche il grado di cristallinità di un materiale che è correlato al  $\Delta H$  relativo alla transizione di fase. L'area sottesa alla curva in corrispondenza del picco è un  $\Delta H$  espresso in J/g e, conoscendo l'entalpia di fusione di un campione 100% cristallino ( $\Delta H_c$ ), si può determinare la % di cristallinità del campione in esame mediante la relazione:

$$\% \text{ cristallinità} = (\Delta H / \Delta H_c) \cdot 100$$

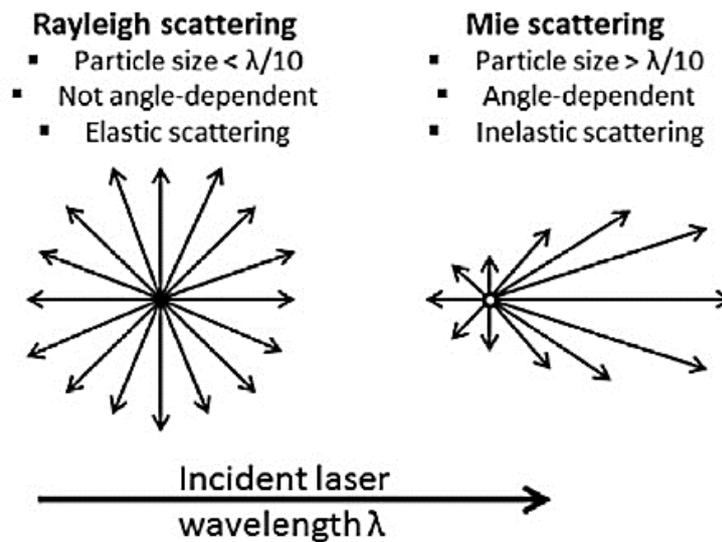
Nell'ambito dei polimeri il valore di  $\Delta H_c$  è un valore tabulato e ricavato mediante delle estrapolazioni, in quanto non esiste un polimero totalmente cristallino.

L'analisi termica viene generalmente effettuata in un'atmosfera inerte e anidra per rimuovere le sostanze volatili ed evitare che l'eventuale umidità presente condensi, sfalsando i dati finali. Un parametro da definire per avere dati attendibili è la velocità di scansione, dalla quale dipendono fortemente i valori di  $T_g$ ,  $T_m$  e  $T_c$  poiché si dà più o meno tempo alle molecole per far avvenire la transizione di fase.

### 3.7 Dynamic Light Scattering (DLS)

È una tecnica di caratterizzazione <sup>[11]</sup> utile per analizzare particelle in sospensione o soluzione e determinarne parametri quali la distribuzione delle dimensioni, l'indice di polidispersità (PDI) e lo Z- potential ( $\zeta$ ).

Il metodo consiste nel determinare l'intensità di luce scatterata dal campione quando questo viene investito da un fascio di laser monocromatico ad una determinata  $\lambda$ . Se le particelle hanno dimensioni minori di  $\lambda/10$  si ha il fenomeno dello scattering di Rayleigh, ovvero il campione scattera la luce in tutte le direzioni con la stessa intensità in modo elastico. Per dimensioni maggiori del valore di  $\lambda/10$  avviene, invece, uno scattering di Mie per cui la luce è scatterata in modo inelastico e con intensità disuguale nelle diverse direzioni.



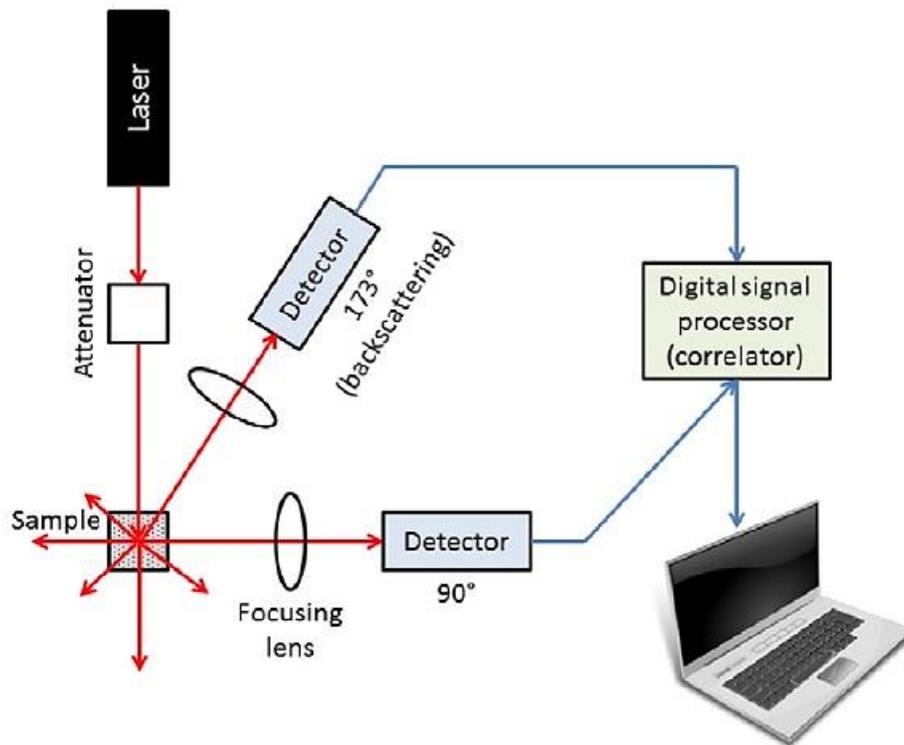
**Figura 3.7-1** Differenze schematiche nei due tipi di scattering

Le particelle in sospensione o in soluzione si muovono continuamente con una velocità che varia con le dimensioni, dalla quale dipende anche l'intensità della luce scatterata. Essendo le due cose correlate, lo strumento pertanto è in grado di misurare le dimensioni delle particelle determinando l'intensità della luce trasmessa dal campione: più piccole saranno le particelle, più alta sarà la velocità e l'intensità della luce.

Le dimensioni sono determinate misurando il diametro idrodinamico delle particelle, cioè il diametro dell'unità che comprende l'intera particella con le eventuali specie adsorbite sulla superficie.

Lo strumento è costituito da una sorgente laser monocromatica ad una specifica  $\lambda$  seguita da un attenuatore che altera il potere del laser. Il fascio di luce giunge sul campione che viene introdotto nello strumento all'interno di una cuvetta, in vetro o plastica. In strumenti più all'avanguardia, sono disponibili anche cuvette con incorporati degli elettrodi per

effettuare le misure del Z-potential. La luce scatterata dal campione giunge poi ad un detector per determinarne l'intensità e trasformarla in un segnale elettrico per elaborare i dati finali.



**Figura 3.7-2** Schema a blocchi di uno strumento DLS

Il detector è posto ad un angolo di  $90^\circ$  rispetto il raggio incidente nei comuni strumenti, mentre in quelli più tecnologici si trova ad un angolo di  $173^\circ$  e permette così di rilevare anche il backscattering e i segnali di bassa intensità.

Molto importante è la concentrazione con la quale il campione viene esaminato, poiché un valore troppo alto provocherebbe il fenomeno di multi-scattering se il raggio di luce scatterato da una particella interagisce con altre particelle prima di giungere al detector e faciliterebbe la formazione di aggregati. Un valore troppo basso, invece, potrebbe non generare un'intensità di luce scatterata sufficiente per analizzare il campione. Pertanto un valore ottimale di concentrazione dovrebbe evitare entrambi i fenomeni e questo dipende da diversi fattori, senza poter dare quindi un valore ideale valido per tutti i campioni. Anche il solvente in cui viene preparato il campione deve essere valutato accuratamente in quanto

alcuni di essi, come il toluene, scatterano la luce ed interferiscono con l'analisi come rumore di fondo e, soprattutto, devono rendere la sospensione o soluzione limpida ed omogenea. Un inconveniente della tecnica di analisi DLS risiede nella sua bassa risoluzione in quanto lo strumento non è in grado di discriminare particelle aventi diametro con valori troppo vicini tra loro e in tal caso darebbe solo un picco molto allargato con un alto valore di PDI che non rispecchia la situazione reale.

### **3.8 Microscopia elettronica a scansione (SEM)**

È una tecnica utile per analizzare un materiale su scala nanometrica o micrometrica, raggiungendo degli ingrandimenti fino ad un valore di 300.000x e fornendo, quindi, immagini molto dettagliate del campione in scala di grigi. I materiali analizzati possono essere sia di origine organica che inorganica, includendo anche metalli e polimeri <sup>[12][13]</sup>.

Un microscopio utilizzato per tali analisi è dotato di una sorgente di elettroni ad alta energia in un range tra 100 e 30.000 eV che tipicamente consiste in un filamento in tungsteno. Il fascio elettronico generato viaggia attraverso delle lenti elettromagnetiche che hanno la funzione di comprimere il fascio fino ad uno spessore minimo di 10 nm: tale processo è indispensabile per l'ottenimento di immagini SEM con elevate risoluzioni. In seguito, mediante un sistema di deflessione presente sull'ultima lente il fascio elettronico viene deflesso in modo controllato e diretto verso il campione per effettuare una scansione e analizzare specifiche aree della superficie. L'interazione degli elettroni con gli atomi dell'analita genera dei segnali i quali giungono ad un rivelatore. Quest'ultimo li converte in impulsi elettrici e li trasmette ad un monitor su cui, a fine scansione, sarà visibile l'immagine SEM risultante. Per ottenere dei risultati ottimizzati, si possono variare alcuni parametri per modulare i livelli di luminosità dell'immagine o per variarne il grado di ingrandimento.

La tecnica SEM permette di analizzare non solo la superficie del campione ma anche gli strati più interni. Infatti, gli elettroni bombardati penetrano il campione ad una profondità che dipende dal numero atomico Z degli atomi che costituiscono l'analita: all'aumentare del valore di Z il grado di profondità diminuisce. Di conseguenza, i segnali elettronici generati in seguito al bombardamento possono avere origine in diverse profondità del campione dando informazioni differenti.

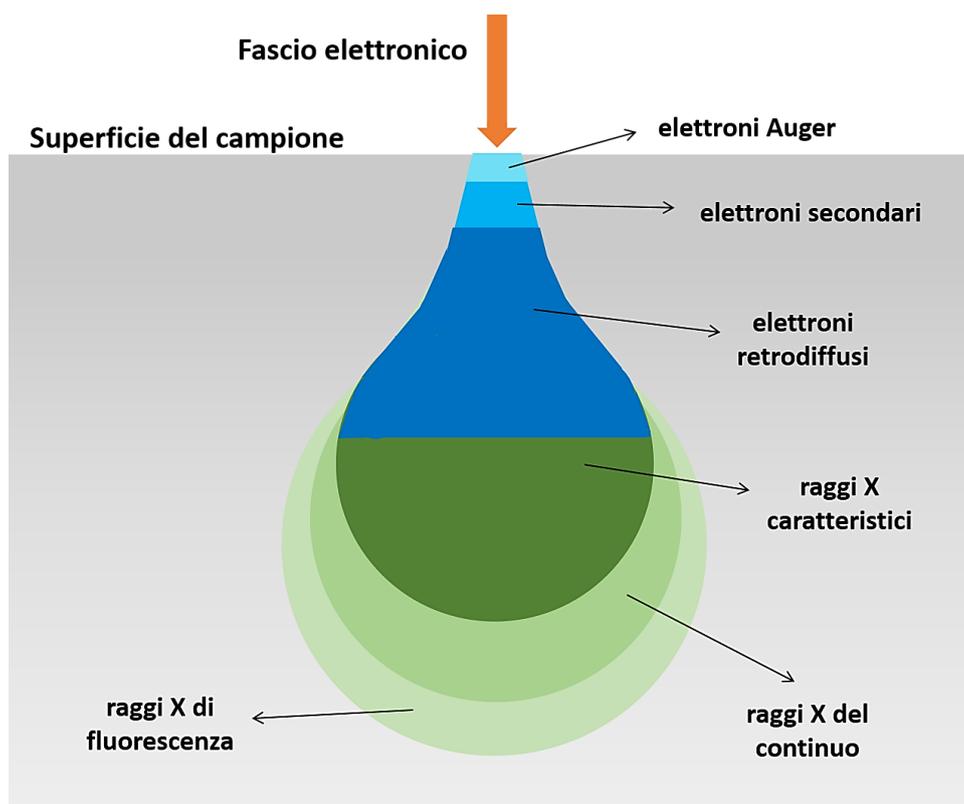
Si distinguono 4 diverse tipologie di elettroni:

*Electroni Auger*: si trovano negli strati superficiali del campione (1-5 nm) e vengono emessi per effetto Auger.

*Electroni secondari*: sono elettroni del campione presenti anch'essi ad una bassa profondità (circa 5-50 nm) che vengono espulsi in seguito al bombardamento con il fascio elettronico. Essi permettono un'osservazione morfologica del campione ad alta risoluzione e la rilevazione anche di piccoli dettagli.

*Electroni retrodiffusi (backscattered)*: sono elettroni del fascio elettronico che vengono riemessi dal campione dopo la collisione e con un'energia prossima a quella iniziale. Permettono di acquisire informazioni sugli strati più profondi, seppur con risoluzione minore, e determinano inoltre la composizione dell'analita poiché sono riemessi con intensità differente a seconda del numero atomico Z degli atomi con cui essi interagiscono.

*Raggi X caratteristici*: provengono dalle regioni più profonde del campione.



**Figura 3.8-1** Rappresentazione grafica dei segnali generate dal campione in seguito a bombardamento elettronico

Le analisi SEM vengono condotte in condizioni di alto vuoto per permettere la propagazione degli elettroni e, inoltre, richiedono particolari accortezze per una riproducibilità ottimale.

Innanzitutto, bisogna fare in modo che non vi sia accumulo di carica durante l'esecuzione dell'analisi e per tale motivo il campione viene messo a terra nella zona di analisi. Inoltre, se l'analita non è conduttivo viene rivestito con un metallo e disidratato se contiene tracce di umidità.

## Bibliografia

- [1] T. J. Mason, *Ultrasound in synthetic organic chemistry*, Chem. Soc. Reviews (1997), 26, 443-451
- [2] Skogg, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di chimica analitica*, EdiSES seconda edizione, pp 784-802
- [3] Skogg, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di chimica analitica*, EdiSES seconda edizione, pp 745-774
- [4] Skogg, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di chimica analitica*, EdiSES seconda edizione, pp 825-836
- [5] G. A. Mabbott, *An introduction to cyclic voltammetry*, Journal of Chemical Education (1983), 60, 697-701
- [6] P. Chooto, *Cyclic voltammetry and its applications*, IntechOpen (2018), DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.83451>
- [7] S. Trasatti, *The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations)*, Pure & Appl. Chem. (1986), 58, 955-966
- [8] R. N. Gedye, F. E. Smith, K. C. Westaway, *The rapid synthesis of organic compounds in microwave ovens*, Ca. J. Chem. (1988), 66, 17-26
- [9] C. O. Kappe, *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*, Angew. Chem. (2004), 43, 6250-6284
- [10] J. D. Menczel, R. B. Prime, *Thermal analysis of polymers*, Wiley (2009), cap. 2, 7-36

**[11]** S. Bhattacharjee, *DLS and zeta potential – what they are and what they are not?*, J. Contr. Rel. (2016), 235, 337-351

**[12]** P. F. Kane, G. B. Larrabee, *Characterization of solid surfaces*, Springer (1974), pp. 107-131

**[13]** A. Abdullah, A. Mohammed, *Scanning electron microscopy (SEM): a review* (2019)



## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 Preparazione dei polimeri

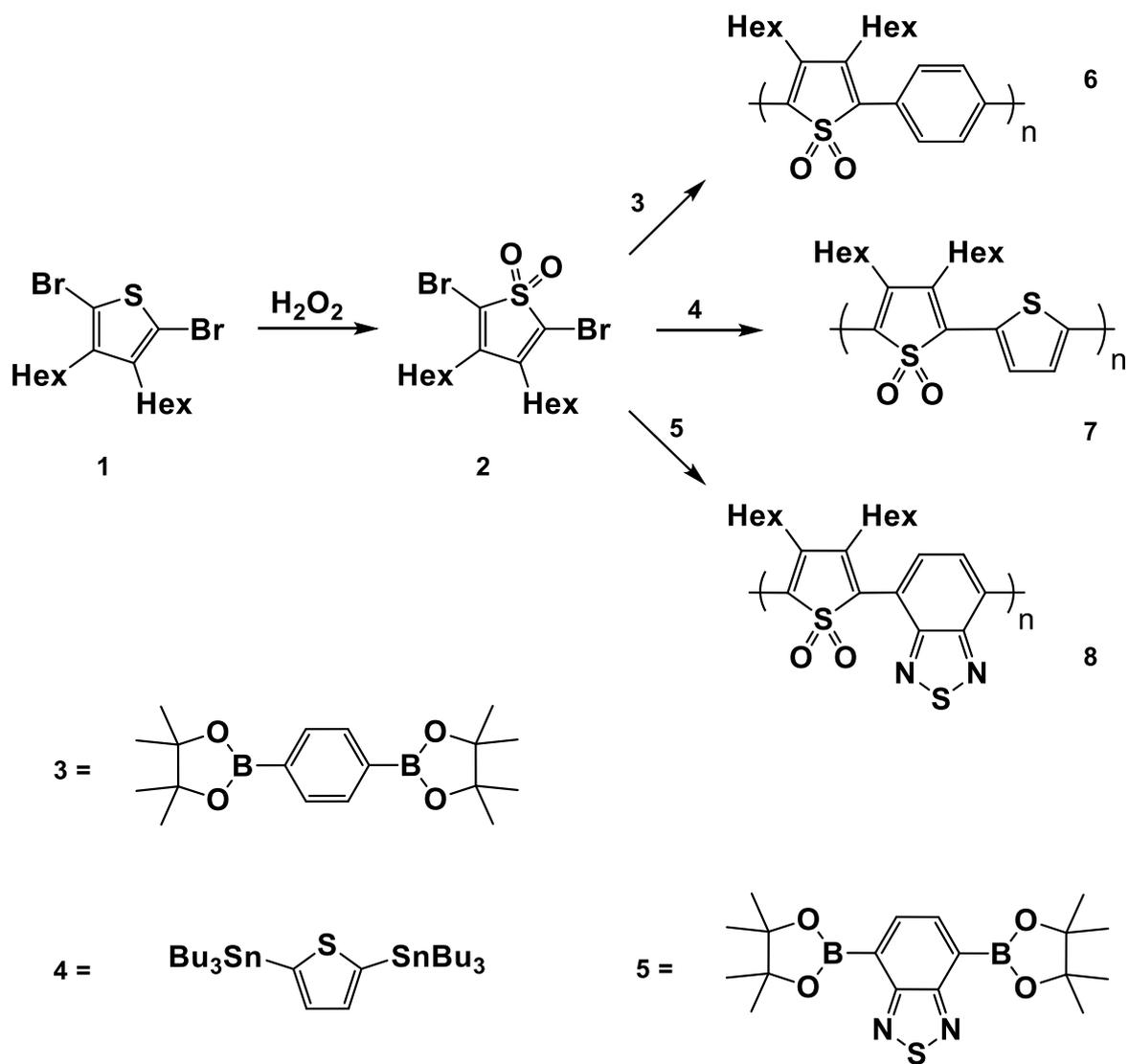
La sintesi di tutti i polimeri è riportata negli schemi delle figure **4.1-1** e **4.1-2**. Nello specifico sono state preparate due serie di 3 polimeri e in ognuna di esse si è mantenuto lo stesso gruppo accettore, rispettivamente il tiofene diossidato per i polimeri **6**, **7**, **8** ed N-esildichetopirrolidione per i polimeri **11**, **12** e **13**. All'interno di ogni classe si è variato il comonomero con un gruppo donatore, o accettore nel caso dei polimeri con sequenza A-A: due dei sei polimeri sono stati infatti preparati con la particolarità di introdurre due diversi gruppi accettori nello stesso polimero. Il secondo gruppo accettore introdotto è il benzotriadiazolo e i materiali in questione sono i polimeri **8** e **13**.

I polimeri **6**, **7**, **11** e **12** sono invece polimeri push-pull la cui struttura è costituita da unità elettron-ricche ed unità elettron-povere alternate, seguendo una sequenza A-D. Per la sintesi di tali materiali sono stati introdotti due diversi gruppi donatori, ovvero il fenile ed il tiofene.

