

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

**Studio e sintesi di politiofeni water-soluble  
contenenti gruppi elettron donatori e  
accettori in catena principale**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Maria Luisa Basile

**RELATORE**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

**CORRELATORI**

Dott.ssa Martina Marinelli

Prof. Massimiliano Lanzi



## Riassunto

Il progressivo esaurimento delle risorse fossili e l'incremento delle problematiche ambientali legate al rilascio di gas serra contribuiscono alla ricerca e all'utilizzo di fonti energetiche alternative. In questo scenario, i dispositivi fotovoltaici organici (OPVs) rappresentano uno dei modi più affascinanti e promettenti per trasformare l'energia solare, una riserva energetica potenzialmente inesauribile, a costo nullo e non inquinante, in energia elettrica. Materiali organici utilizzabili in questi dispositivi sono i polimeri  $\pi$ -coniugati. In quest'ottica, il lavoro è stato focalizzato sulla preparazione di due nuovi polimeri: il primo, contenente unità elettron-donatrici e accettrici in catena principale, ottenuto *via* polimerizzazione ossidativa in presenza di  $\text{FeCl}_3$  e successivamente post-funzionalizzato con tributilfosfina per renderlo ionico e idrosolubile; il secondo, a base di politiofene non ionico ma polare, avente funzionalità eteree nelle catene laterali, preparato sfruttando il metodo GRIM. Questi materiali sono stati caratterizzati mediante analisi spettroscopiche e verranno successivamente testati all'interno di celle solari fotovoltaiche organiche aventi configurazione SMOSCs (il primo) e BHJ (il secondo).

## Abstract

The progressive depletion of fossil resources and the increase of environmental issues related to the release of greenhouse gases contribute to the research and use of alternative energy sources. In this scenario, organic photovoltaic devices (OPVs) are one of the most fascinating and promising ways to transform solar energy as a potentially inexhaustible, zero-cost, and non-polluting energy reserve, into electrical energy. Organic materials that could be used in these devices are  $\pi$ -conjugated polymers. In this context, the work was focused on the development of two new materials: a main-chain electron-donor/acceptor polymer was prepared by oxidative coupling with  $\text{FeCl}_3$  and subsequently post-functionalized with tributylphosphine to obtain a ionic and water-soluble polymer; a non-ionic but polar multi-ethereal polythiophene based material was synthesized by the GRIM method. These materials were characterized by means of spectroscopic techniques and will be subsequently tested within photovoltaic organic solar cells of SMOSC (the former) and BHJ (the latter) configuration.



# Indice

<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Polimeri conduttori.....</b>	<b>1</b>
1.1 Quadro generale .....	1
1.2 Polimeri intrinsecamente conduttori .....	2
1.3 Meccanismo di conduzione elettrica.....	3
1.4 Drogaggio (doping).....	6
<b>2. Politiofeni e polialchiltiofeni .....</b>	<b>12</b>
2.1 Sintesi del tiofene.....	12
2.2 Struttura e caratteristiche generali dei politiofeni e polialchiltiofeni.....	13
2.3 Metodi di sintesi.....	17
2.3.1 Polimerizzazioni regiospecifiche.....	17
2.3.2 Polimerizzazioni non-regiospecifiche .....	22
2.4 Proprietà ottiche ed elettriche .....	25
<b>3. Applicazioni e usi di ICPs .....</b>	<b>27</b>
3.1 Dispositivi elettrocromici (ECD).....	27
3.2 Transistor a effetto di campo (FET e OFET).....	28
3.3 Dispositivi elettroluminescenti (LED e OLED) .....	29
3.4 Batterie ricaricabili.....	31
3.5 Celle fotovoltaiche organiche .....	32
3.5.1 Il meccanismo di fotogenerazione nelle celle fotovoltaiche organiche .....	33
3.5.2 Caratteristiche dello strato fotoattivo .....	35
3.5.3 Diverse configurazioni di celle organiche: single layer, bilayer, BHJ e SMOSCs .....	38
3.5.4 Parametri di valutazione di una cella fotovoltaica organica .....	43
3.6 Polimeri water-soluble .....	46
<b>Scopo del lavoro.....</b>	<b>50</b>

<b>Risultati e discussione .....</b>	<b>52</b>
<b>4. Sintesi del polimero ionico water-soluble D-A in-chain .....</b>	<b>52</b>
4.1 Sintesi degli intermedi e del monomero .....	53
4.1.1 Sintesi del 2-bromo-3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr): monobromurazione.....	53
4.1.2 Sintesi del 4,7-bis(3-6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P <sub>2</sub> Btz): cross-coupling di Suzuki-Miyaura .....	55
4.1.3 Sintesi del 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br <sub>2</sub> Btz): deprotezione .....	58
4.2 Sintesi del polimero e post-funzionalizzazione .....	59
4.2.1 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) p(T6Br <sub>2</sub> Btz): polimerizzazione ossidativa con FeCl <sub>3</sub> .....	59
4.2.2 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-tributilfosfin-esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (p(T6buP <sub>2</sub> Btz)): post-funzionalizzazione.....	60
<b>5. Sintesi dell'interlayer catodico .....</b>	<b>61</b>
5.1 Sintesi degli intermedi e del monomero .....	61
5.1.1 Sintesi del 2-(2-dietossi)etil 4-metilbenzil solfonato (ROTs).....	62
5.1.2 Sintesi del 3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEG).....	62
5.1.3 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEGBr <sub>2</sub> ).....	62
5.2 Sintesi del polimero .....	63
5.2.1 Sintesi del poli(3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene) (pT2OEG).....	63
<b>6. Caratterizzazione.....</b>	<b>66</b>
6.1 Cromatografia a permeazione di gel (GPC).....	66
6.2 Analisi <sup>1</sup> H-NMR .....	67
6.3 Spettroscopia FT-IR.....	69
6.4 Spettrofotometria UV-Visibile.....	70
<b>Conclusioni.....</b>	<b>73</b>
<b>Parte sperimentale.....</b>	<b>75</b>

<b>7. Materiali e metodi.....</b>	<b>75</b>
7.1 Solventi e reagenti.....	75
7.2 Strumenti.....	75
7.3 Sintesi del materiale fotoattivo poli(4,7-bis(3-(6-tributilesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo).....	77
7.3.1 Sintesi del 2-bromo-3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr).....	77
7.3.2 Sintesi del 4,7-bis(3-6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P <sub>2</sub> Btz).....	79
7.3.3 Sintesi del 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br <sub>2</sub> Btz).....	81
7.3.4 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6Br <sub>2</sub> Btz)).....	83
7.3.5 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-tributilfosfin-esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6buP <sub>2</sub> Btz)).....	85
7.4 Sintesi dell'interlayer catodico: poli(3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene).....	87
7.4.1 Sintesi del 2-(2-dietossi)etil 4-metilbenzil solfonato (ROTs).....	87
7.4.2 Sintesi del 3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEG).....	89
7.4.3 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEGBr <sub>2</sub> ).....	91
7.4.4 Sintesi del poli(3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene) (pT2OEG).....	93
<b>Bibliografia .....</b>	<b>94</b>





## Introduzione

### 1. Polimeri conduttori

#### 1.1 Quadro generale

Il termine "polimero" venne coniato per la prima volta nel 1833 dal chimico svedese J. J. Berzelius e deriva dal greco «*πολυ*», che significa "molte", e «*μερής*», che significa "parti".<sup>1</sup>

I polimeri sono macromolecole, ovvero molecole ad elevato peso molecolare, costituite dalla ripetizione di numerose unità strutturali (unità ripetitive), legate tra di loro mediante legami covalenti. La reazione che porta alla formazione del polimero è detta polimerizzazione.

Tali materiali possono essere classificati in vari modi, ad esempio in base alla provenienza (polimeri naturali, sintetici o artificiali), alla struttura primaria (polimeri lineari o ramificati) o al tipo di polimerizzazione con cui sono stati ottenuti (polimeri di condensazione o di addizione), oltre al loro comportamento alla deformazione (termoplastici, termoindurenti o elastomeri), ai monomeri impiegati (omopolimeri o copolimeri), e in base alla capacità di condurre o meno corrente elettrica (isolanti o conduttori).

Sebbene i materiali polimerici vengano tradizionalmente considerati isolanti termici ed elettrici, la scoperta di polimeri in grado di permettere la mobilità elettronica ha recentemente sviluppato un notevole e crescente interesse. I polimeri conduttori rappresentano infatti una nuova classe di materiali dalle insolite proprietà combinate tra quelle proprie dei metalli e quelle dei materiali plastici, con un comportamento redox altamente reversibile. Questi materiali sembrano pertanto essere potenziali alternative ai conduttori metallici e semiconduttori tradizionalmente impiegati.<sup>2</sup>

Inoltre, i polimeri conduttori di corrente elettrica possono essere suddivisi in due grandi tipologie:

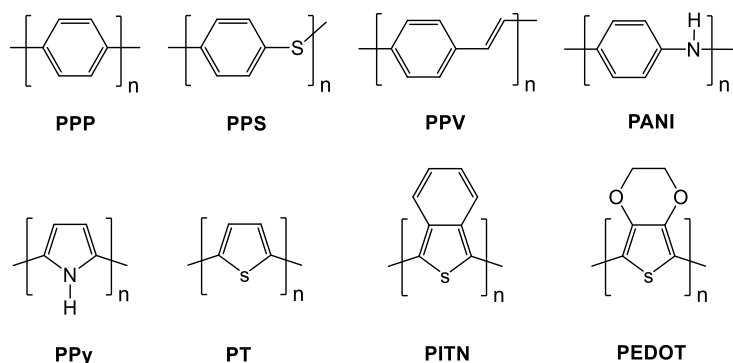
- *Polimeri estrinsecamente conduttori (ECPs)*, materiali composti in cui la matrice polimerica, generalmente di basso costo, viene caricata con polveri o scaglie metalliche (rame, argento, oro o alluminio), con fibre di grafite o vetro metallizzato e altro ancora. Il costo della tecnica è indubbiamente basso, tuttavia si possono verificare problematiche come la miscelazione non uniforme, anisotropia, proprietà meccaniche ridotte e incompatibilità del filler con la matrice polimerica;<sup>3</sup>

- *Polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs)*, ovvero polimeri in grado di condurre corrente grazie alla loro particolare struttura macromolecolare che, presentando un'estesa coniugazione di doppi legami, consente una migliore mobilità dei trasportatori di carica (lacune ed elettroni). Tali polimeri necessitano comunque la presenza di un opportuno drogante (elettron-donatore o elettrone-accettore) per poter manifestare una conduttività simile a quella di metalli e semiconduttori inorganici.<sup>4</sup>

Poiché oggetto del presente lavoro di tesi, verranno approfondite nelle sezioni seguenti le caratteristiche di quest'ultima tipologia di polimeri.

## **1.2 Polimeri intrinsecamente conduttori**

Sebbene gli ICPs vengano generalmente considerati materiali moderni, è possibile constatare come i primi esempi risalgano all'inizio del XIX secolo e il cui racconto storico, purtroppo, è attualmente piuttosto confuso e con varie inesattezze.<sup>5</sup> Tuttavia, si considera che il primo riscontro di conducibilità si ebbe con il poliacetilene, per il quale venne assegnato, nel 2000, il premio Nobel "per la scoperta e sviluppo di polimeri elettricamente conduttori". Tale scoperta risultò infatti del tutto sorprendente, poiché si era abituati ai polimeri isolanti spesso impiegati, ad esempio, come rivestimenti di fili e prese elettriche per proteggere dai cortocircuiti. Heeger *et al.*, grazie alla loro scoperta di poter rendere conduttivo il poliacetilene quasi come un metallo, mediante un trattamento con alogeno (ossidazione con vapore di cloro, bromo o iodio), permisero di cambiare questa visione.<sup>6</sup> Sebbene la struttura del poliacetilene sia stata il punto di partenza per molte ricerche, sia a livello teorico che sperimentale, tale materiale risultava essere instabile all'aria e all'umidità, oltre che insolubile e infusibile, e pertanto non utilizzabile a livello industriale. I principali ICPs, le cui formule di struttura vengono riportate in Fig.1.1, sono: il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il poliisotiofene (PITN) ed il polietilendiossitiofene (PEDOT).



*Fig.1.1 Strutture dei principali polimeri coniugati.*

### 1.3 Meccanismo di conduzione elettrica

I polimeri coniugati, grazie alle loro proprietà elettriche, magnetiche e ottiche, tipiche dei metalli e dei semiconduttori, vengono generalmente definiti “metalli sintetici”. La caratteristica principale di questi polimeri è la presenza di doppi legami coniugati distribuiti lungo la catena principale che permette la fondamentale delocalizzazione elettronica necessaria per la conduzione elettrica.<sup>3</sup> In particolare, la conducibilità elettrica dipende dalla loro struttura elettronica, razionalizzabile tramite il “modello a bande” tipicamente utilizzato per spiegare il comportamento dei semiconduttori inorganici.

Gli atomi di carbonio che costituiscono i polimeri conduttori (possono essere coinvolti anche eteroatomi) sono ibridati  $sp^2$ , legati mediante legami  $\sigma$  e presentano ciascuno un orbitale atomico  $p_z$ . Gli orbitali  $p_z$ , contenenti ognuno un elettrone spaiato, sono tra di loro paralleli ed ortogonali al piano di sviluppo della macromolecola; dalla combinazione laterale di questi si ha la formazione di orbitali molecolari (MO) di legame  $\pi$  e di antilegame  $\pi^*$ .<sup>7</sup> All’aumentare del numero di orbitali  $p_z$  che si combinano, si ha un aumento del numero di MO che si vengono a formare. La presenza di orbitali di legame e di antilegame  $\pi$  e  $\pi^*$  in numero sufficientemente elevato, dà luogo rispettivamente alla formazione della banda di valenza e alla banda di conduzione; questo può essere compreso dal fatto che gli orbitali molecolari che si ottengono sono caratterizzati da livelli energetici che si avvicinano all’aumentare del numero  $n$  di orbitali atomici che si combinano, andando a costituire un continuum (per  $n$  tendente ad infinito).

Nella Fig.1.2 viene riportata una schematizzazione della formazione delle bande di valenza e di conduzione, attraverso l’evoluzione dei livelli elettronici all’aumentare del numero di doppi legami coniugati.

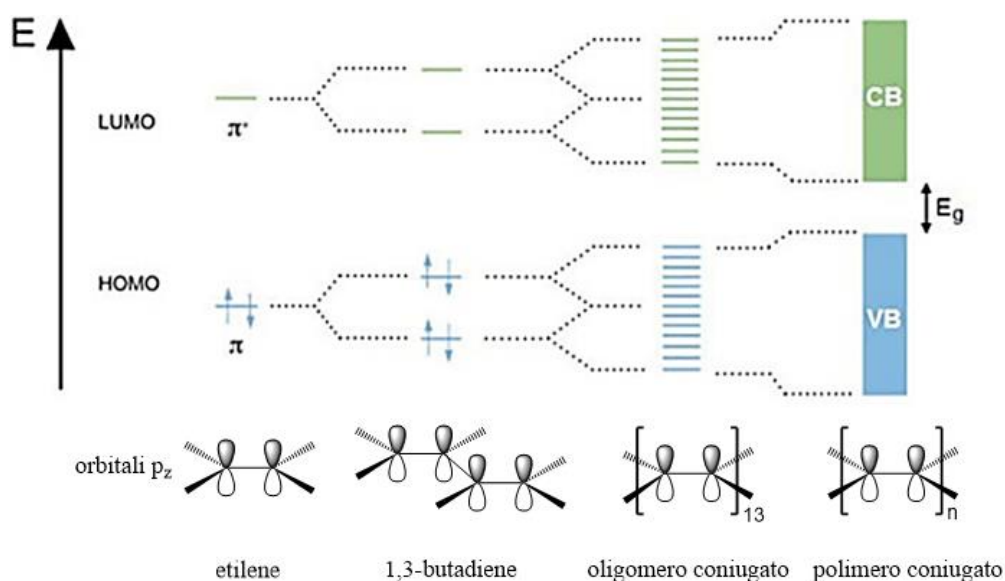


Fig.1.2 Schematizzazione modello a bande.

Le due bande sono separate da un divario energetico o “energy band gap” ( $E_g$ ), il quale diminuisce all’aumentare del numero di doppi legami coniugati presenti.

L’entità dell’ $E_g$  consente di poter classificare i materiali sulla base delle proprietà conduttive, in quanto permette di definire la facilità con cui l’elettrone, una volta eccitato, possa migrare dalla banda di valenza (VB) a quella di conduzione (CB). La promozione dell’elettrone dalla VB alla CB avviene mediante la somministrazione di una adeguata quantità di energia, che può derivare da una fonte luminosa (si parlerà in questo caso di fotoeccitazione), oppure una fonte di calore (eccitazione termica). In entrambi i casi, questo processo comporta la libertà di movimento elettronico sotto l’azione di un campo elettrico. Se si ha un elevato  $E_g$  ( $\geq 2,5$  eV), poiché risulta impossibile promuovere un elettrone dalla VB alla CB, si parla di un materiale isolante; se il valore di  $E_g$  tra le due bande risulta essere di entità modeste ( $E_g$  dell’ordine di 1 eV), si parla invece di materiali semiconduttori. Infine, con un valore di  $E_g$  pressoché nullo ( $\leq 1$  eV), quindi con la CB sovrapposta alla VB, il materiale risulta essere un conduttore, tipicamente metallico.

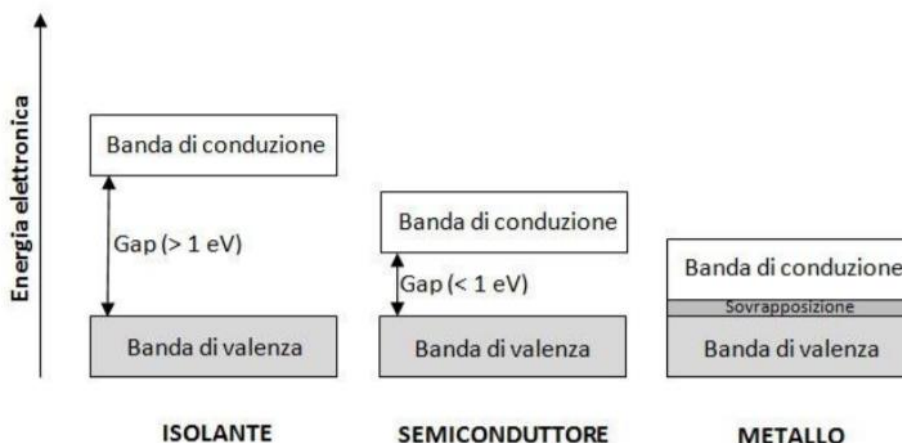


Fig.1.3 Bande di valenza, di conduzione e gap energetici per isolanti, semiconduttori e metalli.

Nel caso dei polimeri  $\pi$ -coniugati, poiché si ha la formazione di una VB completamente occupata e una CB vuota, separate da un valore di  $E_g$  non eccessivo (nell'ordine di 1 eV), questi materiali vengono considerati semiconduttori organici; gli elettroni possono pertanto essere facilmente eccitati dalla VB alla CB, dando luogo alla conducibilità elettrica.

In Fig.1.4 è possibile osservare un confronto tra la conducibilità di alcuni materiali comuni e quella dei polimeri coniugati. Come si può notare, i polimeri coniugati coprono il range di conducibilità tipico per i classici semiconduttori.

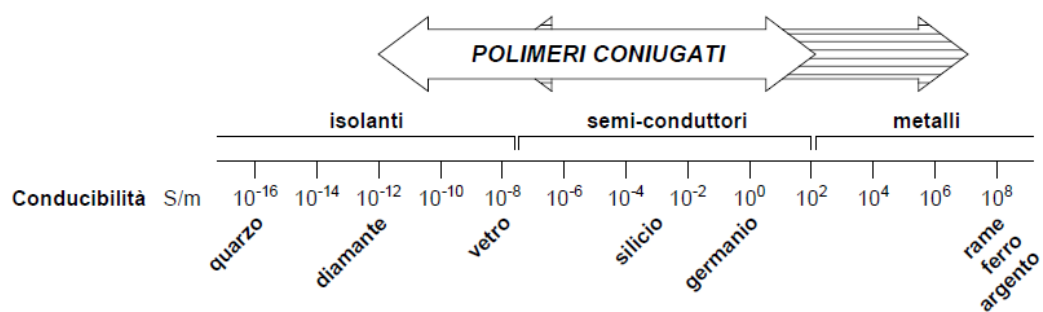


Fig.1.4 Confronto tra conducibilità di alcuni materiali e i polimeri  $\pi$ -coniugati.

#### **1.4 Drogaggio (doping)**

I polimeri  $\pi$ -coniugati, considerati semiconduttori, necessitano di uno stimolo esterno affinché si verifichi la conduzione elettrica e quindi la promozione degli elettroni dalla VB alla CB. Una volta consentita la promozione degli elettroni, per via dell'estesa coniugazione e dell'allineamento parallelo delle catene, il trasporto di carica all'interno del materiale si verifica solitamente *intracatena*; possono però verificarsi anche fenomeni di trasporto *intercatena*, nel caso si abbia un forte impaccamento delle catene (*hopping*).

Tuttavia, la coniugazione non è sufficiente a rendere il materiale polimerico conduttivo, poiché la conducibilità è influenzata da diversi fattori quali una limitata planarità della struttura, dovuta alla libera rotazione dei legami semplici, che permette l'assunzione di qualsiasi conformazione, la presenza di regio-irregolarità lungo la catena principale a causa di difetti nel concatenamento, una limitata estensione di coniugazione a causa di difetti strutturali (es. carboni ibridati  $sp^3$ ), e, infine, la presenza di impurezze che possono impedire il passaggio degli elettroni lungo la macromolecola.

Per ottenere quindi una buona conducibilità e favorire il trasporto di carica, è necessario agire riducendo la distanza tra gli orbitali di valenza e di conduzione, permettendone così un miglioramento. Ciò è reso possibile dal processo di drogaggio, o *doping*, del polimero neutro mediante parziale ossidazione o riduzione della struttura macromolecolare a seguito della reazione del polimero con specie ossidanti o riducenti, coinvolgendo quindi trasferimenti di carica.

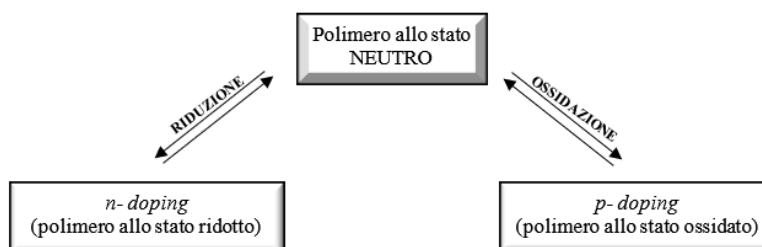
Tale processo differisce da quello adottato nel caso dei semiconduttori inorganici, in cui il drogaggio consiste nel posizionare la specie drogante all'interno del reticolo cristallino del semiconduttore, formando così siti elettrone-ricchi o elettrone-poveri, senza che si verifichi alcun trasferimento di carica. Differentemente, nei polimeri conduttori, le specie responsabili della conducibilità sono *polaroni* e *bipolaroni*, cationici o anionici, a seconda del tipo di drogaggio eseguito.

Nel caso dei polimeri conduttori (CPs), a differenza dei semiconduttori convenzionali, la loro bassa coordinazione permette molta più flessibilità e suscettibilità alle distorsioni strutturali. L'introduzione di cariche porta infatti ad un rilassamento o, meglio, ad una distorsione strutturale del polimero intorno alla carica e tale distorsione, che è energeticamente favorita, permette la stabilizzazione della carica stessa.

Una distorsione geometrica locale dello stato fondamentale di un CP, causa quindi una variazione nella struttura a bande del polimero e l'inserimento di livelli energetici localizzati nel *band-gap*.<sup>8</sup>

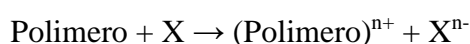
Esistono varie tecniche per drogare i polimeri, le cui principali sono: doping gassoso, doping in soluzione, doping elettrochimico, auto doping, doping indotto da radiazioni e doping a scambio ionico. Di queste, le prime tre tecniche sono ampiamente utilizzate per comodità e basso costo.<sup>2</sup>

Sulla base del tipo di agente drogante utilizzato è possibile distinguere due tipologie di doping: il drogaggio ossidativo o *p*-doping, e il drogaggio riduttivo o *n*-doping (Fig.1.5).



*Fig.1.5 Schema delle tipologie di drogaggio.*

Drogaggio ossidativo o *p*-doping: nel caso si realizzi un *p*-doping di tipo chimico, facendo reagire il polimero con una specie ossidante X, si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico positivamente ed è bilanciato da un controione negativo.



Le specie droganti elettrone-accettrici (X) più usate, sono acidi di Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ), alogeni ( $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) e acidi protici forti.

L'estrazione di un elettrone lungo la catena del polimero porta alla formazione di un radical-catione, chiamato anche *polarone*. Dal punto di vista chimico, il polarone è una specie che si trova in uno "stato eccitato", che presenta una localizzazione di carica elettrica in una regione della catena macromolecolare responsabile di una deformazione della geometria locale dei nuclei, la quale causa un'attenuazione (oppure un'inversione) degli angoli dei legami vicini. Tale distorsione locale nella struttura serve a stabilizzare la carica associata alla rimozione dell'elettrone stesso: nei polimeri conduttori, la distorsione può manifestarsi attraverso un riarrangiamento dei doppi legami coniugati. Dal punto di vista energetico, invece, la formazione

di questa specie eccitata si traduce nell'introduzione di stati localizzati all'interno del band gap del materiale di partenza, con il livello a più bassa energia occupato dall'elettrone rimanente.

Nel caso dei polimeri conduttori è possibile distinguere due differenti categorie sulla base degli stati eccitati: quelli che possiedono uno stato fondamentale degenere, con stati eccitati di tipo solitonico, e quelli in cui lo stato fondamentale non è degenere e gli stati eccitati sono costituiti da polaroni e bipolaroni.

Un esempio di polimero coniugato non degenere è il politiofene, le cui due forme limite di risonanza vengono riportate nella Fig.1.6. Queste strutture limite non sono isoenergetiche, poiché la forma Q (chinoide) ha energia leggermente maggiore della forma A (aromatica); tale differente stabilità determina la presenza di uno stato fondamentale non degenere.<sup>9</sup>

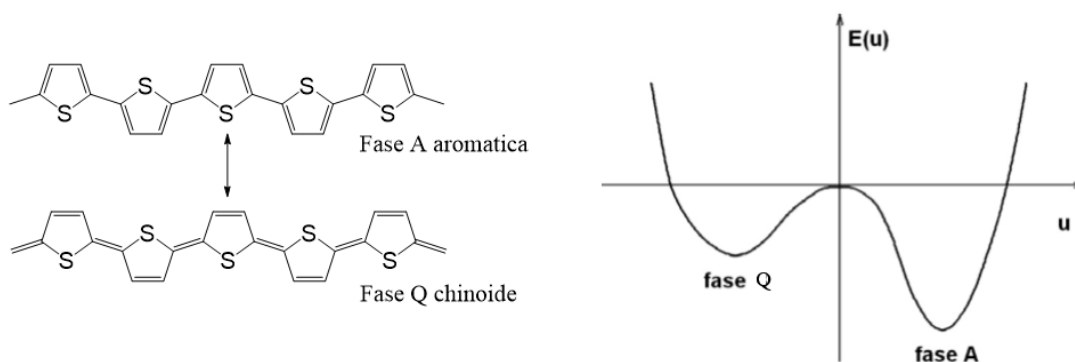


Fig.1.6 Forme limite e diagramma energetico per le due configurazioni del politiofene.

Tutto questo comporta la formazione di due stati intermedi ad energie differenti collocati nel band gap, come mostrato in Fig.1.7.<sup>10</sup>

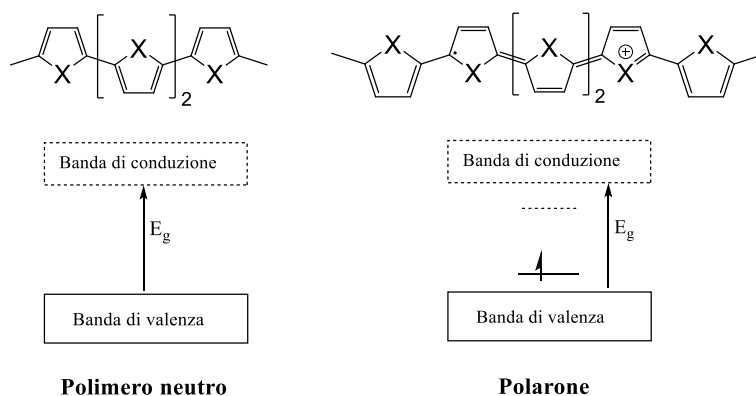


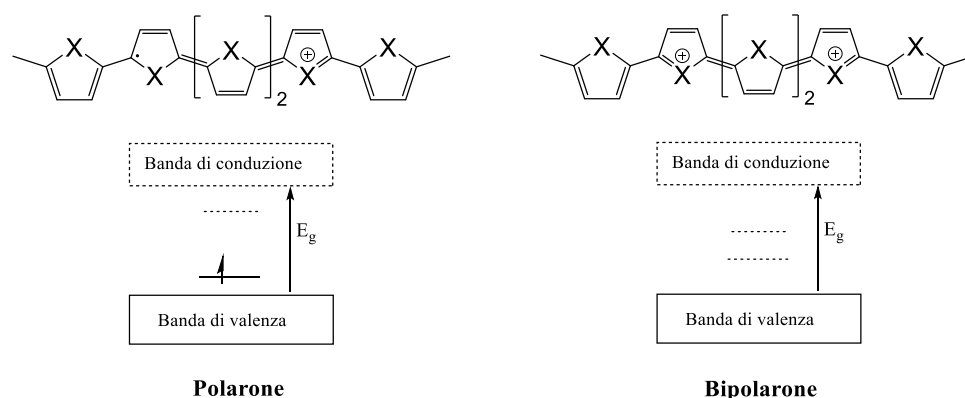
Fig.1.7 Strutture e livelli energetici per un polimero neutro (la VB è piena e la CB è vuota) e un polarone (rimozione di un elettrone da un polimero neutro): X = NH, S, O.