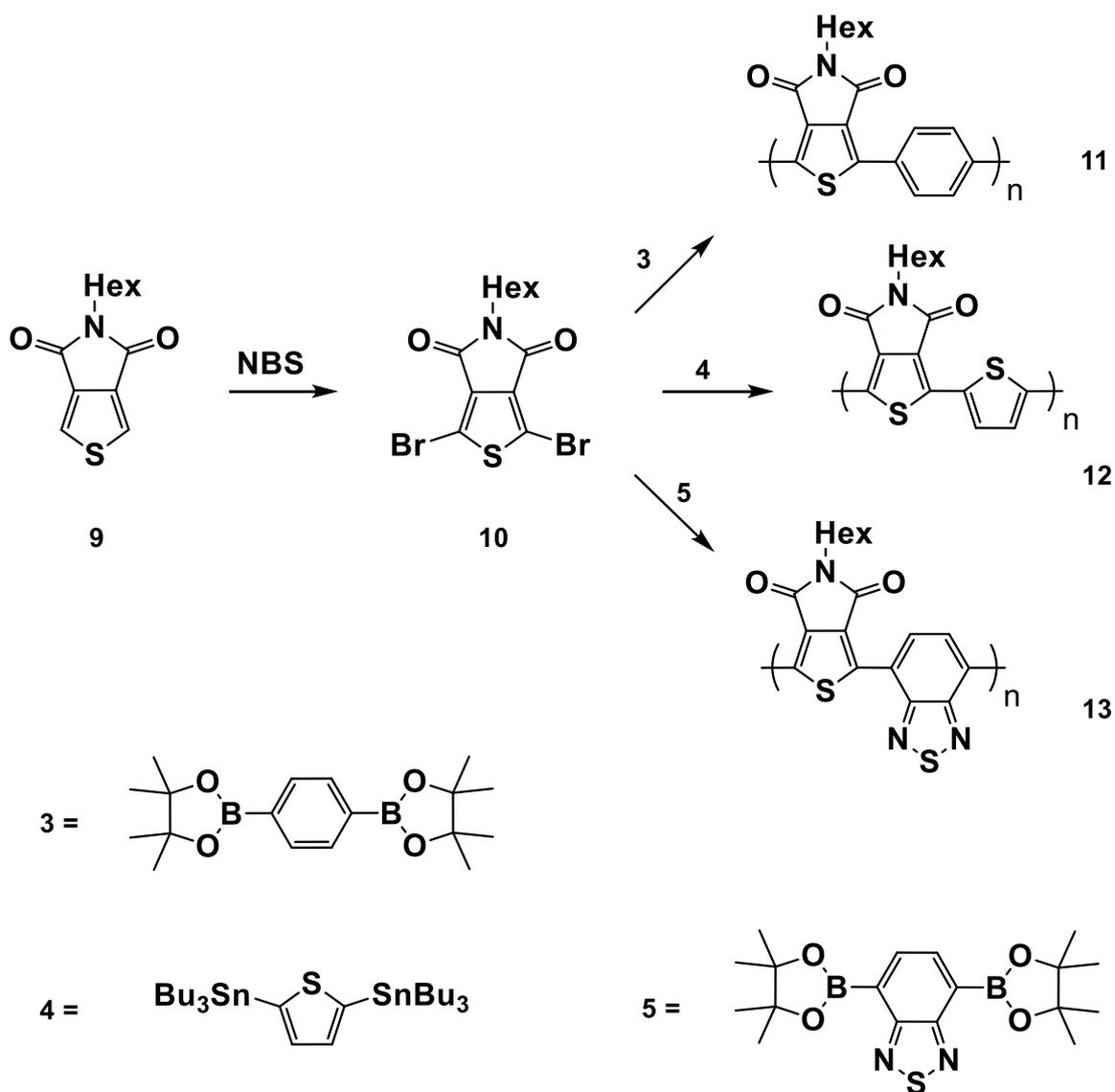
Preliminarmente alle reazioni di polimerizzazione, il substrato **1** è stato diossidato usando  $H_2O_2$  come agente ossidante e facendo decorrere la reazione con l'ausilio degli ultrasuoni. Tale tecnologia ha permesso di ottimizzare le condizioni di reazione, riducendo notevolmente i tempi di reazione e ottenendo una buona resa finale. Il tiofene diossidato **2** ottenuto rappresenta il gruppo accettore nella classe dei polimeri **6**, **7** e **8**.

Nella seconda serie di polimeri il substrato **9**, preparato precedentemente dal gruppo di ricerca presso cui ho svolto il tirocinio, è stato bromurato nelle posizioni  $\alpha$  con N-bromosuccinimide (NBS), sciogliendolo in TFA/ $H_2SO_4$ . Il gruppo accettore **10** ottenuto è stato utilizzato nella sintesi dei polimeri **11**, **12** e **13**.

I sei polimeri sono stati sintetizzati attraverso due reazioni palladio-catalizzate, ovvero il cross-coupling di Stille ed il cross-coupling di Suzuki. Nello specifico le reazioni di Stille sono state condotte scaldando con metodo tradizionale e riflussando per diverse ore la miscela di reazione mentre le reazioni di Suzuki sono state realizzate sfruttando il riscaldamento a microonde con l'ausilio di apparecchiatura dedicata, riducendo sensibilmente i tempi di reazione (decine di minuti). Le reazioni di polimerizzazione sono state condotte facendo reagire il relativo gruppo accettore con il derivato diborilato del fenile (**3**) per ottenere i polimeri **6** e **11**, con il derivato distannilato del tiofene (**4**) per ottenere i polimeri **7** e **12** e con il derivato diborilato del benzotriadiazolo (**5**) per ottenere i polimeri **8** e **13**.



**Figura 4.1-1** Schema di sintesi di poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (6), poly(SO<sub>2</sub>-Th) (7) e poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (8)



**Figura 4.1-2** Schema di sintesi di poly(Dp-Ph) (11), poly(Dp-Th) (12) e poly(Dp-Bz) (13)

Per verificare l'avvenuta polimerizzazione dei sei prodotti e per misurare il peso molecolare di tali polimeri, è stata eseguita un'analisi di Gel Permeation Chromatography (GPC). I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 1, dove si può notare che la serie di polimeri con il tiofene diossidato come gruppo accettore ha raggiunto un grado di polimerizzazione maggiore, come dimostrato dai più alti pesi molecolari che li caratterizzano.

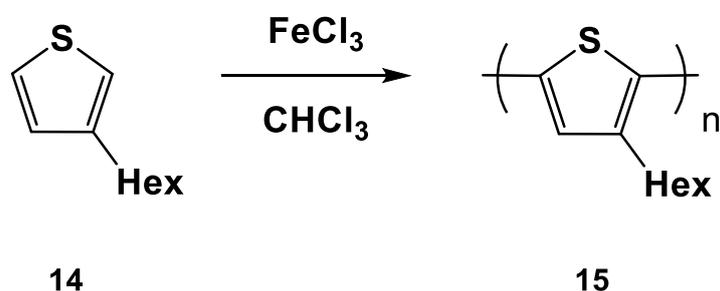
**Tabella 1** Pesi molecolari dei polimeri sintetizzati

Prodotto	$M_n$ (g · mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$M_w$ (g · mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	PDI <sup>b</sup>
<b>6</b>	3300	5100	1.5
<b>7</b>	2500	3800	1.5
<b>8</b>	2600	4200	1.6
<b>11</b>	1000	1200	1.2
<b>12</b>	1000	1300	1.3
<b>13</b>	720	900	1.2
<b>15</b>	52000	97700	1.9

a) Peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ) e peso molecolare medio ponderale ( $M_w$ )

b) Indice di polidispersità

Inoltre è stato preparato il polimero poli(3-esiltiofene-2,5-diil) (P3HT), un materiale largamente usato come elettrone-donatore in celle solari organiche. La sua sintesi è stata eseguita facendo reagire il substrato **14**, commercialmente disponibile, con  $FeCl_3$  in  $CHCl_3$  mediante polimerizzazione ossidativa, fino ad ottenere il polimero **15** con elevato peso molecolare (tabella 1).

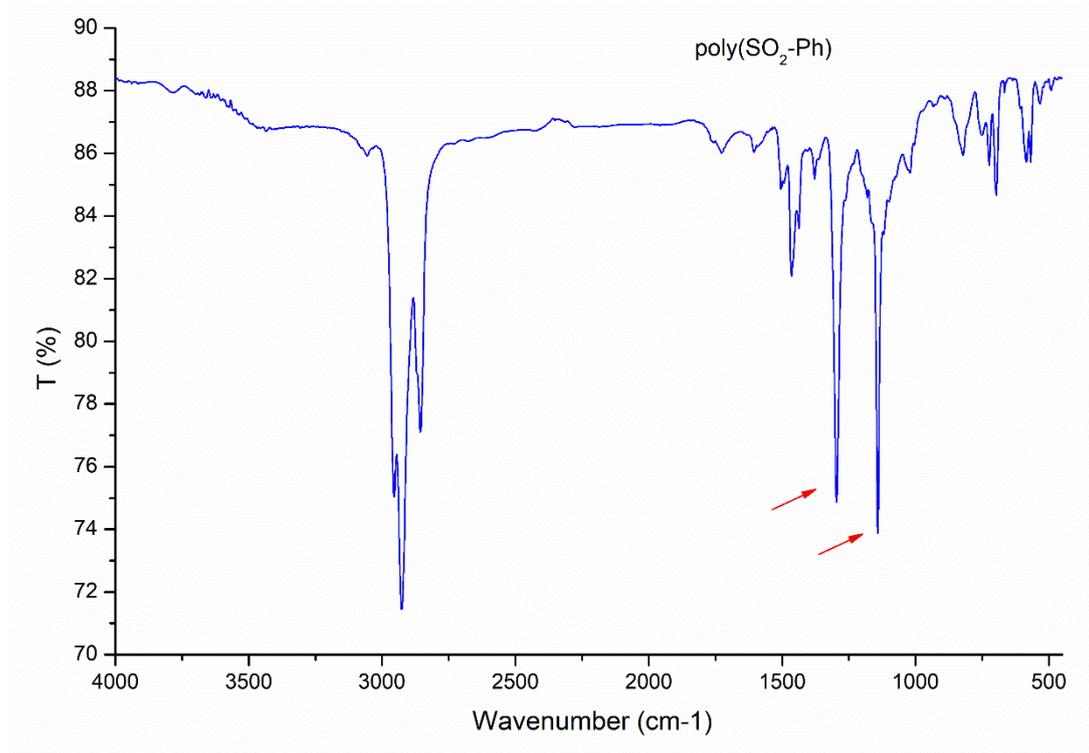


**Figura 4.1-3** Schema di sintesi del P3HT

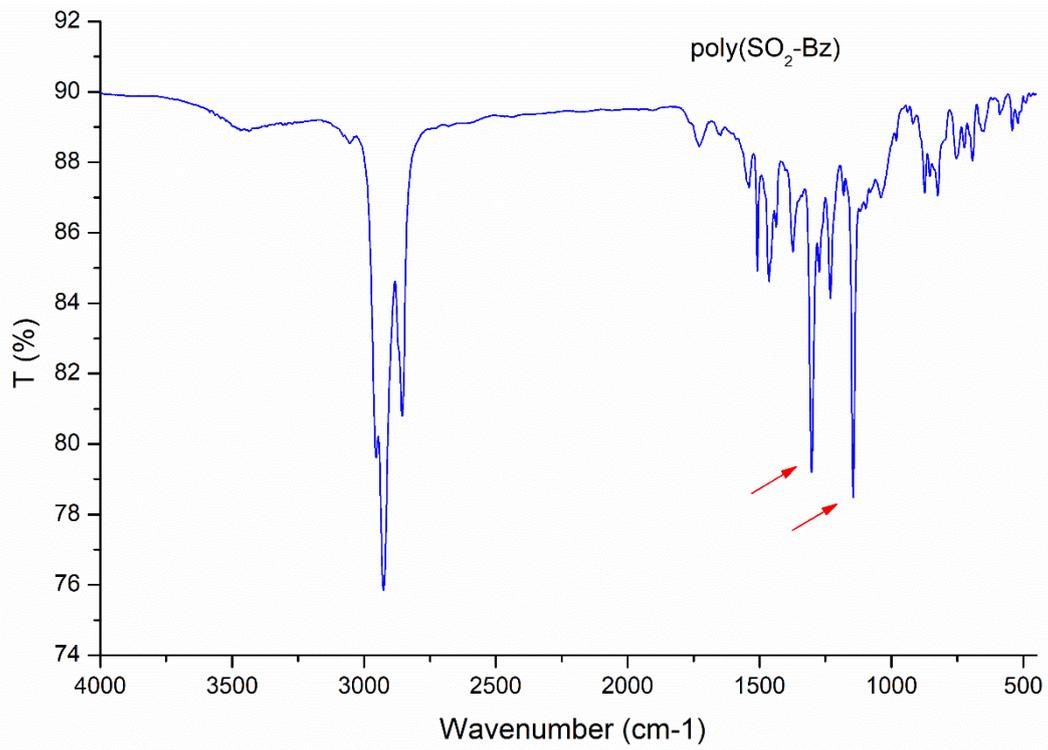
## 4.2 Analisi di spettroscopia FT-IR

Si sono registrati gli spettri infrarossi dei sei polimeri conducendo l'analisi del campione poly(Dp-Bz) in solido su pasticca di KBr e le analisi dei restanti cinque polimeri depositandoli su disco di KBr. Ciò è stato utile per determinare la struttura dei gruppi accettori introdotti in ciascuna delle due serie di polimeri, ovvero il tiofene diossidato ed N-esildichetopirrolidione. È stata confermata infatti, tramite gli spettri IR, la presenza dei principali gruppi funzionali caratterizzanti tali accettori.

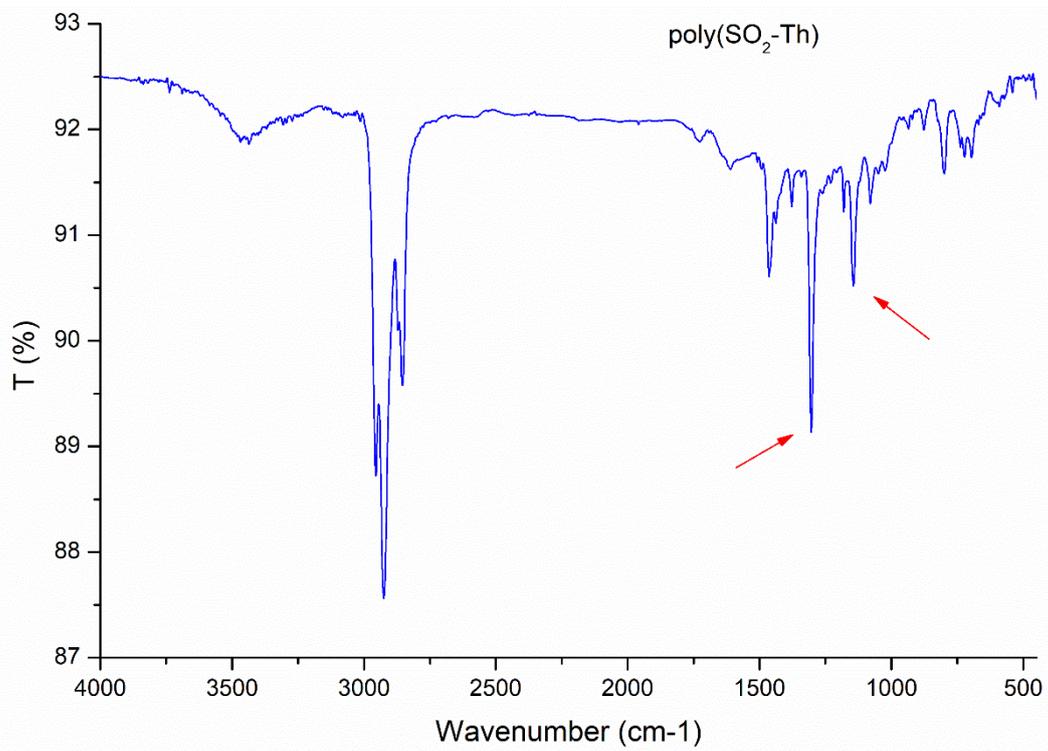
In particolare, la prima serie di polimeri aventi come gruppo accettore il tiofene diossidato ha dimostrato di avere le bande di stretching caratteristiche dei gruppi solfonici. Gli spettri riportati nelle figure 4.2-1, 4.2-2 e 4.2-3 presentano infatti due segnali a circa 1140 e 1305  $\text{cm}^{-1}$  che sono riconducibili ai due legami S=O.



**Figura 4.2-1** Spettro FT-IR del polimero poly(SO<sub>2</sub>-Ph)

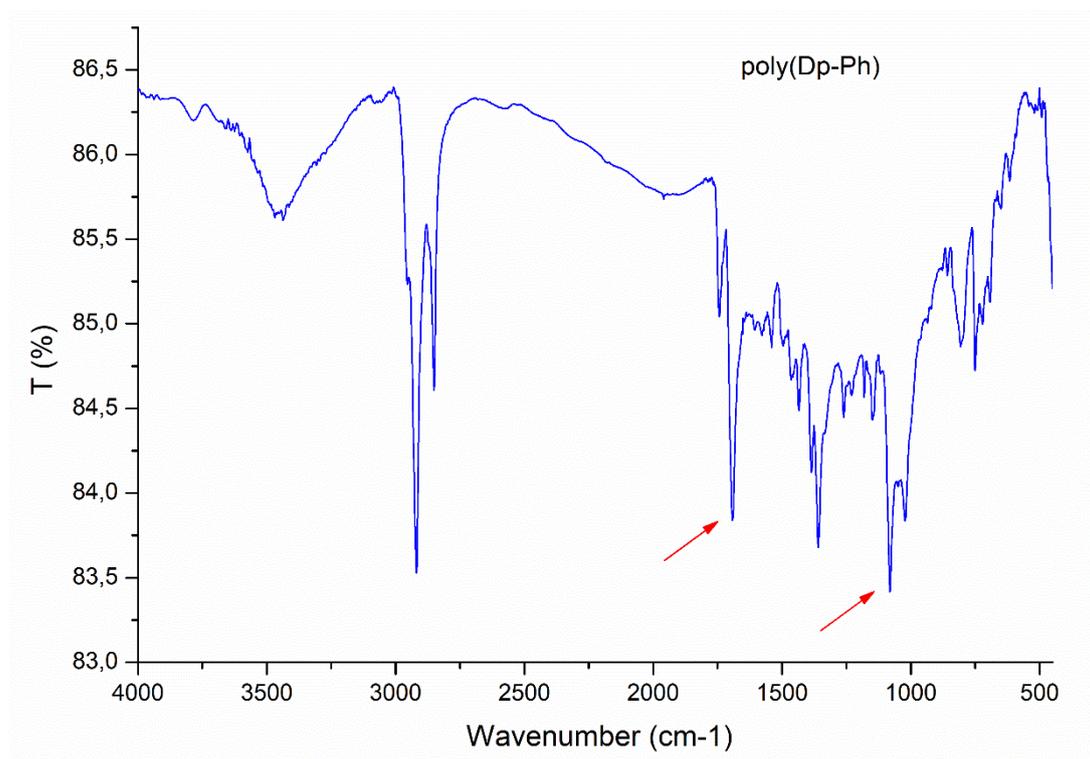


**Figura 4.2-2** Spettro FT-IR del polimero poly(SO<sub>2</sub>-Bz)

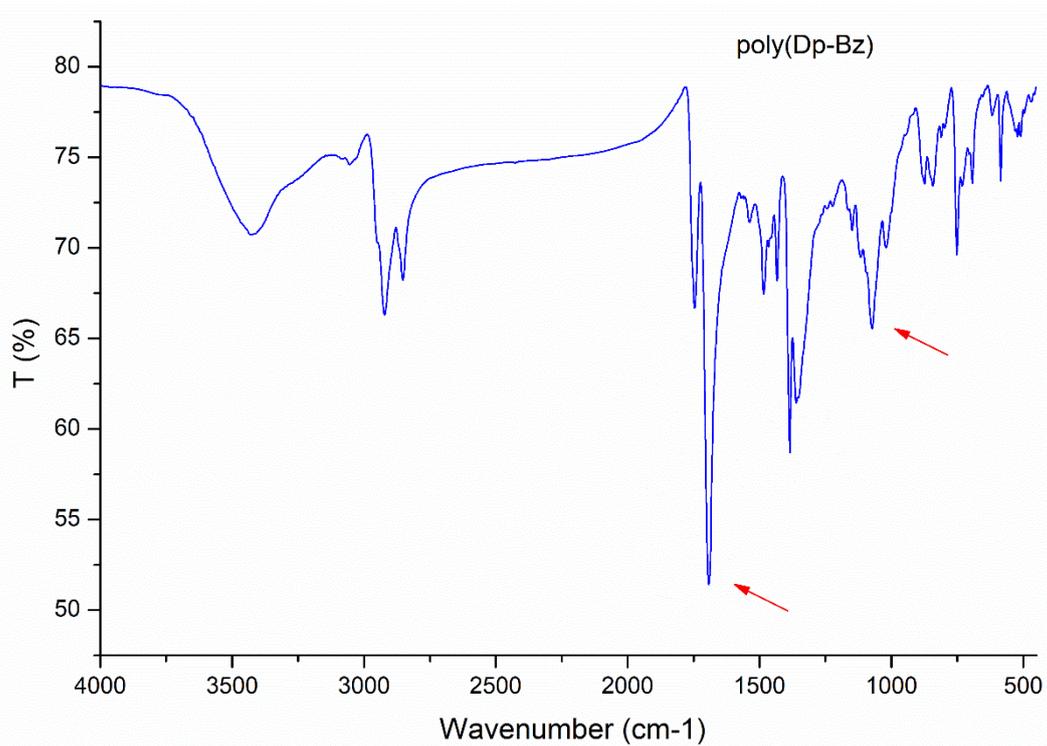


**Figura 4.2-3** Spettro FT-IR del polimero poly(SO<sub>2</sub>-Th)

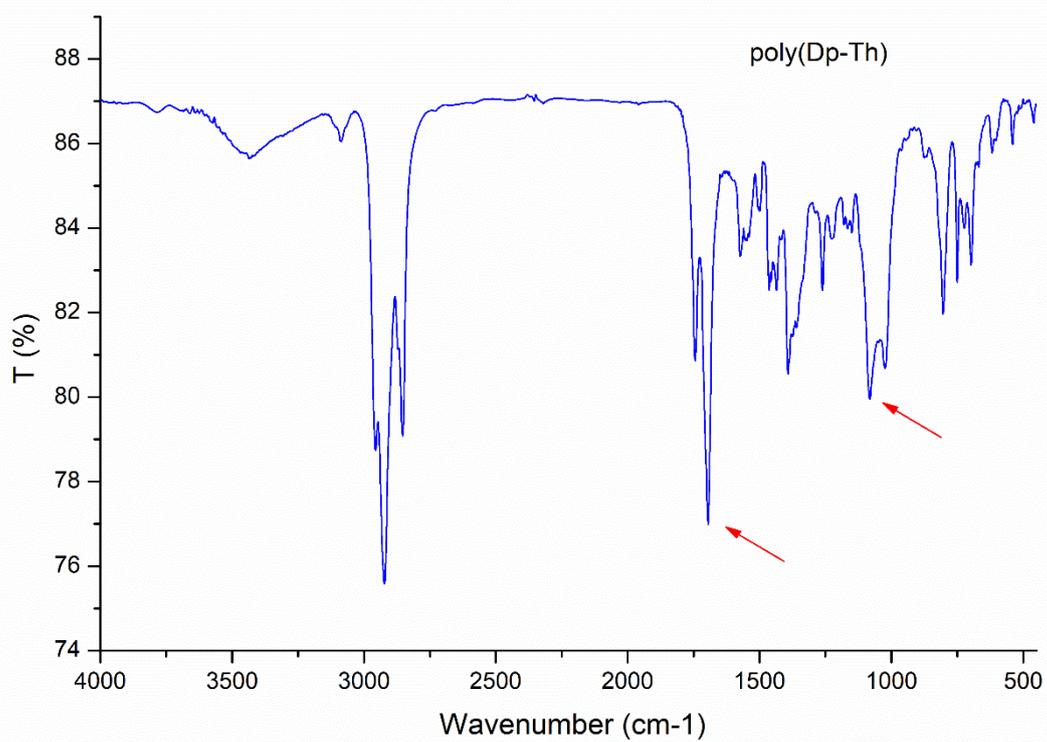
Nella seconda classe di polimeri, aventi come gruppo accettore N-esildichetopirrolidione, si può osservare (figure 4.2-4, 4.2-5 e 4.2-6) la presenza di una banda a circa  $1690\text{ cm}^{-1}$ , riconducibile allo stretching C=O del gruppo ammidico. Il segnale a circa  $1075\text{ cm}^{-1}$  rientra nel range di assorbimento infrarosso del legame C–N ed è quindi associabile al legame tra l'esile e l'azoto ammidico del gruppo accettore.



**Figura 4.2-4** Spettro FT-IR del polimero poly(Dp-Ph)



**Figura 4.2-5** Spettro FT-IR del polimero poly(Dp-Bz)

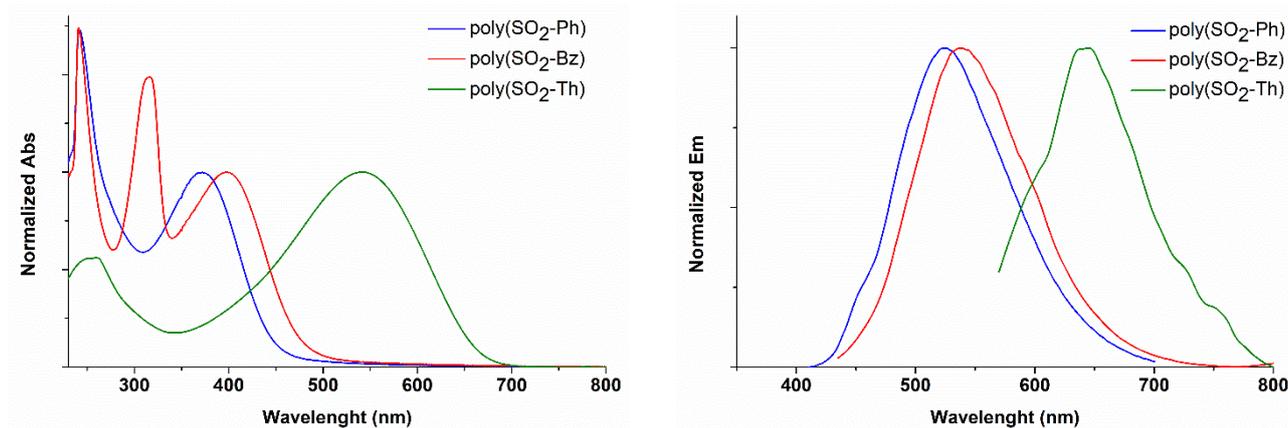


**Figura 4.2-6** Spettro FT-IR del polimero poly(Dp-Th)

### 4.3 Analisi ottiche

Al fine di caratterizzare otticamente i sei polimeri, sono state eseguite delle analisi di assorbimento e di emissione in soluzione di  $\text{CHCl}_3$ . È interessante osservare come in ciascuna delle due serie di polimeri si abbia una notevole variazione dei massimi di assorbimento e di emissione con il variare dei tre gruppi introdotti nella catena polimerica, ovvero il fenile, il tiofene e il benzotiadiazolo.

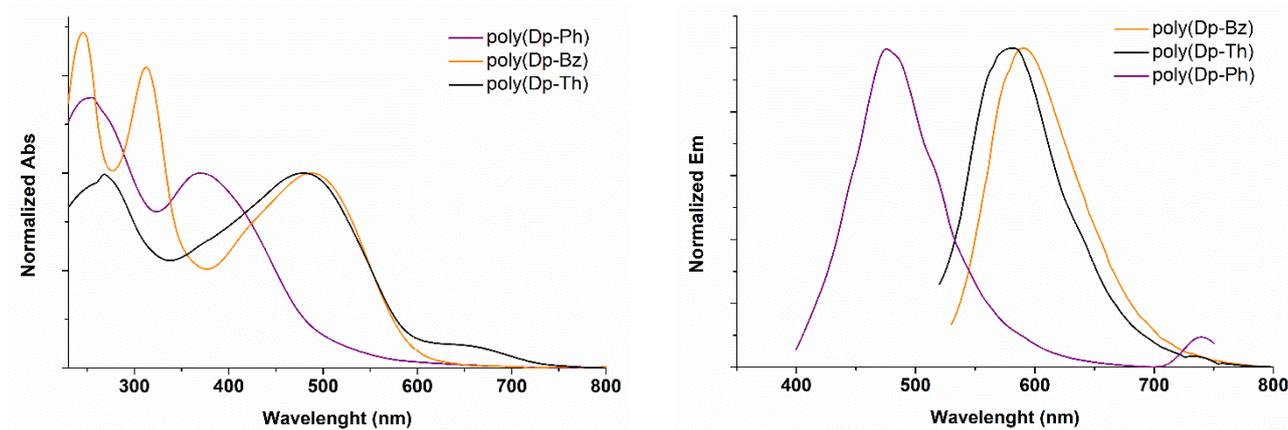
Gli spettri della prima serie di polimeri, aventi come gruppo accettore il tiofene diossidato, sono riportati in figura **4.3-1**. Il polimero poly( $\text{SO}_2\text{-Ph}$ ) presenta un massimo di assorbimento a 372 nm ed un massimo di emissione a 525 nm, con uno Stokes shift di 153 nm. Sostituendo il fenile con il gruppo accettore benzotiadiazolo, analizzando quindi il poly( $\text{SO}_2\text{-Bz}$ ), si ha un lieve red-shift del massimo di assorbimento al valore di 398 nm e del massimo di emissione al valore di 538 nm, con uno Stokes shift di 140 nm. Resta invece quasi invariata la posizione della transizione a maggior energia in assorbimento dei due polimeri, registrando una differenza di solo 1 nm. Inoltre il polimero poly( $\text{SO}_2\text{-Bz}$ ) presenta una terza banda di assorbimento alla lunghezza d'onda di 317 nm. Un sostanziale red-shift si ha introducendo come gruppo donatore il tiofene, ottenendo un massimo di assorbimento a 542 nm ed un massimo di emissione a 645 nm seppure con un'intensità molto bassa. La scarsa emissione di luce nel visibile di tale composto, come è già stato osservato in analoghe molecole ossidate, è probabilmente dovuta alla formazione di processi di disattivazione del singoletto che riducono notevolmente i tempi di vita degli stati eccitati. Dai dati ottenuti si deduce che il polimero poly( $\text{SO}_2\text{-Th}$ ) ha un valore di energy gap tra gli orbitali di frontiera HOMO e LUMO minore rispetto agli altri due polimeri e che, di conseguenza, ha una coniugazione più estesa.



	Abs (nm)	Em (nm)	Stokes shift (nm)
<b>poly(SO<sub>2</sub>-Ph)</b>	242, 372	525	153
<b>poly(SO<sub>2</sub>-Bz)</b>	241, 317, 398	538	140
<b>poly(SO<sub>2</sub>-Th)</b>	259, 542	645	103

**Figura 4.3-1** Spettri di assorbimento (a sinistra) e di emissione (a destra) dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (blu), poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (rosso) e poly(SO<sub>2</sub>-Th) (verde)

Una situazione analoga si osserva anche con la seconda serie di polimeri aventi come gruppo accettore N-esildichetopirrolidione (figura 4.3-2). Il polimero poly(Dp-Ph) risulta essere anche in questo caso il più blu-shiftato tra i tre, con un massimo di assorbimento a 370 nm ed un massimo di emissione a 476 nm, con uno Stokes shift di 106 nm. Il gruppo accettore benzotriadiazolo e il gruppo donatore tiofene dimostrano entrambi di avere circa gli stessi effetti sul massimo di assorbimento e di emissione dei due polimeri. In entrambi i casi si ha infatti un red-shift rispetto al gruppo fenilico e i valori sono molto vicini tra loro ottenendo rispettivamente 488 e 479 nm in assorbimento e 590 e 580 nm in emissione. Le bande di assorbimento a maggior energia dei tre materiali hanno tre valori diversi, registrando un massimo a 245 nm per il poly(Dp-Bz), a 255 nm per il poly(Dp-Ph) e a 268 nm per il poly(Dp-Th). Analogamente alla prima serie di campioni, anche in questo caso il polimero con il gruppo accettore benzotriadiazolo ha registrato tre diverse bande di assorbimento, associate a tre diverse transizioni energetiche.

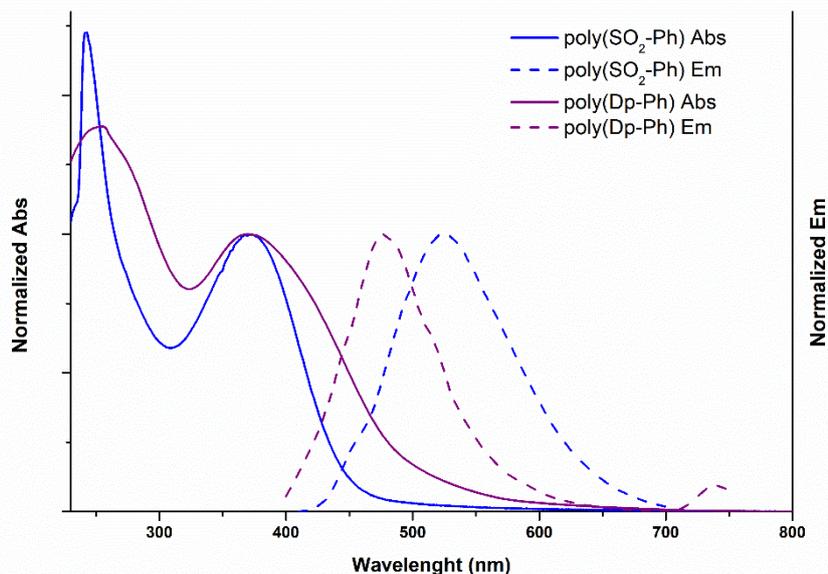


	Abs (nm)	Em (nm)	Stokes shift (nm)
poly(Dp-Ph)	255, 370	476	106
poly(Dp-Bz)	245, 313, 488	590	102
poly(Dp-Th)	268, 479	580	101

**Figura 4.3-2** Spettri di assorbimento (a sinistra) e di emissione (a destra) dei polimeri poly(Dp-Ph) (viola), poly(Dp-Bz) (arancione) e poly(Dp-Th) (nero)

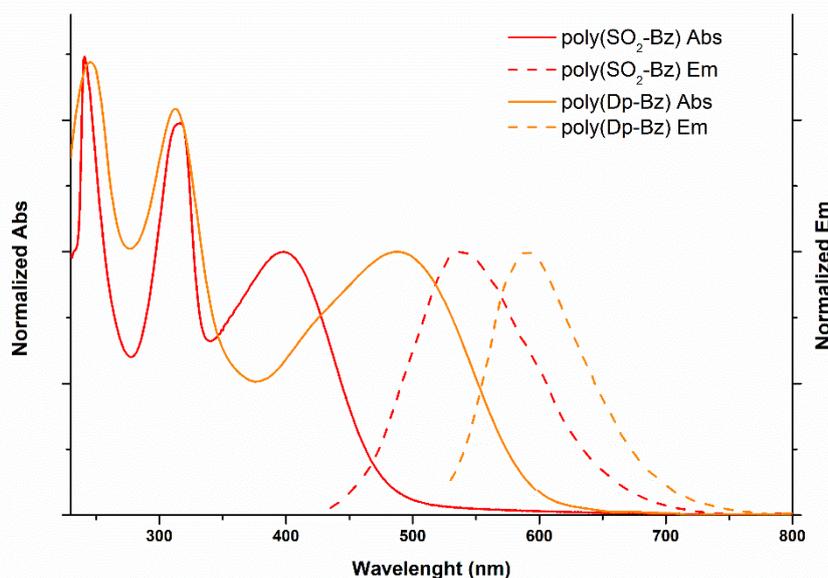
Confrontando le coppie di polimeri aventi stesso gruppo donatore nel caso di materiali con sequenza A-D, o accettore (benzotiadiazolo) nel caso dei materiali con sequenza A-A, si possono osservare gli effetti che i due gruppi accettori comportano sulle proprietà ottiche dei polimeri.

Dal confronto della prima coppia avente il fenile come gruppo donatore, si evince che pur variando il gruppo accettore dal tiofene diossidato ad N-esildichetopirrolidione il massimo di assorbimento non subisce una notevole variazione, così come anche le bande di assorbimento a maggior energia. In figura **4.3-3** si può osservare infatti che le due bande a  $\lambda$  maggiori discostano di solo 2 nm, mentre quelle a  $\lambda$  minori subiscono uno shift di appena 13 nm. Una situazione contraria si ha invece nel caso dell'emissione poiché variando il gruppo accettore si ha una differenza sostanziale tra i due massimi. Il polimero poly(SO<sub>2</sub>-Ph) risulta avere uno Stokes shift maggiore rispetto al polimero poly(Dp-Ph) e pertanto il massimo di emissione è red-shiftato sostituendo N-esildichetopirrolidione con il tiofene diossidato come gruppo accettore.



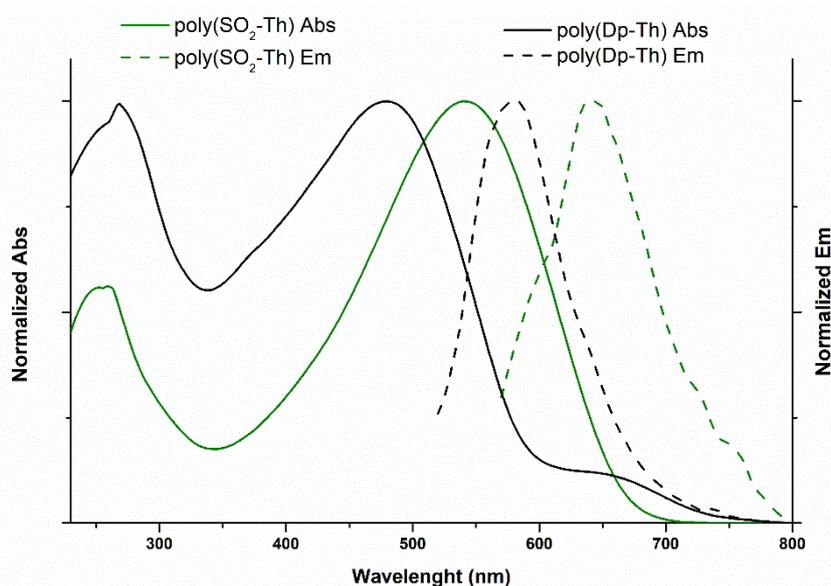
**Figura 4.3-3** Spettri di assorbimento (—) e di emissione (- - -) dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (blu) e poly(Dp-Ph) (viola)

Analizzando la coppia di polimeri aventi sequenza A-A (con il benzotiadiazolo come comonomero) risulta evidente dalla figura 4.3-4 che il gruppo accettore ha una notevole influenza sulla posizione delle bande sia in assorbimento che in emissione. In entrambi i casi si evince che il gruppo accettore N-esildichetopirrolidione determina uno spostamento batocromico dei segnali di massimo rispetto i valori ottenuti con il tiofene diossidato come gruppo accettore, con una variazione di 90 nm in assorbimento e di 52 nm in emissione. Le bande di assorbimento a maggior energia risultano invece poco influenzate dalla variazione del gruppo accettore, con uno shift di solo 4 nm per entrambe le transizioni.



**Figura 4.3-4** Spettri di assorbimento (—) e di emissione (- - -) dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (rosso) e poly(Dp-Bz) (arancione)

Infine, confrontando la coppia di polimeri aventi come gruppo donatore il tiofene (figura 4.3-5), si può osservare che sostituendo il gruppo accettore N-esildichetopirrolidione con il tiofene diossidato si ha un notevole spostamento verso il NIR dei massimi di assorbimento e di emissione. Si ha infatti uno shift da 479 a 542 nm in assorbimento e da 580 a 645 nm in emissione. Analizzando invece le bande di assorbimento a  $\lambda$  minori, risulta evidente che l'intensità di tale transizione varia notevolmente con il gruppo accettore e il polimero poly(SO<sub>2</sub>-Th) ha infatti un'assorbanza di gran lunga inferiore a quella dell'altro campione. Risultano invece poco influenzati i due massimi, registrando uno shift di solo 9 nm.



**Figura 4.3-5** Spettri di assorbimento (—) e di emissione (- - -) dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Th) (verde) e poly(Dp-Th) (nero)

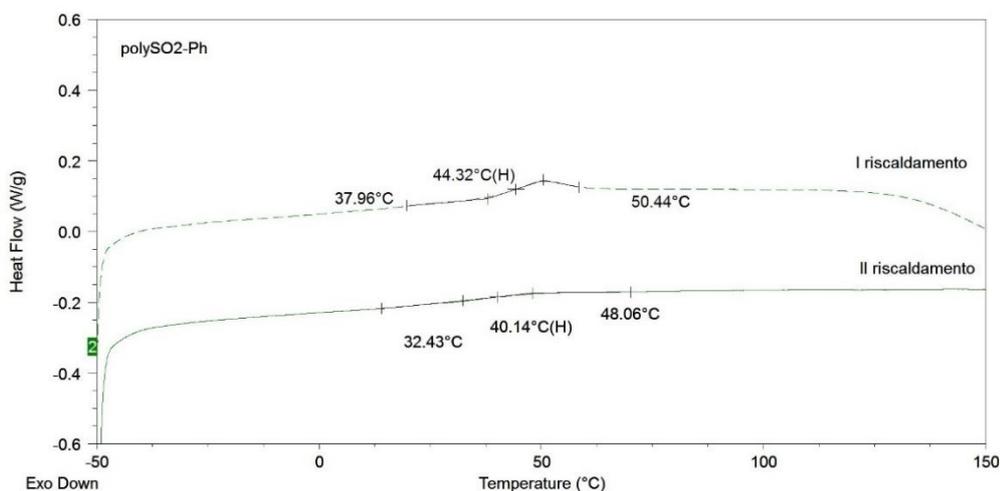
#### 4.4 Analisi termica DSC

Sono state effettuate le analisi di caratterizzazione termica dei sei polimeri mediante DSC al fine di determinare la loro temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). La  $T_g$  è un valore caratteristico di temperatura che segna la transizione dallo stato vetroso a quello gommoso che avviene nella zona amorfa di un materiale semicristallino. Tale transizione è dovuta ad un aumento della mobilità delle catene polimeriche quando queste vengono riscaldate. Pertanto, per valori di  $T > T_g$  il polimero si trova in uno stato gommoso mostrando un comportamento plastico e flessibile. Invece, per  $T < T_g$  il polimero si trova in uno stato vetroso in cui gli unici movimenti consentiti sono quelli vibrazionali, rendendolo duro e fragile.