Nel processo di formazione del polarone, la banda di valenza rimane piena e la banda di conduzione vuota e non si ha trasferimento di carica tra le bande in quanto il livello parzialmente occupato, ottenuto in seguito all'ossidazione, è localizzato nel band-gap e viene generalmente indicato come SOMO (*singly occupied molecular orbital*).

La rimozione di elettroni da tali stati localizzati richiede un'energia che risulta minore di quella necessaria a rimuovere elettroni dalla VB.

Quando un secondo elettrone viene rimosso dalla catena, da quest'ulteriore ossidazione si possono avere due situazioni: l'elettrone potrebbe essere rimosso dalla catena polimerica generando un secondo stato polaronico (rimozione dalla parte neutra, non deformata e non associata alla prima carica del polimero) oppure potrebbe essere rimosso dal polarone stesso con la formazione di un bipolarone. Quest'ultimo è definito come un dicatione, ovvero due cariche positive associate ad una forte distorsione del reticolo. La formazione di un bipolarone è favorita rispetto alla formazione di due polaroni, in quanto produce una grande diminuzione dell'energia di ionizzazione ed un guadagno energetico attraverso la distorsione reticolare maggiore della repulsione Coulombiana fra le due cariche confinate nella stessa zona. Dal punto di vista della struttura a bande, i due livelli bipolaronici sono ancora posizionati simmetricamente entro il *bandgap* e ancora più lontani dalle estremità delle bande (Fig.1.8).



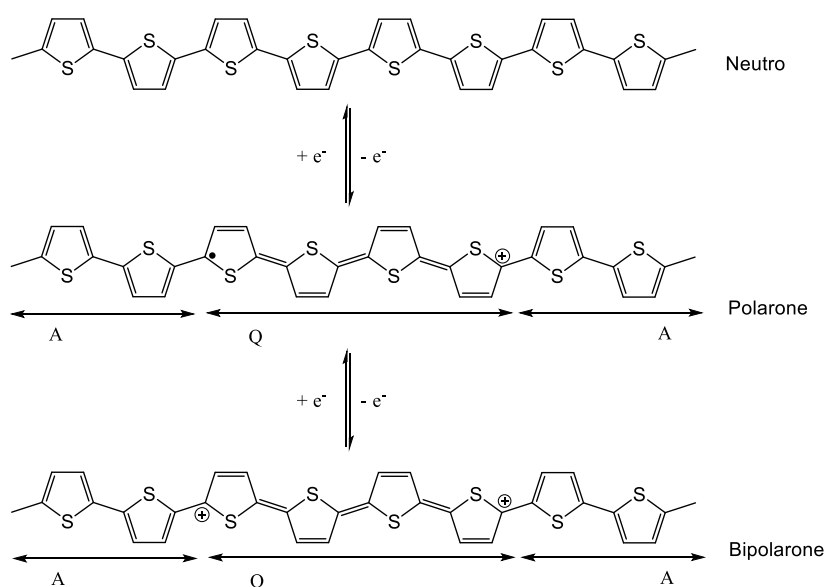
**Fig.1.8** Strutture e livelli energetici per: un polarone e un bipolarone (rimozione di un elettrone dal polarone).  
 $X = NH, S, O$ .

Nella successiva figura (Fig.1.9) è possibile osservare, per un frammento di politiofene, lo schema di formazione del polarone e bipolarone. Nel polarone si ha la presenza di due domini, uno benzenoide (A), energeticamente più stabile poiché viene mantenuta l'aromaticità, e uno chinoide (Q), meno stabile, in cui si hanno tutti i doppi legami coniugati a discapito della perdita

dell'aromaticità. Procedendo con l'estrazione di un secondo elettrone, il polimero assume uno stato stabile, diionico, di bipolarone.

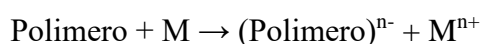
Con la formazione di sistemi polaronici o bipolaronici aumenta la carica positiva portata dalle catene e, dunque, diventa necessario che tale eccesso di carica venga controbilanciato dall'introduzione, per diffusione, di specie anioniche.

Tuttavia, all'aumentare del livello di doping, aumenta la quantità totale di fase Q nella catena e il numero di polaroni che, combinandosi, tendono a formare bipolaroni, diminuendo la quantità di fase Q. La fusione di polaroni in bipolaroni consente di contenere la formazione della fase chinoide che, se troppo estesa, pur consentendo una diminuzione del *band gap*, porterebbe ad una eccessiva instabilità del polimero drogato.<sup>11</sup>



**Fig.1.9** Schema della formazione del polarone cationico e del bipolarone cationico in un frammento di politiofene. A = fase aromatica; Q = fase chinoide.

Drogaggio riduttivo o n-doping: quando il polimero viene fatto reagire con una specie drogante riducente M (elettron-donatrice), si ha la formazione di un complesso in cui il polimero è carico negativamente ed è bilanciato da un controione positivo.



Le specie elettrone-donatrici più usate, sono metalli alcalini, amalgama Na/K o NH<sub>3</sub> liquida.

In modo del tutto analogo al p-doping, la specie riducente cede un elettrone al polimero generando un radical-anione, dunque un polarone anionico, e in caso di ulteriore riduzione della specie formatasi, si ottiene un dianione (bipolarone anionico).

Il drogaggio di un polimero comporta molteplici effetti, come la formazione dei trasportatori di carica, cioè i polaroni e bipolaroni, che rendono il polimero conduttore, il passaggio dalla forma aromatica a quella chinoide, favorendo l'assunzione della conformazione planare, che aumenta la mobilità delle specie cariche, infine, la comparsa di fenomeni di elettrocromismo, ovvero la variazione cromatica sulla base dello stato di ossidazione in cui il polimero si trova. In genere il polimero presenta nella sua forma neutra una colorazione rosso-arancio che vira a verde-blu nella forma drogata, a causa di una maggiore planarizzazione che favorisce assorbimenti batocromici, cioè a minor energia (maggiore lunghezza d'onda, red-shift).

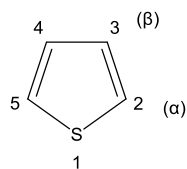
## 2. Politiofeni e polialchiltiofeni

Come precedentemente detto, l'interesse verso la sintesi di polimeri con sistemi  $\pi$ -coniugati nacque in seguito alla scoperta del poliacetilene altamente conduttivo ad opera di Shirakawa, MacDiarmid e Heeger.<sup>12</sup> Il campo di questa nuova classe di materiali si è rapidamente e ampiamente sviluppato grazie all'eccellente lavorabilità, che permette di scalare la ricerca da laboratorio all'impiego industriale.<sup>13</sup> Un esempio rappresentativo e molto studiato di questa classe di composti sono i politiofeni (PTs), recentemente utilizzati in una varietà di applicazioni come transistor a effetto di campo (OFETs), dispositivi elettroluminescenti (OLEDs), celle solari organiche (OPVs) e sensori chimici.<sup>14</sup>

Prima di proseguire all'analisi dei differenti metodi di sintesi del politiofene e dei suoi derivati, è opportuno soffermarsi anche su quella del monomero.

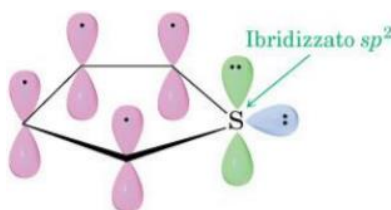
### 2.1 Sintesi del tiofene

Il tiofene, noto anche con il nome di tiofurano, è un composto aromatico eterociclico a 4 atomi di carbonio e uno di zolfo legati in un anello a cinque termini, originariamente scoperto da V. Meyer nel 1883 come contaminante del benzene.<sup>15</sup>



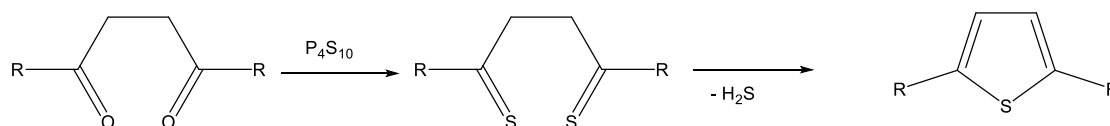
*Fig.2.1* Struttura tiofene.

Si tratta di un composto aromatico, la cui aromaticità è spiegabile mediante la condivisione di 6 elettroni attraverso gli orbitali  $p$  dei 5 atomi dell'anello: uno da ciascun atomo di carbonio e due dallo zolfo. La partecipazione di un doppietto solitario dello zolfo permette la formazione della nuvola aromatica  $\pi$ , fondamentale nel determinare il carattere di aromaticità del composto (Fig.2.2).



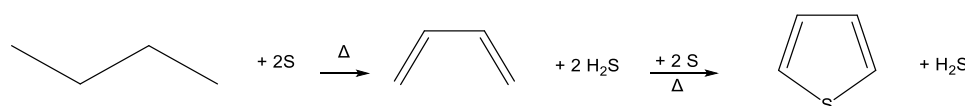
*Fig.2.2* Rappresentazione degli orbitali  $p$  del tiofene.

Un metodo ben noto per la sintesi dei tiofeni coinvolge l'impiego di 1,4-dichetoni e un agente tionante, come il reagente di Lawesson oppure il  $P_4S_{10}$ , il cui possibile meccanismo comporta la tionazione iniziale dei gruppi carbonilici del dichetone. Successivamente, si verifica la ciclizzazione e condensazione *in situ* (eliminazione di  $H_2S$ ), portando alla formazione dell'anello tiofenico (Fig.2.3).<sup>16</sup>



**Fig.2.3** Schema generico per la sintesi dei tiofeni.

Industrialmente il tiofene viene sintetizzato a partire da butano e zolfo ad alte temperature, che porta all'ottenimento del composto eterociclico aromatico e solfuro di idrogeno (Fig.2.4).

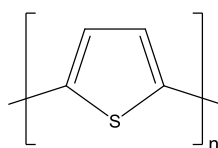


**Fig.2.4** Sintesi industriale del tiofene.

In conseguenza dell'aromaticità del tiofene, questo risulta suscettibile di attacco elettrofilo sui carboni dell'anello, dando le tipiche sostituzioni elettrofile aromatiche ( $S_EAr$ ), quali alogenazioni, nitrazioni, reazioni di Friedel-Crafts e solfonazioni.

## 2.2 Struttura e caratteristiche generali dei politiofeni e polialchiltiofeni

Tra le prime sintesi di polimeri contenenti il tiofene, si ha la preparazione del politiofene non sostituito, un polieterociclo aromatico in cui gli anelli sono legati tra loro tramite le posizioni  $\alpha$  (Fig.2.5). Questo polimero è altamente conduttivo e stabile dal punto di vista ambientale e termico ma, a causa delle elevate interazioni che si instaurano intra- e intercatena, è insolubile nei più comuni solventi organici ed infusibile, in quanto decompone prima di poter fondere, risultando pertanto non processabile.



**Fig.2.5** Struttura del politiofene.

Per risolvere il problema dell'insolubilità e continuare a sfruttare le proprietà del politiofene, possono essere realizzati sistemi polimerici simili in cui si inseriscono catene alchiliche in posizione  $\beta$ , in grado di poter distanziare le macromolecole, diminuendone l'impaccamento e l'interazione. Le catene alchiliche fungono quindi da "plastificante" interno, aumentando così la solubilità del polimero e, di conseguenza, la processabilità. Mediante questa funzionalizzazione si ha la formazione dei cosiddetti poli-3-alciltiofeni (P3AT).

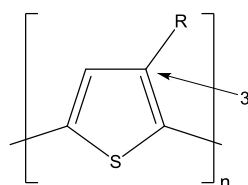


Fig.2.6 Struttura di un generico poli-3-alciltiofene.

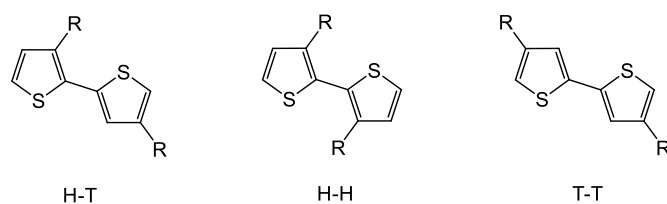
L'inserimento di sostituenti alchilici in posizione  $\beta$  provoca ulteriori modifiche delle proprietà di questi polimeri. L'ingombro sterico indotto dalle catene laterali causa, ad esempio, una diminuzione di planarità della struttura aromatica e, di conseguenza, dell'estensione di coniugazione. La minore delocalizzazione di carica lungo le catene incide quindi sul comportamento redox del polimero, provocando un aumento dell'energy gap e una diminuzione della conducibilità del sistema.

Pertanto, è necessario che la lunghezza della catena alchilica introdotta favorisca il giusto compromesso tra processabilità e conducibilità: ad una maggiore lunghezza della catena alchilica si ha una migliore solubilità, ma peggiora la conducibilità del sistema. Sperimentalmente, si è osservato che catene alchiliche a 4-6 atomi di carbonio permettono il raggiungimento di un buon compromesso tra le due proprietà.

La presenza di queste catene laterali in posizione 3 sull'anello tiofenico riduce inoltre il  $\beta$ -linkages, favorendo l'accoppiamento  $\alpha$ - $\alpha$  tra le unità ripetitive. In particolare, l'unione di due unità ripetenti adiacenti, che può avvenire attraverso tre differenti possibili concatenazioni a causa delle posizioni in  $\alpha$  non più equivalenti, introduce *regioisomeria* nel polimero.

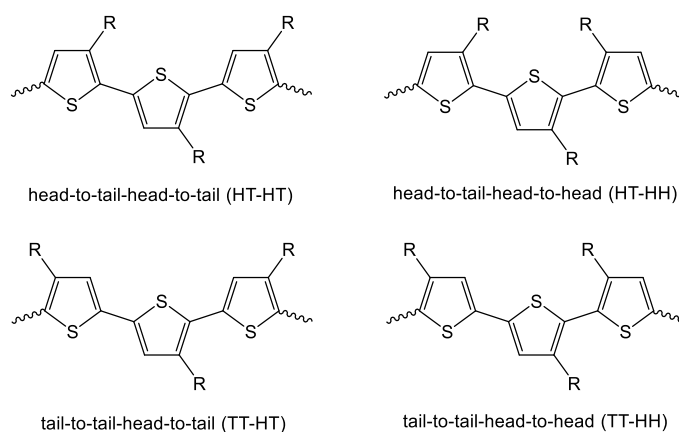
Le tre differenti diadi configurazionali sono:

- testa-coda (*head-to-tail*, H-T)
- testa-testa (*head-to-head*, H-H)
- coda-coda (*tail-to-tail*, T-T).<sup>14</sup>



**Fig.2.7** Possibili diadi configurazionali nei 3-alciltiofeni: *H-T* testa-coda; *H-H* testa-testa; *T-T* coda-coda. *R*=sostituente generico.

L'orientamento diventa ancora più complicato quando si verifica l'accoppiamento di tre o più anelli 3-alciltiofenici: ad esempio, nel caso della combinazione di tre anelli si ha la formazione di quattro possibili triadi di regioisomeri chimicamente distinti (Fig.2.8).<sup>17</sup>



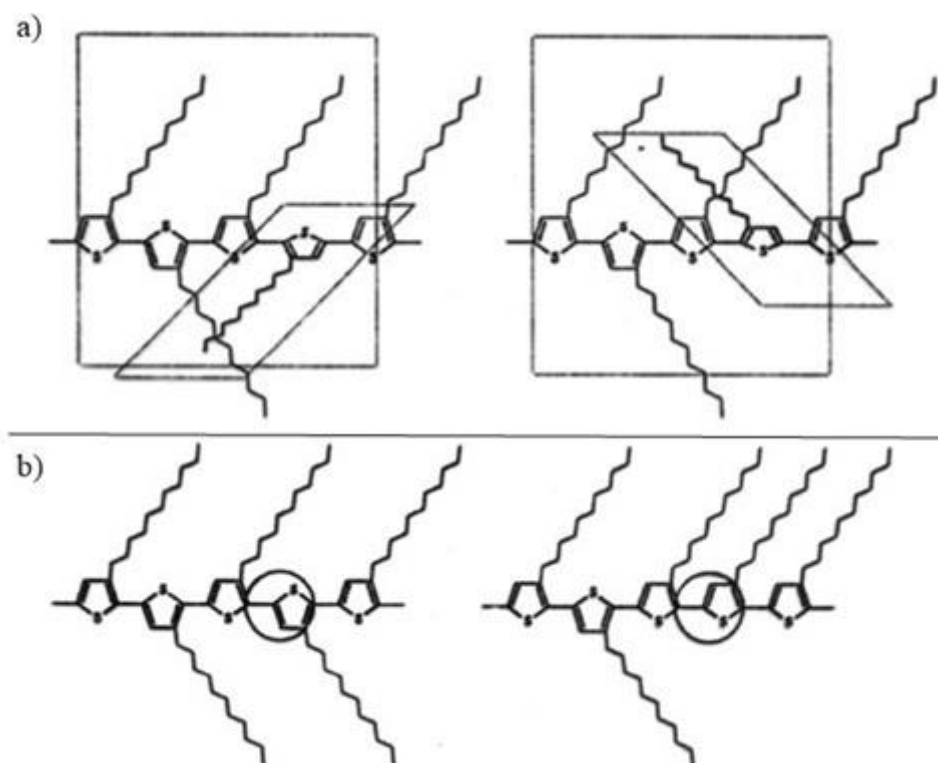
**Fig.2.8** Struttura delle possibili triadi.

Molteplici concatenamenti H-H o T-T causano la perdita di regioregolarità, portando ad un polimero che presenta una deviazione della coplanarità del sistema a causa del maggior ingombro sterico indotto dalle catene laterali. L'assunzione di una conformazione non planare comporta una minore estensione della coniugazione, con un peggioramento della delocalizzazione e diminuzione delle proprietà elettriche del materiale. In questo modo, si verifica anche una riduzione delle interazioni intermolecolari  $\pi$ - $\pi$  stacking, con una conseguente minore aggregazione. I polialciltiofeni contenenti una significativa quantità di tali concatenamenti sono detti *regioirregolari*.

Nel dettaglio, in caso di un elevato numero di concatenamenti H-H, i sostituenti si vengono a trovare dalla stessa parte di anelli tiofenici adiacenti. Questo impedisce la libera rotazione attorno ai legami C-C a causa delle repulsioni steriche tra le catene laterali, anche non contigue,

e quindi l'assunzione di una conformazione non planare della macromolecola, come è possibile osservare nella Fig.2.9 a.

Invece, un polimero contenente quasi esclusivamente accoppiamenti H-T presenta un ordine conformazionale maggiore e, di conseguenza, una maggiore planarità, elevata cristallinità e, soprattutto, migliori proprietà elettriche finali; vengono pertanto definiti *regioregolari*. Questi concatenamenti, a differenza di quelli H-H, promuovono un'orientazione parallela dei sostituenti con trascurabili effetti sterici, come rappresentato nella Fig.2.9 b.



**Fig.2.9 a)** Concatenamento HH: repulsioni steriche tra catene laterali (anche non contigue) e libera rotazione dei legami C-C impedita; **b)** Concatenamento HT-HT: libera rotazione dei legami C-C, possibilità di conformazione planare.

La regioregolarità dei polialchiltiofeni quindi influenza ulteriormente le caratteristiche di conducibilità del materiale, in quanto differenti effetti sterici hanno influenza sulla stabilità delle diverse conformazioni. La planarizzazione del sistema aumenta l'estensione di coniugazione, migliorando le proprietà elettriche finali del materiale; per tale motivo, è importante sviluppare polialchiltiofeni regioregolari.



## 2.3 Metodi di sintesi

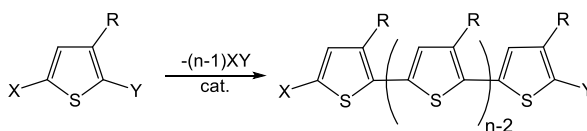
I politiofeni e polialchiltiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri mono- o oligotiofenici opportunamente funzionalizzati nelle posizioni  $\alpha$ , in base al metodo di sintesi scelto, e sostituiti o meno con una catena laterale in posizione  $\beta$ , al fine di garantire solo  $\alpha$ -linkages e quindi delocalizzazione elettronica lungo le macromolecole.

Per la preparazione di questi polimeri sono possibili differenti vie sintetiche, classificabili in regio- e non-regiospecifiche, sulla base dell'ottenimento di polimeri regioregolari o non.

### 2.3.1 Polimerizzazioni regiospecifiche

I PTs indicati come regioregolari sono strutturalmente omogenei e possono essere ottenuti tramite due differenti soluzioni generali. L'approccio più comune e ovvio è quello che utilizza i monomeri o gli oligomeri simmetrici del tiofene; una strategia alternativa è l'utilizzo dell'accoppiamento asimmetrico di monomeri asimmetrici per ottenere delle strutture di tipo regioregolare con concatenamenti H-T.<sup>14</sup>

Il meccanismo generico della polimerizzazione richiede l'utilizzo di monomeri 3-alcilmonotiofenici aventi le posizioni 2 e 5 occupate, e coinvolge l'eliminazione incrociata tra il sostituito in posizione 2 e quello in posizione 5.



**Fig.2.10** Schema generico di sintesi di polialchiltiofeni regioregolari: X,Y= alogeni.

La procedura di sintesi regiospecifica presenta vari svantaggi, come la richiesta di condizioni operative controllate; sono infatti spesso necessarie basse temperature e rigidamente monitorate, lunghi tempi di polimerizzazione, molteplici passaggi ed esclusione totale di aria e umidità.

Per l'ottenimento di poli[(3-alcil)tiofeni] regioregolari (rrP3ATs), aventi quasi esclusivamente accoppiamenti H-T, è possibile ricorrere a differenti tipi di polimerizzazione regiospecifica: *metodo McCullough*, *metodo Rieke*, *metodo GRIM* (Grignard Metathesis Reaction) e *metodi di Suzuki e Stille*, che verranno discussi di seguito.

### Metodo McCullough

Storicamente la prima sintesi di poli-3-alciltiofeni regioregolari ad essere messa a punto, il metodo McCullough<sup>18</sup> (Fig.2.11), prevedeva la generazione regiospecifica dell'intermedio chiave 2-bromo-5-bromomagnesio-3-alciltiofene a partire da 2-bromo-3-alciltiofene, con trattamento con LDA (litiodiisopropilammina) e successiva aggiunta del  $MgBr_2 \cdot Et_2O$ . La polimerizzazione avviene *in situ* mediante una reazione di cross-coupling, utilizzando come catalizzatore il [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro ( $Ni(dppp)Cl_2$ ), che fornisce una resa in rrP3AT del 44-66%.<sup>13</sup> Sebbene la percentuale di accoppiamenti HT-HT ottenuta con tale metodo è del 98-100%, questa procedura è stata successivamente modificata sostituendo il  $MgBr_2 \cdot Et_2O$  con  $ZnCl_2$ , così da consentire una maggiore solubilità dell'intermedio reattivo in tali condizioni criogeniche.<sup>13</sup>

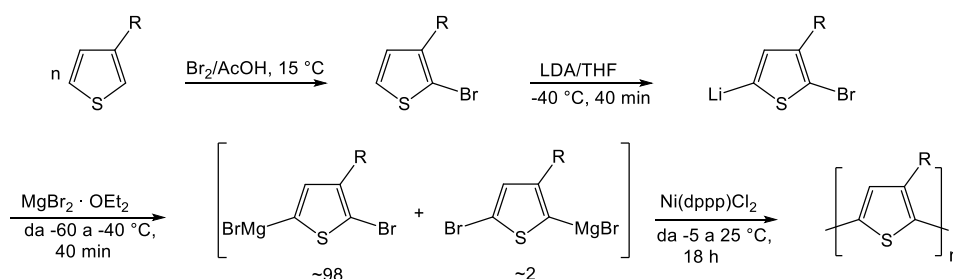


Fig.2.11 Schema della polimerizzazione mediante metodo McCullough.

### Metodo Rieke

Un ulteriore approccio per la sintesi di polialciltiofeni H-T è stato proposto da Chen e Rieke. Tale metodo si differenzia dal precedente per la sintesi dell'intermedio organometallico asimmetrico.<sup>19</sup> Infatti, il metodo Rieke utilizza un 2,5-dibromo-3-alciltiofene al quale viene aggiunta una forma altamente reattiva di zinco ( $Zn^*$ ) nota come *Zinco di Rieke*.<sup>14</sup> Si ottiene così una miscela fortemente reattiva dei due intermedi isomerici in rapporto 90:10 (2-bromo-3-alcil-5-bromozincotiofene e 2-bromozinco-3-alcil-5-bromotiofene, rispettivamente), che dipende strettamente dalla temperatura di reazione e, in misura minore, dall'influenza sterica del sostituente alchilico. Infine, per aggiunta *in situ* di un catalizzatore di cross-coupling di Ni, si ha la formazione di rrP3AT con una resa di circa il 75%.<sup>13,14</sup>

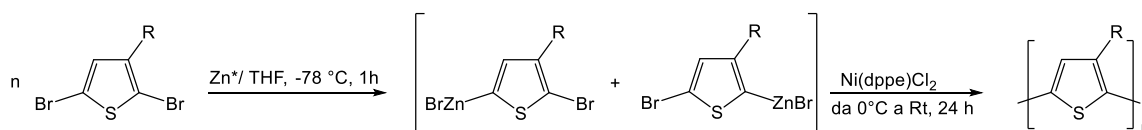
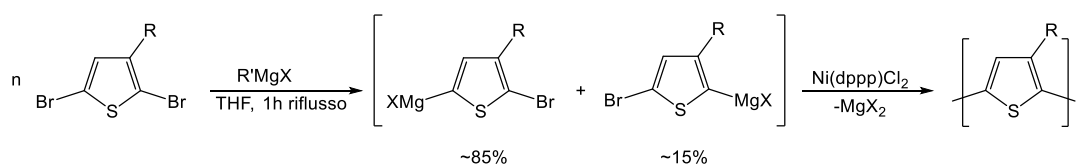


Fig.2.12 Schema della polimerizzazione mediante metodo Rieke.

Metodo GRIM (Grignard Metathesis Reaction)

Una nuova sintesi economica per i rrP3ATs è stata riportata nel 1999 sfruttando la reazione nota come metatesi di Grignard (GRIM).<sup>20</sup> Con questo metodo si ha il vantaggio che non si necessita dell'utilizzo di temperature criogeniche e di metalli altamente reattivi, come visto per i precedenti metodi, consentendo una rapida e facile preparazione dei polimeri regioregolari ad alto peso molecolare. In questo approccio sintetico viene utilizzato il 2,5-dibromo-3-alciltiofene come materiale di partenza, che viene fatto reagire con un equivalente di un qualsiasi reattivo di Grignard ( $R'MgX$ ) per ottenere una miscela degli intermedi 2-bromo-5-alogenomagnesio-3-alciltiofene e 5-bromo-2-alogenomagnesio-3-alciltiofene in un rapporto di 85:15. Si tratta di un rapporto che sembra essere indipendente dalla temperatura, tempo di reazione e dal reattivo di Grignard utilizzato. Il secondo step della reazione prevede l'aggiunta del catalizzatore a base di Ni, spesso  $Ni(dppp)Cl_2$ , che, reagendo selettivamente con l'isomero 2-bromo-5-alogenomagnesio-3-alciltiofene, permette l'accrescimento delle catene macromolecolari del polimero. Si ottengono rrP3ATs con una regioregolarità di accoppiamenti >99%, nonostante si abbia un rapporto degli intermedi inferiore rispetto ai precedenti metodi.<sup>21</sup>



**Fig.2.13** Schema di polimerizzazione GRIM.

La sintesi di polialciltiofeni regioregolari si basa pertanto su reazioni di cross-coupling catalizzate da metalli di transizione, il cui meccanismo prevede un ciclo catalitico di tre fasi consecutive: addizione ossidativa, transmetallazione ed eliminazione riduttiva. Recentemente, è stato proposto da Yokozawa che la polimerizzazione di cross-coupling catalizzata dal Ni nei metodi di McCullough e GRIM, procede attraverso un meccanismo di crescita a catena.<sup>22</sup> Allo stesso tempo, è stato inoltre dimostrato che tale polimerizzazione non solo avviene mediante un meccanismo di crescita a catena, ma si tratta anche di una polimerizzazione vivente, che permette il controllo del peso molecolare del polimero in funzione del tempo di reazione e della quantità usata di catalizzatore.<sup>23</sup>

Questo meccanismo proposto per la polimerizzazione regioregolare del 3-alciltiofene viene illustrato nella Fig.2.14. La fase iniziale prevede la reazione tra il catalizzatore di Ni e due equivalenti di monomero maggioritario, ottenuto come intermedio nei metodi di McCullough

e GRIM (indicato in figura con il numero 6), dando luogo alla formazione del composto organonichel, in cui il monomero viene trasferito sul metallo mentre l'alogeno si sposta nella direzione opposta. Questo composto, in seguito all'eliminazione riduttiva, porta alla formazione di un bitiofene, con accoppiamento T-T, e il Ni nello stato di ossidazione 0, quindi attivo. Il dimero ottenuto subisce in seguito una rapida addizione ossidativa da parte del Ni(0) generando un nuovo composto organonichel(II); le seguenti transmetallazione ed eliminazione riduttiva permettono di entrare in un ciclo catalitico in cui si ha l'accrescimento della catena polimerica per addizione di unità di monomero. La crescita della catena polimerica procede infatti con l'inserzione di un monomero alla volta, in cui il catalizzatore è sempre incorporato al polimero come gruppo terminale, attraverso la formazione di un complesso  $\pi$ . In questo modo, si ritiene che il Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> agisca più da iniziatore che da catalizzatore, limitando la crescita della catena polimerica ad una sola estremità. Il polimero regioregolare che si ottiene presenta concatenamento HT, a parte nelle zone terminali della catena dove l'accoppiamento è di tipo TT, per via del meccanismo stesso con cui si svolge la sintesi.