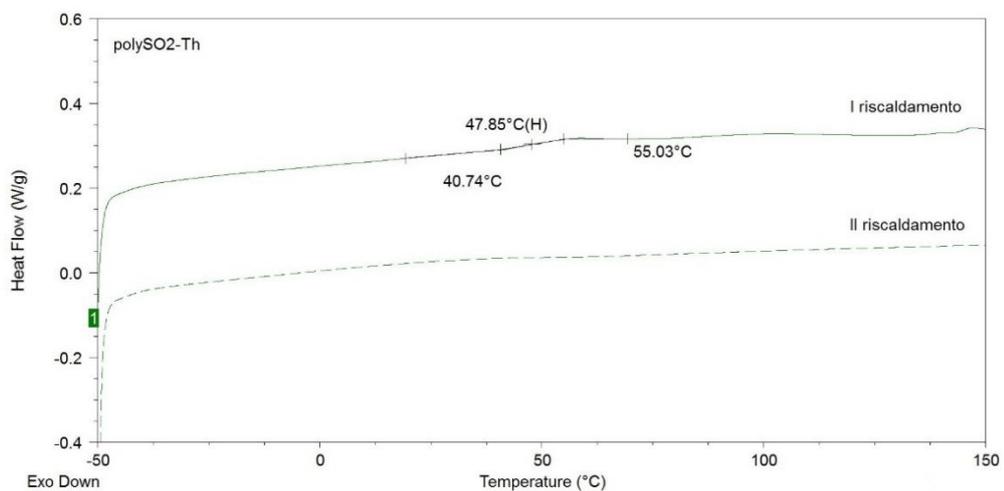
La scansione termica è stata eseguita tra -50 e 150 °C e i valori di  $T_g$  caratterizzanti i sei polimeri sono stati estrapolati dalla curva del primo riscaldamento, ottenendo i valori riportati nella tabella sottostante. Dai valori ottenuti si può notare che tra i sei polimeri il poly(Dp-Bz) ha il più basso valore di  $T_g$  pari a 26.59 °C. Dal confronto con l'altro polimero avente sequenza A-A, ovvero poly(SO<sub>2</sub>-Bz) con  $T_g$  pari a 56.28 °C, si evince che il gruppo accettore N-esildichetopirrolidione conferisce al polimero una maggiore flessibilità rispetto al tiofene diossidato. L'introduzione del fenile come gruppo donatore nel polimero con il Dp come gruppo accettore comporta invece una maggiore rigidità strutturale e infatti tale campione ha registrato il più alto valore di  $T_g$  pari a 61.61 °C.

**Tabella 2** Valori di  $T_g$  dei polimeri sintetizzati

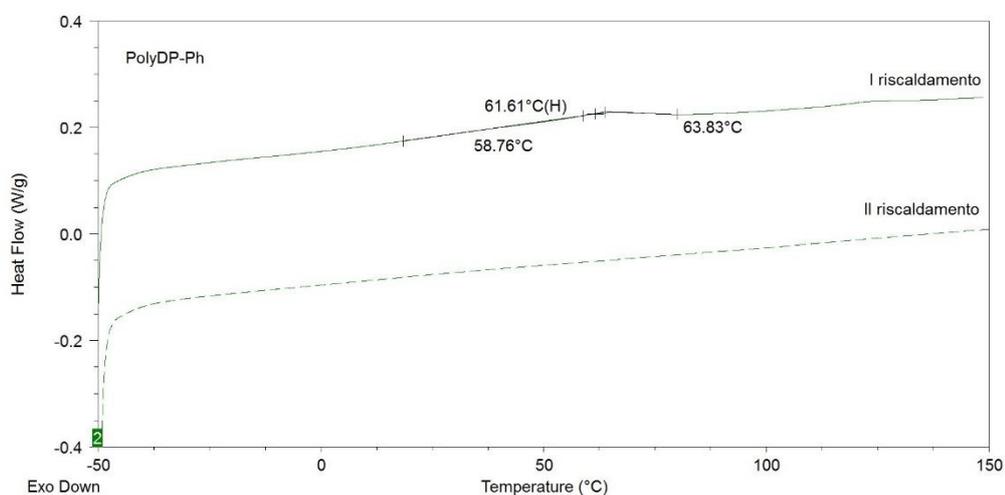
	$T_g$ (°C)
poly(SO <sub>2</sub> -Ph)	44.32
poly(SO <sub>2</sub> -Bz)	56.28
poly(SO <sub>2</sub> -Th)	47.85
poly(Dp-Ph)	61.61
poly(Dp-Bz)	26.59
poly(Dp-Th)	44.36



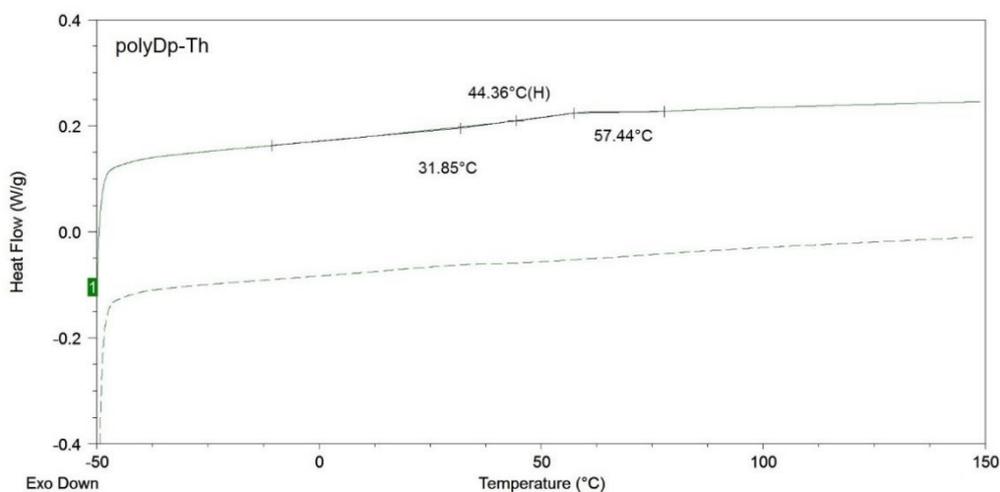
**Figura 4.4-1**  
Termogramma  
DSC di poly(SO<sub>2</sub>-  
Ph)



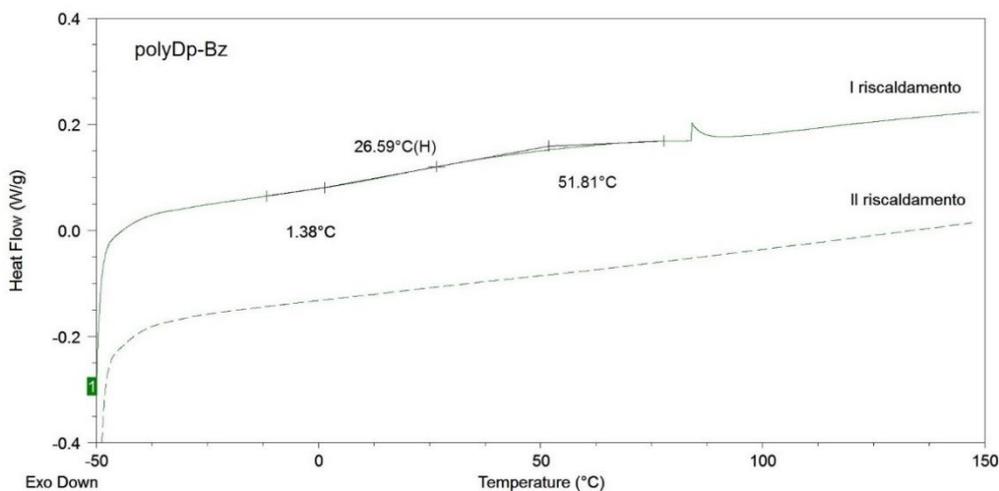
**Figura 4.4-2**  
Termogramma  
DSC di poly(SO<sub>2</sub>-  
Th)



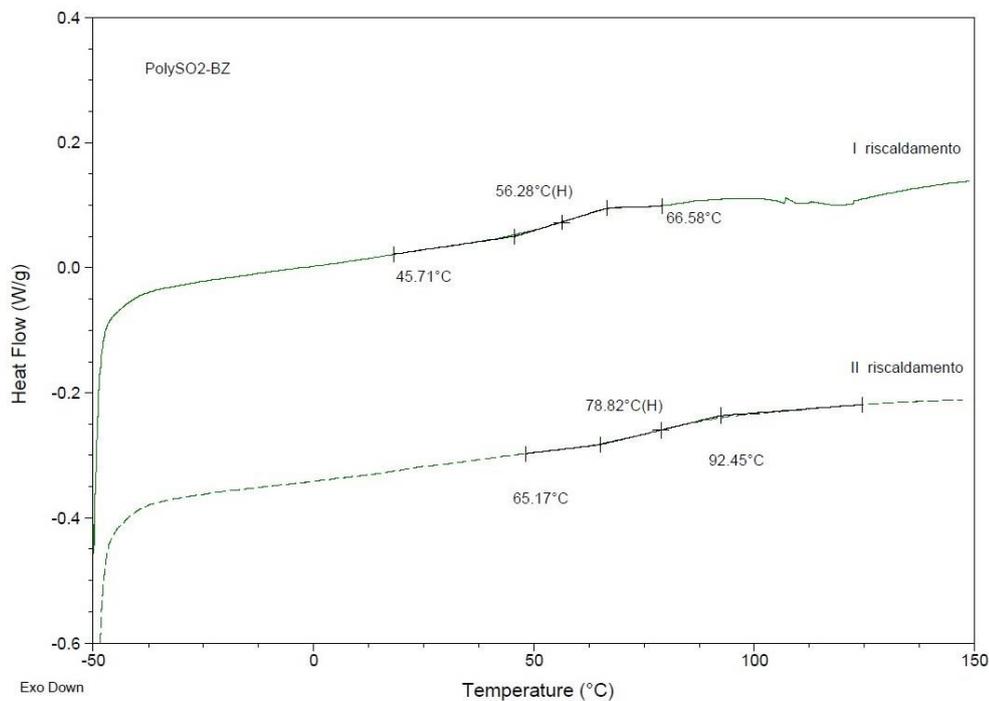
**Figura 4.4-3**  
Termogramma  
DSC di poly(Dp-  
Ph)



**Figura 4.4-4**  
Termogramma  
DSC di poly(Dp-  
Th)



**Figura 4.4-5**  
Termogramma DSC  
di poly(Dp-Bz)



**Figura 4.4-6**  
Termogramma  
DSC di poly(SO<sub>2</sub>-  
Bz)

## 4.5 Analisi ciclovoltammetriche

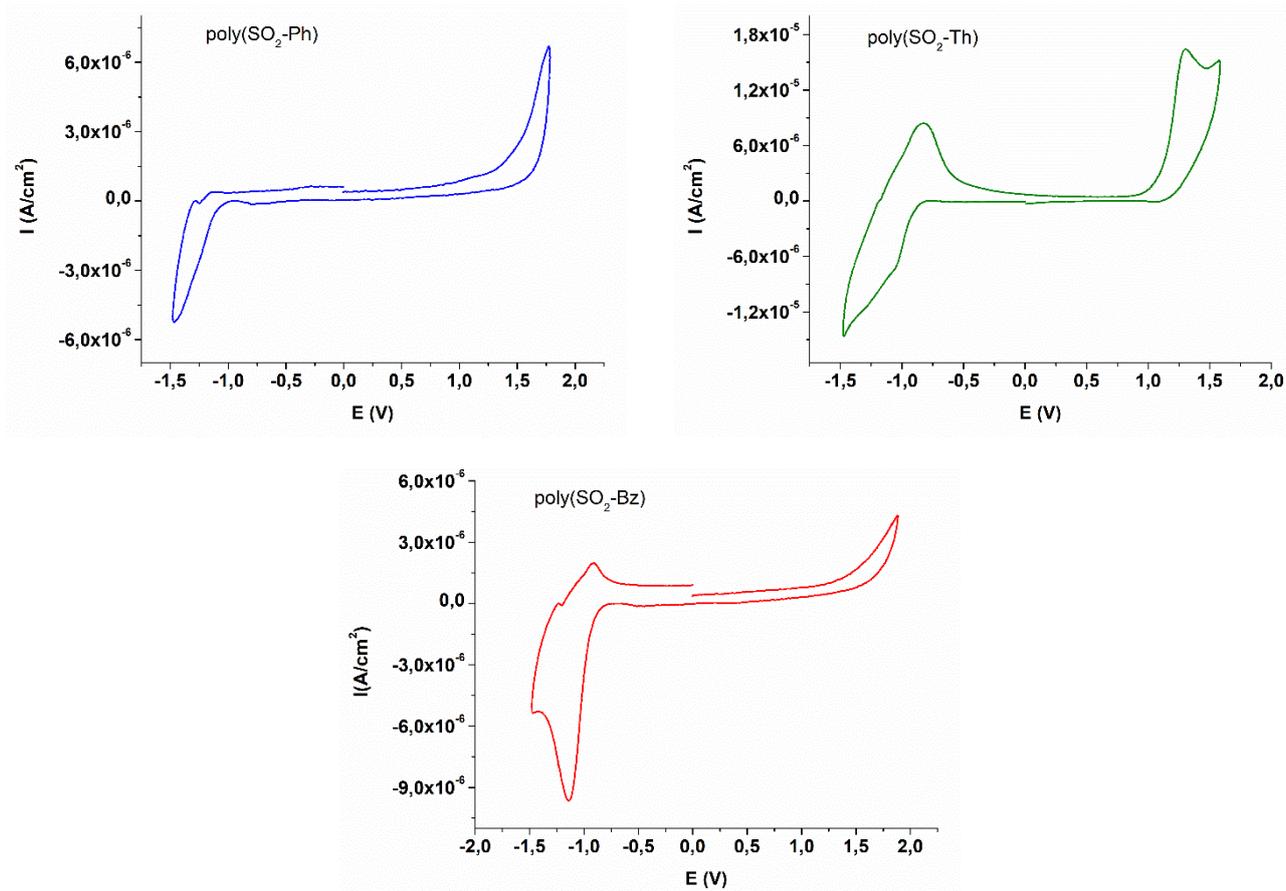
Per determinare i potenziali di ossidoriduzione ( $E_{ox}$  ed  $E_{red}$ ), i livelli energetici di HOMO e LUMO e l'energy gap ( $E_g$ ) del materiale, i sei polimeri sono stati analizzati mediante voltammetria ciclica depositandoli per drop-casting su elettrodi di platino (diametro pari a 1

mm). Nelle figure **4.5-1** e **4.5-2** sono riportati i relativi ciclovoltammogrammi e i dati ottenuti delle due classi di polimeri.

Dai dati sperimentali risulta evidente che in tutti i casi i due gruppi accettori N-esildichetopirrolidione e il tiofene diossidato determinano un potenziale di riduzione relativamente poco negativo, con valore  $\geq -1.22$  V vs. SCE. La presenza del tiofene come co-monomero e, ancora di più, la presenza del benzotriadiazolo, comportano un ulteriore spostamento dell'onda di riduzione verso potenziali meno negativi rispetto al fenile, con un conseguente abbassamento dell'energia del LUMO. Infatti, il polimero poly(Dp-Bz) ha dimostrato di avere un valore di  $E_{red}$  pari a  $-0.72$  V vs. SCE e il LUMO più basso in energia con un valore di  $-3.96$  eV.

Per quanto riguarda il potenziale di ossidazione si ha, invece, un andamento diverso nelle due classi di polimeri.

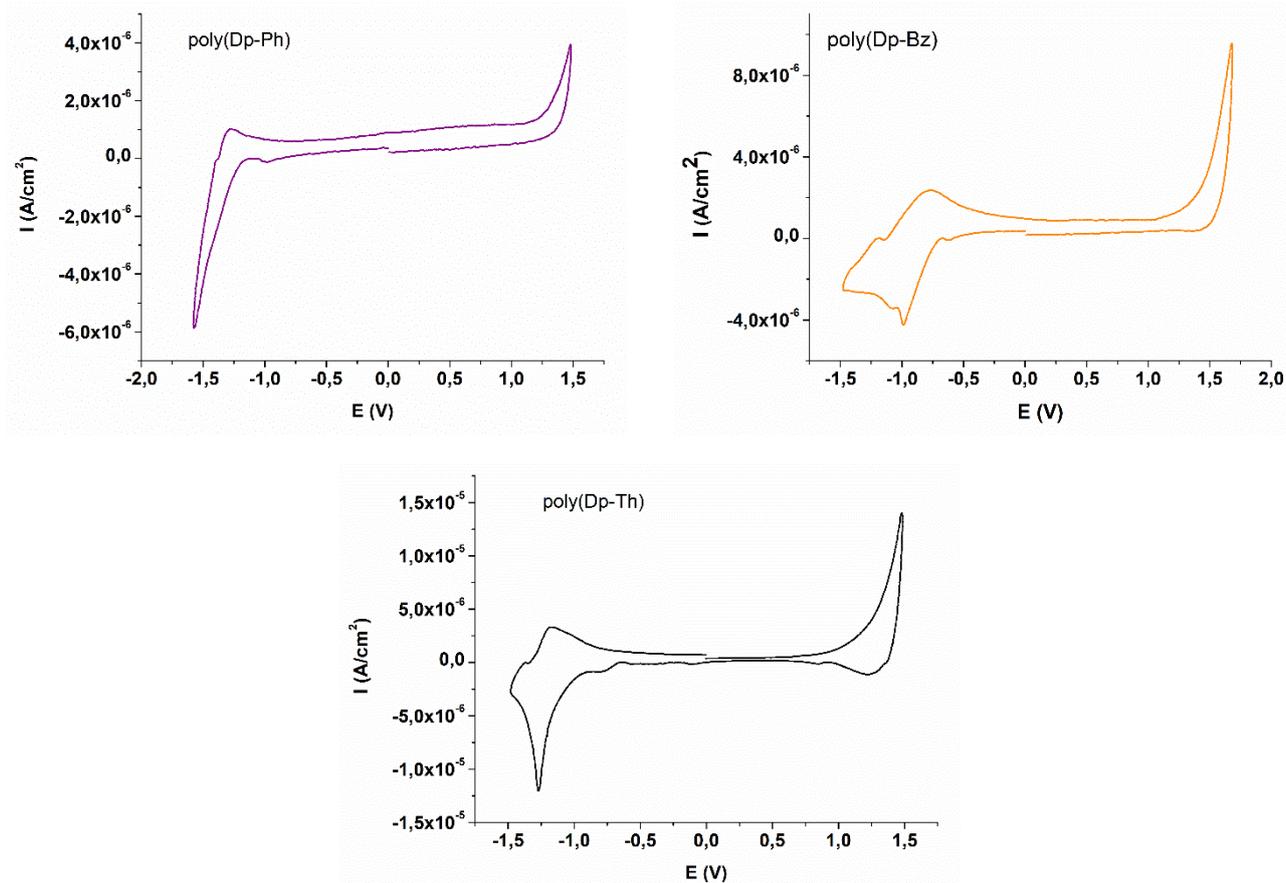
Nella prima classe avente il tiofene diossidato come gruppo accettore (figura **4.5-1**), il tiofene sembra essere il co-monomero che meglio stabilizza il radicalcations. Tale materiale ha registrato il più basso valore di  $E_{ox}$  ( $1.08$  V vs. SCE) se confrontato con gli altri campioni. L'introduzione del gruppo accettore benzotriadiazolo ha comportato un aumento del valore del potenziale di ossidazione a  $1.21$  V vs. SCE, mentre un aumento più marcato è stato ottenuto con il gruppo donatore fenile, ottenendo un valore di  $E_{ox}$  più positivo ( $1.42$  V vs. SCE). Di conseguenza, i risultati ottenuti suggeriscono per il polimero poly(SO<sub>2</sub>-Ph) un HOMO poco esteso e, quindi, una scarsa coniugazione tra i due co-monomeri. Il campione poly(SO<sub>2</sub>-Th), invece, ha assunto il più basso valore di *Energy-gap* ( $E_g$ ) tra tutti pari a  $1.97$  eV, rientrando nella categoria dei cosiddetti materiali a basso *band-gap*.



	$E_{ox}$ (V vs. SCE)	$E_{red}$ (V vs. SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
poly(SO <sub>2</sub> -Ph)	1.42	-1.10	-6.1	-3.58	2.52
poly(SO <sub>2</sub> -Bz)	1.21	-0.87	-5.89	-3.81	2.08
poly(SO <sub>2</sub> -Th)	1.08	-0.89	-5.76	-3.79	1.97

**Figura 4.5-1** Ciclovoltammogrammi di poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (blu), poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (rosso) e poly(SO<sub>2</sub>-Th) (verde)

Nella seconda serie di polimeri (figura 4.5-2), il gruppo donatore fenile ha dimostrato di avere una buona coniugazione con N-esildichetopirrolidione, dando un potenziale di ossidazione pari a 1.15 V vs. SCE. Un valore analogo è stato ottenuto con il poly(Dp-Th), mentre un valore più positivo (1.38 V vs. SCE) è stato registrato per il poly(Dp-Bz), comportando un abbassamento in energia dell'HOMO. Complessivamente, però, quest'ultimo polimero ha dimostrato di avere il valore di  $E_g$  più basso all'interno di tale classe i polimeri (2.1 eV).



	$E_{ox}$ (V vs. SCE)	$E_{red}$ (V vs. SCE)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g$ (eV)
poly(Dp-Ph)	1.15	-1.22	-5.83	-3.46	2.37
poly(Dp-Bz)	1.38	-0.72	-6.06	-3.96	2.1
poly(Dp-Th)	1.16	-1.06	-5.84	-3.62	2.22

**Figura 4.5-2** Ciclovoltammogrammi di poly(Dp-Ph) (viola), poly(Dp-Bz) (arancione) e poly(Dp-Th) (nero)

## 4.6 Preparazione di nanoparticelle

È stata investigata la capacità dei sei polimeri sintetizzati ad organizzarsi in strutture ordinate, ovvero nanoparticelle. La nano-strutturazione è stata eseguita mediante la tecnica di nanoprecipitazione. Dapprima si è solubilizzato il polimero in THF (solvente miscibile con acqua), in seguito, con vigorosa agitazione magnetica, la soluzione ottenuta è stata sospesa

in acqua milli-Q ottenendo una sospensione colloidale delle nanoparticelle. Infatti, grazie alle interazioni idrofobiche tra le catene politiofeniche e l'ambiente acquoso, le molecole del campione formano in modo repentino degli aggregati per minimizzare i contatti con l'ambiente, generando le nanoparticelle. Infine, il solvente organico è stato rimosso mediante evaporazione.

#### 4.6.1 Analisi DLS

La formazione delle nanoparticelle è stata testata mediante le analisi di Dynamic Light Scattering (DLS), grazie alle quali si sono determinate le dimensioni con la misura del diametro idrodinamico medio e la stabilità con la misura del parametro Z-potential ( $\zeta$ ). I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 3.

**Tabella 3** Valori del diametro, PDI e  $\zeta$  delle nanoparticelle ottenute

	Diametro (nm)	PDI	Z-potential $\zeta$ (mV)
poly(SO <sub>2</sub> -Ph)	412	0.029	-9.9
poly(SO <sub>2</sub> -Bz)	166	0.154	43
poly(SO <sub>2</sub> -Th)	190	0.068	-3.51
poly(Dp-Ph)	175	0.122	9
poly(Dp-Bz)	121	0.203	-5.41
poly(Dp-Th)	414	0.188	7.96

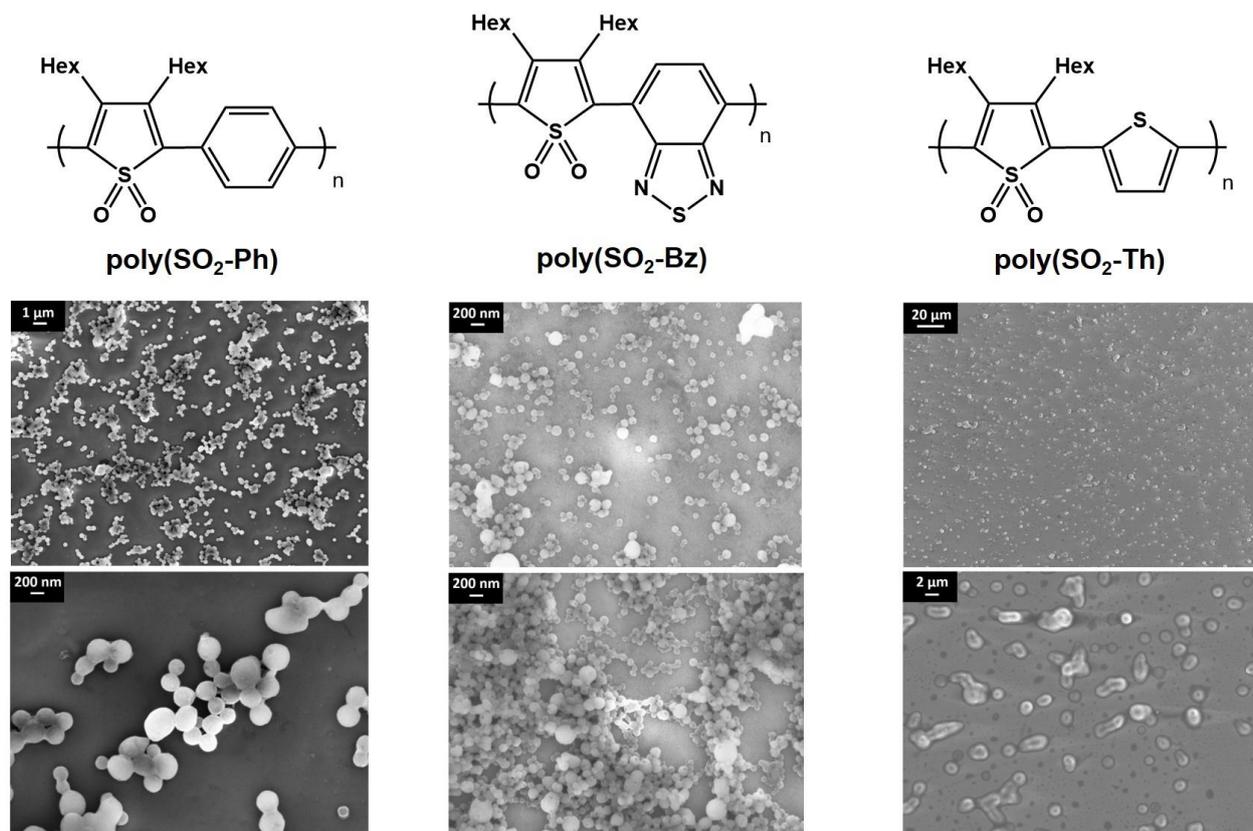
Tutti i polimeri sintetizzati hanno mostrato di poter organizzarsi in nanoparticelle (quando preparate attraverso il metodo della nanoprecipitazione) di dimensioni medie comprese tra 100 e 400 nm con diversi gradi di polidispersità, maggiori nel caso di nanoparticelle mediamente più grandi. I valori ottenuti di  $\zeta$  non sono complessivamente molto elevati in valore assoluto, fatta eccezione per il campione poly(SO<sub>2</sub>-Bz) che presenta, quindi, un'elevata stabilità della dispersione acquosa.

#### 4.6.2 Analisi SEM

Per osservare la morfologia delle nanoparticelle politiofeniche ottenute, sono state eseguite analisi mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), le cui immagini sono riportate in figura 4.6.2-1 e 4.6.2-2.

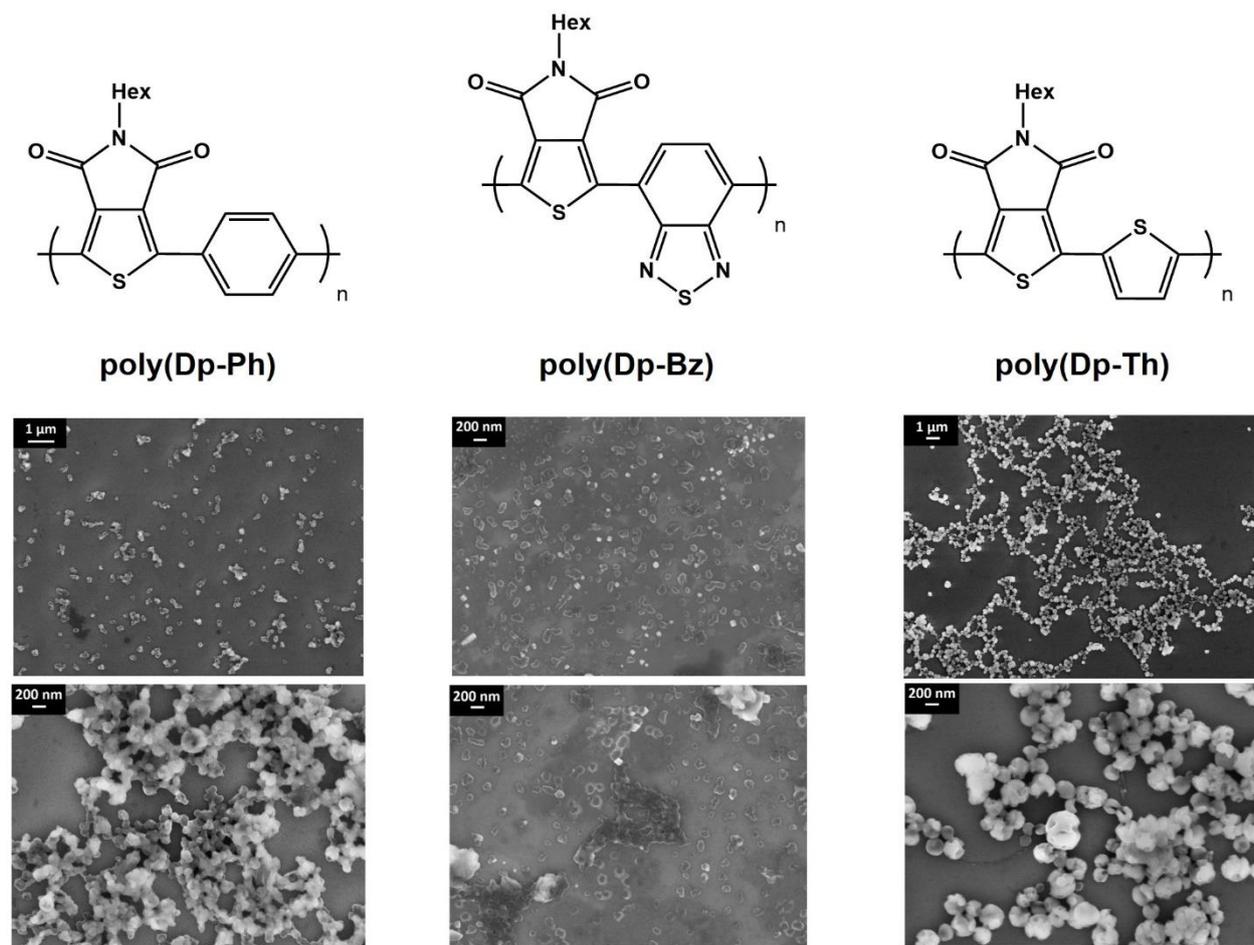
Dall'osservazione delle immagini ottenute si può confermare la presenza di particelle con dimensioni sub-micrometriche e di natura più o meno sferica.

In particolare, la presenza del fenile come co-monomero nella prima classe di polimeri ha dato come risultato nanoparticelle con un diametro medio maggiore rispetto agli altri due campioni (figura 4.6.2-1).



**Figura 4.6.2-1** Immagini al SEM delle sospensioni colloidali di poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (a sinistra), poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (in centro) e poly(SO<sub>2</sub>-Th) (a destra)

Anche per la seconda classe di polimeri, osservando le immagini SEM (figura 4.6.2-2), si ha una conferma dei dati rilevati mediante le analisi DLS circa le dimensioni medie. I polimeri poly(Dp-Ph) e poly(Dp-Bz) hanno, infatti, formato nanoparticelle con diametro medio minore rispetto al campione poly(Dp-Th).



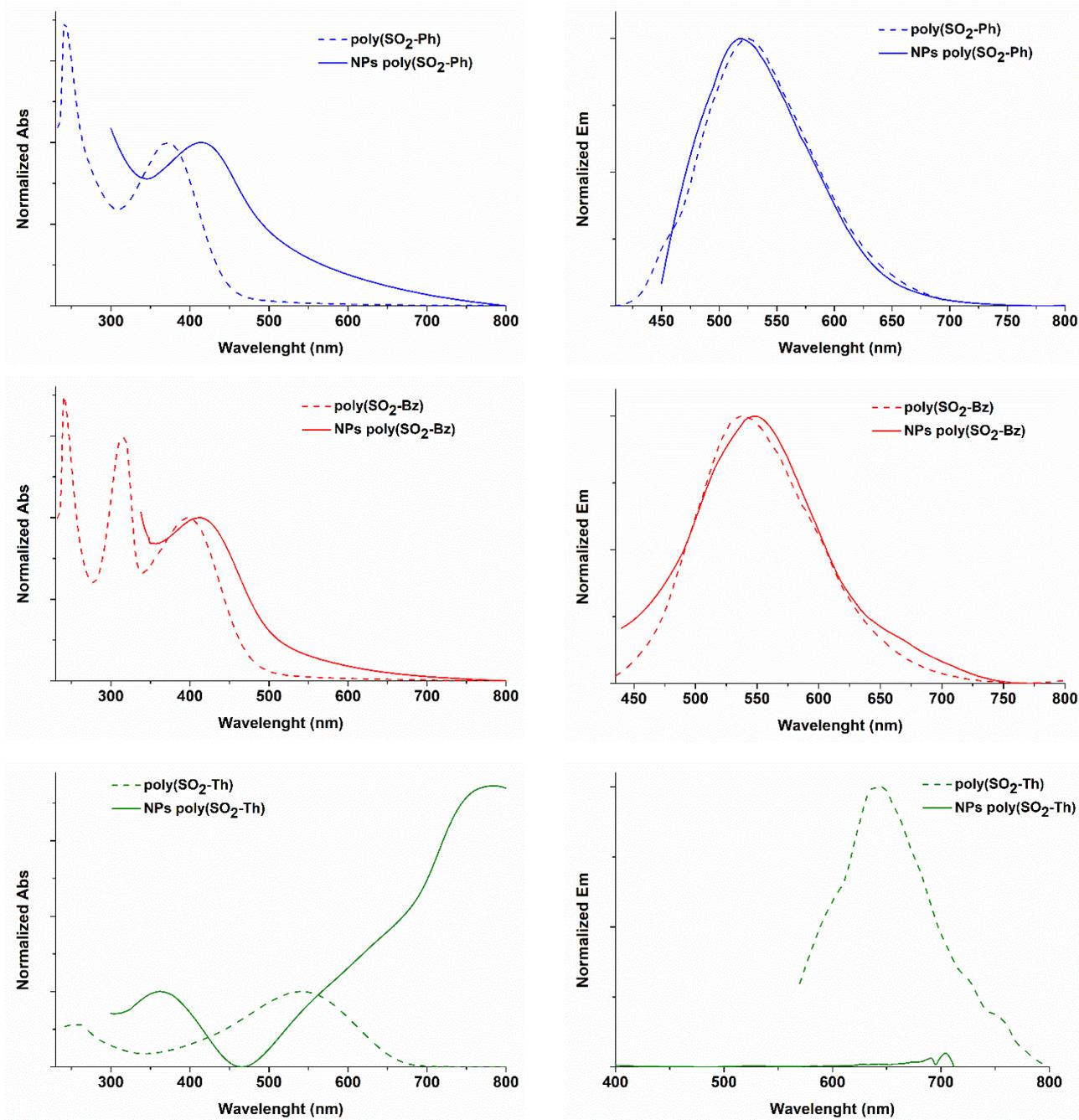
**Figura 4.6.2-2** Immagini al SEM delle sospensioni colloidali di poly(Dp-Ph) (a sinistra), poly(Dp-Bz) (in centro) e poly(Dp-Th) (a destra)

### 4.6.3 Analisi ottiche delle nanoparticelle

Per caratterizzare otticamente le sospensioni colloidali ottenute, sono state eseguite delle analisi di assorbimento e di emissione. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli dei rispettivi polimeri in soluzione non-nanostrutturati con lo scopo di poter osservare gli effetti che la strutturazione in nanoparticelle ha sul materiale.

Nella prima classe di polimeri si può osservare (figura **4.6.3-1**) che per i campioni poly(SO<sub>2</sub>-Ph) e poly(SO<sub>2</sub>-Bz) la nano-strutturazione determina un lieve spostamento verso il rosso e un allargamento di banda del segnale. I massimi di emissione, invece, non presentano notevoli differenze tra il polimero in soluzione e quello nano-strutturato.

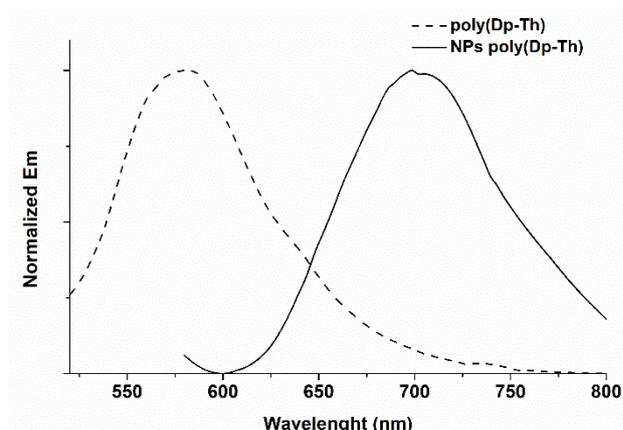
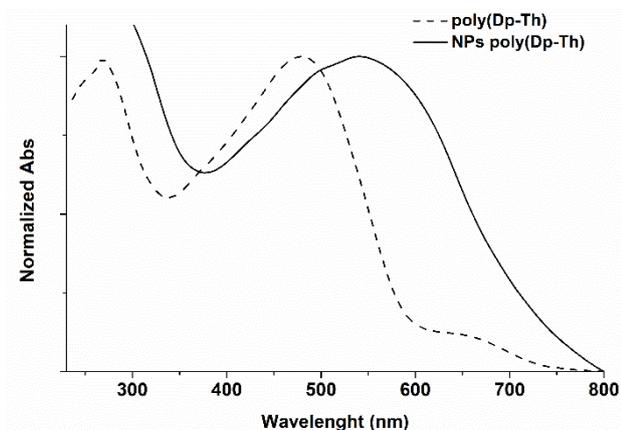
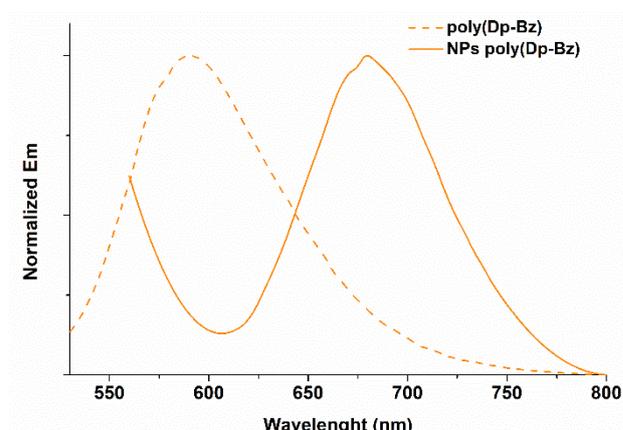
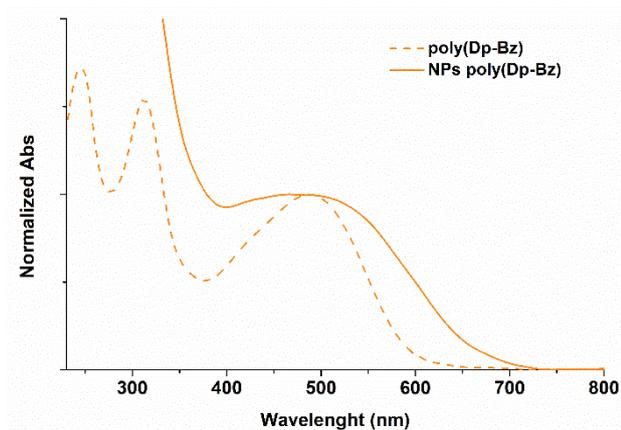
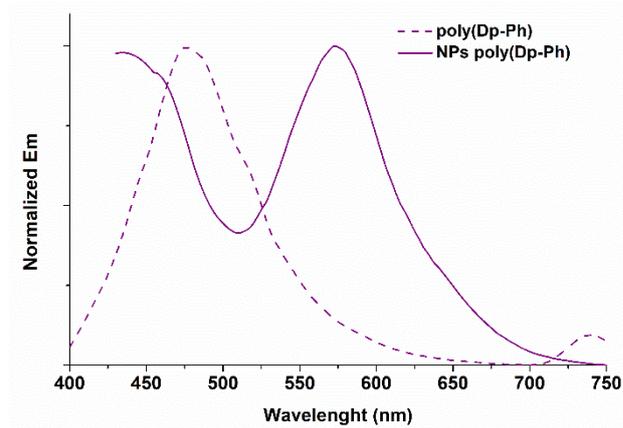
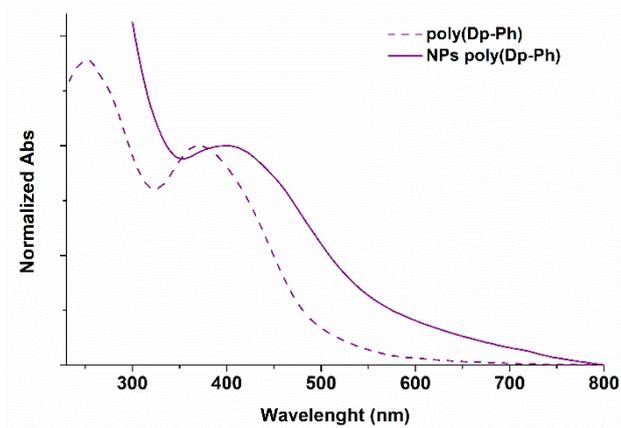
Con il polimero poly(SO<sub>2</sub>-Th) si ha, invece, un notevole spostamento batocromico sia in assorbimento che in emissione. Il massimo di emissione per tale campione, infatti, non è stato osservato nel visibile e per rilevarlo bisognerà condurre l'analisi nella regione spettrale del NIR.