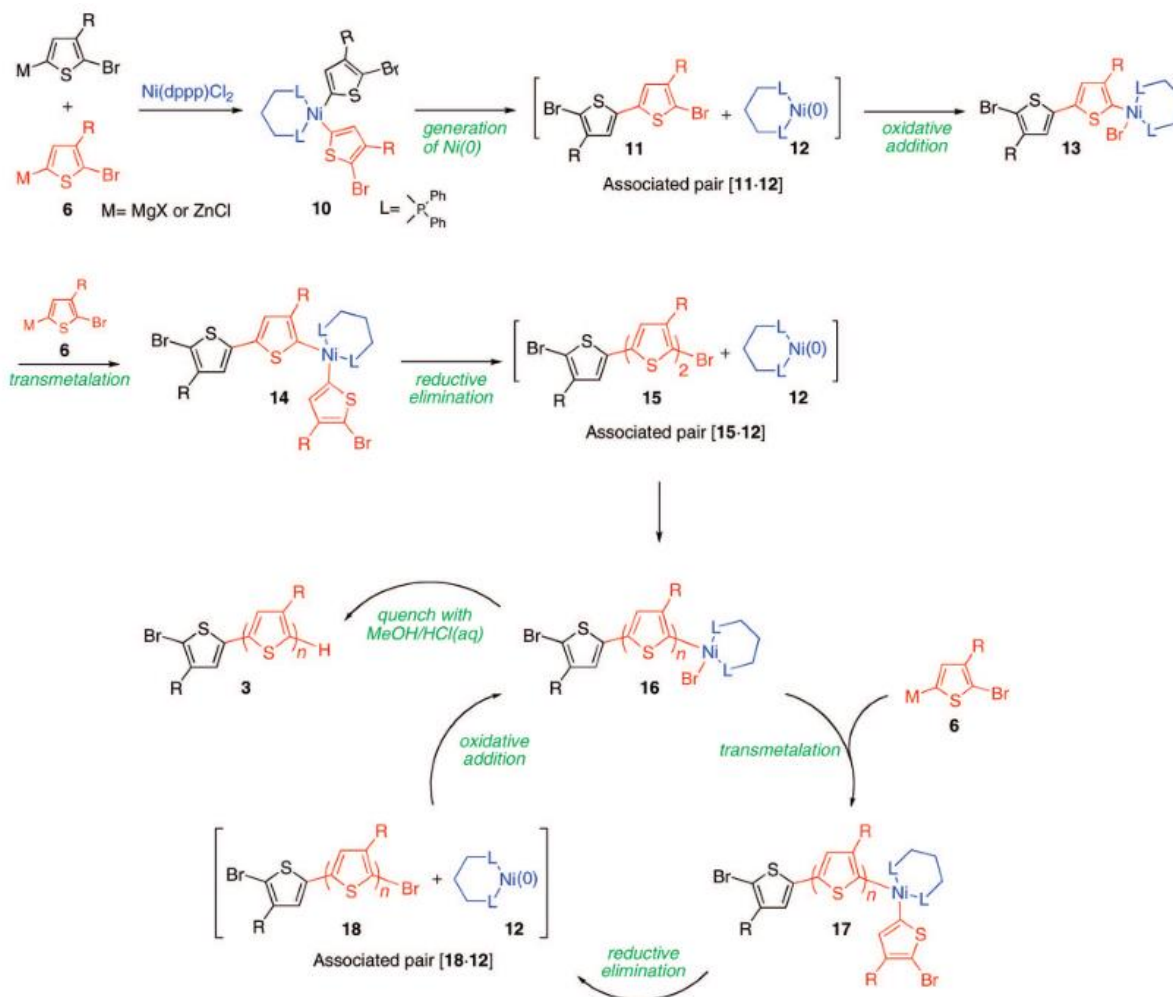


Fig.2.14 Ciclo di polimerizzazione vivente Ni-catalizzata.<sup>13</sup>

Nella seguente figura vengono schematicamente riportate le differenze tra i tre metodi precedentemente discussi.

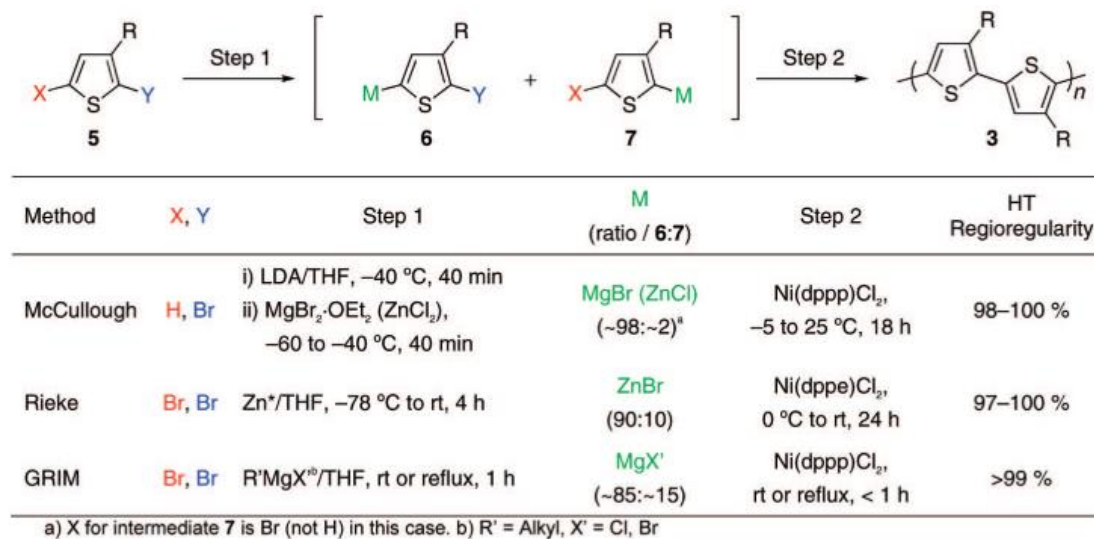


Fig.2.15 Confronto tra i vari metodi sintetici illustrati.<sup>18,19,20</sup>

### Metodi di Suzuki e Stille

Per la sintesi di rrP3ATs sono stati applicati altri metodi, come le reazioni di cross-coupling Pd catalizzate di Stille<sup>24</sup> e Suzuki<sup>25</sup>. Si tratta di reazioni che avvengono su intermedi organometallici, utilizzando reagenti contenenti stagno (per la reazione di Stille) e boro (per la reazione di Suzuki). In entrambi i casi, sono necessarie condizioni criogeniche per la preparazione dei monomeri, i quali devono inoltre essere isolati e purificati. Mediante il metodo di Stille si procede all'ottenimento dell'intermedio organo metallico 3-alcil-2-iodo-5-(*n*-tributilstannil)tiofene, che nello step successivo di polimerizzazione porta ad accoppiamenti HT >96%.<sup>26</sup> Nella reazione di Suzuki si impiega invece il 3-alcil-2-iodo-5-boronatotiofene per ottenere, in seguito alla reazione di cross-coupling, accoppiamenti HT al 96-97%.

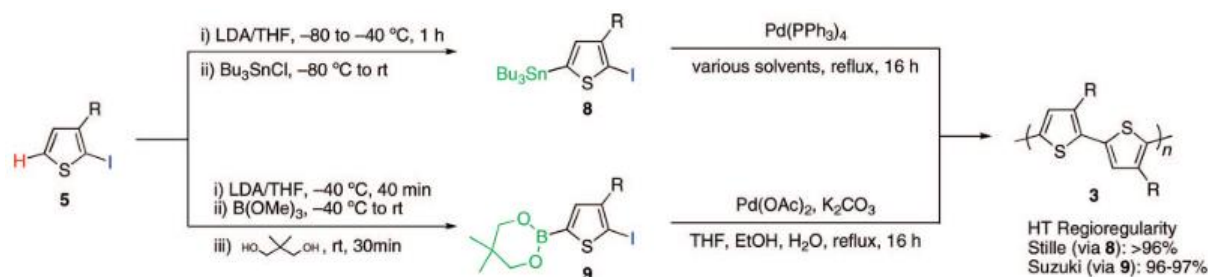


Fig.2.16 Sintesi di rrP3ATs mediante reazioni di accoppiamento incrociato di Stille (sopra) e Suzuki (sotto).<sup>13</sup>

### 2.3.2 Polimerizzazioni non-regiospecifiche

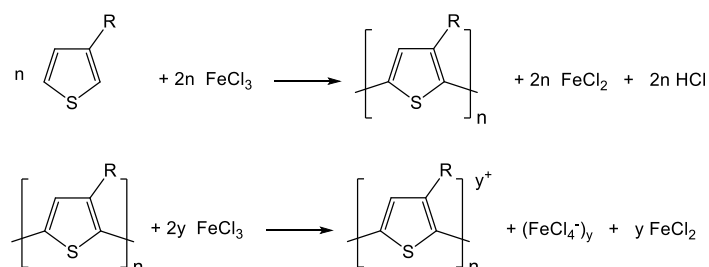
I metodi di polimerizzazione non-regiospecifici comprendono vie di sintesi di tipo chimico ed elettrochimico, per le quali non sono richieste condizioni particolarmente estreme. Tuttavia, mediante tale approccio è possibile ottenere poli(3-alciltiofeni) regioirregolari, che mostrano proprietà conduttive peggiori rispetto a quelli regio regolari.

#### Sintesi ossidativa con tricloruro ferrico, $FeCl_3$

Si tratta di un esempio di polimerizzazione molto semplice e largamente utilizzato, che necessita però di alcuni accorgimenti dal punto di vista operativo.

In pratica, per la polimerizzazione di tiofeni si utilizza il  $FeCl_3$  sia come agente polimerizzante che come agente ossidante. L'ambiente di reazione necessita l'impiego di solventi anidri in cui l'ossidante ( $FeCl_3$ ) rimanga insolubile (es.  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , ecc.), requisito fondamentale per mantenere attive le sue lacune di coordinazione e conferire quindi il carattere acido di Lewis. La reazione oltre a dover essere condotta in atmosfera inerte, in quanto l'ossigeno dell'aria potrebbe interferire col meccanismo radical-cationico della polimerizzazione, richiede anche l'utilizzo di un forte eccesso di ossidante poiché questo viene consumato per ottenere il polimero nella forma ossidata e allontanare l' $HCl$  creatosi che, se presente in grandi quantità, potrebbe portare alla degradazione del prodotto.

I vantaggi di questo metodo di sintesi sono numerosi come, ad esempio, l'ottenimento del polimero direttamente nella sua forma ossidata, quindi maggiormente elettroconduttrice, l'utilizzo di un reagente ossidante economico e non tossico, buone rese e pesi molecolari elevati. Questo approccio, sebbene non consenta di ottenere P3ATs regio regolari, favorisce comunque concatenamenti di tipo H-T, che sono presenti con una percentuale di circa il 75%, e permette di ottenere rese elevate.<sup>14</sup>



**Fig.2.17** Schema della sintesi ossidativa mediante  $FeCl_3$ .

Il meccanismo di ossidazione svolto dagli atomi di Fe(III) per l'ottenimento del polimero inizia con la formazione del radical-catione tiofenico, a seguito della coordinazione dell'anello tiofenico, all'orbitale  $d$  del  $Fe^{3+}$ , mediante il doppietto libero dello zolfo. Il radical-catione ottenuto evolve a 5-tienilradicale che, in seguito all'accoppiamento con un'altra molecola di monomero tiofenico e all'eliminazione di un protone, porta all'ottenimento del dimero, con il recupero della stabilità aromatica. L'ossidazione della specie ottenuta e il ripetersi ciclicamente dei medesimi passaggi portano all'accrescimento della catena polimerica.

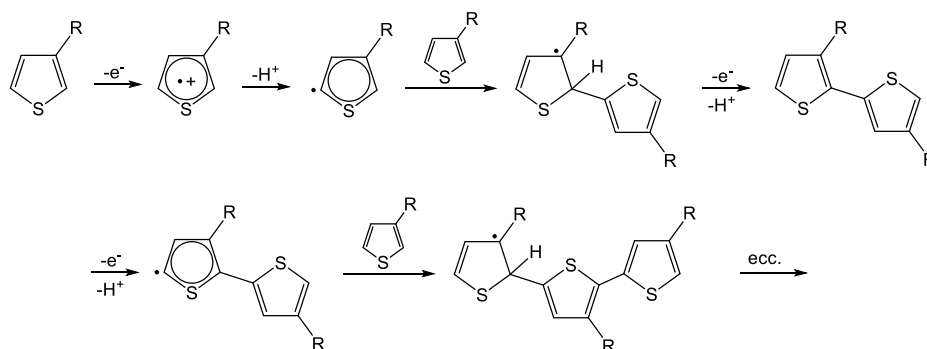


Fig.2.18 Meccanismo di polimerizzazione ossidativa con  $FeCl_3$ .

Un aspetto interessante di questo metodo di polimerizzazione è che utilizzando oligomeri simmetricamente sostituiti o recanti sostituenti arilici in posizione 3, quindi stericamente impediti, è possibile ottenere comunque polialchiltiofeni regioregolari.<sup>14</sup>

### Dealogenazione<sup>14</sup>

La dealogenazione consiste in una policondensazione di 2,5-dialogenotiofeni, impiegando come agente dealogenante complessi di Ni(0) con leganti cicloottadienilici. Mediante tale polimerizzazione è possibile ottenere polimeri con buona resa ed elevati pesi molecolari. Nel caso si utilizzino invece monomeri trisostituiti con alogeni nelle posizioni 2 e 5 e un sostituito alchilico in posizione 3, il polimero che si ottiene ha una struttura *regiorandom*.

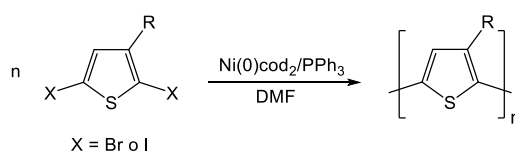
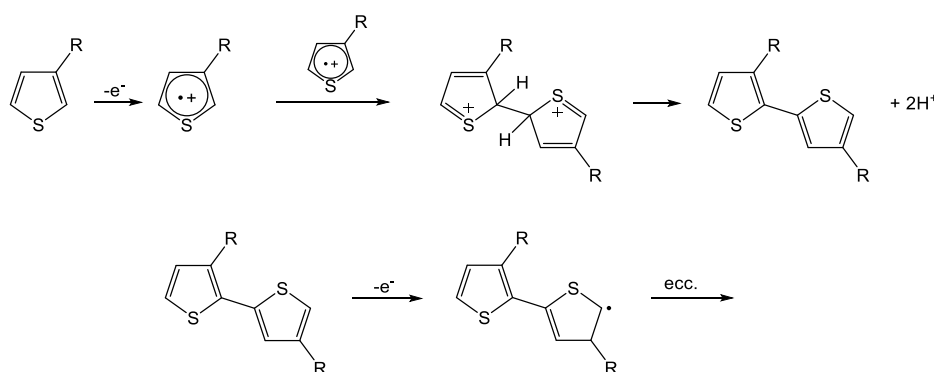


Fig.2.19 Schema di polimerizzazione dealogenativa.

Sintesi elettrochimica

Questa tipologia di sintesi fu la prima ad essere utilizzata per l'ottenimento di politiofeni con più estesa coniugazione e maggiore conducibilità, rispetto a quelli ottenuti mediante metodi chimici. La sintesi si verifica direttamente sull'elettrodo, applicando un opportuno potenziale, e può essere realizzata mediante una polimerizzazione di tipo catodica o anodica, sebbene la prima sia poco conveniente in quanto il polimero finale si presenta allo stato neutro che, passivando l'elettrodo, porta alla formazione di un film con spessore minimo. Al contrario, nel caso della polimerizzazione anodica, questa risulta maggiormente versatile poiché si ha l'ottenimento del polimero allo stato drogato e di spessore controllabile. La polimerizzazione anodica prevede inizialmente l'ossidazione del monomero a radical-catione, seguita dal coupling tra due radicali che, per perdita di protoni e ri-aromatizzazione, porta alla formazione del dimero neutro. L'aromatizzazione costituisce lo step chimico, nonché la *driving force* dell'intero processo. Il dimero che si ottiene, più facilmente ossidabile del monomero, è in grado di subire una nuova ossidazione, con formazione di un radical catione; si verifica così il ripetersi degli step di tipo elettrochimico e chimico che terminano quando l'oligomero, risultando insolubile, precipita sulla superficie dell'elettrodo. Si ottiene così un polimero conduttivo drogato *p* depositato sull'elettrodo in forma ossidata.

La cella elettrochimica necessaria per la polimerizzazione è costituita da un elettrodo di lavoro, solitamente un metallo nobile (Pt, Au) o vetro ricoperto da ITO, un elettrodo di riferimento (i.e., SCE) ed infine un ausiliario, di Pt o Ni. L'elettrolita principalmente utilizzato è il perclorato di sodio mentre, come solvente, è richiesto l'utilizzo di una sostanza anidra, aprotica, poco nucleofila, con alta costante dielettrica e soprattutto stabile ai potenziali impiegati (ad esempio, acetonitrile).



**Fig.2.20** Schema di polimerizzazione elettrochimica.



## 2.4 Proprietà ottiche ed elettriche

Le proprietà ottiche ed elettriche dei politiofeni dipendono fortemente dalla conformazione delle catene  $\pi$  coniugate e dall'organizzazione strutturale, sia intra- che intercatena. Aspetto interessante dei polimeri conduttori, in particolare P3ATs, è la possibilità di modificare facilmente le proprietà ottiche, come quelle elettriche, variando le interazioni tra le catene. Si verificano dunque dei fenomeni detti di *cromismo*.

### Termocromismo

Si tratta di un fenomeno che consiste nel cambiamento di colore del polimero allo stato solido a seguito di una variazione di temperatura. Alle basse temperature le macromolecole assumono una conformazione più ordinata che permette l'instaurarsi di forti interazioni intermolecolari, provocando una diminuzione dell'energy gap e quindi un *red-shift* del massimo di assorbimento (effetto batocromico). Aumentando invece la temperatura, la conformazione della catena principale originariamente ordinata e planare, transita ad una conformazione parzialmente ruotata, e quindi distorta, comportando un aumento del disordine delle catene, interazioni intermolecolari di minore intensità e quindi un *blue-shift* (effetto ipsocromico) del massimo di assorbimento.

### Solvatocromismo

Il fenomeno del solvatocromismo è la tendenza di una sostanza chimica a variare colorazione a seguito del cambiamento della polarità del solvente, che induce una variazione dell'energia di stabilizzazione dello stato fondamentale e di quello eccitato, con cambiamento dell'energy gap. Questo fenomeno si verifica quando si induce una modificazione delle interazioni intermolecolari che si hanno in soluzione. Aggiungendo ad una soluzione polimerica un non-solvente, questo permette di desolvatare il polimero rendendolo libero di potersi disporre in una conformazione più ordinata e planare con minore energia interna, e le cui catene polimeriche risentono di maggiori interazioni intermolecolari che provocano uno shift batocromico del massimo di assorbimento. L'utilizzo invece di un buon solvente per il polimero permette una migliore solvatazione delle macromolecole e una riduzione delle interazioni intercatena. All'aumentare della quantità di non solvente rispetto al solvente si osserva una maggiore variazione di colorazione della soluzione.

*Elettrocromismo*

Il fenomeno consiste nella variazione cromatica del polimero in base allo stato di ossidazione in cui si trova. I polimeri  $\pi$ -coniugati, infatti, se sottoposti a ossidazione o riduzione elettrochimica, subiscono un processo di doping di tipo *p* o *n*. Come detto in precedenza, si vengono a creare degli stati energetici ad energia intermedia tra la banda di valenza e quella di conduzione, con la conseguente diminuzione dell'energia associata alla transizione elettronica  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Inoltre, è opportuno ricordare che il drogaggio del polimero comporta il passaggio dalla forma aromatica a quella chinoide, favorendo l'assunzione della conformazione planare. La planarizzazione comporta assorbimenti a minore energia quindi a maggiore lunghezza d'onda (red-shift); pertanto il polimero drogato assumerà un colore diverso da quello allo stato neutro. Nel caso dei politiofeni, questi presentano una colorazione rosso-arancio quando si trovano nella loro forma neutra, e una colorazione verde-blu se drogati.

Di seguito verranno approfonditi alcuni particolari impieghi di questi materiali e più in generale dei polimeri intrinsecamente conduttori, che sfruttano le proprietà finora illustrate.

### 3. Applicazioni e usi di ICPs

I polimeri intrinsecamente conduttori, combinando le proprietà tipiche di un metallo o di un semiconduttore alle proprietà intrinseche dei materiali polimerici, risultano interessanti per l'impiego in numerosi campi tecnologici; oltre alle proprietà elettriche ed ottiche precedentemente analizzate, gli ICPs presentano buone proprietà meccaniche (filmabilità, flessibilità e resistenza a trazione), sintesi facile ed economica, processabilità e stabilità termochimica.

Per tali motivi, le principali applicazioni di questi materiali sono nel campo dell'elettronica (transistor, LED, display elettrocromici), per l'ottica non lineare (guide d'onda, moltiplicatori di frequenze) e come materiali elettroattivi (batterie, pile, celle fotovoltaiche, giunzioni).

I polimeri intrinsecamente conduttori più studiati ed applicati sono la polianilina, il polipirrolo e i polialchiltiofeni, quest'ultimi spesso funzionalizzati in posizione 3 per garantirne una migliore processabilità.

Di seguito vengono discusse alcune di queste particolari applicazioni.

#### 3.1 Dispositivi elettrocromici (ECD)

I dispositivi elettrocromici sono sistemi in grado di cambiare colore, in maniera reversibile, in seguito a una reazione di ossido-riduzione indotta elettro-chimicamente mediante l'applicazione di un potenziale elettrico. Il fenomeno alla base del funzionamento di questi dispositivi è chiamato appunto elettrocromismo, che si verifica in seguito alla generazione di diverse bande di assorbimento elettronico nella regione del visibile, quando si passa da uno stato redox all'altro. Il cambiamento di colore che generalmente si osserva è tra uno stato incolore e uno colorato, o tra due stati colorati.<sup>27</sup>

Tra gli esempi più importanti delle principali classi di materiali elettrocromici vi sono gli ICPs, intrinsecamente elettrocromici, in quanto il doping ne modifica il loro stato di ossidazione e spettro di assorbimento. Per essere utilizzati come ECD, è necessario che i polimeri intrinsecamente conduttori abbiano una buona stabilità elettrocromica, che permetta di ripetere la variazione di colore per un numero elevato di cicli, un'elevata velocità di *switching* (velocità di cambiamento di colore) e un elevato contrasto elettrocromico (variazione percentuale della trasmittanza in corrispondenza della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento).

I dispositivi elettrocromici di visualizzazione presentano inoltre varie proprietà come l'alto contrasto, la memoria ottica (ovvero la capacità di mantenere le proprietà ottiche anche a seguito della rimozione della tensione) e nessuna dipendenza visiva dall'angolo di osservazione. Vengono utilizzati principalmente in display per tabelloni indicatori, orologi o calcolatrici, ma anche per smart windows (vetri oscurabili).

### **3.2 Transistor a effetto di campo (FET e OFET)**

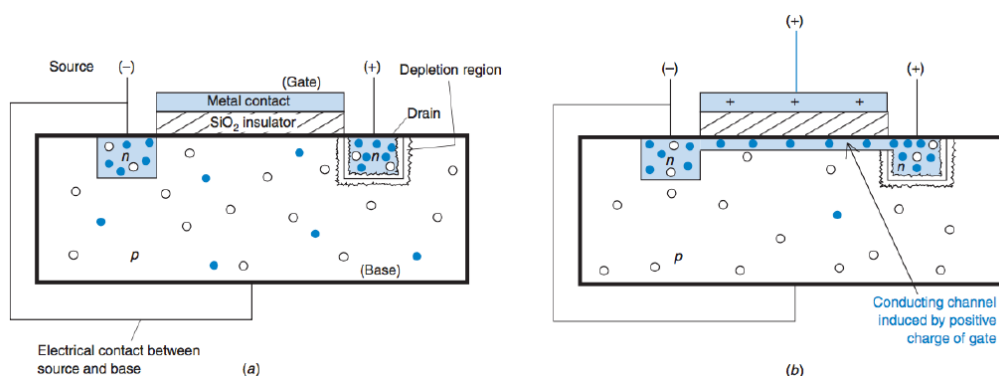
I transistor a effetto di campo (FET) sono dei dispositivi largamente utilizzati nell'elettronica di consumo poiché sono in grado di ampliare e commutare i segnali elettrici. Il funzionamento di un FET si basa sulla possibilità di amplificare la corrente in uscita, a seconda del campo elettrico che si verrà a creare all'interno del dispositivo, modulando l'amplificazione con una tensione in ingresso.

Il FET è solitamente costituito da differenti strati: il corpo del dispositivo definito *base* (di solito si tratta di silicio drogato di tipo *p*), che è un materiale semiconduttore; all'interno di tale materiale si trovano inglobate due regioni di silicio drogate di tipo *n*, che rappresentano i terminali noti come *source* (sorgente o emettitore di carica) e *drain* (collettore); inoltre, sono presenti anche uno strato isolante e un terminale o elettrodo di controllo, noto come *gate*. Il *source* e il *drain* si trovano depositati direttamente sul materiale semiconduttore, mentre il *gate* è separato da uno strato isolante.<sup>28</sup>

In base alla tensione applicata ai capi del FET si possono verificare tre diverse configurazioni di carica all'interno del dispositivo:

- Regione di accumulazione: se si imposta una tensione negativa rispetto alla base si verifica un eccesso di lacune in un piccolo strato in prossimità del *gate*.
- Regione di svuotamento: se si imposta una tensione positiva rispetto alla base si ha che le lacune del substrato si allontanano dal *gate*.
- Regione di inversione: se si applica una tensione positiva superiore ad un valore di soglia, si ha che elettroni presenti nella base vengano attratti dal *gate* formando una regione di inversione (strato molto sottile) in cui il silicio diviene drogato di tipo *n*. Mediante l'applicazione di tale potenziale positivo, si ha la formazione di un canale conduttivo di cariche all'interno del FET e quindi il passaggio di corrente.

L'applicazione di una tensione al gate permette quindi di controllare il passaggio di cariche tra il source e il drain, e quindi la corrente elettrica che attraversa il dispositivo.<sup>29</sup> Nella Fig.3.1, viene riportato uno schema di funzionamento di un FET.



**Fig.3.1** Schema di funzionamento di un FET: **a)** assenza di un potenziale applicato al gate e distribuzione casuale di lacune ed elettroni; **b)** applicazione di un potenziale positivo al gate e formazione di un canale di conduzione tra source e drain.

Nel caso degli OFET (*Organic Field-Effect Transistor*), i materiali polimerici sostituiscono i classici costituenti inorganici, in particolar modo gli elettrodi, se non di materiale metallico, sono solitamente di polianilina, mentre lo strato semiconduttore può essere costituito da polialchiltiofeni; lo strato isolante ed il substrato possono essere invece sostituiti rispettivamente da poliidrossistirene e poliesteri.

Il grande interesse per i FET a matrice polimerica deriva dalla processabilità e dalla flessibilità di questi materiali che, potendo essere lavorati mediante differenti tecniche, permettono la creazione di film sottili da utilizzare all'interno di questi dispositivi, depositabili a temperatura ambiente e da soluzione.

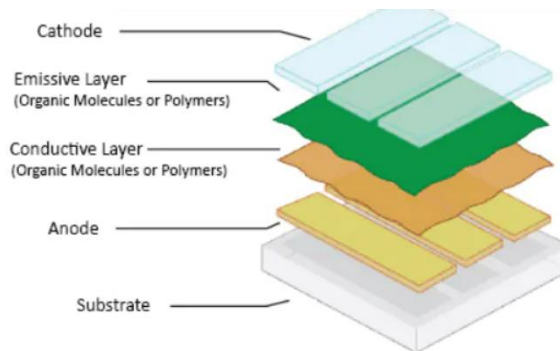
### 3.3 Dispositivi elettroluminescenti (LED e OLED)

I dispositivi elettroluminescenti (ED) sono sistemi che, soggetti ad un campo elettrico applicato, emettono luce.<sup>30</sup>

Gli ED più interessanti sono i LED (*light emitting diode*) o diodi ad emissione di luce, che sfruttano la proprietà di alcuni materiali semiconduttori di emettere fotoni quando attraversati da corrente elettrica, per mezzo del fenomeno dell'elettroluminescenza. Il fenomeno ottico ed elettrico dell'elettroluminescenza di un materiale, a seguito del passaggio di corrente, rappresenta la conversione dell'elettricità in luce.

L'elettroluminescenza è stata sfruttata prevalentemente mediante l'impiego di semiconduttori inorganici, ma è emersa anche la possibilità di produrre LED il cui strato emissivo è costituito da materiali organici (OLED) e, quindi, anche da polimeri coniugati.<sup>31</sup>

I dispositivi OLED sono generalmente costituiti da uno strato di materiale organico o polimerico posto tra due elettrodi, un anodo e un catodo, tutti depositati su un substrato (vetro o plastica).<sup>32</sup>



*Fig.3.2 Rappresentazione schematica della struttura di un dispositivo OLED.*

Si tratta di particolari diodi a giunzione  $p-n$ , la cui giunzione si ottiene mediante l'utilizzo di un materiale semiconduttore sottoposto a drogaggio di tipo differente.

L'applicazione di una tensione a tale giunzione permette agli elettroni di essere sospinti all'interno della regione  $n$  e alle lacune nella regione  $p$ , provocandone, lungo la giunzione, la ricombinazione ed il rilascio di una certa quantità di energia con l'emissione di fotoni, mediante processo di tipo radiativo.

Il colore della radiazione emessa da tali dispositivi dipende dall'energy gap tra le bande di valenza e di conduzione del materiale emissivo, la cui scelta determina la lunghezza d'onda di emissione e quindi i differenti colori osservabili.

Dal punto di vista commerciale, gli OLED sono dispositivi promettenti per display più sottili, più leggeri e a più alta risoluzione, per televisori di nuova generazione, computer, libri elettronici e cartelloni pubblicitari.<sup>31</sup> Si tratta di dispositivi flessibili, che possono essere piegati e arrotolati (come nel caso dei display roll-up), più luminosi dei LED e non richiedono una retroilluminazione; gli OLED, il cui processo di produzione è più facile (può essere fatto in grandi fogli sottili), presentano inoltre angoli di visuale più ampi e un tempo di risposta molto più veloce rispetto agli LCD (*Liquid Crystal Display*).

Tuttavia mostrano una durata inferiore rispetto a quella di un LCD e l'interazione di un OLED con l'acqua ne causa un danno immediato; inoltre, utilizzano tre volte più energia per visualizzare un'immagine con sfondo bianco, portando ad una riduzione della durata della batteria nei dispositivi mobili che ne sono dotati.<sup>32</sup>



*Fig.3.3 Esempi di dispositivi elettroluminescenti in commercio: a sinistra, LED di diversi colori; a destra, prototipo di display rolled up.*

### 3.4 Batterie ricaricabili

Uno dei primi ambiti in cui gli ICPs hanno dimostrato un impatto commerciale è quello degli accumulatori di elettricità. Nelle batterie polimeriche ricaricabili vengono utilizzati polimeri conduttori per costruire gli elettrodi. In questi dispositivi, piuttosto che trasformazioni chimiche, si sfruttano processi fisici reversibili per il passaggio degli elettroni. La carica del dispositivo si verifica quando gli ICPs subiscono un processo di doping elettrochimico e di de-doping quando si ha la scarica. Con l'impiego di tali materiali si evita dunque l'invecchiamento del sistema in quanto non si verifica l'immagazzinamento dell'energia mediante reazioni di ossidoriduzioni, come nelle tradizionali batterie ricaricabili, in cui i metalli, mediante i cicli di carica e scarica, si solubilizzano e ridepositano agli elettrodi, causandone l'invecchiamento.

Sul commercio esistono batterie Li-polimeriche, dove sono presenti due elettrodi di materiale conduttore (es. polipirrolo) e un elettrolita di supporto solido costituito da un sale di litio ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) posto su un polimero solido (poliacrilonitrile). La sostituzione dell'anodo polimerico con del Li metallico permette tuttavia di migliorare le prestazioni poiché si tratta di un metallo leggero e difficilmente ossidabile.

Tali batterie presentano delle innovazioni rispetto quelle tradizionali che ne hanno determinato il loro successo, come l'estrema leggerezza, la possibilità di poter modellare a piacimento la loro geometria, e la maggiore ciclabilità, versatilità e sicurezza, in quanto non contengono sostanze tossiche poiché utilizzano un elettrolita solido. L'assenza di un solvente elimina inoltre

il problema dell'infiammabilità, della tossicità e della degradazione per esposizione a vapori, rendendone più facile lo smaltimento.

### **3.5 Celle fotovoltaiche organiche<sup>33</sup>**

L'esaurirsi della maggior parte delle risorse energetiche utilizzate, come il petrolio, rende oggi giorno sempre più pressante la ricerca e l'utilizzo di fonti energetiche innovative. L'utilizzo dell'energia solare per l'ottenimento di elettricità mediante una conversione fotovoltaica, ne rappresenta una valida alternativa.

Le celle fotovoltaiche o celle solari rappresentano uno dei modi più affascinanti per utilizzare l'energia solare come fonte inesauribile, a costo nullo e non inquinante, per l'ottenimento di energia elettrica; sono dispositivi in grado di convertire direttamente la radiazione luminosa in energia elettrica, e possono essere quindi considerate come l'inverso di un LED.

La radiazione solare è composta da fotoni, i quali contengono differenti quantitativi di energia in corrispondenza delle differenti lunghezze d'onda dello spettro solare. Quando i fotoni colpiscono la cella fotovoltaica, essi possono essere riflessi o assorbiti, oppure possono attraversarla. I fotoni che vengono assorbiti dalla cella sono quelli che determinano la generazione di elettricità.

I tradizionali sistemi fotovoltaici sono a base inorganica, generalmente silicio, ma a causa della concorrenza diretta per i materiali con l'industria microelettronica, dei costi elevati di produzione dovuti alla quantità di materiale richiesto, della loro lavorazione sottovuoto e rese relativamente basse nella conversione luce/corrente, si è reso necessario lo studio e lo sviluppo di materiali alternativi. Recentemente sono stati introdotti nuovi materiali semiconduttori a matrice polimerica o, in maniera più generica, organica, che consentono un abbattimento dei costi di produzione e la possibilità di poter essere manipolati chimicamente al fine di migliorarne l'efficienza energetica. La scelta e l'ottimizzazione del materiale organico costituente la cella è fondamentale per sopperire all'intensità bassa e variabile in funzione dei fattori meteorologici, geografici e all'alternarsi del giorno e della notte, dell'energia solare.

Per poter valutare e confrontare le due differenti tecnologie fotovoltaiche, organiche e inorganiche, è opportuno introdurre tre differenti parametri:

- **PCE** (*Power Conversion Efficiency*): rappresenta una misura dell'efficienza di conversione del dispositivo fotovoltaico, individuata dal rapporto tra la potenza massima ottenibile e la potenza incidente sul sistema.



- **LCOE** (*Levelized Cost of Energy*): un parametro economico che permette di confrontare quanto siano economicamente vantaggiose le differenti fonti energetiche, tramite il rapporto tra il costo totale di un ciclo di vita e l'energia prodotta durante l'intero ciclo di vita del dispositivo. Vari fattori incidono su tale parametro come il costo e la durata della cella solare, l'efficienza e anche la dipendenza dalla politica pubblica, come i crediti d'imposta sugli investimenti.

Le celle solari organiche, ad esempio, presentano vari vantaggi nella loro produzione, come bassi costi dei materiali, alta produttività, leggerezza e flessibilità che ne ridurranno drasticamente i costi, permettendo quindi un abbassamento del valore del LCOE, rendendoli competitivi rispetto a quelli derivanti da tradizionali fonti di combustibili fossili.

- **EPBT** (*Energy Pay Back Time*): è un parametro di tipo economico, ed indica il tempo necessario a un dispositivo di produrre una quantità di energia equivalente alla somma dell'energia richiesta per la produzione e lo smaltimento dello stesso; questo viene determinato dal rapporto tra l'energia consumata durante la vita della cella e l'energia che genera durante la sua vita. Per le tecnologie mature, come il fotovoltaico in silicio mono- e poli-cristallino, l'EPBT è stato stimato nell'ordine degli anni;<sup>34</sup> mentre per il fotovoltaico organico, che risulta più difficile da prevedere a causa della sua tecnologia emergente, è dunque stato stimato nell'ordine dei giorni.

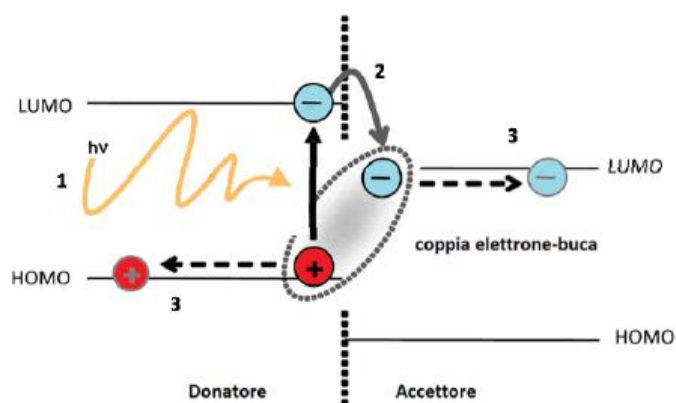
### **3.5.1 Il meccanismo di fotogenerazione nelle celle fotovoltaiche organiche**

Il fenomeno fisico che si trova alla base della generazione della corrente elettrica di una qualsiasi cella fotovoltaica è l'effetto fotoelettrico, il cui meccanismo è però differente in base al tipo di materiale che si considera. Con l'utilizzo di materiali inorganici, in seguito all'interazione radiazione-materia, si verifica la generazione diretta dei portatori di carica liberi (elettroni e buche) che sono in grado di separarsi in una giunzione p-n e diffondere, sotto un campo elettrico applicato esternamente, ai loro rispettivi elettrodi. Nel caso invece delle celle costituite da materiali organici, come i polimeri  $\pi$ -coniugati, il meccanismo è differente poiché questi presentano tipicamente una costante dielettrica più bassa che non permette la completa separazione di carica, impedendo lo schermaggio dell'interazione attrattiva tra lacune ed elettroni generati durante il fotoassorbimento, e causando quindi una parziale interazione delle cariche generate. Questo si traduce nella formazione di *eccitoni*, cioè coppie elettrone-lacuna legate mediante forza di Coulomb, piuttosto che portatori di carica liberi.

Al fine di poter rendere utilizzabili gli eccitoni è necessario che questi vengano dissociati, lungo il loro arco di vita, in cariche libere poiché, se non sono in grado di dissociarsi, l'eccitone decadrà nuovamente al suo stato fondamentale con conseguente perdita di energia assorbita.

All'interno di una cella di tipo organico, la dissociazione dell'eccitone avviene grazie alla presenza di un sistema bi-componente, costituito da un materiale elettrone-accettore (caratterizzato da un'elevata affinità elettronica, *EA*) e uno elettrone-donatore (caratterizzato da un elevato potenziale di ionizzazione, *IP*), in grado di comportarsi in maniera del tutto analoga alla giunzione p-n.

Nella Fig.3.4 è possibile osservare uno schema dei livelli energetici HOMO e LUMO del componente donatore e di quello accettore, in una cella solare organica, le cui posizioni relative sono importanti per i meccanismi di trasporto della carica. Sono considerate le varie fasi su cui si basa il principio di funzionamento di una cella solare organica, mettendo in luce il trasporto desiderato delle coppie di cariche attraverso i materiali donatore e accettore.



*Fig.3.4* Formazione della coppia elettrone-buca e schematizzazione degli step necessari alla conversione dell'energia solare in corrente elettrica in un dispositivo fotovoltaico organico.

Per la comprensione del processo fotovoltaico organico è necessario scomporlo in differenti fasi:

*I. Fotoassorbimento e diffusione eccitoni*

Un fascio di fotoni che colpisce un materiale donatore consente la promozione di un elettrone dall'orbitale HOMO all'orbitale LUMO, con la formazione dell'eccitone. Per l'ottimizzazione di tale step, è necessario che il materiale semiconduttore non presenti un elevato gap energetico, così da poter essere in grado di assorbire una maggiore porzione della radiazione solare. Al fine di poter ottenere la formazione dell'eccitone è quindi necessario che i fotoni presentino un'energia superiore o uguale al band gap.

L'eccitone formatosi deve successivamente diffondere verso l'interfaccia donatore/accettore attraverso un gradiente di potenziale chimico, prima di decadere allo stato fondamentale causandone la perdita dell'energia assorbita.

## II. *Hopping*

Una volta avvenuta la diffusione all'interfaccia dell'eccitone deve verificarsi il trasferimento dell'elettrone dal LUMO del materiale donatore al LUMO del materiale accettore, con la formazione di un complesso a trasferimento di carica (CT), e quando la distanza tra i portatori di carica supera il raggio di attrazione di Coulomb, si parla di stato a separazione di carica (CS).

Il fenomeno che ha luogo prende il nome di *hopping* e per potersi verificare è necessario che la banda di valenza e di conduzione del materiale accettore si trovino in successione a quelle del materiale donatore e che, inoltre, la differenza tra il LUMO del donatore e il LUMO dell'accettore sia maggiore dell'energia di legame dell'eccitone, in modo da evitare la ricombinazione geminale delle due cariche. Un'importante considerazione deve essere effettuata nella progettazione dei materiali sulla base della differenza tra l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore, poiché su questa si riflette la tensione massima teorica raggiungibile in uscita da queste celle.

## III. *Trasporto dei portatori di carica agli elettrodi*

In seguito alla separazione delle cariche, le lacune e gli elettroni vengono attratti dagli elettrodi di segno opposto, dove possono completare il processo di conversione dell'energia radiante in energia elettrica in un circuito esterno.

### **3.5.2 Caratteristiche dello strato fotoattivo**

Le performance dei dispositivi fotovoltaici risultano fortemente influenzate dai costituenti dello strato fotoattivo, ovvero il tipo di materiale donatore ed accettore, la cui scelta risulta fondamentale per un'ottimizzazione del dispositivo.

Per consentire un aumento della fotocorrente generata sono state inoltre eseguite ampie procedure di ottimizzazione della morfologia dello strato fotoattivo, al fine di ottenere un'area interfacciale maggiore tra il materiale donatore e accettore, permettendo la dissociazione della maggior quantità possibile di eccitoni e consentire, allo stesso tempo, il trasporto di carica continuo verso gli elettrodi. Le dimensioni dei domini compenetranti di materiale accettore e donatore devono pertanto essere dell'ordine della lunghezza di diffusione degli eccitoni (circa 10-20 nm).<sup>35</sup> La morfologia di questo strato risulta inoltre influenzata da una numerosa serie di

variabili tra cui il solvente utilizzato per la deposizione dello strato attivo, le concentrazioni di materiale donatore/accettore, i tempi e le temperature di *thermal annealing*, gli additivi e le energie superficiali tra gli strati. Come precedentemente detto, ad esempio, l'utilizzo di cattivi solventi provoca una maggiore aggregazione tra le catene polimeriche, favorendone l'impaccamento e, conseguentemente, la mobilità dei portatori di carica intercatena. È quindi necessario scegliere un opportuno sistema solvente che sia in grado di solubilizzare il polimero per permetterne la deposizione, ma che permetta comunque un'ottimale aggregazione delle catene macromolecolari. Per sopperire a tale problematica è possibile, in seguito alla deposizione del materiale fotoattivo, sottoporre a riscaldamento il polimero ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa (*thermal annealing*), così da consentire una nuova orientazione delle macromolecole che, promuovendo una conformazione più stabile, migliorano la mobilità dei trasportatori di carica e quindi della fotocorrente.

Le prestazioni dei dispositivi, oltre a dipendere dalla morfologia di questo strato e dai solventi e tecniche utilizzate per la sua deposizione, dipendono dalle caratteristiche intrinseche del materiale donatore e accettore, quali valori di band gap appropriati (per poter massimizzare sia la  $J_{SC}$  che la  $V_{OC}$  e quindi il rendimento della cella), elevata stabilità e processabilità, oltre alle caratteristiche del materiale polimerico utilizzato come peso molecolare, polidispersità e regioregolarità. Un'elevata regioregolarità del materiale polimerico, come precedentemente detto, comporta un maggiore ordine a livello macromolecolare, ovvero una planarizzazione delle macromolecole con buone caratteristiche di impilamento  $\pi$ - $\pi$  ( *$\pi$ -stacking*), che permette una buona mobilità dei portatori di carica e, quindi, migliori proprietà ottiche ed elettriche.

Attualmente, tra i polimeri *donatori* più utilizzati si riscontrano gli oligo- e i polialchiltiofeni, in particolare il poli(3-esiltiofene) (P3HT), che presenta buone proprietà di fotoassorbimento e mobilità delle lacune elettroniche.<sup>36</sup> La presenza della catena alchilica a 6 atomi di carbonio in posizione 3, risulta essere di lunghezza tale da consentire una diminuzione delle interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking* tra le catene macromolecolari, così da migliorare la processabilità in soluzione del polimero, pur mantenendo una buona mobilità dei portatori di carica. Tuttavia, le prestazioni dei dispositivi con tale materiale risultano essere fortemente dipendenti dalla sua regioregolarità, in quanto questa promuove un maggior ordine per  $\pi$ -stacking, migliorando di conseguenza le proprietà ottiche ed elettriche.

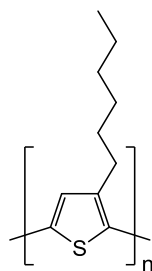


Fig.3.5 Struttura del P3HT.

Per il superamento delle problematiche riscontrate, la ricerca si è quindi spinta verso polimeri alternativi al P3HT, dotati di minore band gap e maggiore mobilità di carica. Negli ultimi anni sono emersi differenti modi per poter diminuire il band gap dei polimeri semiconduttori, come ad esempio la sintesi di polimeri *donor-acceptor* (D/A), che presentano unità elettrone-ricche alternate a unità elettrone-povere, lungo lo stesso scheletro polimerico. La diminuzione dell' $E_g$  deriva dall'ibridazione orbitale delle due unità, in particolare l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore, come mostrato in Fig.3.6 dove è riportato uno degli esempi più importanti di polimero donatore-accettore, il poli[N-9'-eptadecil-2,7-carbazolo-*alt*-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotidiazolo)] o PCDTBT, in cui il 2,7-carbazolo è l'unità donatrice legata tramite un tiofene al benzotidiazolo, l'unità accettrice.<sup>33</sup>

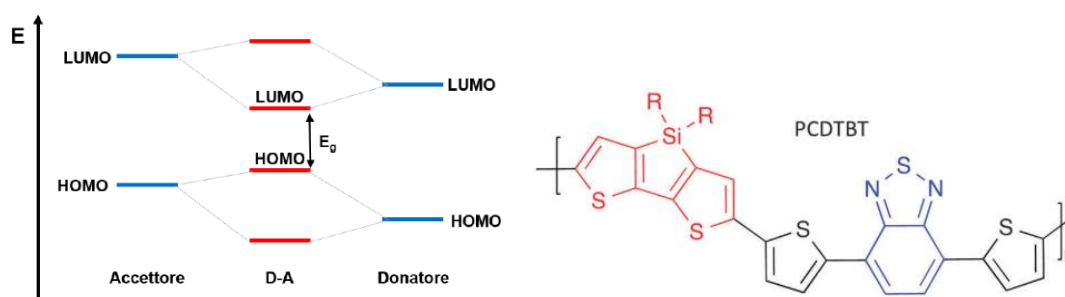


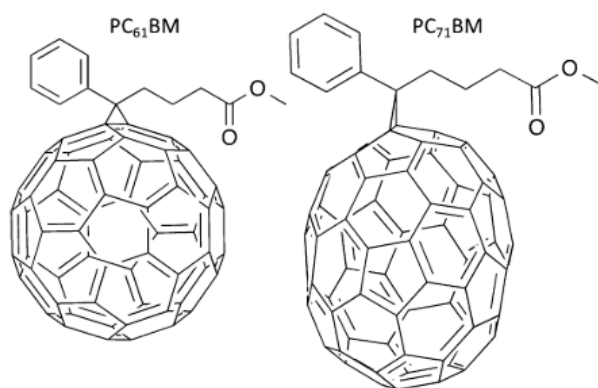
Fig.3.6 Rappresentazione della riduzione del band gap in un polimero donatore-accettore (a sinistra) e della struttura del PCDTBT (in rosso l'unità donatrice e in blu quella accettrice) (a destra).

Sebbene la maggior parte degli studi eseguiti per l'ottimizzazione delle celle fotovoltaiche si sia concentrata sullo studio di nuovi materiali donatori, per ciò che concerne i materiali accettori i derivati fullerenici risultano essere i più utilizzati, nonostante varie alternative siano oggetto di continui studi.

Il fullerene,  $C_{60}$ , è un materiale *accettore* idoneo ma non ottimale a causa della sua scarsa solubilità nei comuni solventi organici: per superare questo limite, il  $C_{60}$  è stato funzionalizzato con gruppi che ne migliorano la solubilità. Un esempio di materiale accettore molto utilizzato

è il PC<sub>61</sub>BM ovvero il [6,6]-fenil-C61-metilestere dell'acido butirrico, caratterizzato da una maggiore solubilità nei solventi organici, buona mobilità elettronica ed elevata EA; questo però assorbe poco nella regione del visibile e pertanto si cerca di sostituirlo con il PC<sub>71</sub>BM che, a causa di una minor simmetria, presenta un numero maggiore di transizioni ottiche permesse che comportano un'espansione della banda di assorbimento.

Ad ogni modo, in maniera del tutto analoga al materiale donatore, si potrebbe avere un miglioramento del materiale accettore attraverso l'abbassamento dell'orbitale LUMO, piuttosto che sull'innalzamento dell'orbitale HOMO.



*Fig.3.7 Strutture del PC<sub>61</sub>BM e PC<sub>71</sub>BM.*

### **3.5.3 Diverse configurazioni di celle organiche: single layer, bilayer, BHJ e SMOSCs**

I primi dispositivi fotovoltaici organici erano costituiti da un singolo strato fotoattivo di materiale organico, *single layer*, compreso tra due elettrodi metallici.<sup>37</sup> Tali sistemi risultarono tuttavia relativamente inefficienti (0,1% o meno), in quanto le prestazioni erano fortemente influenzate dalla natura degli elettrodi impiegati, oltre che dalla concentrazione dei portatori liberi di carica del polimero. In questa tipologia di cella, infatti, la dissociazione degli eccitoni e il relativo trasporto di cariche libere verso gli elettrodi opposti risulta possibile grazie alla formazione di un campo elettrico nello strato polimerico, generato dalla differenza tra le funzioni lavoro degli elettrodi presenti all'interno del dispositivo. In aggiunta ad avere la regione foto-attiva di queste celle molto sottile, comportando quindi un basso assorbimento della luce, è inoltre necessario tenere in considerazione che entrambi i portatori di carica si muovono attraverso il medesimo materiale, determinando frequenti ricombinazioni di elettroni e lacune, prima che possano raggiungere gli elettrodi.

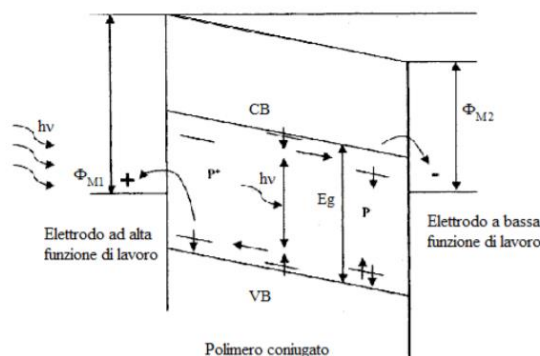


Fig.3.8 Schema di una cella fotovoltaica single layer.

Le celle **bilayer**, introdotte da Tang<sup>37</sup> per superare le difficoltà riscontrate con le single layer, prevedono la presenza di due strati contigui di materiale organico, uno elettrone-accettore ed uno elettrone-donatore, posti tra i due elettrodi (Fig.3.9). In questo caso, le proprietà del dispositivo dipendono principalmente dall'interfaccia tra i due diversi materiali organici, poiché la generazione di cariche libere è legata al gradiente di potenziale elettrochimico che si crea all'interfaccia tra i due film. Queste strutture a doppio strato sono pertanto principalmente limitate dalla lunghezza di diffusione degli eccitoni; essendo il processo di dissociazione dell'eccitone confinato nella zona interfacciale tra il componente donatore e accettore, solo gli eccitoni generati vicino all'interfaccia sono in grado di vivere abbastanza a lungo da dissociarsi.<sup>38</sup> L'utilizzo delle celle bilayer permette tuttavia di avere il vantaggio del trasporto di cariche in strati separati e quindi limita il fenomeno di ricombinazione di lacune ed elettroni prima di giungere agli elettrodi.

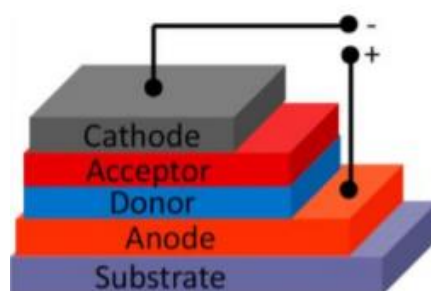


Fig.3.9 Schema di una cella fotovoltaica organica bilayer.

Al fine di poter aumentare l'efficienza mediante un incremento dell'area interfacciale tra materiale donatore e accettore, è stata sviluppata una terza configurazione di cella, detta **bulk-heterojunction (BHJ)**. La giunzione tra i due materiali non è più all'interfaccia bensì in bulk,

poiché si tratta della miscelazione di un polimero coniugato che funge da elettrone-donatore e che forma lo strato fotoattivo, e un elettrone-accettore che deve essere solubile in modo da interpenetrarsi nello strato di polimero donatore, il tutto racchiuso tra due elettrodi (Fig.3.10). In tale tipo di giunzione, l'enorme estensione dell'area di contatto donatore/accettore tra i materiali donatore e accettore porta ad un considerevole aumento del numero di eccitoni dissociati e quindi dell'efficienza di conversione della cella.<sup>39</sup>

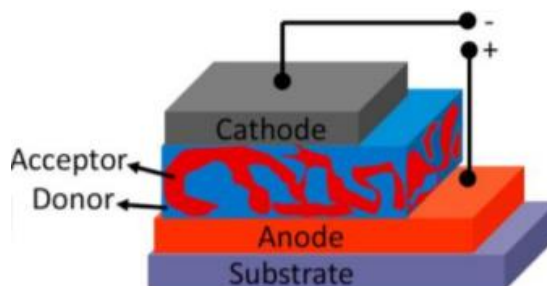


Fig.3.10 Schema di una cella fotovoltaica organica BHJ.

Un grande vantaggio di tali celle è la possibilità di poter essere fabbricate con semplici processi in soluzione, permettendo così la produzione di celle solari flessibili, a basso costo e di grande superficie. Una questione chiave riguarda la realizzazione di un'adeguata segregazione di fase al fine di poter creare domini di materiale donatore e accettore di dimensioni ottimali, coerenti con la lunghezza di diffusione degli eccitoni, garantendo al contempo la continuità del trasporto di lacune ed elettroni nella loro rispettiva fase.<sup>40</sup>

Per le celle BHJ sono identificabili tre differenti tipi di geometrie che, rispondendo ad esigenze diverse, mirano a migliorare le prestazioni del dispositivo (Fig.3.11): cella BHJ standard, invertita e tandem.

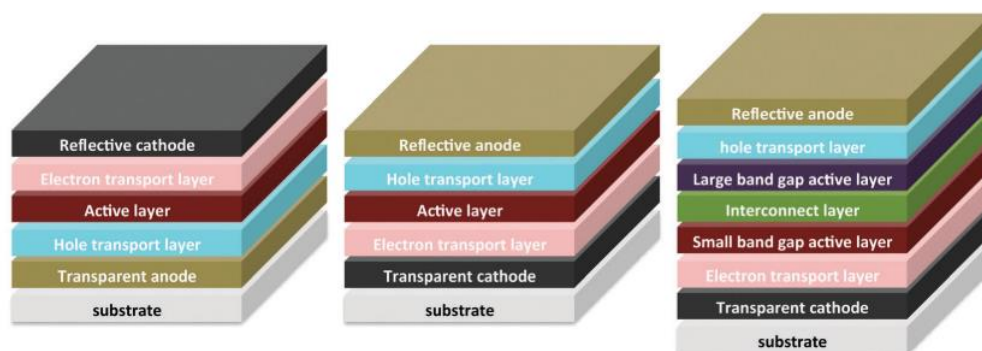
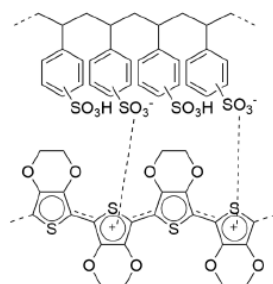


Fig.3.11 Rappresentazione di una cella con geometria standard (a sinistra), invertita (al centro) e tandem (a destra).