	Abs (nm)	Em (nm)	Stokes shift (nm)
<b>NP<sub>s</sub> poly(SO<sub>2</sub>-Ph)</b>	414	518	104
<b>NP<sub>s</sub> poly(SO<sub>2</sub>-Bz)</b>	411	549	138
<b>NP<sub>s</sub> poly(SO<sub>2</sub>-Th)</b>	784	-	-

**Figura 4.6.3-1** Spettri delle nanoparticelle (—) e del polimero in soluzione (- - -) dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Ph) (blu), poly(SO<sub>2</sub>-Bz) (rosso) e poly(SO<sub>2</sub>-Th) (verde)

Analogamente ai campioni precedenti, anche per i polimeri poly(Dp-Ph), poly(Dp-Th) e poly(Dp-Bz) la nano-strutturazione determina un lieve spostamento verso il rosso e un allargamento di banda del segnale (figura **4.6.3-2**). Invece, è interessante notare che in emissione la formazione delle nanoparticelle comporta un notevole red-shift di circa 100 nm del massimo di emissione in tutti e tre i polimeri, ottenendo un'emissione nella regione del NIR nel caso del polimero poly(Dp-Th). Di conseguenza, i tre polimeri presentano anche un notevole aumento dello Stokes shift.



	Abs (nm)	Em (nm)	Stokes shift (nm)
<b>NPs poly(Dp-Ph)</b>	402	573	171
<b>NPs poly(Dp-Bz)</b>	466	680	214
<b>NPs poly(Dp-Th)</b>	541	698	157

Figura 4.6.3-2 Spettri delle nanoparticelle (—) e del polimero in soluzione (- - -) dei polimeri poly(Dp-Ph) (viola), poly(Dp-Bz) (arancione) e poly(Dp-Th) (nero)

## 4.7 Applicazione in celle solari BHJ

Alcuni dei polimeri preparati sono stati esaminati per verificare le loro potenziali applicazioni come materiali accettori in celle solari organiche. Nello specifico si sono testati i due polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Bz) e poly(Dp-Bz) aventi una più alta affinità elettronica in blenda con il P3HT e depositati in celle solari di tipo bulk heterojunction (BHJ). Queste sono state preparate su un substrato di vetro rivestito di ITO che funge da anodo, su cui è stato depositato uno strato di PEDOT:PSS. In seguito i materiali accettori sono stati blendati con il P3HT, preparato precedentemente, in rapporto 1:1 in clorobenzene, depositando lo strato fotoattivo sul vetrino mediante il metodo "Doctor Blade". Infine, mediante sublimazione in un evaporatore è stato depositato uno strato di alluminio che funge da catodo. Le due celle ottenute sono state analizzate per misurare i parametri caratteristici di cella (tabella 4): corrente a circuito chiuso ( $I_{sc}$ ), voltaggio a circuito aperto ( $V_{oc}$ ), il fattore di riempimento (FF) e l'efficienza di cella fotovoltaica (PCE).

**Tabella 4** Parametri di cella ottenuti

	$I_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
<b>poly(SO<sub>2</sub>-Bz) : P3HT</b>	8.96	0.57	0.58	2.96
<b>poly(Dp-Bz) : P3HT</b>	7.16	0.56	0.59	2.36

Dai dati ottenuti si può osservare che la variazione del gruppo accettore nei due polimeri determina una sostanziale differenza nel valore di  $I_{sc}$ . In particolare, usando il tiofene diossidato si ottiene un valore di corrente a circuito chiuso maggiore con conseguente aumento della PCE da 2.36 a 2.96%. I valori di  $V_{oc}$  e FF non risultano invece influenzati in questo caso dalla natura chimica del gruppo accettore.

I buoni risultati ottenuti con i due polimeri stimolano ad approfondire lo studio di tali materiali e, pertanto, un obiettivo per il futuro sarà sicuramente quello di testare anche le nanoparticelle dei suddetti polimeri.

## 5. CONCLUSIONI

Sono stati preparati quattro polimeri push-pull a base tiofenica con sequenza A-D e caratterizzati dall'alternanza di un gruppo donatore (D) e uno accettore (A) e due polimeri a base tiofenica con sequenza A-A caratterizzati dalla presenza di due diversi gruppi accettori alternati, con lo scopo di testarli come materiali accettori in celle solari organiche BHJ. Inoltre, è stato sintetizzato il polimero poli(3-esiltiofene) (P3HT) da usare in blenda come materiale donatore con i suddetti polimeri.

La caratterizzazione ottica, elettrochimica e termica condotta sulla serie di polimeri sintetizzati ha messo in luce come le loro proprietà optoelettroniche e termiche siano intimamente dipendenti dalla natura dell'unità accettrice (A) e donatrice (D) e da come queste interagiscono all'interno della catena polimerica.

Sono state studiate le applicazioni dei due polimeri con sequenza A-A in celle solari organiche BHJ e sono stati miscelati con il P3HT per la preparazione dello strato fotoattivo. Entrambi hanno dimostrato buone capacità ad essere impiegati come materiali accettori non-fullerenici in tali dispositivi, ottenendo valori di efficienze pari a 2.96 % con il tiofene diossidato e 2.36% con N-esildichetopirrolidione.

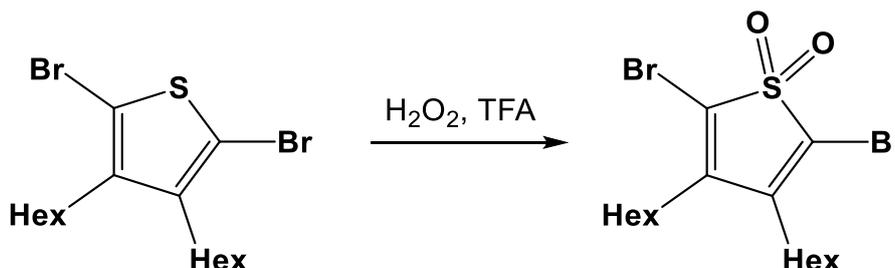
È stata inoltre testata la capacità dei sei polimeri ad essere nano-strutturati in strutture altamente ordinate ed è stato osservato che tutti i polimeri sono in grado di organizzarsi in nanoparticelle. Ciò amplia le potenzialità di questi materiali a trovare applicazione in dispositivi fotovoltaici, con lo scopo di ottimizzare i parametri di cella e ottenere valori di efficienze più elevati. In tale contesto anche le nanoparticelle politiofeniche sono potenzialmente dei buoni candidati grazie alla loro facile preparazione, alla riproducibilità delle loro proprietà e alla possibilità di essere depositate direttamente dalla sospensione acquosa evitando di usare solventi clorurati, e meritano pertanto futuri approfondimenti.



## 6. PARTE SPERIMENTALE

### 6.1 Sintesi

#### Sintesi di 1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene

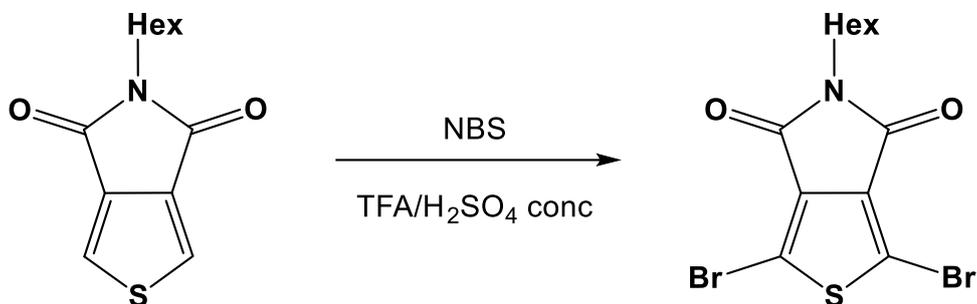


	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)	d (g/mL)
<b>2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene</b>	312 mg	1	0,761 mmol	410	
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%)</b>	120 + 100 μL	2,5 + 2,13	1,90 + 1,62 mmol	34	1,1
<b>TFA</b>	1,5 mL				
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	3 mL				

In un reattore sono stati aggiunti 2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene (312 mg, 1 eq) e una soluzione di 4,5 mL di TFA e CHCl<sub>3</sub> in rapporto 1:2. Infine si è aggiunto un eccesso di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% (120 μL, 2.5 eq) e si è fatto reagire per 15 minuti nel bagno ad ultrasuoni. Essendo ancora presente molto reagente di partenza, osservato mediante TLC, è stata aggiunta altra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% (100 μL, 2.13 eq) e si è fatto reagire per altri 30 minuti, per un totale di 45 minuti di reazione. Il grezzo di reazione è stato estratto mediante CHCl<sub>3</sub> e una soluzione acquosa satura di bicarbonato di sodio e il solvente organico è stato rimosso con pressione ridotta. Il prodotto è stato purificato con cromatografia su gel di silice con fase eluente cicloesano/CHCl<sub>3</sub> in rapporto inizialmente 7:3, poi 5:5. Un'ulteriore colonna cromatografica è stata necessaria per purificare ulteriormente il prodotto, usando una fase eluente meno polare con cicloesano/CHCl<sub>3</sub> in rapporto 7:3. Sono stati ottenuti 142 mg di prodotto purificato ed è un liquido oleoso giallo pallido.

Resa: 42%

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

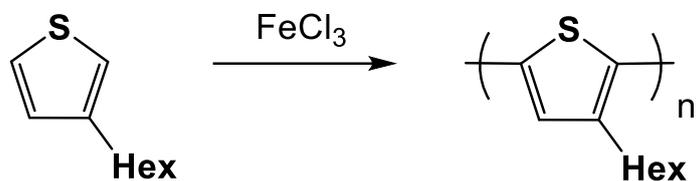


	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione</b>	750 mg	1	3,16 mmol	237
<b>NBS</b>	1,6 g	2,85	9 mmol	178
<b>TFA</b>	13 mL			
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.</b>	4 mL			

In un pallone da 50 mL è stato aggiunto il reagente 5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (750 mg, 1 eq) sciolto in 13 mL di acido trifluoroacetico e 4 mL di acido solforico concentrato. Successivamente è stato aggiunto NBS (1.6 g, 2.85 eq) e si è fatto reagire a temperatura ambiente e con costante agitazione magnetica per 18h. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e acqua e il solvente organico è stato fatto evaporare con pressione ridotta. Il prodotto è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice con fase eluente cicloesano/CHCl<sub>3</sub> in rapporto 5:5. Sono stati ottenuti 750 mg di prodotto purificato ed è un solido giallo.

Resa: 60%

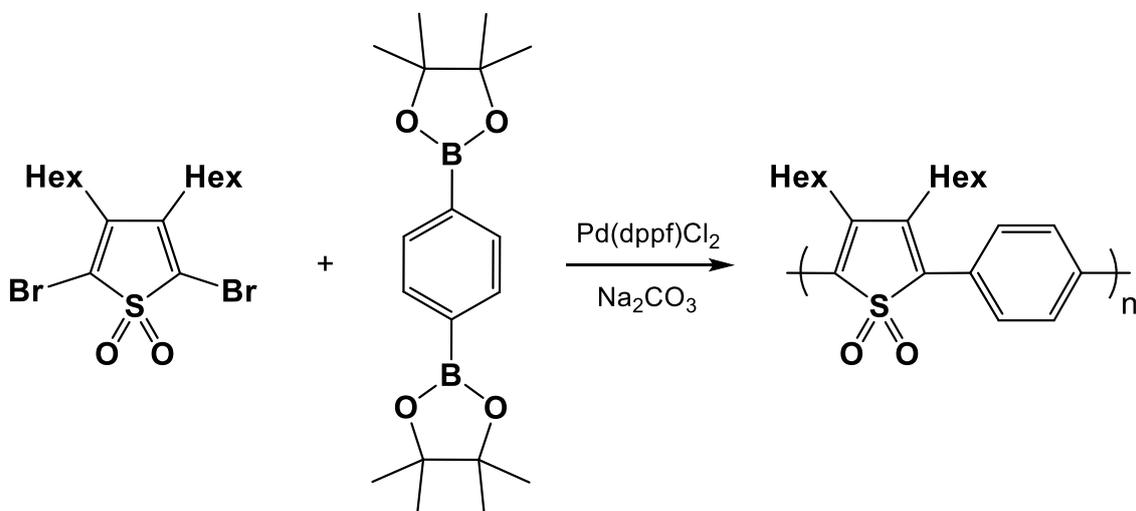
## Sintesi di P3HT



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>3-esiltiofene</b>	1 g	1	5,94 mmol	168,3
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	3,86 g	4	23,77 mmol	162,2
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	140 mL			

In un pallone a 2 colli anidro e con ambiente inerte di N<sub>2</sub> è stato aggiunto FeCl<sub>3</sub> (3.86 g, 4 eq) sospeso in 100 mL di cloroformio anidro. Dopo 10 minuti è stato aggiunto goccia a goccia 3-esiltiofene (1 g, 1 eq) disciolto in 40 mL di cloroformio anidro. Si è lasciato reagire reflussando alla temperatura di 40 °C e con costante agitazione magnetica per 22h. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e una soluzione acquosa di HCl 1 M ed è stato filtrato su filtro büchner. Il solvente organico è stato fatto evaporare sotto pressione ridotta. Il prodotto ottenuto è stato sospeso in metanolo e centrifugato (rpm: 5500 per 10 minuti) per separare il polimero dalle catene più corte (solubili in metanolo). Sono stati ottenuti 650 mg di polimero ed è un prodotto solido filmato di colore nero.

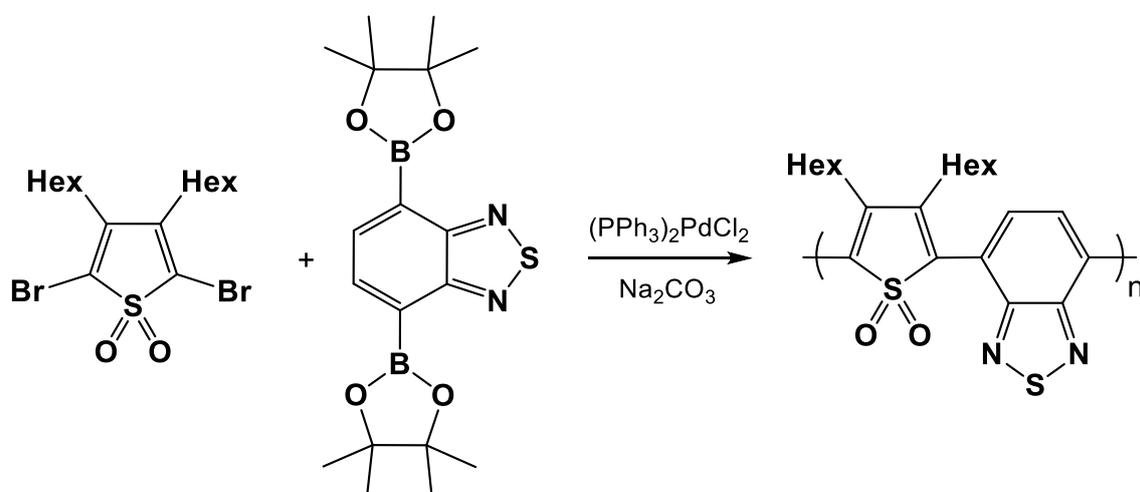
## Sintesi di poly(SO<sub>2</sub>-Ph)



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene</b>	40 mg	1	0,09 mmol	442
<b>Estere pinacolico dell'acido 1,4-benzene-bis(boronico)</b>	30 mg	1	0,09 mmol	330
<b>Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> * CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	7,4 mg	0,1	0,009 mmol	817
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	48 mg	5	0,45 mmol	106
<b>THF</b>	2 mL			
<b>H<sub>2</sub>O distillata</b>	1 mL			

In un reattore sono stati aggiunti 1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene (40 mg, 1 eq), estere pinacolico dell'acido 1,4-benzene-bis(boronico) (30 mg, 1 eq), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (48 mg, 5 eq), il catalizzatore Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (7.4 mg, 0.1 eq), THF (2 mL) e H<sub>2</sub>O distillata (1 mL). Si è fatto reagire per 30 minuti con l'ausilio delle microonde alla temperatura di 80 °C, alla potenza di 300 W e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e acqua distillata e il solvente organico è stato fatto evaporare a pressione ridotta. In seguito sono stati eseguiti dei lavaggi sul prodotto con EtOH per eliminare eventuali componenti a catena più corta. Sono stati ottenuti 30 mg di polimero ed è un solido verde scuro.

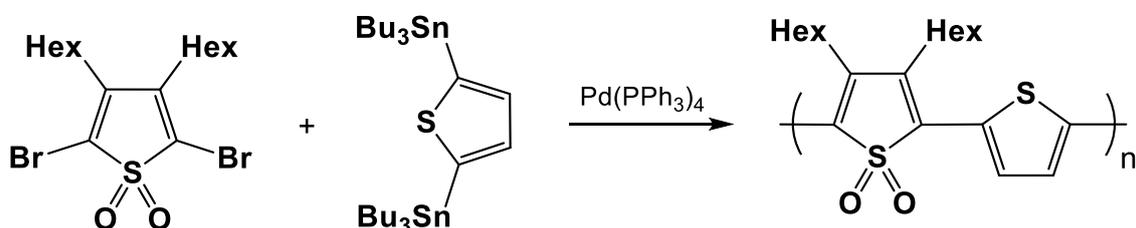
## Sintesi di poly(SO<sub>2</sub>-Bz)



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene</b>	42 mg	1	0,095 mmol	442
<b>Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotriazolo-4,7-bis(boronic)</b>	37 mg	1	0,095 mmol	388
<b>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub></b>	6,7 mg	0,1	0,0095 mmol	702
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	50 mg	5	0,475 mmol	106
<b>THF</b>	2 mL			
<b>H<sub>2</sub>O distillata</b>	1 mL			

In un reattore sono stati aggiunti 1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene (42 mg, 1 eq), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotriazolo-4,7-bis(boronic) (37 mg, 1 eq), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 mg, 5 eq), il catalizzatore (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (6.7 mg, 0.1 eq), THF (2 mL) e H<sub>2</sub>O distillata (1 mL). Si è fatto reagire per 30 minuti con l'ausilio delle microonde alla temperatura di 80 °C, alla potenza di 300 W e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e acqua distillata e il solvente organico è stato fatto evaporare a pressione ridotta. In seguito sono stati eseguiti dei lavaggi sul prodotto con EtOH per eliminare eventuali componenti a catena più corta. Sono stati ottenuti 19 mg di polimero ed è un solido marroncino.

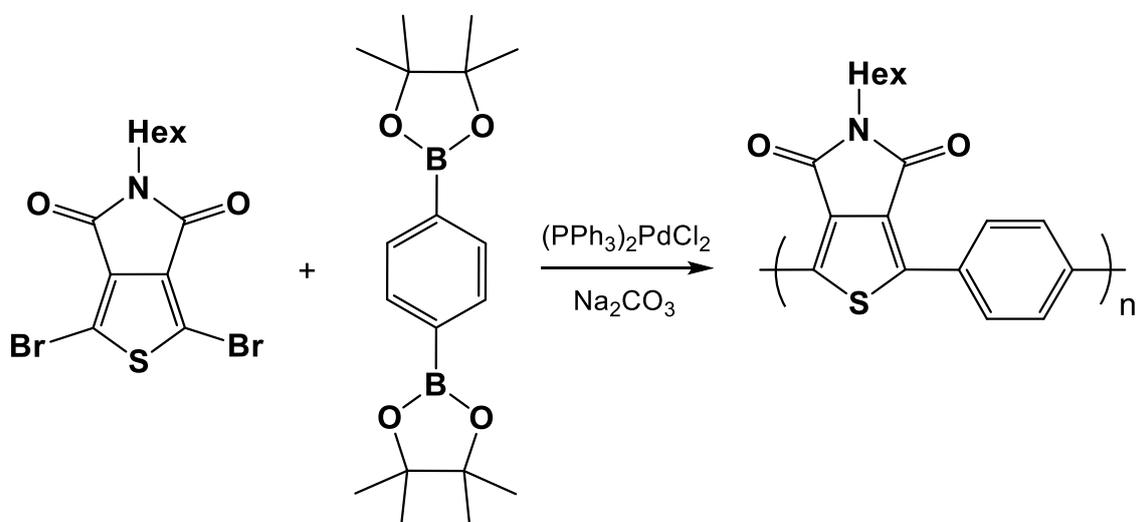
## Sintesi di poly(SO<sub>2</sub>-Th)



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene</b>	40 mg	1	0,09 mmol	442
<b>2,5-ditributilstanniltiofene</b>	60 mg	1	0,09 mmol	662
<b>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>	5,2 mg	0,05	0,0045 mmol	1156
<b>Toluene</b>	6 mL			

In un reattore sono stati aggiunti 1,1-diossido-2,5-dibromo-3,4-diesiltiofene (40 mg, 1 eq), 2,5-ditributilstanniltiofene (60 mg, 1 eq), il catalizzatore Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5.2 mg, 0.05 eq) e toluene (6 mL). Si è fatto reagire per 16h lasciando reflussare alla T = 120 °C in ambiente inerte con flusso di N<sub>2</sub> e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O distillata e il solvente organico è stato rimosso con pressione ridotta. Il prodotto ottenuto è stato poi sottoposto a lavaggi con EtOH per rimuovere eventuali componenti a catena corta e sono stati ottenuti 24 mg di prodotto che è un solido viola.