- *Geometria standard*: si tratta di una cella solare di tipo BHJ in cui la miscela fotoattiva si trova inserita tra un anodo, costituito da ITO (ossido di indio drogato con stagno), e un catodo, generalmente uno strato di alluminio. Con questa geometria le lacune vengono trasportate all'anodo e gli elettroni al catodo.

Tra gli elettrodi e lo strato fotoattivo, sono inseriti degli ulteriori strati che favoriscono la mobilità delle cariche libere e preservano la stabilità degli altri strati; infatti, tra l'ITO e il materiale fotoattivo si trova depositato un film di PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenediossiofene):poli(stirenesolfonato)) (Fig.3.12), un polimero conduttore che favorisce il trasporto delle lacune e impedisce il passaggio degli elettroni. Tuttavia, tale film crea problemi al dispositivo a causa della sua acidità. Infine, tra lo strato fotoattivo e il catodo di alluminio vengono inseriti degli interstrati di LiF (ormai non molto più adoperato) o Ca.



*Fig.3.12* Struttura del PEDOT:PSS.

- *Geometria invertita*: presenta un'inversione di geometria rispetto alla geometria standard, in quanto viene depositato per primo il catodo e per ultimo l'anodo. Questa geometria è stata sviluppata per poter evitare la degradazione del dispositivo attraverso l'uso di diversi elettrodi e l'incapsulamento.

Al catodo fluiscono sempre gli elettroni e questo è costituito da ITO ricoperto da ZnO o ossidi di altri metalli di transizione, al fine di ridurre la sua funzione di lavoro e renderlo applicabile come catodo. L'anodo invece consiste tipicamente in un metallo stabile, come l'Ag o l'Au, che è funzionalizzato con un interstrato di ossido di metallo di transizione ad alta funzione di lavoro, come  $V_2O_5$  o  $MoO_3$ , entrambi i quali mostrano una migliore stabilità all'ossidazione rispetto all'Al. Oltre a una migliore stabilità, l'architettura invertita è generalmente più compatibile con l'elaborazione ad alta produttività e fornisce una migliore flessibilità per lo sviluppo di architetture tandem.

- *Geometria tandem*: si tratta di una cella composta da almeno due strati fotoattivi indipendenti e impilati l'uno sopra l'altro, uno dei quali è in grado di assorbire fotoni ad elevata energia e trasmettere quelli di energia minore ad un secondo strato fotoattivo capace di assorbirli. L'indipendenza di ciascuno strato viene garantita grazie alla presenza di uno strato di interconnessione che permette alle buche di un substrato di ricombinarsi con gli elettroni di un altro. La particolare architettura di questa cella è stata sviluppata per poter affrontare due problematiche dei dispositivi fotovoltaici organici. La prima riguarda i limiti dello spessore dello strato fotoattivo che non permettono di assorbire la massima quantità di radiazione solare, e che sono imposti dalla mobilità relativamente bassa dei portatori di carica; la seconda, invece, il modo con cui i materiali dello strato attivo assorbono la luce, e la parte di luce che non viene assorbita viene trasmessa attraverso la cella, e quindi persa. Complessivamente, infatti, la struttura tandem è in grado di poter assorbire più luce perché ogni strato può avere spettri di assorbimento complementari, pur mantenendo strati attivi relativamente sottili, e quindi non viene limitata dallo spessore dello strato attivo.

Sebbene il principale vantaggio introdotto dalle celle BHJ sia dato dalla presenza di domini di materiale donatore e accettore intimamente interconnessi tra loro, è anche vero che questa morfologia ottimizzata è termodinamicamente instabile e la progressiva separazione di macrofasi di componente donatore e accettore induce una diminuzione di PCE. Per questo motivo, sono state sviluppate celle solari organiche con materiale singolo (*single material organic solar cells, SMOSCs*) che, oltre a ridurre la complessità e il costo di fabbricazione delle celle, potrebbero essere la soluzione definitiva all'instabilità morfologica dei dispositivi multicomponente.

Queste celle sono costituite da materiali contenenti unità elettrone-donatrici (D) ed elettrone-accettrici (A) chimicamente legate tra loro. La fabbricazione delle SMOSCs può essere immaginata in diversi modi che differiscono essenzialmente per la natura di D (polimero o molecola) e A (fullerene o non fullerene) e, prima di tutto, per la loro modalità di connessione (Fig.3.13).

Nella prima tipologia i gruppi D e A sono legati covalentemente da uno spaziatore isolante flessibile (L) abbastanza lungo da permettere l'auto-organizzazione di D e A in domini separati.

In questo caso, la natura e la lunghezza dello spaziatore flessibile sono fattori determinanti per la morfologia e la separazione di D e A nel materiale. Questi materiali prevedono l'aggraffaggio di derivati del fullerene a polimeri contenenti sostituenti bromoalchilici o catene alchiliche terminanti con un buon gruppo uscente, dove il polimero  $\pi$ -coniugato funge da componente donatore, mentre i derivati del C<sub>60</sub> da gruppi accettori. La sintesi di questi polimeri, detti *double-cable*, avviene mediante un approccio di tipo *side-chain*.

La seconda tipologia di materiali per SMOSCs su cui la ricerca si è ultimamente concentrata è quella che consiste nell'inserimento di unità donatrici ed accettrici *in chain*, ovvero all'interno di un unico e lineare scheletro polimerico, in genere interamente coniugato. Questi copolimeri vanno incontro a *self-assembling* che porta alla formazione di lamelle planari con domini D e A alternati. Come precedentemente detto, l'alternanza di unità D-A lungo lo scheletro macromolecolare permette inoltre la riduzione del band gap, a seguito dell'ibridazione orbitale delle due unità.

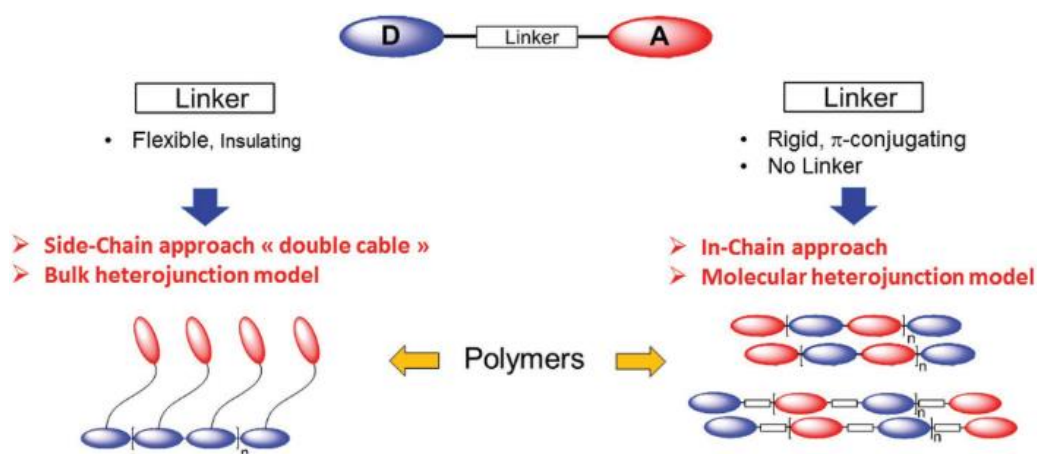


Fig.3.13 Schema di due differenti approcci per la sintesi di polimeri utilizzabili in SMOSCs.<sup>41</sup>

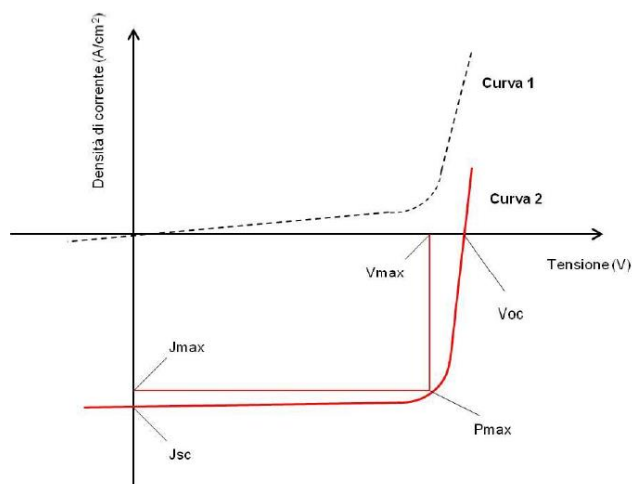
### 3.5.4 Parametri di valutazione di una cella fotovoltaica organica

Tutti i dispositivi fotovoltaici, trattandosi di fotodiodi, sono in grado di generare corrente elettrica, o tensione quando operano in polarizzazione inversa (tensione all'anodo maggiore di quella al catodo), mediante assorbimento della luce incidente.

Per la valutazione dell'efficienza di una cella ci si serve di una serie di parametri, che verranno di seguito enunciati, e della caratteristica curva densità di corrente vs tensione (J/V).

Nel caso si consideri una cella fotovoltaica quando si trova al buio, questa si comporta come un diodo e ammette solamente il passaggio diretto della corrente. Quando invece viene esposta

alla radiazione solare, la cella si comporta come un generatore di corrente il cui funzionamento può essere descritto dalla curva caratteristica densità di corrente vs tensione mostrata nella Fig.3.14. Dal punto di vista grafico la curva caratteristica risulta equivalente a quella di un diodo, ma è traslata verticalmente verso il basso di un valore pari alla fotocorrente prodotta, che è proporzionale all'intensità luminosa.



**Fig.3.14** Schema della risposta densità di corrente-tensione (J-V) di un fotodiiodo che funziona al buio (curva 1) e sotto illuminazione (curva 2).

I parametri presi in considerazione sono i seguenti:

- $V_{oc}$  (*open circuit voltage*): rappresenta la tensione di circuito aperto che si ottiene quando non si ha passaggio di corrente all'interno del dispositivo, e questo è il valore di massimo potenziale elettrochimico della cella. Nei dispositivi fotovoltaici inorganici viene determinata dalla differenza del livello di *quasi Fermi* tra una giunzione di tipo *p* e *n*, mentre in una cella costituita da semiconduttori organici, dipende in prima approssimazione dalla differenza di energia tra l'HOMO del componente elettron-donatore e il LUMO di quello elettron-accettore.
- $I_{sc}$  (*corrente di cortocircuito*): si tratta della corrente rilevata in condizioni di cortocircuito, cioè in seguito ad un collegamento fra due punti di un circuito quando sono assenti resistenze; e rappresenta anche in questo caso la massima corrente misurabile. Se si considera la I legge di Ohm ( $I = V / R$ ) e quindi l'espressione per il calcolo della potenza, ( $P = Potenza = I \times V$ ) si ha che la potenza generata da una cella a circuito aperto o di corto circuito è nulla.

- $P_{max}$  (punto di massima potenza): rappresenta la massima potenza generabile dalla cella, dove il prodotto della densità di corrente e della tensione è massimo, e i cui valori sulla curva J vs V (o I vs V) corrispondono a  $V_{max}$  e  $I_{max}$ .
- $FF$  (Fill Factor): si tratta del fattore che tiene in considerazione la non idealità della cella ovvero indica lo scostamento dall'idealità delle prestazioni della cella e fornisce un'indicazione di quanto le cariche siano facilmente estraibili dalla cella e, quindi, quanto sia agevole la generazione di corrente all'interno del dispositivo. Graficamente viene raffigurata dall'area del rettangolo  $0-I_{max}-P_{max}-V_{max}$  nella curva intensità di corrente vs tensione (Fig.3.15).

Nel caso di dispositivo ideale, in cui non si verificano fenomeni dissipativi, il valore di  $FF$  avrebbe valore unitario e corrisponderebbe all'intera area sottesa alla curva.

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

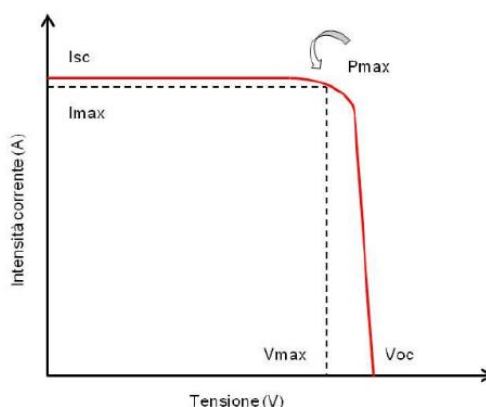


Fig.3.15 Curva intensità di corrente vs tensione in una cella fotovoltaica organica.

- $PCE$  (Power Conversion Efficiency): come visto in precedenza, viene determinata mediante il rapporto tra la massima potenza elettrica generata dal dispositivo ( $P_{max}$ ) e la potenza incidente generata dai fotoni ( $P_{in}$ ). Essa viene espressa in percentuale nel seguente modo:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \cdot 100$$

e per la legge di Ohm:

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max}$$

e con

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

si ottiene:

$$PCE = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}} \cdot 100$$

### 3.6 Polimeri water-soluble

Per la sintesi e, soprattutto, la lavorazione dei polimeri  $\pi$ -coniugati per la produzione di celle solari organiche con gli attuali processi di fabbricazione, è necessario l'utilizzo di grandi quantità di solventi aromatici o clorurati, i quali sono caratterizzati da elevata tossicità, volatilità ed infiammabilità.<sup>42</sup>

Il loro utilizzo è dunque limitato da queste problematiche che rappresentano una delle principali motivazioni per cui queste promettenti tecnologie non riescono a trovare applicazione industriale. Sono stati pertanto effettuati alcuni sforzi per lo studio di tecniche ecocompatibili su larga scala che prevedano l'utilizzo di polimeri  $\pi$ -coniugati processabili in acqua, o in solventi polari meno impattanti a livello ambientale (alcoli), per evitare, o almeno limitare, le problematiche economiche e di sicurezza connesse all'utilizzo di solventi problematici.

Tuttavia, risulta spesso difficoltoso trovare vie di sintesi alternative per l'ottenimento di polimeri coniugati che non richiedano l'utilizzo di questi solventi, in quanto le reazioni di polimerizzazione solitamente impiegate non possono essere condotte in soluzioni acquose. Si cerca per tali ragioni di lavorare sullo sviluppo di polimeri elettroattivi che una volta sintetizzati possano essere almeno processati in acqua. Per l'ottenimento di questi materiali water soluble sono stati eseguiti principalmente tre differenti approcci, quali l'introduzione di catene laterali ioniche (es. solfonati, carbossilati, ammonio), catene laterali polari non ioniche (glicoli, alcoli) e la dispersione di colloidali polimerici utilizzando tensioattivi.<sup>43</sup>

In particolare, nel caso dei polialchiltiofeni, la prima strategia di sintesi consiste nell'ottenimento di polimeri con *catene alchiliche laterali* terminanti *con gruppi ionici*, la cui presenza permette di aumentare la polarità della macromolecola, conferendole, in maniera auspicabile solubilità in solventi polari e acqua. Grazie proprio alla loro idrosolubilità e alle caratteristiche conduttive e ottiche date dallo scheletro politiofenico, questa tipologia di polimeri ha trovato applicazione come biosensori e materiali fotoattivi in dispositivi OPV.

Il primo esempio di sintesi di questi materiali water soluble è stato riportato nel 1987 da Patil et al. con l'ottenimento del sale di sodio di poli(3-(2-etansolfonato)tiofene) (1) e poli(3-(4-butansolfonato)tiofene) (2) (Fig.3.16), mediante un meccanismo di doping indicato come *self-doping*. Successivamente, ad opera di Leclerc et al, si ebbe l'ottenimento dei polimeri poli(2-(3-tienilossi)etansolfonato) (3) e poli(2-(4-metil-3-tienilossi)etansolfonato) (4) di sodio, anch'essi entrambi solubili in acqua.<sup>44</sup> In letteratura, oltre quelli citati, sono seguiti altri lavori

che hanno portato alla sintesi di politiofeni water-soluble recanti gruppi ionici in catena laterale (Fig.3.16).

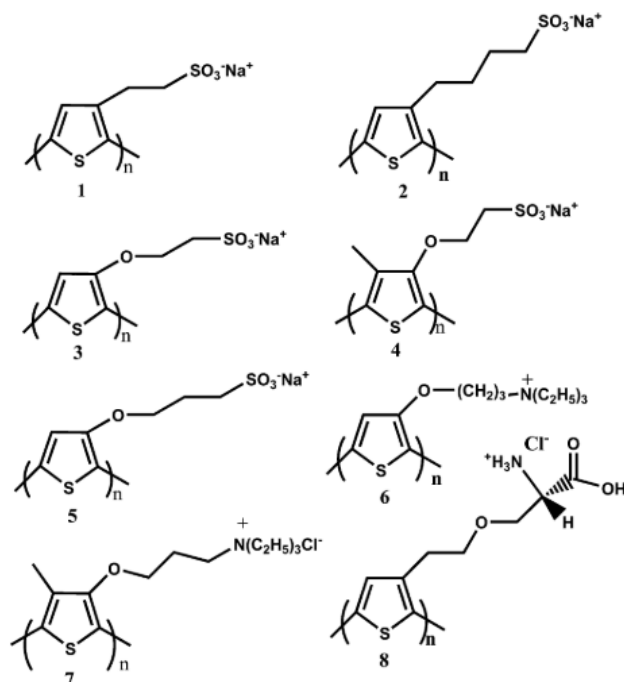


Fig.3.16 Strutture chimiche di alcuni polimeri ionici water-soluble con scheletro politiofenico.

All'interno dei dispositivi fotovoltaici questi polimeri sono stati inizialmente testati come *interlayer* tra lo strato fotoattivo e gli elettrodi, agendo come trasportatori di lacune o elettroni. La presenza dei gruppi ionici, infatti, permette l'aumento delle interazioni intermolecolari che dovrebbe rendere migliore il contatto tra lo strato attivo e l'elettrodo e quindi l'efficienza dell'estrazione dei portatori di carica all'interfaccia con gli elettrodi.<sup>45</sup> In seguito sono stati utilizzati anche all'interno di dispositivi fotovoltaici organici come strato fotoattivo, investigando ulteriori proprietà di questi materiali polimerici ionici idrosolubili.

Tuttavia, una problematica associata ai materiali recanti gruppi carichi in catena laterale è data dalla loro complessa purificazione e caratterizzazione. I gruppi ionici possono inoltre indurre disordine a livello macromolecolare allo stato solido e schermare la polarizzazione elettrodica.

Per superare questi inconvenienti, si è sviluppato un secondo approccio per la sintesi di politiofeni *water-soluble* inserendo nella posizione 3 dell'anello tiofenico **catene polari non ioniche**, contenenti, ad esempio, funzionalità eteree.

L'utilizzo di catene laterali polari è di grande interesse nei polimeri coniugati perché, creando un dipolo permanente, diminuiscono la costante dielettrica, riducono la distanza di impilamento





Infine, il terzo approccio utilizzato per l'ottenimento di polimeri politiofenici water-soluble consiste nell'utilizzo di *dispersioni di colloidali polimerici* in soluzioni acquose mediante l'utilizzo di tensioattivi. In questo modo i polimeri conduttori non subiscono particolari modificazioni strutturali e sono pertanto processabili in soluzioni acquose. Nel dettaglio, particolare attenzione viene quindi rivolta all'ottimizzazione dei tensioattivi, poiché l'ottenimento di dispersioni polimeriche colloidali stabili durante la lavorazione permetterebbe di ricavare film con stratificazione ottimale e aventi caratteristiche quali nanoparticelle di minori dimensioni e film sottili per l'utilizzo all'interno delle celle fotovoltaiche.

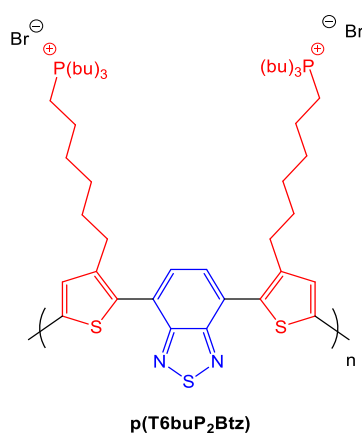
Sebbene ad oggi non siano stati ancora raggiunti valori di efficienza soddisfacenti, come appena descritto, sono stati sviluppati diversi approcci per l'ottenimento di celle fotovoltaiche organiche meno impattanti a livello ambientale, che limitino l'utilizzo di solventi organici aromatici e clorurati. Per tale ragione il campo della ricerca è rivolto verso la sintesi di polimeri contenenti in catena principale unità elettrone-donatrici e accettrici, e in catena laterale gruppi polari, così da poter sviluppare dispositivi SMOSCs impiegando polimeri elettroattivi del tipo water-soluble. In questo modo si sfruttano i vantaggi derivanti da una semplice geometria di cella, dal possibile utilizzo di polimeri con piccolo  $E_g$  e dall'esclusione di derivati del  $C_{60}$  come materiale accettore, poiché scarsamente solubili in acqua.

## Scopo del lavoro

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il gruppo Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, mira alla sintesi e allo studio di materiali *water soluble*, o solubili in solventi polari non clorurati, per lo sviluppo di una cella solare “green”.

In particolare, il lavoro è stato focalizzato su due differenti materiali:

- Un polimero semiconduttore di tipo ionico e idrosolubile, contenente unità elettron-donatrici e accettrici in catena principale. La presenza di entrambe le unità nella catena principale rende il materiale idoneo all’utilizzo nel campo delle celle fotovoltaiche come strato fotoattivo costituito da un singolo materiale, rendendo possibile l’ottenimento di dispositivi a geometria semplificata (SMOSCs). Inoltre, non solo l’alternanza dei gruppi elettron-donatori e accettori evita l’utilizzo di materiali come il fullerene e i suoi derivati (non solubili in solventi polari), ma riduce anche l’energy band gap ( $E_g$ ) del polimero. Per rendere il polimero semiconduttore solubile in acqua o solventi polari, una possibilità è post-funzionalizzarlo con tributilfosfina, al fine di introdurre un gruppo funzionale ionico come estremità delle catene laterali presenti sull’anello tiofenico. L’introduzione di tali cariche positive lungo la struttura macromolecolare aumenta la polarità della catena polimerica evitando, in fase di assemblaggio della cella, l’utilizzo di solventi aromatici o clorurati, altrimenti necessari per la deposizione del polimero. La struttura della molecola target, ovvero un polimero tiofenico 3-alcil-sostituito contenente benzotiadiazolo come unità elettron-accettrice (p(T6buP<sub>2</sub>Btz)), è riportata in figura a.

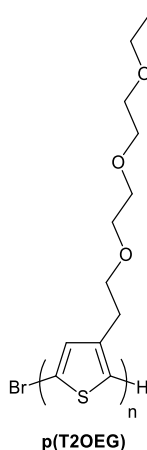


**Fig. a** Struttura del polimero ionico.

In rosso, le unità elettron-donatrici; in blu, l’unità accettrice costituita dal benzotiadiazolo.

- Un materiale polimerico, solubile in solventi polari, costituito da matrice tiofenica e catene laterali polari non ioniche contenenti funzionalità eteree. L'introduzione di una catena polieterea come sostituente laterale su un tiofene, rappresenta un altro dei metodi utilizzati per l'ottenimento di polimeri maggiormente solubili in solventi polari.

Sebbene questi materiali possano essere utilizzati come donatori all'interno di celle fotovoltaiche BHJ a geometria standard (in presenza di un idoneo materiale accettore, anch'esso water-soluble), potrebbero anche trovare largo impiego come *cathode interlayer* all'interno di una cella solare organica, al posto di LiF o Ca attualmente utilizzati. Infatti, come film inserito tra lo strato fotoattivo e il catodo, possono favorirne il trasporto degli elettroni, migliorando l'efficienza del dispositivo. La struttura della seconda molecola target, p(T2OEG), è riportata in figura b.



**Fig. b** Struttura dell'interlayer catodico.

## Risultati e discussione

Di seguito vengono esaminate le scelte e i percorsi sintetici effettuati per la sintesi dei due materiali polimerici target, in aggiunta alle analisi effettuate per la loro caratterizzazione.

### 4. Sintesi del polimero ionico water-soluble D-A in-chain

Al fine di ottenere il polimero p(T6buP<sub>2</sub>Btz), si è proceduto con la sintesi del monomero e del polimero precursore secondo la via sintetica riportata in Fig.4.1.

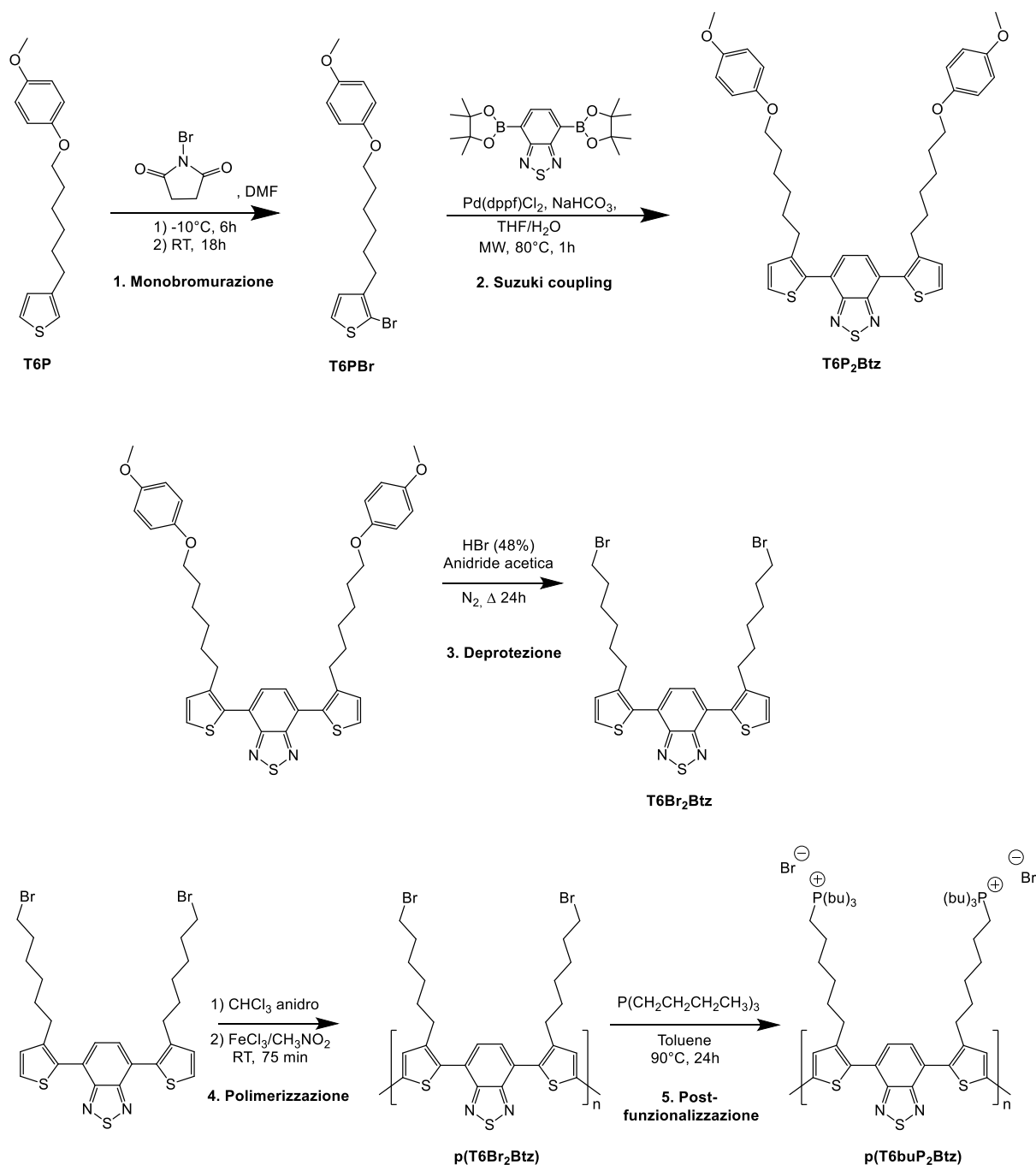


Fig.4.1 Schema di reazione del polimero water-soluble D-A in-chain.

#### 4.1 Sintesi degli intermedi e del monomero

L'unità di partenza per la sintesi del polimero precursore contiene due unità tiofeniche, funzionalizzate in posizione 3 da una catena 6-bromo-esilica, connesse tra loro mediante un'unità di benzotiadiazolo (Btz). La presenza dell'atomo di bromo al termine della catena alchilica rende la struttura post-funzionalizzabile e, pertanto, adatta per l'ottenimento di un polimero ionico.

La sintesi del suddetto monomero, 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz), si compone di vari step sintetici che verranno esaminati di seguito.

##### 4.1.1 Sintesi del 2-bromo-3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr): monobromurazione

Il composto di partenza, 3-[6-(*p*-metossifenossi)esil]tiofene (T6P), utilizzato per la sintesi del monomero e quindi del polimero desiderato, non è commerciale, ma è stato precedentemente sintetizzato dal gruppo di lavoro a partire dall'1,6-dibromoesano – protetto con *p*-metossifenolo - e da 3-bromotiofene, mediante *coupling* di Kumada.<sup>47</sup> La presenza del gruppo protettore nella catena alchilica (in posizione 6) nel T6P è dovuta essenzialmente all'elevata instabilità dei composti bromurati, che potrebbero subire reazioni indesiderate di deidroalogenazione durante le fasi di purificazione. Si è pertanto ritenuto opportuno ritardare la reazione di deprotezione, così da limitare le purificazioni mediante silice sui composti bromurati in catena alifatica laterale.

Si procede dunque con la reazione di monobromurazione del T6P per l'ottenimento del 2-bromo-3-[6-(*p*-metossifenossi)esil]tiofene (T6PBr), che deve avvenire esclusivamente nella posizione 2 dell'anello tiofenico affinché si possa ottenere, tramite *coupling* di Suzuki, il monomero desiderato.

Come precedentemente evidenziato, il tiofene, in conseguenza della sua aromaticità, risulta suscettibile di attacco elettrofilo sui carboni dell'anello, dando le tipiche sostituzioni elettrofile aromatiche (S<sub>E</sub>Ar). Queste risultano essere più veloci di quelle che si verificano sul benzene e il meccanismo della reazione decorre regioselettivamente nelle posizioni  $\alpha$  e  $\alpha'$ .

Per spiegare la sua reattività e selettività di attacco nelle differenti posizioni dell'anello, è necessario considerare le strutture limite di risonanza, grazie alle quali è possibile osservarne una in più nell'intermedio che ha origine dall'attacco in posizione  $\alpha$ , rispetto a quello in  $\beta$ , indicando una maggiore stabilità dell'intermedio data dalla maggiore delocalizzazione della carica. Risulta quindi favorita la sostituzione elettrofila aromatica in posizione  $\alpha$ .

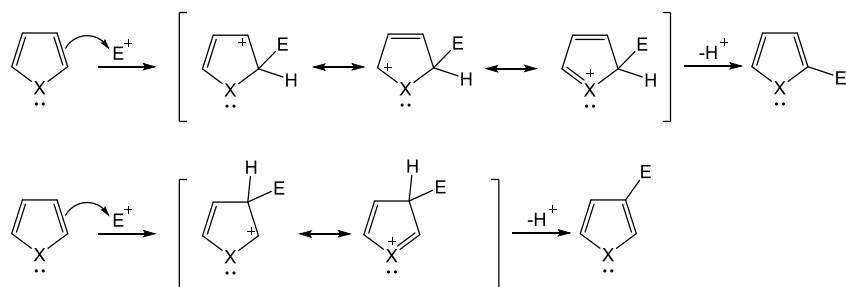


Fig.4.2 Strutture limite di risonanza per la  $S_EAr$ .

Nel caso in cui si tratti invece di  $S_EAr$  sui tiofeni già monosostituiti, quindi asimmetrici, queste obbediscono a regole più complesse di quelle che valgono per la serie aromatica classica. Alla determinazione della posizione di attacco concorrono differenti aspetti, quali la posizione del sostituito già presente sull'anello, il suo effetto attivante o disattivante e la loro intensità e, in alcuni casi, anche la natura del reagente elettrofilo.

Se il sostituito attivante si trova in posizione 2, le orientazioni per l'elettrofilo entrante sono la 5 e la 3, con la posizione 5 favorita per l'effetto attivante aggiuntivo dello zolfo (Fig.4.3 a). Invece, nel caso di un sostituito disattivante presente in posizione 3, si ha che questo disattiva le posizioni 2 e 4 e orienta in 5, posizione già attivata dallo zolfo, e senza alcuna eccezione, il gruppo entrante va ad occupare la posizione 5 (Fig.4.3 b).

Se il sostituito presente in posizione 3 è invece attivante, come nel nostro caso, le orientazioni per l'elettrofilo entrante sono la 5 e la 2, entrambe attivate dallo zolfo (Fig.4.3 c). A parte il caso in cui il sostituito già presente sul tiofene sia un alogeno (che orienta l'elettrofilo entrante esclusivamente in posizione 2), gli altri sostituiti danno la formazione di miscele di prodotti nel cui rapporto gioca un ruolo fondamentale l'ingombro sterico del sostituito presente sull'anello sulla posizione 2.

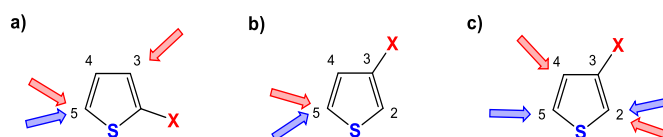


Fig.4.3 Possibili posizioni di attacco per tiofeni monosostituiti.

In particolare, per la bromurazione del tiofene è necessaria la specie elettrofila  $Br^+$ , che può essere ottenuta in vari modi. Recentemente sono state studiate fonti alternative di ioni bromonio, usando *N*-bromosuccinimide (NBS), tribromuro di ammonio organico, alchilammonio bromuro,  $Br_2/HNO_3$ , ecc, sostituendo quindi il classico sistema  $Br_2/HBr$ .

Poiché generalmente l’NBS viene utilizzata come fonte di bromo nelle reazioni che coinvolgono anelli a 5 atomi, come il tiofene,<sup>48</sup> in questo lavoro si è scelto di procedere alla sintesi mediante l’utilizzo di tale agente bromurante. Tuttavia, per l’utilizzo dell’NBS è necessario un ambiente fortemente acido, in grado di protonare l’NBS e generare da quest’ultima lo ione bromonio ( $\text{Br}^+$ ). Lo schema del meccanismo è mostrato nella seguente figura.

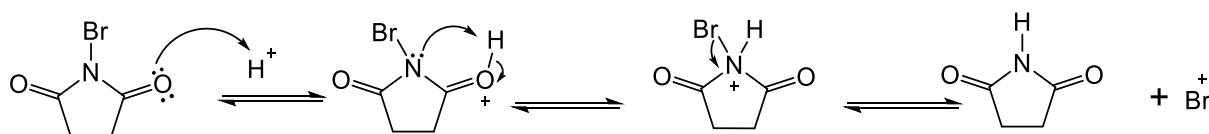


Fig.4.4 Protonazione dell’NBS e la generazione del  $\text{Br}^+$ .

Per evitare la formazione di isomeri e di composti dibromurati indesiderati, la reazione è stata condotta mediante una lenta aggiunta di NBS, a riparo dalla luce e a bassa temperatura ( $-10^\circ\text{C}$ ), in presenza di DMF come solvente altamente polare e aprotico.

#### **4.1.2 Sintesi del 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz): cross-coupling di Suzuki-Miyaura**

La sintesi del monomero protetto, 4,7-bis(3-(6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz), è stata realizzata *via* cross-coupling di Suzuki-Miyaura. Altri possibili metodi di coupling sono quelli di Stille o Kumada, che tuttavia prevedono l’utilizzo di composti tossici (come lo Sn) e altamente instabili (come i reattivi di Grignard). Il coupling di Suzuki necessita invece di condizioni di reazioni più blande e di reagenti disponibili commercialmente, presentando ulteriori vantaggi come la regio- e stereoselettività, l’utilizzo dell’acqua come solvente e la formazione di coprodotti inorganici non tossici e che possono essere facilmente eliminati.

Il prodotto della reazione è il monomero protetto, costituito da due anelli tiofenici 3-alchilsostituiti legati tra di loro a mezzo del benzotiadiazolo. In particolare, la sintesi è stata realizzata mediante l’ausilio del riscaldamento a microonde e si è resa necessaria una doppia reazione di *coupling* per la formazione del legame in posizione 4 e 7, del benzotiadiazolo, con il 3-alchiltiofene.

La scelta di utilizzare le microonde, rispetto ai tradizionali metodi di riscaldamento, per lo svolgimento di questa sintesi nasce innanzitutto dal vantaggio di poter operare in condizioni di

riscaldamento omogeneo ma anche di poter ridurre i tempi di reazione da ore a minuti e ottenere il prodotto desiderato con rese più elevate. Nel caso di riscaldamento tradizionale, invece, il trasferimento di calore avviene per conduzione e, quindi, il trasferimento di energia dipende dalla conduttività termica del materiale che costituisce il contenitore, con la conseguenza che la temperatura di questo è maggiore della miscela di reazione. Nel caso si utilizzino invece le microonde, poiché si genera il riscaldamento direttamente all'interno della miscela di reazione, il gradiente di temperatura risulta pertanto invertito.

Il meccanismo di riscaldamento mediante microonde si basa sulla capacità delle sostanze, aventi un momento dipolare o ioni, di assorbire l'energia elettromagnetica e di convertirla in energia termica mediante due meccanismi: la polarizzazione dipolare e la conduzione ionica.

Con la polarizzazione dipolare si ha che in seguito all'irradiazione con le microonde i dipoli del campione tendono ad allinearsi secondo il campo elettrico applicato; dato che tale campo oscilla i dipoli cercano di riallinearsi con il campo elettrico alternante e in questo movimento si ha perdita di energia sotto forma di calore mediante frizione molecolare e perdita dielettrica. La quantità di calore generata da questo processo dipende direttamente dalla capacità dei dipoli di allinearsi al campo applicato: se il dipolo non ha tempo a sufficienza per allinearsi, oppure si riorienta troppo velocemente con il campo applicato, non si osserva alcun riscaldamento. Nel caso di una soluzione contenente ioni invece si ha il meccanismo della conduzione ionica, ovvero gli ioni si muovono attraverso la soluzione sotto l'influenza del campo applicato che determina un aumento della velocità di collisione con la conversione dell'energia cinetica in calore.

Per eseguire quindi la reazione di Suzuki assistita da microonde, si rende necessario utilizzare solventi polari come, ad esempio, la miscela binaria H<sub>2</sub>O/THF. L'utilizzo di acqua come solvente porta con sé vantaggi quali basso costo, facile disponibilità, nessuna tossicità e infiammabilità.

La reazione di Suzuki è una reazione estremamente versatile e utile per l'ottenimento di nuovi legami C–C tra gli alogenuri organici (o triflati) e organoborani, che viene catalizzata da Pd(0).<sup>25</sup>

Un'utile variante della Suzuki è data dalla reazione di Suzuki-Miyaura che differisce dalla precedente per la presenza di un acido o un estere diboronico come, ad esempio, il bispinacolato di diboro; la scelta di utilizzare l'una o l'altra forma può essere effettuata sulla base della solubilità delle due specie nei solventi impiegati per la reazione. In letteratura viene riportato



che questa reazione di cross-coupling procede attraverso un ciclo catalitico che coinvolge tre stadi fondamentali:

- addizione ossidativa;
- trans-metallazione;
- eliminazione riduttiva.<sup>49</sup>

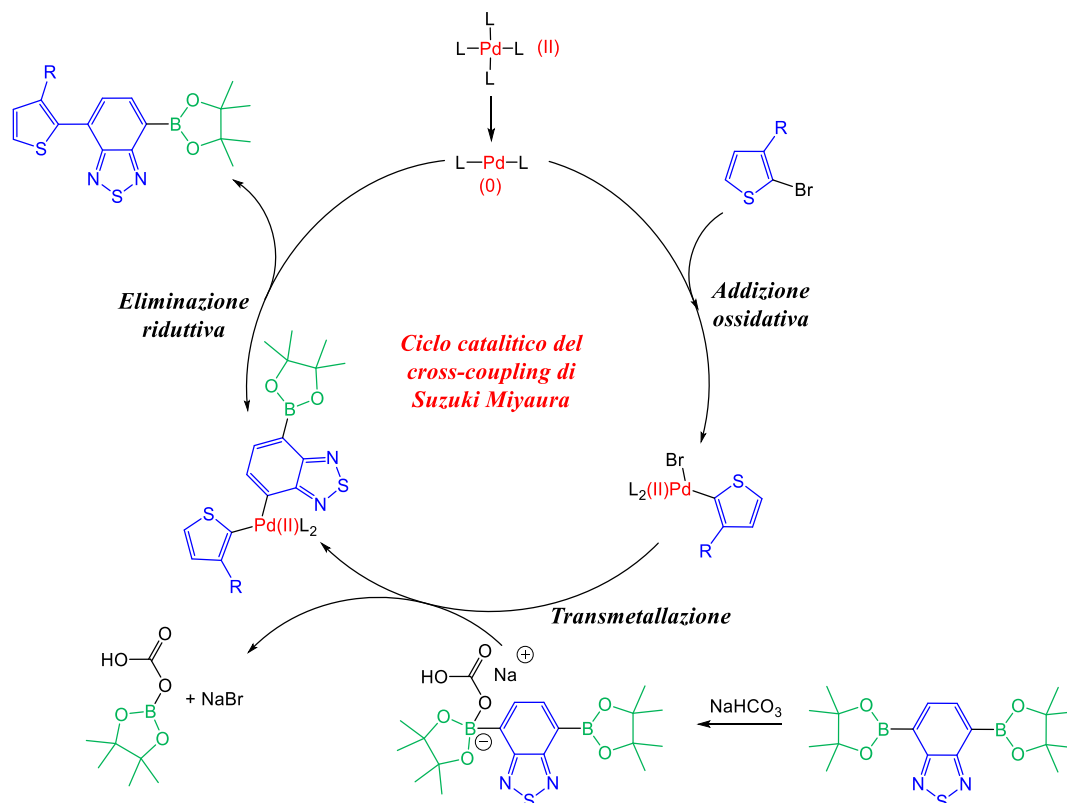


Fig.4.5 Ciclo catalitico del cross-coupling di Suzuki-Miyaura.

Il primo step del ciclo è l'*addizione ossidativa*, in cui l'alogenuro (o il triflato) organico si addiziona al complesso di Pd(0), a 14 elettroni, ossidando quest'ultimo a Pd(II). Al fine di rendere possibile l'addizione, è necessario che il catalizzatore presenti siti di coordinazione liberi. La specie attiva, Pd(0), agisce da nucleofilo cedendo due elettroni di valenza ad un orbitale di antilegame dell'alogenuro arilico (la specie elettrofila) indebolendo così il legame C-X. È inoltre fondamentale l'assenza di atomi di idrogeno  $\beta$ -eliminabili nella specie che si addiziona al complesso di palladio, poiché causerebbero la scomparsa del complesso formatosi a seguito dell'addizione ossidativa.

Lo step successivo riguarda la *trans-metallazione*, ovvero lo scambio di leganti tra il Pd(II) e il boro, i quali scambiano rispettivamente l'alogenuro e il gruppo organico. Il boro trisostituito è

però una specie elettrone-povera, in quanto possiede un orbitale *p* vuoto: la cessione del gruppo organico, con i suoi elettroni, al complesso di palladio richiederebbe una spesa energetica molto elevata. A tale scopo l'acido boronico (se si esegue una Suzuki classica), o una specie diboronica (se si realizza la variante Suzuki-Miyaura, il bis-pinacolato di diboro in questo caso) richiedono la presenza di una base (NaOH o NaHCO<sub>3</sub>) per poter essere attivati. La base, con carattere nucleofilo, coordinandosi all'atomo di boro, è capace di accettare ulteriore carica negativa, indebolendo il legame C–B e accelerando lo stadio di trans-metallazione che conduce direttamente al borato, presumibilmente tramite un complesso “*ato*” più nucleofilo. Tale complesso è la specie attiva nella reazione di trans-metallazione, in quanto la cessione del gruppo organico al complesso di Pd richiede una minore spesa energetica per ripristinare l'orbitale *p* vuoto dell'atomo di boro. Si ottiene infine un complesso a geometria planare quadrata con due configurazioni possibili, *cis* e *trans*. Delle due configurazioni, solo nella *cis* i due gruppi aromatici si trovano nella geometria giusta per poter interagire e formare il legame C–C.

Il terzo e ultimo step del ciclo è *l'eliminazione riduttiva*, una reazione opposta all'addizione ossidativa, che prevede un riarrangiamento elettronico intorno al complesso planare quadrato, precedentemente formato, con la consecutiva formazione del legame C–C tra i leganti aromatici, e al rilascio della specie organica accoppiata e conseguente ripristino del catalizzatore, che risulta quindi disponibile per un nuovo ciclo.

#### **4.1.3 Sintesi del 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz): deprotezione**

La reazione di deprotezione rappresenta lo step sintetico finale per l'ottenimento del monomero; si sostituisce il gruppo in posizione 6 della catena alchilica, con l'atomo di bromo nella medesima posizione. Il prodotto T6Br<sub>2</sub>Btz consentirà, poi, la post-funzionalizzazione del polimero con gruppi ionici.

La reazione è stata condotta in condizioni di temperatura elevata, raggiunta gradualmente per evitare la formazione di peci, e mediante l'impiego di una miscela di HBr e anidride acetica, utile a favorire la sostituzione. L'utilizzo dell'anidride acetica permette di eliminare le eventuali tracce di acqua presenti nell'acido bromidrico, che potrebbero competere con il bromo per la reazione di sostituzione sulla catena alchilica.

Tale reazione di deprotezione potrebbe essere realizzata in seguito alla reazione di polimerizzazione. Tuttavia, in questo lavoro di tesi si è proceduto realizzando primariamente la reazione di deprotezione, in quanto questa risulta più facile da controllare quando viene realizzata sul monomero piuttosto che sul polimero. Inoltre, la non completa deprotezione che si potrebbe verificare in seguito alla polimerizzazione comporterebbe maggiori problemi di solubilità dati dall'aromaticità del gruppo protettore.

## **4.2 Sintesi del polimero e post-funzionalizzazione**

### **4.2.1 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) p(T6Br<sub>2</sub>Btz): polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>**

In seguito all'ottenimento del monomero, si è proceduto con la reazione di polimerizzazione al fine di ottenere il polimero precursore poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo).

Il monomero, trattandosi di una molecola simmetrica, non richiede l'utilizzo di un metodo sintetico regiospecifico per l'ottenimento di un polimero regioregolare. È pertanto sufficiente realizzare una polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub> precedentemente descritta. La reazione viene realizzata in ambiente anidro e sotto flusso di azoto per consentire l'allontanamento di HCl che, formatosi come sottoprodotto, potrebbe provocare la degradazione delle catene polimeriche. Inoltre, il FeCl<sub>3</sub> viene diluito con CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, il quale consente di rendere meno aggressiva la polimerizzazione, poiché, a differenza di altre procedure sintetiche regiospecifiche, non prevede cicli catalitici selettivi che comportano una crescita a catena della macromolecola, risultando pertanto difficoltoso il controllo dell'avanzamento della reazione. Poiché precedenti studi hanno mostrato elevata reattività di questo monomero in questo tipo di reazione, dando primariamente una frazione insolubile non ulteriormente processabile, si è proceduto alla reazione di polimerizzazione per un tempo inferiore pari a 75 minuti. Nonostante siano stati adottati gli accorgimenti sopra elencati, si è ottenuta comunque una frazione insolubile nei più comuni solventi organici clorurati, che vengono utilizzati per le successive caratterizzazione e reazione di post-funzionalizzazione, probabilmente a causa della formazione di catene macromolecolari con peso troppo elevato. La reazione di post-funzionalizzazione e le caratterizzazioni di seguito riportate sono state pertanto realizzate sulla frazione solubile e maggioritaria ottenuta.

#### **4.2.2 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-tributilfosfin-esil)tiufen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (p(T6buP<sub>2</sub>Btz)): post-funzionalizzazione**

Una possibile strategia efficace per aumentare la polarità e quindi la solubilità del materiale, consiste nell'inserimento di gruppi ionici come sostituenti laterali.

In seguito alla sintesi del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz) è pertanto necessario effettuare una reazione di post-funzionalizzazione, al fine di renderlo solubile in acqua e solventi polari. Come precedentemente detto, la scelta dell'inserimento del gruppo ionico, piuttosto che l'utilizzo di una catena laterale avente funzionalità eteree, garantisce migliori solubilità in simili solventi.

I gruppi ionici che possono essere utilizzati sono sia cationici che anionici. Data la maggiore solubilità in acqua di polimeri contenenti funzionalità cationiche rispetto a gruppi anionici, riscontrata in letteratura, si è deciso di rendere il polimero *target* un polielettrolita cationico. In particolare, poiché le fosfine permettono di ottenere la completa funzionalizzazione dei sostituenti laterali, aumentandone la solubilità del polimero finale in acqua, si è deciso di post-funzionalizzare il polimero mediante tributilfosfina.

La reazione di sostituzione nucleofila è avvenuta lavorando in un sistema inerte a 90°C per 24h. L'utilizzo di toluene come solvente di reazione favorisce la precipitazione del polimero ionico desiderato, in quanto insolubile nell'ambiente di reazione. La purificazione di quest'ultimo avviene con semplice rimozione del surnatante (toluene) e ripetuti lavaggi del film ottenuto con etere etilico.

Il polimero ionico ottenuto è risultato, come atteso, ben solubile in solventi polari quali alcoli (metanolo, etanolo, *n*-propanolo e *i*-propanolo) e H<sub>2</sub>O.

## 5. Sintesi dell'interlayer catodico

In figura 5.1 è riportato lo schema di sintesi adottato per l'ottenimento del secondo polimero target desiderato p(T2OEG).

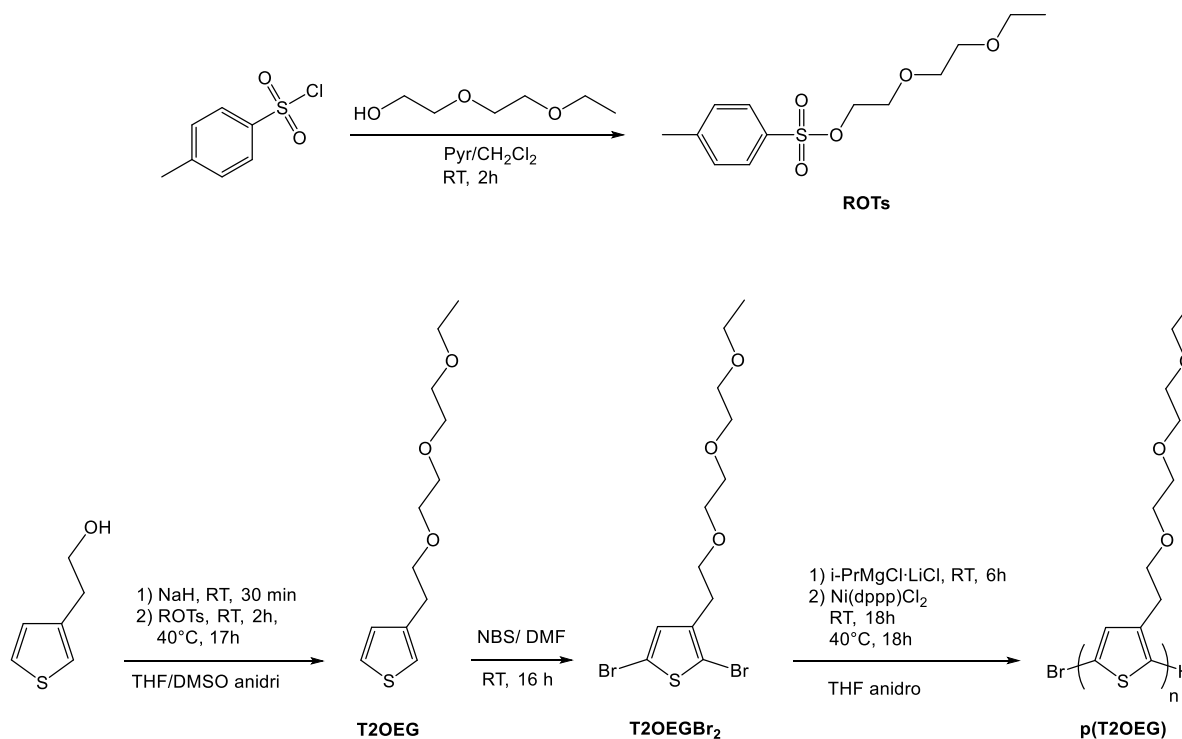


Fig.5.1 Schema di reazione dell'interlayer catodico.

### 5.1 Sintesi degli intermedi e del monomero

La sintesi del monomero 2,5-dibromo-3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEGBr<sub>2</sub>) si compone di vari step che verranno esaminati di seguito.

Il derivato tiofenico non dibromurato (T2OEG) può essere ottenuto mediante reazione tra il 2-(tiofen-3-il)-etan-1-olo e una catena polieterea bromurata, entrambi disponibili commercialmente. Tuttavia, essendo quest'ultima costosa e soprattutto instabile, si è scelto di procedere mediante la preparazione del derivato tosilato (ROTs), più stabile e i cui reattivi per l'ottenimento sono disponibili a prezzi economici.

### **5.1.1 Sintesi del 2-(2-dietossi)etil 4-metilbenzil solfonato (ROT<sub>s</sub>)**

Il reattivo 2-(2-dietossi)etil-4-metilbenzil solfonato (ROT<sub>s</sub>), utilizzato come fonte di catena polieterea, non disponibile in commercio, è stato sintetizzato facendo reagire il *p*-toluen solfonil cloruro e il 2-(2-dietossi)-etanolo. Questa reazione viene utilizzata per rendere il gruppo ossidrilico, presente sulla catena che si vuole legare alla matrice tiofenica, un buon gruppo uscente.

### **5.1.2 Sintesi del 3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEG)**

Per l'ottenimento dell'intermedio tiofenico T2OEG, il 2-(tiofen-3-il)-etan-1-olo è stato fatto reagire inizialmente con una base molto forte, NaH, da cui si libera H<sub>2</sub>. Grazie a tale reazione si ottiene il substrato nucleofilo in grado di poter reagire con il ROT<sub>s</sub>, precedentemente sintetizzato. La reazione procede attraverso un meccanismo di sostituzione nucleofila, sfruttando la caratteristica di ottimo gruppo uscente del tosilato. La scelta di sintetizzare un monomero con la catena polieterea non direttamente collegata all'anello tiofenico tramite l'atomo di ossigeno o mediante ponte metilenico, ma bensì mediante un ponte etilenico, nasce da studi su molecole analoghe riportati in letteratura che evidenziano tale configurazione come quella avente il miglior compromesso delle proprietà fotoelettriche.<sup>46</sup>

### **5.1.3 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEGBr<sub>2</sub>)**

Data l'asimmetria del derivato tiofenico sintetizzato, per l'ottenimento di una maggiore coniugazione dei sistemi tiofenici è necessario adottare un metodo di polimerizzazione di tipo regiospecifico. La necessità di ottenere un monomero funzionalizzato nelle posizioni 2 e 5 è data pertanto dalla successiva reazione di polimerizzazione, che procede mediante metodo GRIM (Grignard Metathesis Reaction).

La reazione di bromurazione, necessaria per la sintesi del monomero, è stata realizzata mediante l'utilizzo dell'NBS. Inoltre, trattandosi in questo caso di una reazione di dibromurazione, non è stato necessario lavorare in condizioni di bassa temperatura. La reazione è stata condotta a temperatura ambiente e ugualmente in assenza di luce, per limitare problemi di degradazione della catena ossigenata e di bromurazioni indesiderate in altre posizioni, possibili nel caso in cui si verifici un meccanismo di reazione di tipo radicalico.

## 5.2 Sintesi del polimero

### 5.2.1 Sintesi del poli(3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene) (pT2OEG)

In seguito alla sintesi del monomero, si è proceduto con la reazione di polimerizzazione utilizzando il metodo regiospecifico di GRIM, che non necessita dell'utilizzo di temperature criogeniche e permette l'ottenimento di polimeri regioregolari ad alto peso molecolare. Il primo step di reazione consiste nella formazione del reattivo di Grignard sul monomero dibromurato per reazione di quest'ultimo con *i*-PrMgCl·LiCl in THF anidro. Tale reazione procede con la formazione preferenziale del Grignard in posizione 5 dell'anello tiofenico, poiché meno ingombrata (isomero a) rispetto a quella in 2 (isomero b), con un rapporto di circa 85:15 (Fig.5.2). Nel secondo step si procede all'aggiunta del Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> come catalizzatore, in grado di reagire selettivamente con l'isomero contenente la funzionalità -MgCl in posizione 5, permettendo l'accrescimento delle catene macromolecolari del polimero con elevata regioregolarità.