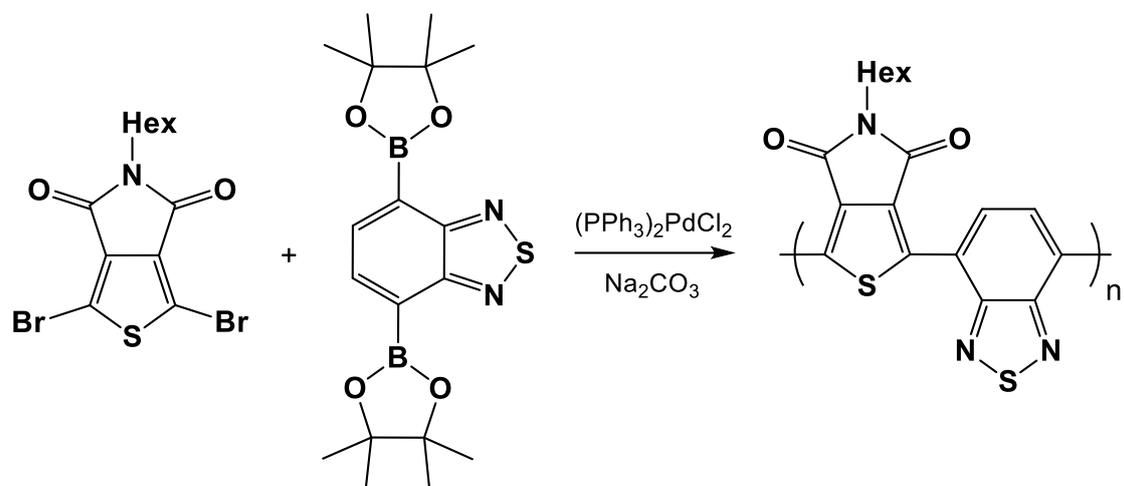
## Sintesi di poly(Dp-Ph)



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione</b>	50 mg	1	0,127 mmol	395
<b>Estere pinacolico dell'acido 1,4-benzene-bis(boronico)</b>	42 mg	1	0,127 mmol	330
<b>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub></b>	9 mg	0,1	0,0127 mmol	702
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	67 mg	5	0,635 mmol	106
<b>THF</b>	2 mL			
<b>H<sub>2</sub>O distillata</b>	1 mL			

In un reattore sono stati aggiunti 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (50 mg, 1 eq), estere pinacolico dell'acido 1,4-benzene-bis(boronico) (42 mg, 1 eq), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (67 mg, 5 eq), il catalizzatore (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (9 mg, 0.1 eq), THF (2 mL) e H<sub>2</sub>O distillata (1 mL). Si è fatto reagire per 45 minuti con l'ausilio delle microonde alla temperatura di 80 °C, alla potenza di 300 W e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con CHCl<sub>3</sub> e acqua distillata e il solvente organico è stato fatto evaporare a pressione ridotta. In seguito sono stati eseguiti dei lavaggi sul prodotto con EtOH per eliminare eventuali componenti a catena più corta. Sono stati ottenuti 30 mg di polimero ed è un solido arancione.

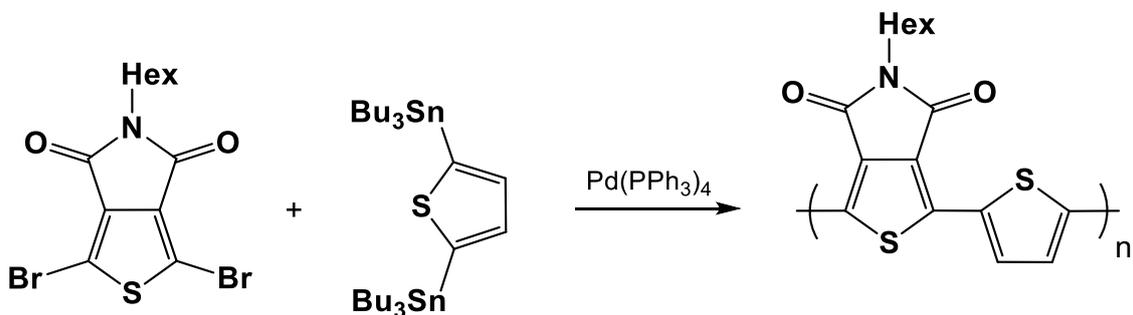
## Sintesi di poly(Dp-Bz)



	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione</b>	50 mg	1	0,127 mmol	395
<b>Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic)</b>	50 mg	1	0,127 mmol	388
<b><math>(PPh_3)_2PdCl_2</math></b>	9 mg	0,1	0,0127 mmol	702
<b><math>Na_2CO_3</math></b>	67 mg	5	0,635 mmol	106
<b>THF</b>	2 mL			
<b>H<sub>2</sub>O distillata</b>	1 mL			

In un reattore sono stati aggiunti 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (50 mg, 1 eq), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic) (50 mg, 1 eq),  $Na_2CO_3$  (67 mg, 5 eq), il catalizzatore  $(PPh_3)_2PdCl_2$  (9 mg, 0.1 eq), THF (2 mL) e H<sub>2</sub>O distillata (1 mL). Si è fatto reagire per 45 minuti con l'ausilio delle microonde alla temperatura di 80 °C, alla potenza di 300 W e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con  $CHCl_3$  e acqua distillata e il solvente organico è stato fatto evaporare a pressione ridotta. In seguito sono stati eseguiti dei lavaggi sul prodotto con EtOH per eliminare eventuali componenti a catena più corta. Sono stati ottenuti 41 mg di polimero ed è un solido viola.

## Sintesi di poly(Dp-Th)

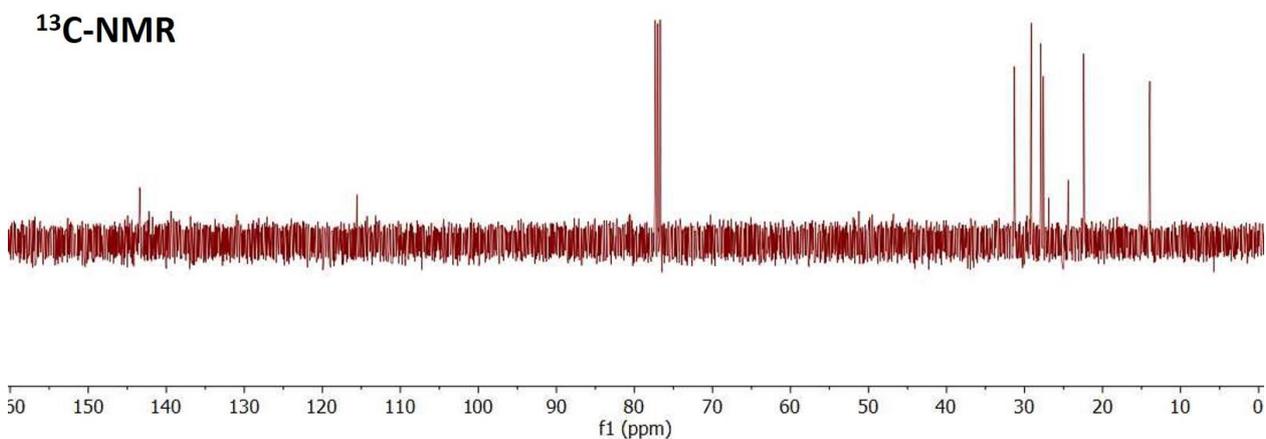
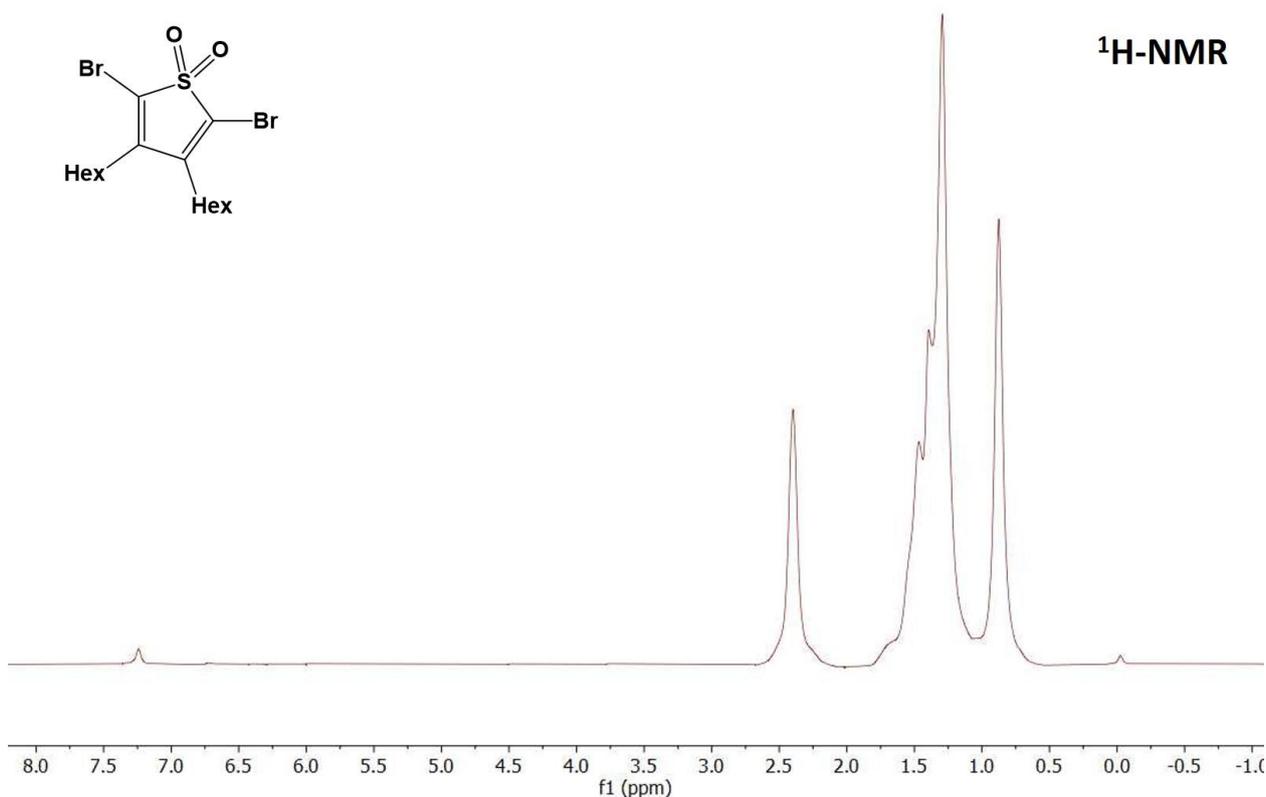


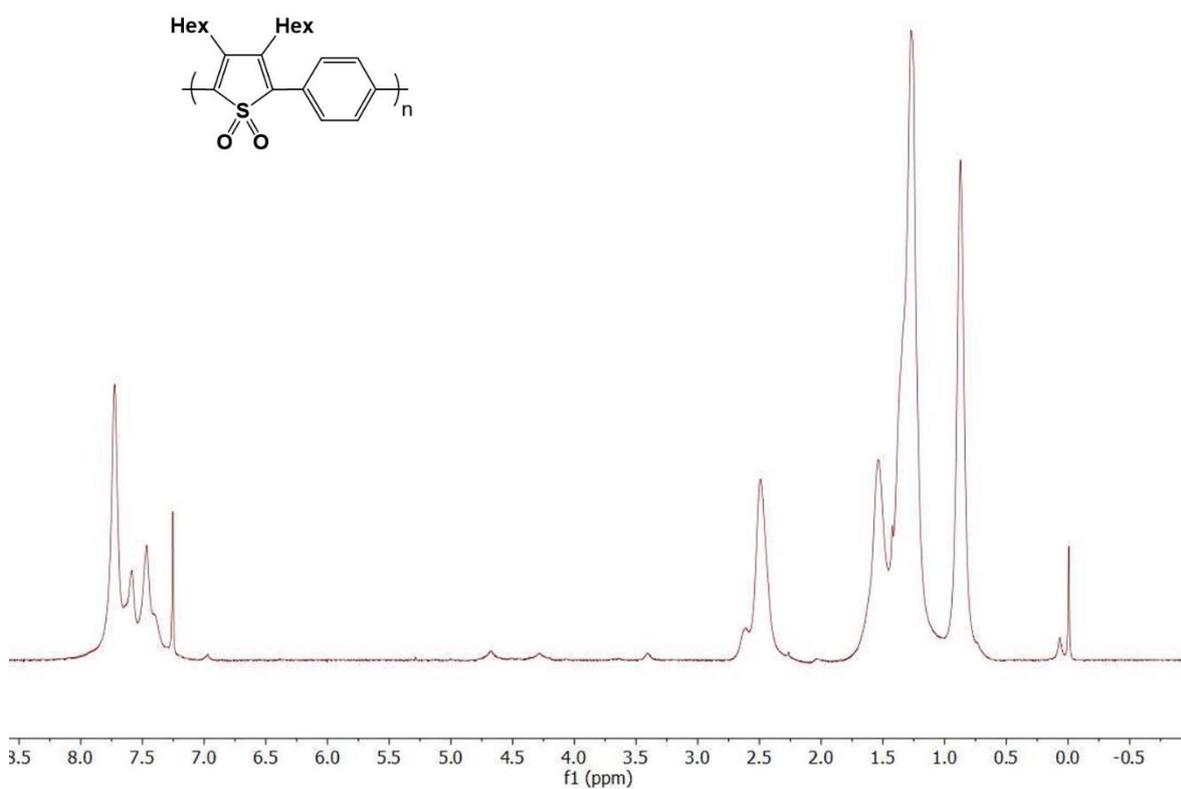
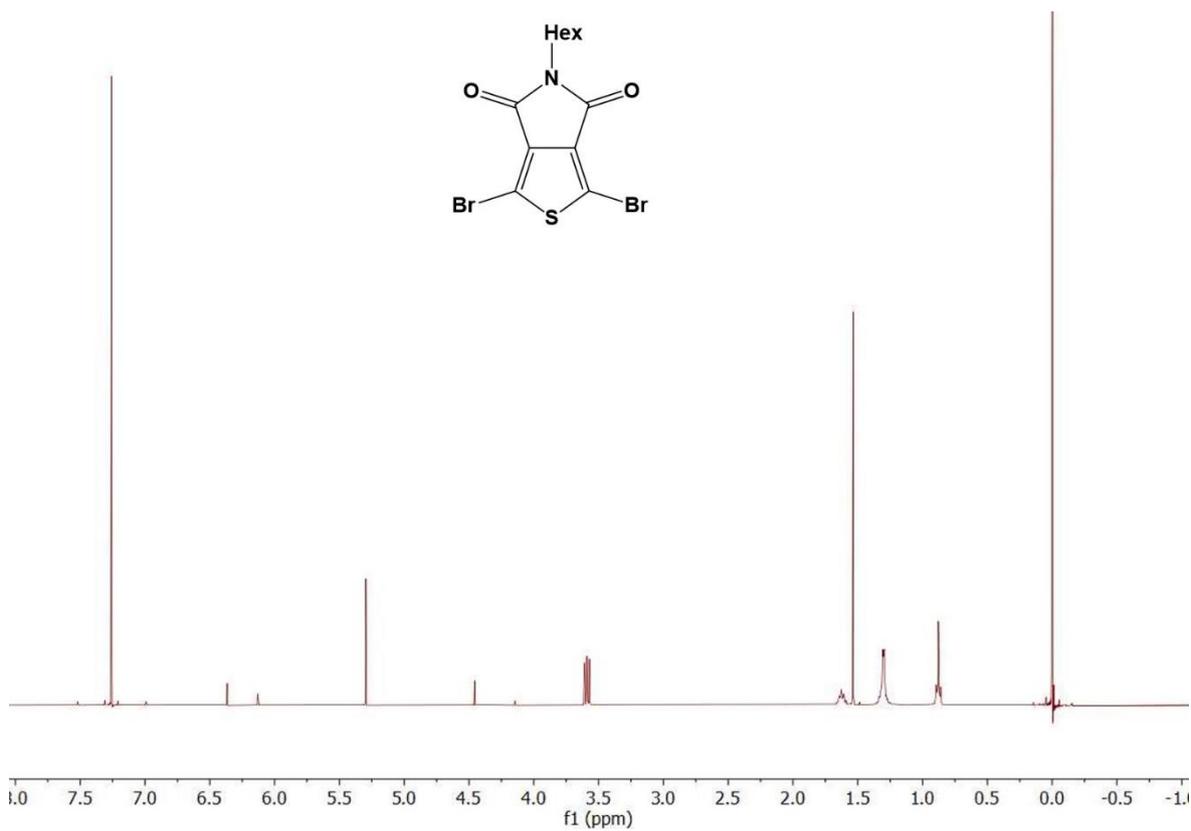
	quantità	equivalenti	moli	PM (g/mol)
<b>1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione</b>	50 mg	1	0,127 mmol	395
<b>2,5-ditributilstanniltiofene</b>	84 mg	1	0,127 mmol	662
<b>Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b>	7,4 mg	0,05	0,00635 mmol	1156
<b>Toluene</b>	10 mL			