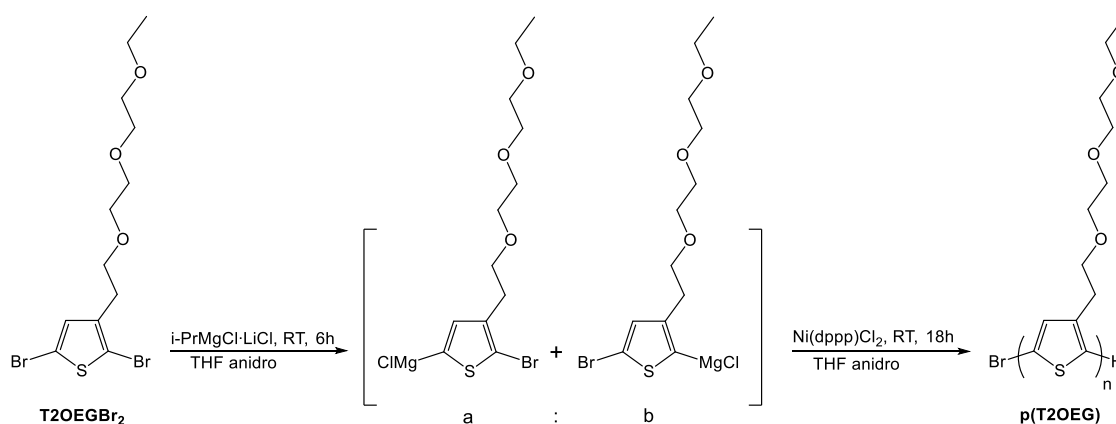


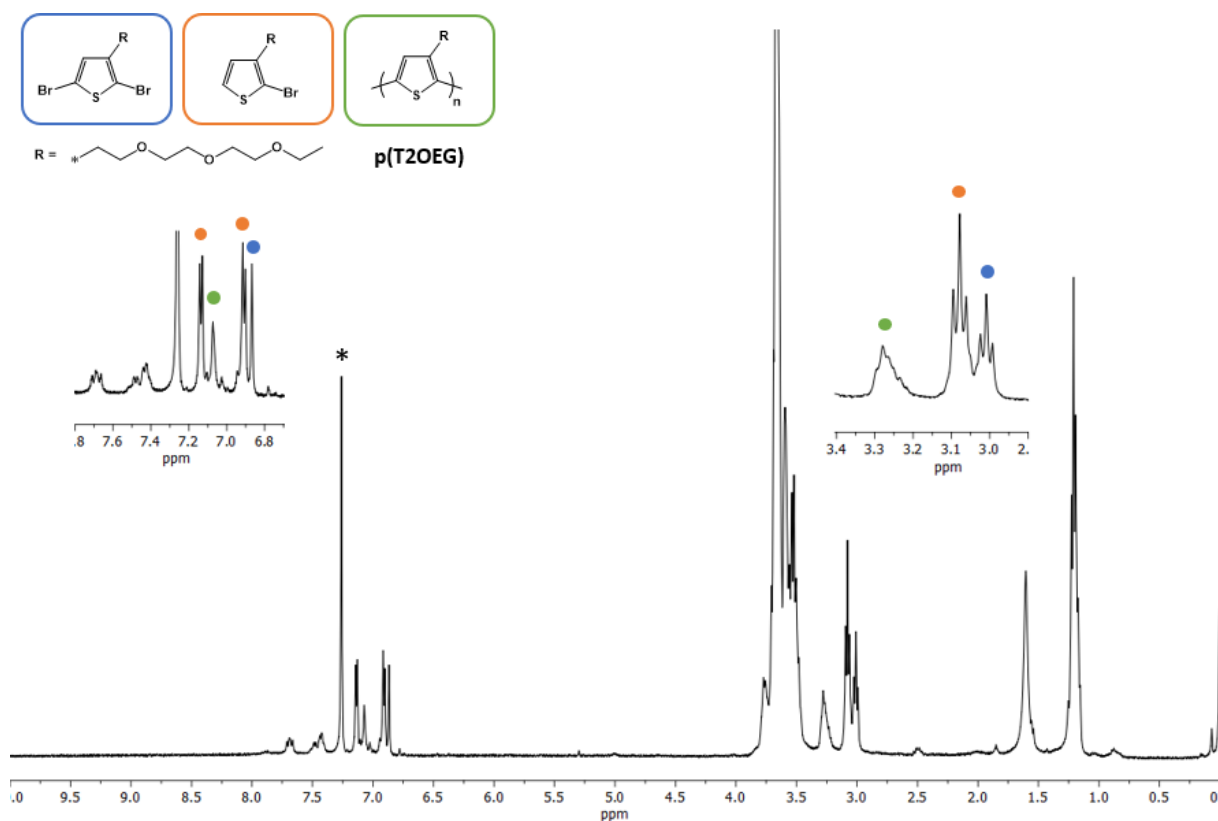
Fig.5.2 Schema di polimerizzazione GRIM.

Con l'obiettivo di ottimizzare le condizioni di polimerizzazione sono stati realizzati più tentativi di sintesi, variando diversi parametri quali tempo e temperatura di reazione. Inoltre, per monitorare la conversione del primo step, generalmente quello più critico, sono state prelevate delle aliquote di campione prima dell'aggiunta del catalizzatore e, su queste, è stato realizzato il quench con H<sub>2</sub>O e successiva analisi <sup>1</sup>H-NMR. Nella tabella 1 sono riportate le condizioni di reazione adottate nei vari tentativi di polimerizzazione, con relativa percentuale di conversione del primo step di reazione.

**Tabella 1** Condizioni operative dei differenti tentativi di polimerizzazione e valori di conversione del primo step.

Test	<i>i-PrMgCl</i> ·LiCl	Conversione di T2OEGBr <sub>2</sub>	Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> 0,8% mol
I	0°C, 90'	42%	RT, 4h
II	RT, 90'	54%	RT, 4h
III	RT, 4h	66%	RT, 18h
IV	RT, 6h	67%	RT, 18h

Nonostante i reiterati tentativi di polimerizzazione, dalle analisi <sup>1</sup>H-NMR realizzate sui vari intermedi e prodotti di reazione si è evidenziata la difficoltà nell'ottenimento di un materiale polimerico avente peso accettabile e quindi utilizzabile. Infatti, come è possibile osservare dallo spettro <sup>1</sup>H-NMR del miglior prodotto di reazione ottenuto (Fig.5.3), relativo al Test IV di polimerizzazione, sebbene sia chiaramente presente un prodotto oligomerico a limitata lunghezza di catena (bs a 7,07 ppm e bt a 3,38 ppm, in verde), si riscontra la presenza maggioritaria del monomero non reagito (in blu) o quenchedo (in arancione).



**Fig.5.3** Spettro <sup>1</sup>H-NMR del IV tentativo di polimerizzazione.



A ulteriore conferma di quanto riscontrato tramite analisi spettroscopica, è stata realizzata anche un'analisi di cromatografia a permeazione di gel (GPC), dalla quale si sono ottenute frazioni di peso confrontabili col monomero di partenza e una frazione oligomerica avente  $M_n = 3200$  g/mol,  $X_n = 8$ ,  $PDI = 1,4$ .

Una possibile spiegazione del non ottenimento di un materiale polimerico di peso accettabile è riscontrabile nel meccanismo stesso del metodo di polimerizzazione adottato, oltre che nella reattività intrinseca del monomero di partenza. Nonostante lo step di conversione a intermedio di Grignard sia solitamente completo (spesso a temperatura ambiente e in un paio di ore) per i derivati dibromurati 3-alciltiofenici, in questo caso costituisce lo step critico di reazione. Infatti, oltre ad avere una ridotta percentuale di monomero attivo, all'aggiunta del catalizzatore il rimanente reattivo di Grignard impiegato e non reagito si inserisce nel ciclo catalitico al posto del monomero, portando a un'interruzione della crescita macromolecolare. Inoltre, come riscontrato in letteratura,<sup>46</sup> si ipotizza una forte coordinazione del catalizzatore ai segmenti polieterei della catena laterale che limita il successivo step di polimerizzazione.

Il materiale ottenuto p(T2OEG) in quanto non utilizzabile, non è stato pertanto ulteriormente caratterizzato.

## 6. Caratterizzazione

Per valutare l'effettiva sintesi e purezza del polimero precursore p(T6Br<sub>2</sub>Btz) contenente in catena principale unità elettron-donatrici e accettrici e la successiva reazione di post-funzionalizzazione con gruppo ionico, i materiali sono stati caratterizzati mediante analisi GPC, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis e FT-IR, i cui risultati vengono di seguito riportati.

### 6.1 Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

La determinazione del peso molecolare del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz) ottenuto è stata effettuata utilizzando la frazione solubile, mediante cromatografia a permeazione di gel in THF.

Nel caso del polimero ionico, invece, non essendo solubile nei solventi comunemente usati in GPC (THF, CHCl<sub>3</sub> e DMF), è stato ugualmente possibile stimarne il peso in quanto, avendo effettuato una post-funzionalizzazione, non sono previste modifiche strutturali della catena macromolecolare principale.

In Tabella 2, vengono riportano i dati ottenuti.

**Tabella 2** Peso molecolare medio numerale ( $\overline{Mn}$ ), indice di polidispersità (PDI), grado di polimerizzazione ( $\overline{Xn}$ ) e resa del polimero sintetizzato e di quello post-funzionalizzato.

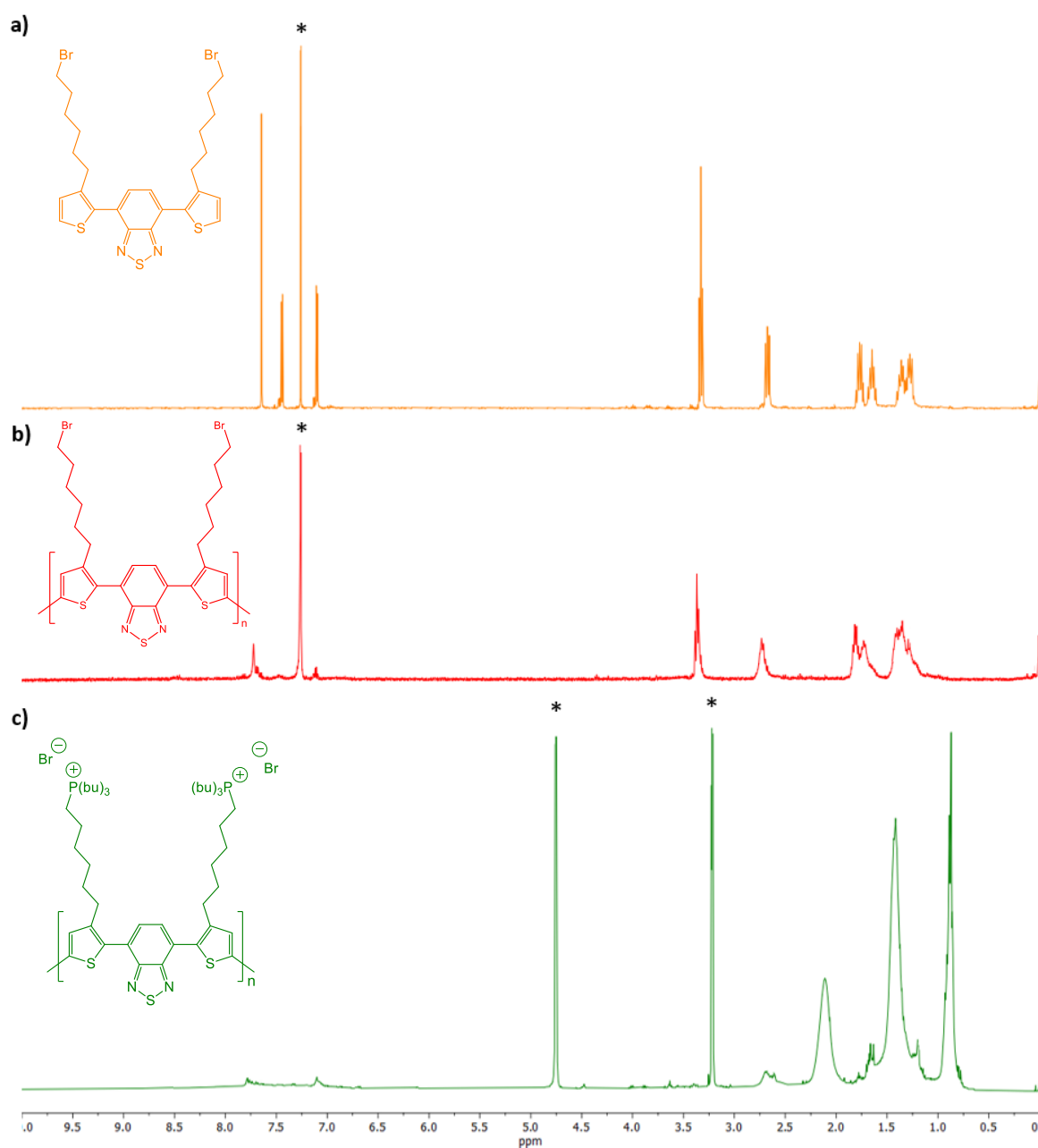
<i>Polimero</i>	$\overline{Mn}$ (g/mol)	<i>PDI</i>	$\overline{Xn}$	<i>Resa (%)</i>
p(T6Br <sub>2</sub> Btz)	15600 <sup>a</sup>	1,4 <sup>c</sup>	25 <sup>d</sup>	41
p(T6buP <sub>2</sub> Btz)	23700 <sup>b</sup>	1,4	25	100

<sup>a</sup> Peso molecolare medio numerale determinato mediante GPC; <sup>b</sup> Peso molecolare medio numerale determinato mediante <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup> Indice di polidispersità (Mw/Mn) determinato mediante GPC; <sup>d</sup> Grado di polimerizzazione medio (Mn/PM unità ripetente) determinato mediante GPC.

Il peso molecolare medio numerale  $\overline{Mn}$  è in linea con quello di altri polimeri con struttura macromolecolare analoga e differenti sostituenti laterali. Tale  $\overline{Mn}$ , direttamente correlabile alla lunghezza della catena macromolecolare, sembra essere sufficiente a garantire una adeguata estensione di coniugazione.

## 6.2 Analisi $^1\text{H-NMR}$

Per confermare l'identità e la struttura del monomero (T6Br<sub>2</sub>Btz) e l'effettiva formazione del polimero precursore p(T6Br<sub>2</sub>Btz) è stata eseguita una caratterizzazione mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ , solubilizzando i campioni in cloroformio deuterato  $\text{CDCl}_3$  (s, 7.26 ppm). Nel caso di conferma dell'avvenuta reazione di post-funzionalizzazione, la caratterizzazione  $^1\text{H-NMR}$  è stata invece realizzata solubilizzando il campione di p(T6buP<sub>2</sub>Btz), in metanolo deuterato,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , poiché, a differenza dei suoi precursori il polimero non è solubile in solventi clorurati.



**Fig.6.1:** Spettri  $^1\text{H-NMR}$  di: (a) T6Br<sub>2</sub>Btz e (b) p(T6Br<sub>2</sub>Btz) registrati in  $\text{CDCl}_3$  (\*) e (c) p(T6buP<sub>2</sub>Btz) registrato in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (\*).

Confrontando gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  riportati nella Fig.6.1, si può osservare come si verifichi una diminuzione del numero dei segnali caratteristici dei gruppi aromatici, a seguito dell'avvenuta reazione di polimerizzazione. Infatti, in Fig.6.1 b e c, si nota l'assenza del segnale attribuibile all'atomo di idrogeno in posizione 5 dell'anello tiofenico, coinvolto nella polimerizzazione ossidativa; questo segnale è invece riscontrabile a 7.44 ppm nello spettro del monomero (Fig.6.1 a).

Inoltre, si verifica un allargamento dei segnali, sia nella zona aromatica che in quella alifatica. Tale comportamento, caratteristico delle specie macromolecolari, è ascrivibile all'aumento dell'estensione di coniugazione nella specie polimerica, che provoca un allungamento dei tempi di rilassamento a seguito dell'impulso di radiofrequenze.

Due segnali caratteristici presenti sia nello spettro del monomero  $\text{T6Br}_2\text{Btz}$  che del polimero  $\text{p}(\text{T6Br}_2\text{Btz})$  sono quelli a circa 3.3 e 2.7 ppm, attribuibili, rispettivamente, ai protoni metilenici del gruppo  $-\text{CH}_2-$  legato all'atomo di bromo e all'anello tiofenico. Entrambi i gruppi, a causa della maggior elettronegatività nel primo caso e alla corrente di anello generata dall'aromaticità nel secondo, deschermano questi idrogeni alifatici, spostando il segnale a campi più bassi rispetto a quelli degli altri gruppi metilenici della catena alifatica.

Al contrario, nel caso del polimero ionico, in cui viene sostituito il Br con la tributilfosfina, si può osservare la totale scomparsa del segnale a 3.3 ppm dato dall'assenza del legame  $\text{CH}_2\text{-Br}$ , confermando quindi l'avvenuta reazione quantitativa di post-funzionalizzazione. La comparsa di un segnale allargato compreso tra 2.3 e 1.9 ppm, è invece attribuibile ai protoni dei gruppi metilenici  $\alpha$  e  $\alpha'$  legati all'atomo di fosforo, il quale essendo meno elettronegativo del Br descherma meno efficacemente, spostando i segnali a campi più alti. Si osservano, inoltre, altri segnali nella zona alifatica attribuibili ai protoni delle catene butiliche del gruppo ionico inserito.

### 6.3 Spettroscopia FT-IR

Il prodotto polimerico ottenuto, insieme a quello post-funzionalizzato, sono stati ulteriormente caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR su disco di Ge; in tabella 3 si riportano le principali bande relative a tali composti.

**Tabella 3** Numeri d'onda caratteristici (in  $\text{cm}^{-1}$ ) delle principali bande di assorbimento FT-IR di  $p(\text{T6Br}_2\text{Btz})$  e  $p(\text{T6buP}_2\text{Btz})$ .

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Attribuzione
$p(\text{T6Br}_2\text{Btz})$	$p(\text{T6buP}_2\text{Btz})$	
3419	3400	$\nu$ C-H $\beta$ tiofene
-	<b>2961</b>	$\nu_{\text{as}}$ -CH <sub>3</sub> ( <b>gruppo fosfonio</b> )
2921	<b>2929</b>	$\nu_{\text{as}}$ -CH <sub>2</sub> - (catena laterale e <b>gruppo fosfonio</b> )
2850	2872	$\nu_{\text{sym}}$ -CH <sub>2</sub> - e -CH <sub>3</sub>
1536	1513	$\nu_{\text{as}}$ -C=C- tiofene
1483, 1461	<b>1461</b>	-CH <sub>2</sub> - bending ( <b>gruppo fosfonio</b> ) e $\nu_{\text{sym}}$ C=C tiofene
-	<b>1412</b>	$\gamma_{\text{as}}$ P-CH <sub>2</sub> -R
-	<b>1373</b>	-CH <sub>3</sub> deformazione ( <b>gruppo fosfonio</b> )
1258	1231	$\nu$ C-C tiofene-tiofene
1095, 1020	1095	$\delta$ -CH tiofene
804	831	$\gamma$ C-H tiofene 2, 3, 5-trisostituito
729	725	rocking -CH <sub>2</sub> -
646, 557	-	$\nu$ C-Br alifatico

$\nu$  = stretching;  $\gamma$  = out of plane bending;  $\delta$  = in-plane bending.

Nella Fig.6.2 vengono riportati gli spettri FT-IR dei due materiali posti a confronto.

Nello spettro del polimero funzionalizzato con tributilfosfina,  $p(\text{T6buP}_2\text{Btz})$ , si osservano la comparsa e scomparsa di alcuni segnali che non sono presenti nel polimero precursore a conferma dell'avvenuta funzionalizzazione con il gruppo ionico desiderato. Si riscontrano, in particolare, due segnali a 2961 e 2929  $\text{cm}^{-1}$  caratteristici dello stretching asimmetrico dei sostituenti metilici e metilenici presenti nelle catene alchiliche della tributilfosfina. Sono presenti, inoltre, anche il segnale a 1412  $\text{cm}^{-1}$  attribuibile al bending asimmetrico fuori dal piano del legame P-CH<sub>2</sub>-R e la deformazione del gruppo metilico del gruppo ionico a 1373  $\text{cm}^{-1}$ . Mentre risulta assente il segnale relativo allo stretching del legame C-Br, presente invece nel polimero precursore, ad ulteriore conferma dell'avvenuta e completa post-funzionalizzazione.

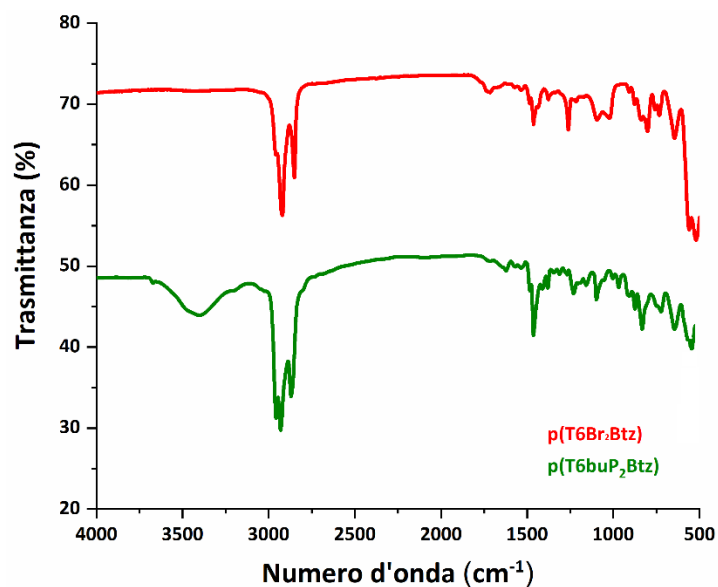


Fig.6.2 Spettro FT-IR del polimero precursore (in rosso) e del polimero post-funzionalizzato (in verde).

#### 6.4 Spettrofotometria UV-Visibile

Per la determinazione delle proprietà ottiche del monomero T6Br<sub>2</sub>Btz e del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz), sono state effettuate delle analisi di assorbimento UV-Vis in soluzione di CHCl<sub>3</sub>; nel caso del polimero, è stata effettuata anche un'analisi su film sottile, ottenuto per *drop-casting* di una soluzione in cloroformio su substrato di vetro.

In figura 6.3 vengono posti a confronto gli spettri di assorbimento del monomero e del polimero in soluzione (linea continua) e del polimero in film sottile da CHCl<sub>3</sub> (linea tratteggiata).

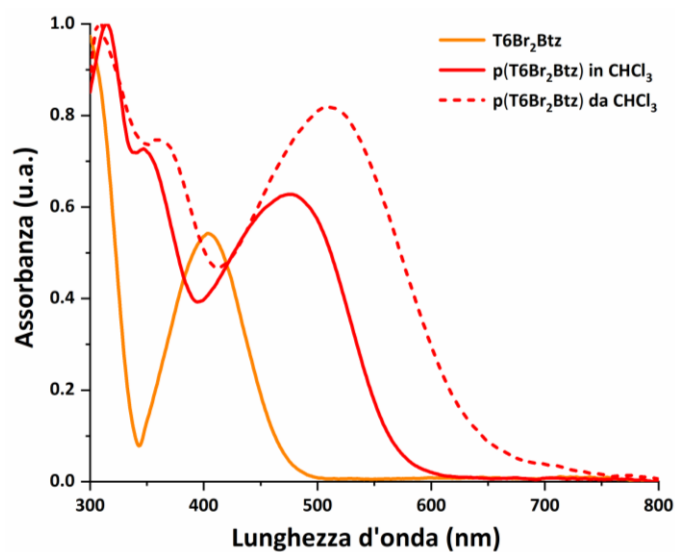


Fig.6.3 Spettro di assorbimento di T6Br<sub>2</sub>Btz e di p(T6Br<sub>2</sub>Btz) in soluzione (linea continua) e su film sottile (linea tratteggiata).

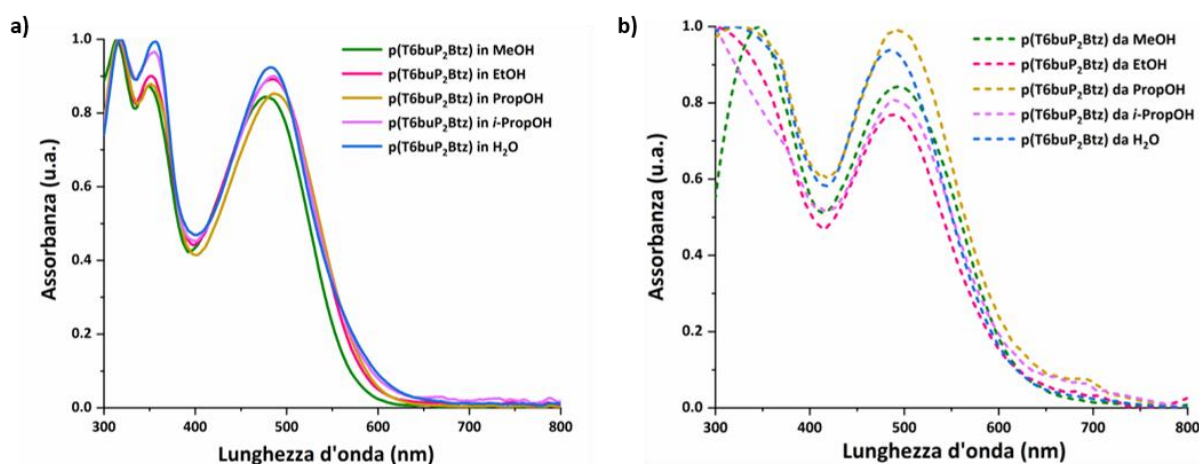
**Tabella 4** Valori di assorbimento di T6Br<sub>2</sub>Btz e di p(T6Br<sub>2</sub>Btz) in soluzione e su film sottile.

<b>T6Br<sub>2</sub>Btz</b>	<b>p(T6Br<sub>2</sub>Btz)</b>		
$\lambda_{\max}$ in soluzione (nm)	$\lambda_{\max}$ in soluzione (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ in film (nm)
404	477	2915	513

Esaminando il comportamento in soluzione del monomero e polimero precursore si nota uno shift batocromico, passando da un valore di  $\lambda_{\max}$  di 404 a 477 nm; l'assorbimento a maggiore lunghezza d'onda, tipica dei polimeri, denota infatti una maggiore estensione della coniugazione elettronica, favorita dal più alto grado di polimerizzazione, che comporta inoltre una diminuzione del *band-gap*.

Lo spettro di assorbimento del p(T6Br<sub>2</sub>Btz) registrato allo stato solido evidenzia un notevole aumento della  $\lambda_{\max}$  di assorbimento rispetto alla soluzione (513 nm), dovuto alla possibilità per i polimeri in film sottile di riorganizzarsi in un sistema più planare e ordinato. Tale andamento può essere spiegato con l'ipotesi che le catene macromolecolari, allo stato solido, formino degli aggregati a causa di numerose e intense interazioni  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, che provocano un elevato impaccamento delle catene polimeriche. L'aggregazione comporta, dunque, lo *shift* batocromico della  $\lambda_{\max}$ , in quanto, le intense interazioni intermolecolari possono causare una diminuzione del *band-gap* tra lo stato fondamentale e quello eccitato.

Nel caso del polimero post-funzionalizzato, dopo aver verificato l'effettiva solubilità in alcuni comuni solventi polari, sono state effettuate delle analisi di assorbimento UV-Vis sia in soluzione che in film sottile. Gli spettri di assorbimento ottenuti nei differenti solventi (MeOH, EtOH, PropOH, *i*-PropOH e H<sub>2</sub>O) sono stati posti a confronto nella figura 6.4 e in tabella 5.



**Fig. 6.4** Spettri UV-Vis del polimero post-funzionalizzato in differenti solventi **a)** in soluzione e **b)** su film sottile.

**Tabella 5** Valori di assorbimento di *p*(T6buP<sub>2</sub>Btz) in soluzione e su film sottile registrati in differenti solventi.

	<i>p</i> (T6buP <sub>2</sub> Btz)		
	$\lambda_{\max}$ in soluzione (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\max}$ in film (nm)
MeOH	477	9879	494
EtOH	485	8433	490
PropOH	486	10211	492
i-PropOH	486	7371	489
H <sub>2</sub> O	483	11754	484

Esaminando il comportamento in soluzione del polimero è possibile innanzitutto notare come l'introduzione di un gruppo più ingombrato in catena laterale rispetto al polimero precursore non induca un sostanziale cambiamento nell'assorbimento: questo potrebbe essere dovuto a fattori legati alla regiochimica TT delle due unità tiofeniche adiacenti, spaziate da un'unità di benzotiadiazolo elettron-accettrice, presenti nel polimero. Inoltre, per ciascun solvente utilizzato si osserva uno shift batocromico quando si passa dalla soluzione al film sottile. Si tratta tuttavia di un red-shift inferiore rispetto a quanto osservato nel caso del polimero precursore, probabilmente attribuibile al maggiore ingombro sterico esercitato dai gruppi fosfinici che in solido, piuttosto che in soluzione, risulta più evidente.

Sebbene il blu-shift del massimo di assorbimento del polimero ionico potrebbe indicare che il materiale sia meno efficiente del suo precursore in applicazioni nell'ambito del fotovoltaico, esso risulta processabile in una vasta gamma di solventi polari e green, meno nocivi del cloroformio, senza evidenziare significative variazioni della  $\lambda_{\max}$  al variare del solvente. Tale caratteristica rappresenta un valore aggiunto in quanto, in base alle condizioni di lavorazione (temperatura, tempo), si può scegliere in che modo processarlo.



## Conclusioni

Il lavoro di tesi si è articolato nei seguenti punti.