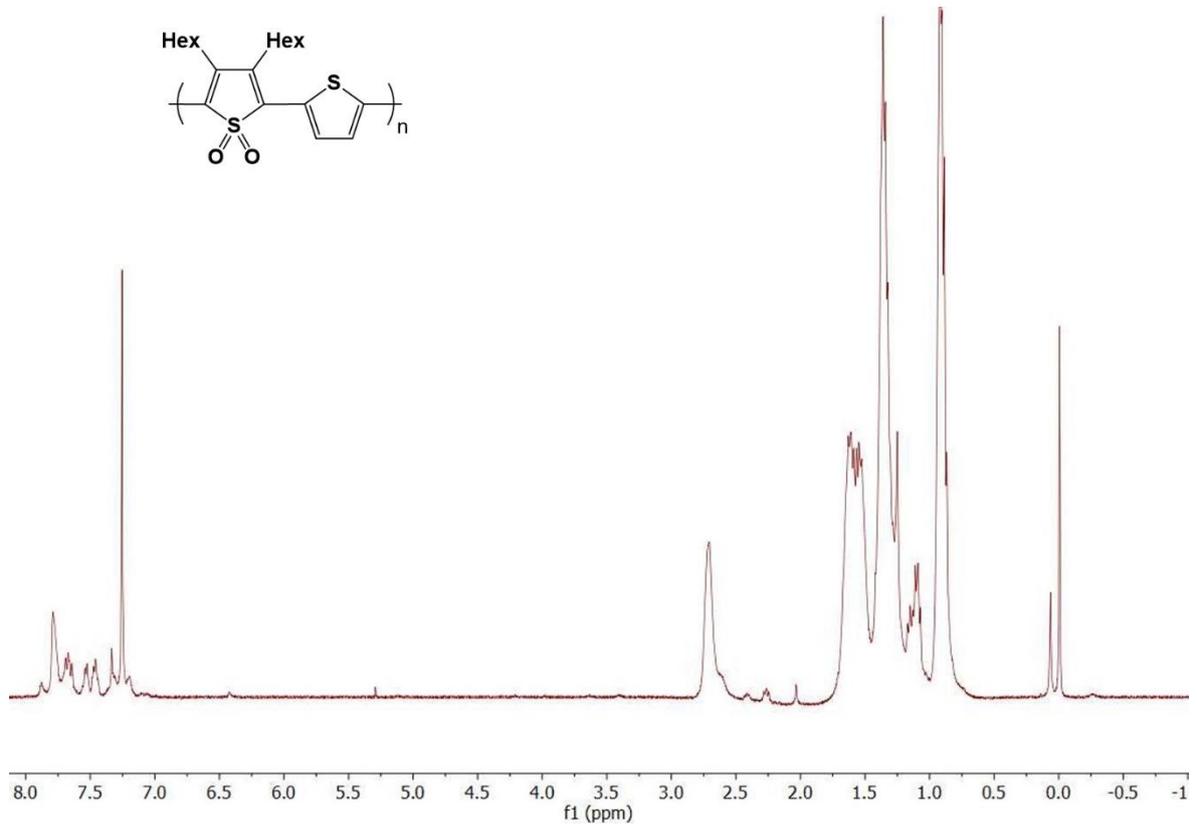
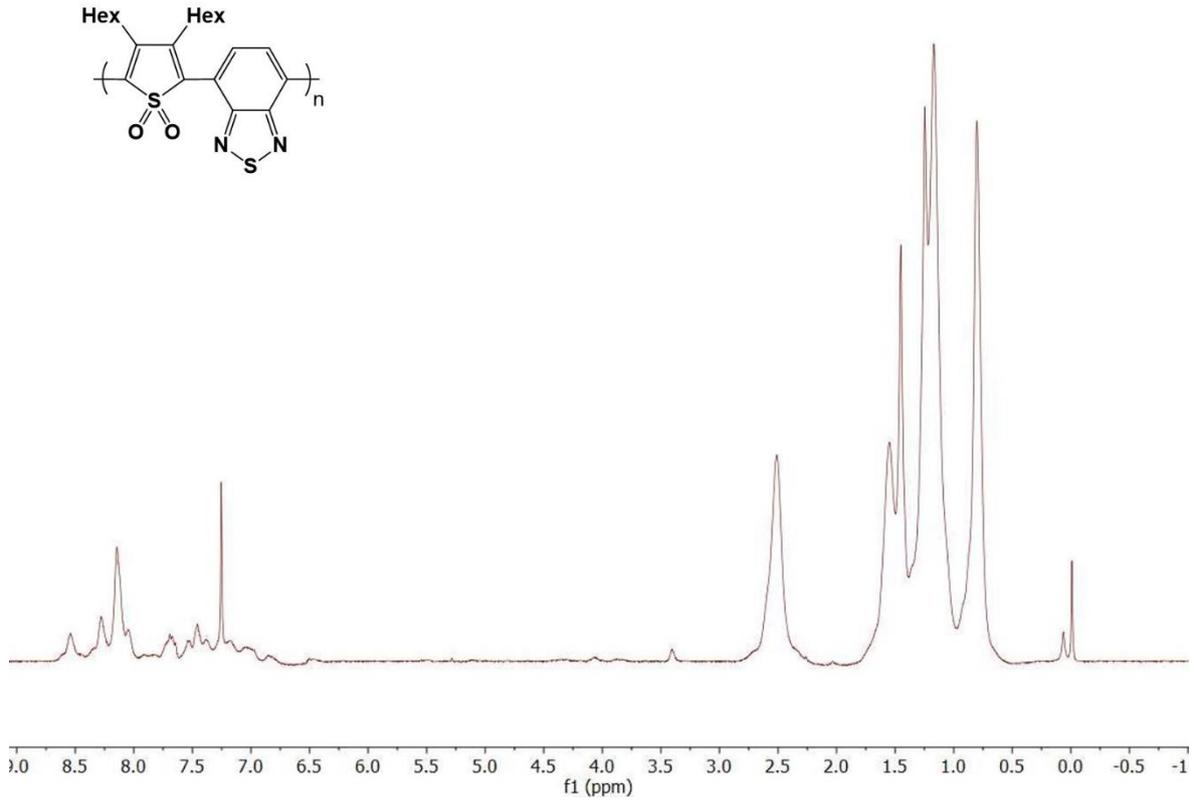
In un reattore sono stati aggiunti 1,3-dibromo-5-esil-4H-tieno[3,4-c]pirrolo-4,6(5H)-dione (50 mg, 1 eq), 2,5-ditributilstanniltiofene (84 mg, 1 eq), il catalizzatore  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (7.4 mg, 0.05 eq) e toluene (10 mL). Si è fatto reagire per 7h lasciando refluire alla  $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$  in ambiente inerte con flusso di  $\text{N}_2$  e con costante agitazione magnetica. Il grezzo di reazione è stato estratto con  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  distillata e il solvente organico è stato rimosso con pressione ridotta. Il prodotto ottenuto è stato poi sottoposto a lavaggi con EtOH per rimuovere eventuali componenti a catena corta e sono stati ottenuti 41 mg di prodotto che si presenta come un solido marrone.

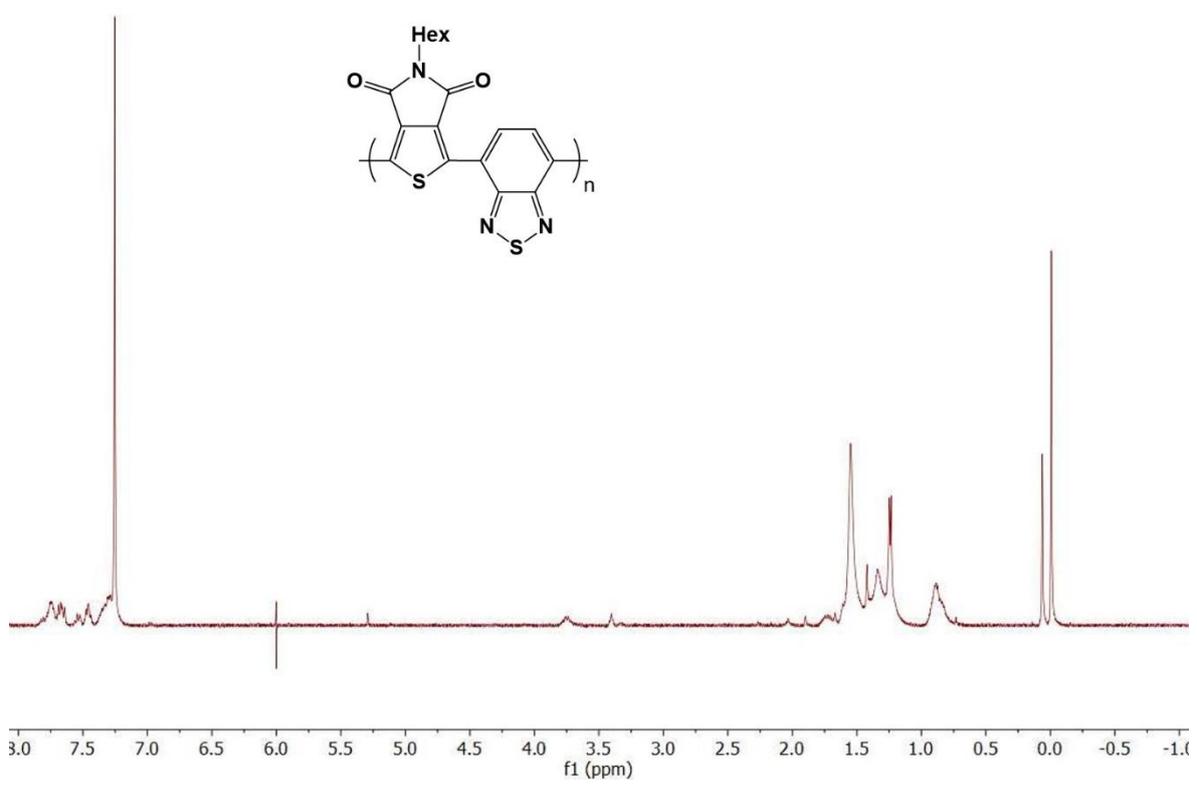
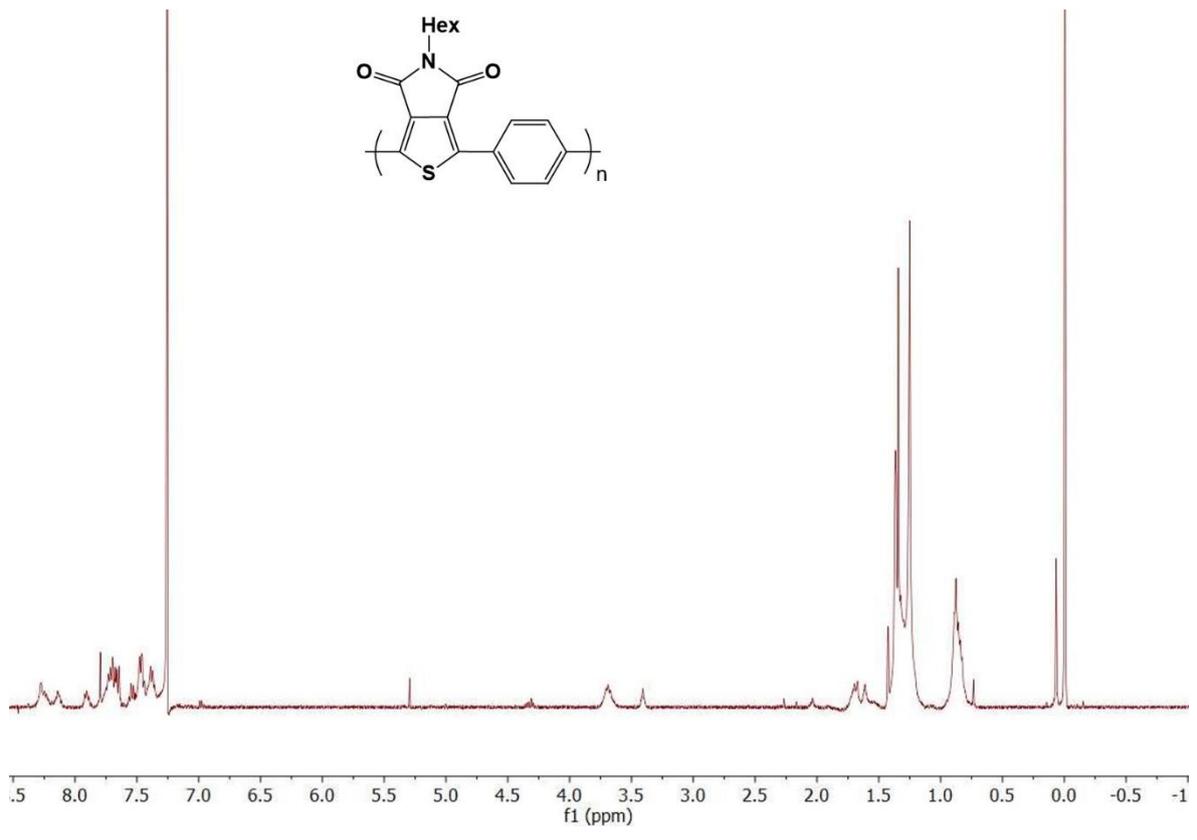
## 6.2 Analisi di spettroscopia NMR

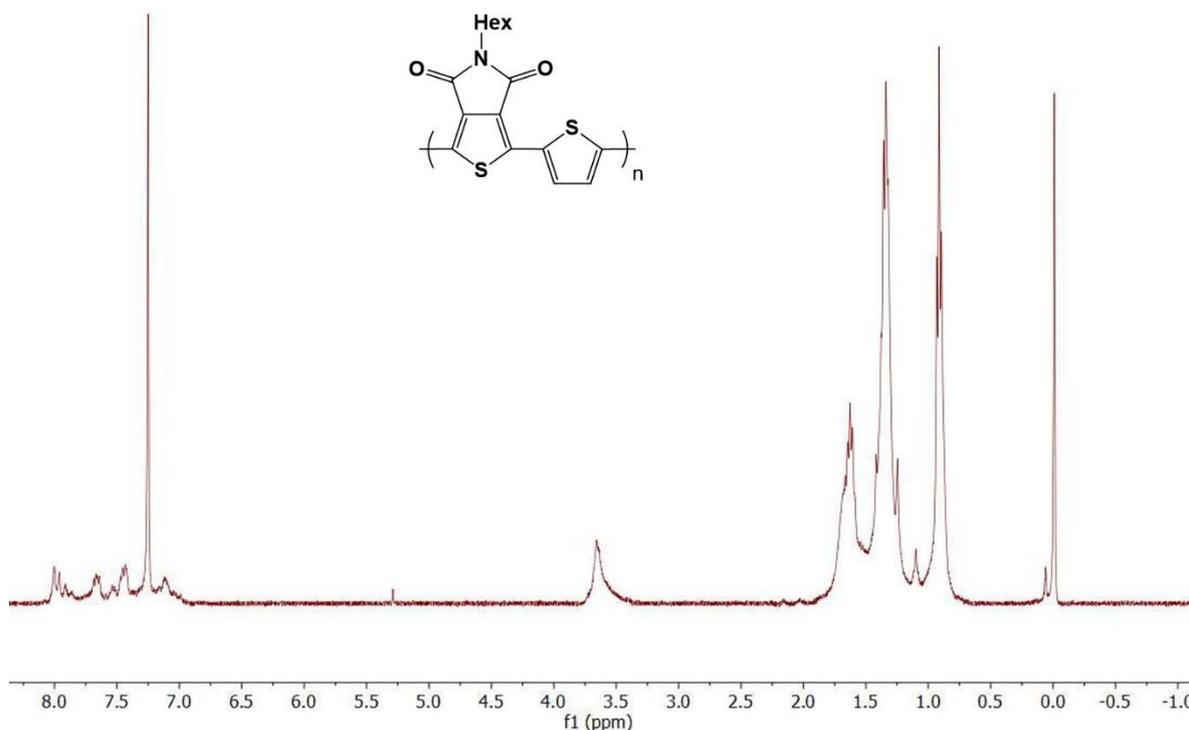
Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  dei composti sintetizzati sono stati eseguiti a temperatura ambiente in  $\text{CDCl}_3$  con uno spettrometro "Varian Mercury" operante a 400 MHz. Il riferimento interno usato per la determinazione dei chemical shifts (misurati in ppm) è il tetrametilsilano (TMS).











## 6.3 Strumenti

### Forno a microonde

Il forno a microonde usato per eseguire le polimerizzazioni mediante reazione di Suzuki-Miyaura è il “Milestone Microsynth Labstation” operante a 2.45 GHz. Esso è dotato di un sistema per l’agitazione magnetica e di una sonda con fibra ottica per il controllo della temperatura. Il reattore usato è in vetro con capacità di 10 mL.

### Spettroscopia IR

Le analisi sono state eseguite mediante uno spettrofotometro FTIR “Spectrum One Perkin Elmer” e a temperatura ambiente. Il campione poly(Dp-Bz) è stato analizzato in fase solida miscelando 2 mg del campione con 100 mg di KBr, un sale trasparente agli infrarossi. La miscela solida ottenuta è stata pressurizzata per ottenere la pasticca e successivamente analizzata.

Gli altri 5 campioni sono stati analizzati mediante deposizione su un disco di KBr. Le soluzioni da depositare sono state preparate dissolvendo un'aliquota del polimero in  $\text{CHCl}_3$  e la soluzione ottenuta è stata depositata, lasciando evaporare il solvente organico prima delle analisi.

### Spettrofotometria UV-Vis

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati eseguiti con uno spettrofotometro a doppio raggio "Agilent technologies Cary" eseguendo una scansione tra 800 e 230 nm. I campioni sono stati analizzati in cuvette di quarzo e sono stati preparati dissolvendo una minima aliquota di prodotto in  $\text{CHCl}_3$ .

Gli spettri di emissione sono stati registrati con uno spettrofluorimetro "Perkin Elmer LS50B" utilizzando gli stessi campioni preparati per l'assorbimento.

### Voltammetria ciclica (CV)

Le misure voltammetriche sono state eseguite con un sistema elettrochimico AMEL modello 5000 in una cella a tre elettrodi a compartimenti separati. Si sono usati un elettrodo acquoso a calomelano saturo come elettrodo di riferimento (RE), una spirale di platino come contro elettrodo (CE) e un elettrodo di platino (diametro pari a 1 mm) come elettrodo di lavoro (WE), depositando il campione per drop-casting. L'elettrolita di supporto usato durante tutte le misure è una soluzione  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  di tetraetilammonio tetrafluoroborato ( $\geq 99.0 \%$  per analisi elettrochimiche, acquistato da Sigma-Aldrich) in propilene carbonato anidro (99.7%, acquistato da Sigma-Aldrich). La cella è stata disareata facendo gorgogliare argon per diversi minuti prima di ogni analisi. Tutte le misure voltammetriche sono state eseguite alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$  e con una velocità di scansione pari a  $100 \text{ mV/s}$ .

I valori dei potenziali di riduzione e di ossidazione sono stati estrapolati dal punto di onset delle curve mentre le energie degli orbitali di frontiera HOMO e LUMO sono state calcolate mediante la scala assoluta di conversione dei potenziali elettrodici in energie elettroniche.

## Analisi termica DSC

L'analisi termica DSC è stata eseguita mediante 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 150 °C ad una velocità di 10°C/min.

## Analisi DLS

Le misure sono state condotte mediante uno strumento NanoBrook Omni e operando a temperatura ambiente. Le sospensioni colloidali sono state trasferite in cuvette di polistirolo/polistirene per essere analizzate.

## **6.4 Realizzazione delle celle solari**

Le celle solari sono state preparate depositando sull'anodo il materiale fotoattivo mediante il metodo "Doctor-Blade". L'anodo è costituito da una lastrina di vetro di dimensioni 2.5 x 2.5 cm rivestita con un sottile film di ossido conduttivo di indio e stagno (ITO). Il catodo è stato preparato mediante un processo di sublimazione dell'alluminio con un evaporatore Edward 6306A, raggiungendo pressioni di  $10^{-6}$  millibar. La pistola termica usata per il processo di annealing è Büchi GKR-50, mentre per misurare i parametri caratteristici delle celle ottenute è stato usato un multimetro "Keithley 2400" (LS150 Solar Simulator AM 1.5).

### Realizzazione dell'anodo di ITO con etching superficiale

L'ITO è caratterizzato da un'elevata trasparenza e da una bassa resistenza (circa 20  $\Omega$ ). Per preparare l'anodo della cella, la lastrina con ITO viene preliminarmente sottoposta ad un processo di etching superficiale per ottenere un anodo di superficie 1.5 x 1.0 cm<sup>2</sup>. Una parte dell'ITO viene così rimosso, proteggendo con dello scotch la zona della lastrina in cui si desidera mantenere intatto lo strato di ITO. La lastrina protetta viene trattata a caldo (circa 60 °C) per 15 minuti con una soluzione di HCl al 10% e dopodichè si rimuove lo scotch. Il

vetrino viene lavato con acqua distillata e poi con alcol isopropilico, lasciando infine asciugare con un flusso di azoto.

### Deposizione del film di PEDOT:PSS

Per migliorare la qualità della superficie dell'elettrodo si effettua un rivestito della lastrina anodica con una soluzione acquosa commerciale di PEDOT:PSS (3,4-etilendiossitiolfene : acido polistirensolfonico, 2.8% m/v disperso in acqua). Questa viene diluita 1:1 con alcol isopropilico e si fa sonicare per circa 15 minuti per ottenere una miscela omogenea. Mediante l'uso del "Doctor Blade" la miscela ottenuta viene stesa sulla lastrina rivestita di ITO, ottenendo un film polimerico il cui spessore è regolabile mediante lo strumento. Si lascia evaporare il solvente e si effettua un trattamento termico di annealing sottovuoto in pistola termica a 120°C per 2 ore. Tale processo, scaldando sopra la temperatura di transizione vetrosa, consente alle catene polimeriche di riorganizzarsi uniformemente nel film.

### Preparazione e deposizione delle blende per lo strato fotoattivo

I due polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Bz) e poly(Dp-Bz) sono stato blendati con P3HT, in rapporto 1:1 in clorobenzene. Le blende sono state preparate pesando 2.5 mg di polimero (o PCBM per la cella standard di riferimento) e 2.5 mg di P3HT, solubilizzando il tutto in 0.5 mL di clorobenzene. Le due miscele ottenute sono state sonicate per 10 minuti prima di essere depositate sulle lastre per renderle più omogenee. Le blende ottenute sono state depositate tramite l'uso del "Doctor Blade". Il solvente organico è stato fatto evaporare e dopodiché si è eseguito un trattamento termico per 30 minuti sulle lastre a 120°C sottovuoto in pistola termica.

## Preparazione del catodo di alluminio

La preparazione del catodo è stata eseguita per sublimazione dell'alluminio nell'evaporatore, raggiungendo un valore di pressione pari a  $10^{-6}$  millibar. In tali condizioni infatti il metallo sublima e si deposita sopra lo strato fotoattivo della cella. Il catodo così ottenuto è costituito da un sottile strato di alluminio dello spessore di circa 100 nm.

### **6.5 Preparazione delle nanoparticelle**

Le nanoparticelle dei polimeri poly(SO<sub>2</sub>-Ph), poly(SO<sub>2</sub>-Bz), poly(SO<sub>2</sub>-Th), poly(Dp-Ph), poly(Dp-Bz) e poly(Dp-Th) sono state preparate mediante il metodo della nanoprecipitazione. Un'aliquota di polimero è stata disciolta in THF e la soluzione ottenuta è stata dispersa in 3 mL di acqua milli-Q lentamente e con vigorosa agitazione magnetica.