- È stato ottenuto un nuovo monomero, il 4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz), costituito da due anelli tiofenici 3-alchilsostituiti, legati tra di loro mediante il benzotiadiazolo, che è stato successivamente polimerizzato *via* accoppiamento ossidativo con FeCl<sub>3</sub>. Le strutture e il grado di purezza di questi composti sono stati confermati tramite analisi spettroscopica <sup>1</sup>H-NMR, in aggiunta a spettroscopia FT-IR su disco di Ge nel caso del polimero p(T6Br<sub>2</sub>Btz). Il peso molecolare di questo materiale precursore è stato determinato tramite analisi GPC, il cui valore si è rivelato in linea con quelli di politiofeni aventi struttura macromolecolare simile.
- Con l'obiettivo di rendere il polimero solubile nei comuni solventi polari, il campione sintetizzato è stato sottoposto ad una reazione di post-funzionalizzazione con tributil fosfina, introducendo gruppi ionici come estremità delle catene laterali presenti sull'anello tiofenico. Il polimero ionico così ottenuto, p(T6buP<sub>2</sub>Btz), è stato analogamente caratterizzato mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e FT-IR, oltre che <sup>31</sup>P-NMR, grazie alla quale è stato possibile constatare l'avvenuta sostituzione, con una resa quantitativa.
- Le proprietà ottiche del monomero e del polimero precursore sono state valutate tramite misure di assorbimento UV-vis in soluzione di CHCl<sub>3</sub> e, nel caso del polimero, anche su film sottile. Dagli spettri registrati è stato possibile osservare, nel caso del polimero, un effetto batocromico attribuibile all'aumento dell'estensione di coniugazione. Invece, per il polimero ionico, le medesime misure sono state realizzate in diversi solventi polari quali alcoli (metanolo, etanolo, *n*-propanolo e *i*-propanolo) e H<sub>2</sub>O, in cui il materiale è risultato ben solubile. Dal confronto degli spettri registrati sui film sottili, è stato possibile notare un effetto ipsocromico nel caso del polimero post-funzionalizzato rispetto al polimero precursore, probabilmente attribuibile al maggior ingombro sterico esercitato dai gruppi fosfonici presenti in catena laterale. Il materiale ionico risulta essere più facilmente processabile in una vasta gamma di solventi polari e green, senza significative variazioni della  $\lambda_{\max}$  di assorbimento al variare del solvente, pertanto verrà testato in seguito dal gruppo di ricerca come materiale fotoattivo all'interno di dispositivi SMOSCs.

- È stato sintetizzato un nuovo monomero tiofenico (T2OEGBr<sub>2</sub>) contenente in catena laterale funzionalità polieteree, la cui struttura è stata confermata mediante analisi spettroscopica <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. In seguito, è stato condotto uno studio di ottimizzazione delle condizioni di polimerizzazione del monomero preparato mediante metodo regiospecifico di GRIM, variando diversi parametri quali tempo e temperatura di reazione. Tuttavia, nonostante i reiterati tentativi di polimerizzazione, dalle analisi <sup>1</sup>H-NMR e GPC realizzate sui prodotti di reazione, non si è riusciti ad ottenere un materiale polimerico avente peso molecolare accettabile, caratterizzato dunque da proprietà meccaniche idonee per l'utilizzo.

## Parte sperimentale

### 7. Materiali e metodi

#### 7.1 Solventi e reagenti

I reagenti utilizzati, dove non specificato, sono prodotti commerciali non ulteriormente purificati, mentre i solventi impiegati nelle fasi di *work up* sono stati recuperati mediante distillazione.

Il 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (T6P), precedentemente sintetizzato dal gruppo di ricerca, è stato ottenuto a partire da 1,6-dibromoesano - protetto con p-metossifenolo - e da 3-bromotiofene, mediante coupling di Kumada.

Tetraidrofurano (THF): il prodotto commerciale Sigma-Aldrich è stato distillato in presenza di Na/K metallico e conservato in atmosfera inerte. Durante la distillazione, per monitorare l'eventuale presenza di tracce di umidità, è stato usato benzofenone come indicatore.

Cloroformio (CHCl<sub>3</sub>): il prodotto commerciale Honeywell, dopo agitazione a caldo per un paio di ore con l'agente anidrificante P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, è stato distillato in flusso di argon e conservato su setacci molecolari.

#### 7.2 Strumenti

La reazione di *cross-coupling* di Suzuki-Miyaura è stata realizzata utilizzando un forno a microonde Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) e dotato di agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura.

Gli spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR di intermedi, monomeri e polimeri sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz in CDCl<sub>3</sub> e, nel caso del prodotto post-funzionalizzato, in CD<sub>3</sub>OD: i chemical shifts sono stati riportati in ppm usando tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno.

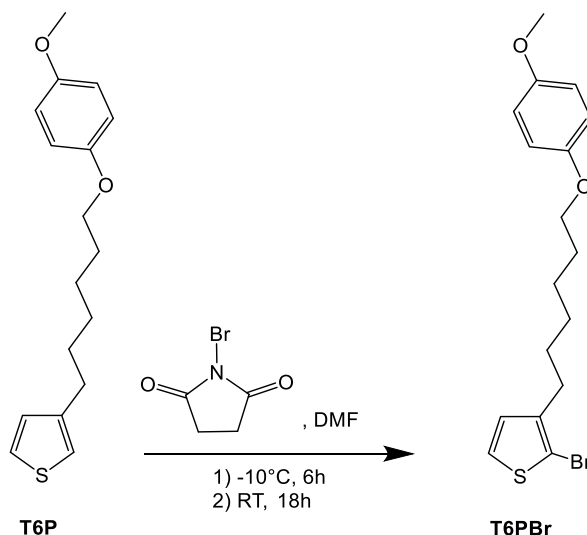
I pesi molecolari dei polimeri sono stati determinati da soluzioni di THF mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel Mixed 5μ MXL ed un rivelatore RI K-2301 KNAUER. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni di polistirene standard monodisperso.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati con il dispositivo Perkin Elmer Lambda 20, sia in soluzione che in film sottile, utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm. Le soluzioni del polimero precursore p(T6Br<sub>2</sub>Btz) e ionico p(T6buP<sub>2</sub>Btz), rispettivamente in CHCl<sub>3</sub> e alcoli o H<sub>2</sub>O, hanno una concentrazione di  $1,9 \cdot 10^{-4}$  M e  $8,0 \cdot 10^{-5}$  M.

Gli spettri IR sono stati registrati tramite spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One, interfacciato con elaboratore dati, utilizzando un disco di Ge come supporto.

### 7.3 Sintesi del materiale fotoattivo poli(4,7-bis(3-(6-tributilesil)tiopen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)

#### 7.3.1 Sintesi del 2-bromo-3-[6-(4-metossifenossi)esil]tiopena (T6PBr)



Reagenti / Solventi	n (mmol)	PM (g/mol)	Quantità	Rapporti molari
T6P	9,85	290,42	2,86 g	1,00
NBS	9,35	177,98	1,67 g	0,95
DMF			34,3 mL	

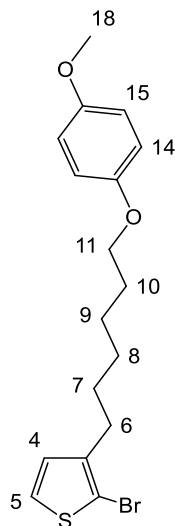
All'interno di un pallone da 50 mL incamiciato, sono stati disciolti, in 19 mL di DMF, 2,86 g di T6P. Dopo aver raggiunto la temperatura di  $-10^\circ\text{C}$ , mediante bagno di ghiaccio, è stata fatta gocciolare sotto agitazione una soluzione di NBS, preparata disciogliendo 1,67 g di composto in 15,3 mL di DMF. Il gocciolamento è stato effettuato in assenza di luce per una durata complessiva di circa 6 ore. Terminata l'aggiunta, la soluzione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 18 ore.

Trascorso il tempo della reazione si è proceduto alla purificazione del prodotto mediante estrazione. Dopo aver posto la miscela all'interno di un imbuto separatore contenente 250 mL di soluzione mezza satura di NaCl, sono state realizzate 3 estrazioni sulla fase acquosa con *n*-pentano (3 x 200 mL). La fase organica è stata successivamente lavata con 600 mL di una soluzione di KCl mezza satura fino a neutralità, anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrata e portata a secco mediante rotavapor.

Sul grezzo della reazione ottenuto è stata realizzata una colonna cromatografica per la purificazione, utilizzando la miscela eluente cicloesano/THF = 9/1.

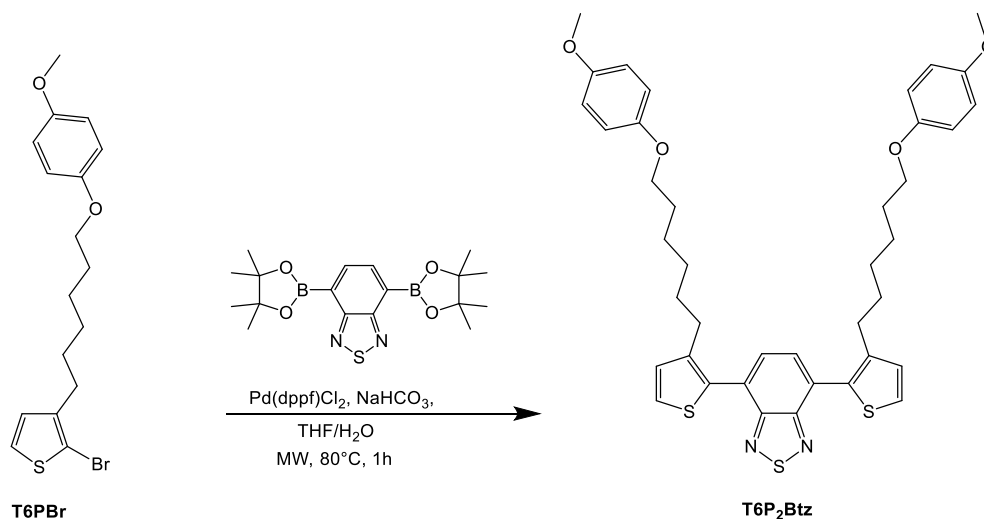
Sono stati ottenuti 3,236 g di prodotto (**T6PBr**), che si presenta come un liquido denso di colore giallo chiaro, con una resa del 94%.

Di seguito vengono riportati i risultati dell'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del T6PBr sintetizzato.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.18 (d, 1H,  $^3J = 5.6$  Hz, 5-H); 6.83 (s, 4H, 14-H e 15-H); 6.79 (d, 1H,  $^3J = 5.6$  Hz, 4-H); 3.90 (t, 2H, 11-H); 3.77 (s, 3H, 18-H); 2.58 (t, 2H, 6-H); 1.80-1.71 (m, 2H, 10-H); 1.66-1.56 (m, 2H, 7-H); 1.52-1.34 (m, 4H, 8-H e 9-H).

### 7.3.2 Sintesi del 4,7-bis(3-6-(p-metossifenossi)esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6P<sub>2</sub>Btz)



<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
T6PBr	1,62	369,32	0,600 g	1,00
Estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic)	0,97	388,10	0,380 g	0,60
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub>	0,08	816,64	0,066 g	5% mol
NaHCO <sub>3</sub>	4,86	84,01	0,408 g	3,00
THF/H <sub>2</sub> O = 2/1				15,0 mL (10,0 mL THF, 5,0 mL H <sub>2</sub> O)

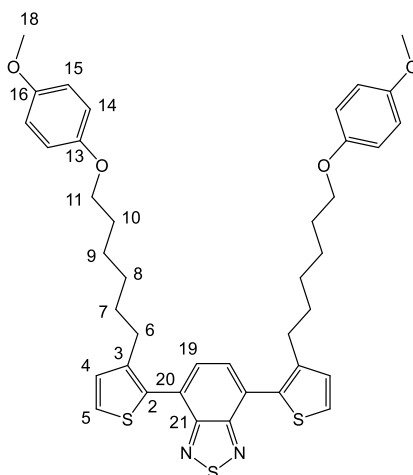
Per la sintesi del composto T6P<sub>2</sub>Btz, tutti i reagenti sono stati posti nell'apposito vial per eseguire la reazione con l'aiuto delle microonde. La reazione è stata condotta sotto agitazione a 80°C per 1 ora.

Al termine del tempo indicato, la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente e successivamente posta all'interno di un imbuto separatore con 200 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sono stati effettuati 3 lavaggi per la fase organica con una soluzione mezza satura di NaCl (3 x 300 mL), rilavando la fase acquosa un paio di volte con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fase organica ottenuta è stata anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrata e portata a secco mediante rotavapor.

Il prodotto di reazione grezzo è stato purificato mediante colonna cromatografica, utilizzando la miscela eluente cicloesano/EtOAc = 83/17.

Sono stati ottenuti 0,441 g di prodotto (**T6P2Btz**), che si presenta come un liquido denso di colore arancione acceso, con una resa del 76%.

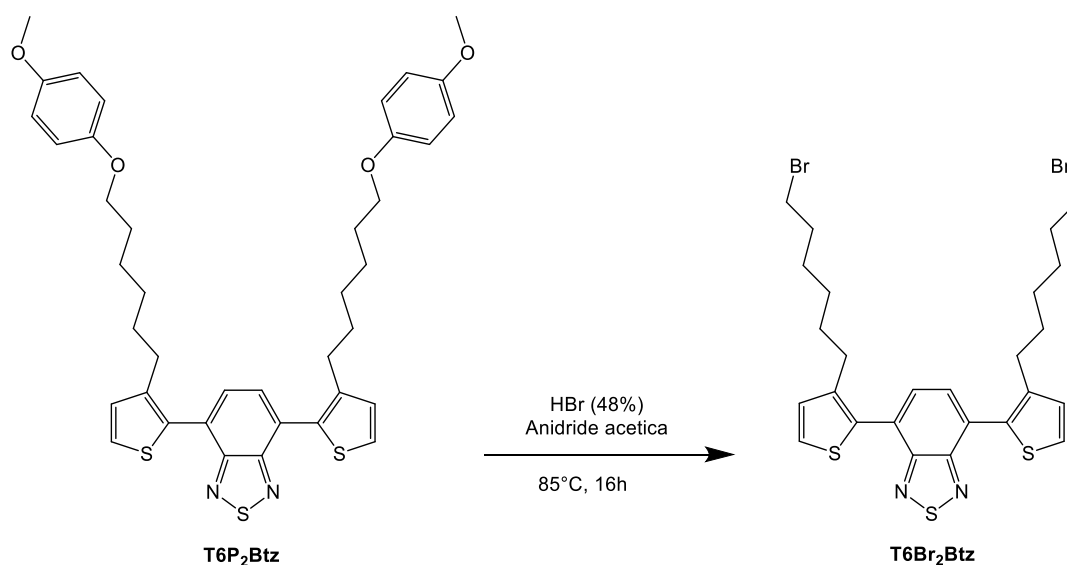
Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ , i cui risultati vengono riportati di seguito.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.64 (s, 2H, 19-H); 7.44 (d,  $^3J= 5.2$  Hz, 2H, 5-H); 7.10 (d,  $^3J= 5.2$  Hz, 2H, 4-H); 6.79 (s, 8H, 14-H e 15-H); 3.83 (t, 4H, 11-H); 3.75 (s, 6H, 18-H); 2.68 (t, 4H, 6-H); 1.72-1.61 (m, 8H, 7-H e 10-H); 1.42-1.24 (m, 8H, 8-H e 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 154.27 (C-21); 153.66 (C-16); 153.20 (C-13); 141.48 (C-3); 132.23 (C-2); 129.92 (C-20); 129.18 (C-19); 127.45 (C-4); 125.94 (C-5); 115.39 (C-14); 114.60 (C-15); 68.47 (C-11); 55.72 (C-18); 30.59, 29.24, 29.24, 26.90 e 25.83 (da C-6 a C-10).



**7.3.3 Sintesi del 4,7-bis(3-(6-bromoetil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (T6Br<sub>2</sub>Btz)**

<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
T6P <sub>2</sub> Btz	0,62	712,98	0,441 g	1,00
HBr (48%)	7,44		0,9 mL	12,00
Anidride acetica			2,5 mL	

All'interno di un vial contenente HBr e raffreddato in un bagno di ghiaccio, sono stati aggiunti lentamente 1,2 mL di anidride acetica, limitando lo sviluppo di calore e la produzione di fumi. In un pallone a 3 colli, contenente T6P<sub>2</sub>Btz in 1,3 mL di anidride acetica, è stata addizionata goccia a goccia la soluzione incolore contenuta nel vial. La miscela è stata posta sotto agitazione e riscaldata lentamente fino alla temperatura di 85°C, ed una volta raggiunta è stata lasciata andare per 16 ore.

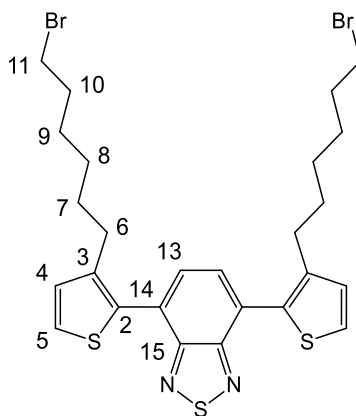
Trascorso il tempo indicato si è proceduto al raffreddamento fino a temperatura ambiente della miscela e alla purificazione del prodotto. La miscela è stata posta all'interno di un imbuto separatore contenente ghiaccio e acqua, realizzando 3 estrazioni sulla fase acquosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). La fase organica è stata successivamente lavata con una soluzione di NaHCO<sub>3</sub> satura (250 mL) e una soluzione di NaCl mezza satura (2 x 200 mL) fino a neutralità.

La soluzione organica così ottenuta è stata anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrata ed il solvente eliminato mediante rotavapor.

La purificazione del grezzo ottenuto è stata effettuata al riparo dalla luce mediante una colonna cromatografica, utilizzando la miscela eluente cicloesano/EtOAc = 83/17.

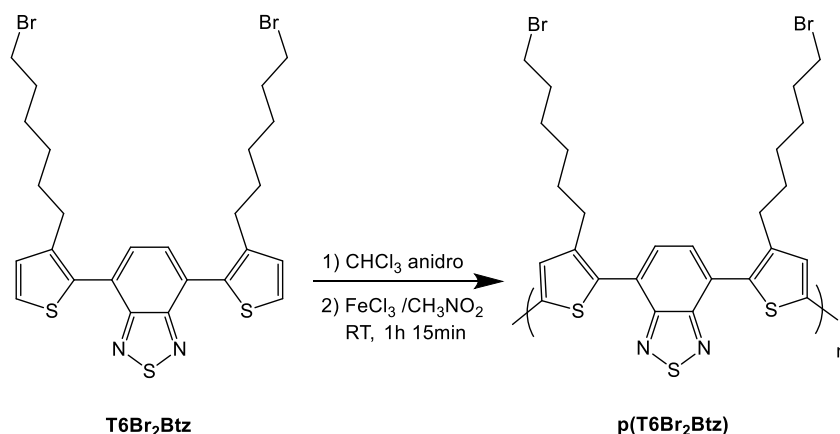
Sono stati ottenuti 0,288 g di prodotto (**T6Br<sub>2</sub>Btz**), che si presenta come un liquido denso di colore giallo scuro/arancione acceso, con una resa del 75%.

Di seguito si riportano i risultati delle analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR del prodotto di reazione T6Br<sub>2</sub>Btz ottenuto.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 7.65 (s, 2H, 13-H); 7.44 (d, <sup>3</sup>J= 5.1 Hz, 2H, 5-H); 7.11 (d, <sup>3</sup>J= 5.1 Hz, 2H, 4-H); 3.33 (t, 4H, 11-H); 2.68 (t, 4H, 6-H); 1.82-1.72 (m, 4H, 10-H); 1.70-1.60 (m, 4H, 7-H); 1.42-1.24 (m, 8H, 8-H e 9-H).

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm dal TMS) 154.26 (C-15); 141.31 (C-3); 132.29 (C-2); 129.95 (C-14); 129.11 (C-13); 127.46 (C-4); 126.00 (C-5); 33.85 (C-11); 32.58, 30.39, 29.18, 28.46 e 27.85 (da C-6 a C-10).

**7.3.4 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-bromoesil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6Br<sub>2</sub>Btz))**

<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
T6Br <sub>2</sub> Btz	0,19	626,53	0,120 g	1,00
FeCl <sub>3</sub>	0,77	162,20	0,125 g	4,00
CHCl <sub>3</sub>			4,0 mL	
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>			1,5 mL	

In un pallone a 3 colli, contenente una soluzione 0,05 M di T6Br<sub>2</sub>Btz in cloroformio anidro, è stata aggiunta, mediante imbuto sgocciolatore, una soluzione di 0,125 g di FeCl<sub>3</sub> in 1,5 mL di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Al termine del gocciolamento la soluzione (da giallo tenue a nero con riflessi verdi) è stata lasciata sotto agitazione per 1 ora e 15 minuti, a temperatura ambiente e al riparo dalla luce, facendo gorgogliare vigorosamente azoto nella miscela di reazione.

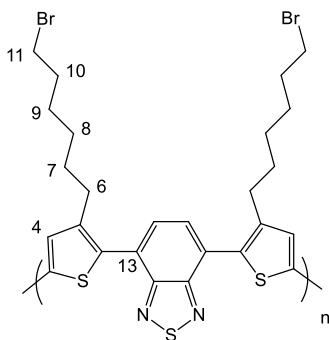
Trascorso il tempo indicato, la reazione è stata spenta mediante l'aggiunta di 5 mL di THF sbiancato e la soluzione è stata lasciata sotto agitazione per altri 30 minuti, e successivamente diluita mediante l'aggiunta di 70 mL di CHCl<sub>3</sub>.

Infine, sono stati realizzati ripetuti lavaggi della fase organica con HCl 2% (4 x 100 mL) fino a completa eliminazione del ferro, verificata mediante saggio negativo con NH<sub>4</sub>SCN. La fase organica è stata ulteriormente lavata con una soluzione mezza satura di NaCl fino a neutralità (4 x 100 mL).

La fase organica ottenuta è stata anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrata e concentrato il solvente a pressione ridotta.

Il polimero è stato frazionato in 70 mL di MeOH, ottenendo 0,055 g di prodotto (pT6Br<sub>2</sub>Btz), che si presenta come un solido di colore rosso scuro/nero, con una resa del 46%.

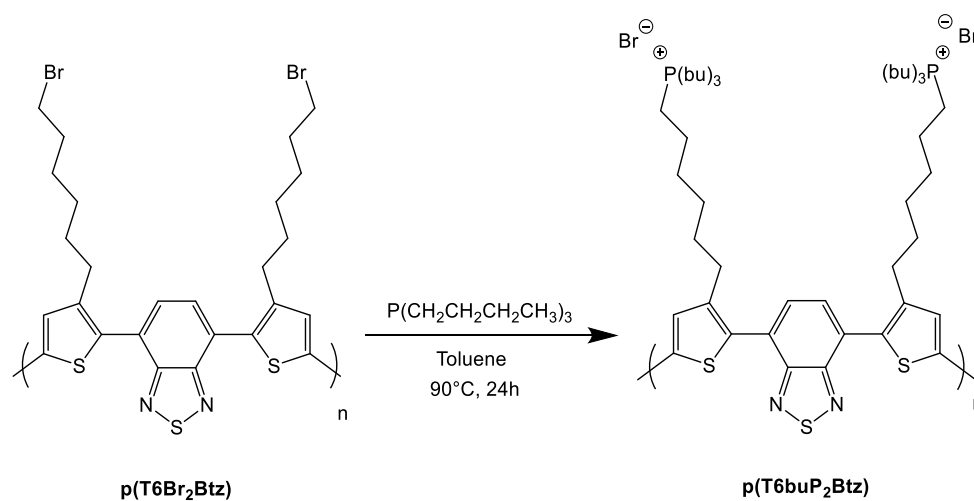
Di seguito si riportano i risultati delle analisi  $^1\text{H-NMR}$  e FT-IR del polimero ottenuto p(T6Br<sub>2</sub>Btz).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.73 (bs, 2H, 13-H); 7.11 (bs, 2H, 4-H); 3.40-3.28 (bt, 4H, 11-H); 2.82-2.64 (bt, 4H, 6-H); 1.88-1.60 (bm, 8H, 7-H 10-H); 1.50-1.20 (bm, 8H, 8-H 9-H).

FT-IR (disco Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3419, 2921, 2850, 1536, 1483, 1461, 1258, 1095, 1020, 804, 729, 646, 557.

### 7.3.5 Sintesi del poli(4,7-bis(3-(6-tributilfosfin-esil)tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) (p(T6buP<sub>2</sub>Btz))



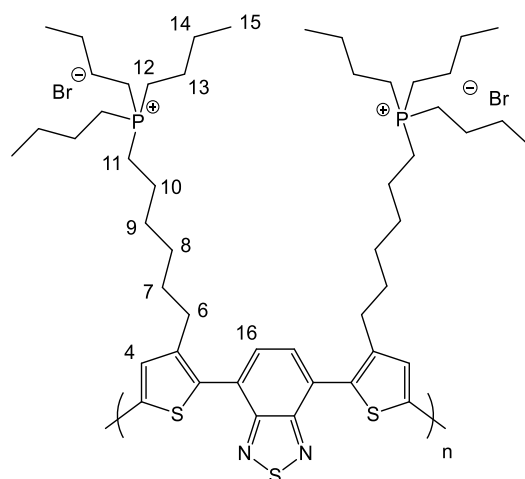
<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
p(T6Br <sub>2</sub> Btz)	0,09	624,51	0,055 g	1,00
Tributilfosfina	1,76	203,32	0,5 mL	20,00
Toluene			5 mL	

All'interno di un pallone di reazione sono stati inseriti 0,055 g di polimero disciolti in 5 mL di toluene e, a tale soluzione, è stato addizionato un eccesso di tributilfosfina. La miscela è stata quindi lasciata sotto agitazione a 90°C e battente di azoto per 24 ore.

Trascorso il tempo indicato, dopo aver allontanato il surnatante, il polielettrolita precipitato è stato rilavato più volte con dietil etere e successivamente recuperato con MeOH.

Eliminato il solvente sottovuoto, sono stati ottenuti 0,040 g di prodotto ionico (**pT6buP<sub>2</sub>Btz**), che si presenta come un solido di colore bordeaux, con una resa del 47%.

Di seguito si riportano i risultati delle analisi <sup>1</sup>H-NMR, <sup>31</sup>P-NMR e FT-IR del polimero post-funzionalizzato ottenuto, p(T6buP<sub>2</sub>Btz).



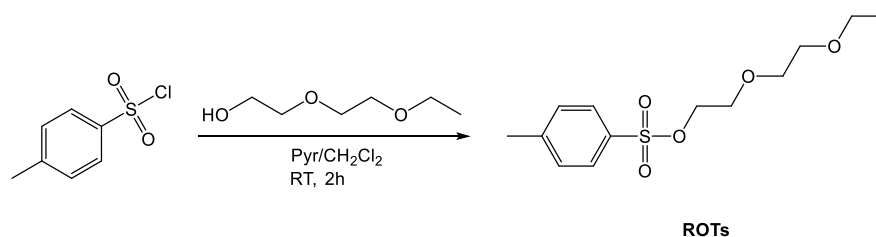
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  (ppm dal TMS) 7.78 (bs, 2H, 16-H); 7.11 (bs, 2H, 4-H); 2.86-2.50 (bt, 4H, 6-H); 2.32-1.92 (bt, 16H, 11-H 12-H); 1.64-1.12 (bm, 40H, 7-H 8-H 9-H 10-H 13-H 14-H); 1.00-0.74 (bt, 18H, 15-H).

$^{31}\text{P-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  37.79 ppm.

FT-IR (disco Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 2961, 2929, 2872, 1513, 1461, 1412, 1373, 1231, 1095, 831, 725.

## 7.4 Sintesi dell'interlayer catodico: poli(3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene

### 7.4.1 Sintesi del 2-(2-(2-dietossi)etil 4-metilbenzil solfonato (ROTs)



<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
<i>p</i> -Toluen solfonil cloruro	86,55	190,64	16,50 g	1,05
2-(2-(2-dietossi)-etanolo	83,47	134,18	11,20 g	1,00
Piridina			19,3 mL	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			115,0 mL	

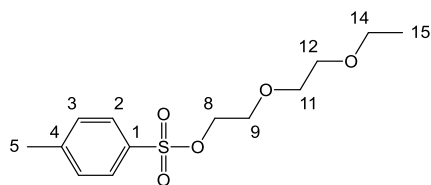
All'interno di un pallone a due colli sono stati disciolti, in 19,3 mL di piridina e 100,0 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 16,50 g di *p*-toluen solfonil cloruro. Una volta disciolto il composto, è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di 11,20 g di 2-(2-(2-dietossi)-etanolo in 15 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

La soluzione è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 2 ore. In seguito, dopo aver aggiunto 50 mL di una soluzione di NH<sub>4</sub>Cl 2M, la miscela è stata posta all'interno di un imbuto separatore e, dopo aver allontanato lo strato organico, sono state realizzate 2 estrazioni sulla fase acquosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La soluzione organica ottenuta riunendo le varie frazioni, è stata lavata con una soluzione acquosa di NaCl al 20%, anidrificata, filtrata e portata a secco mediante rotavapor.

Il prodotto grezzo della reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica utilizzando la miscela eluente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH = 95/5.

Sono stati ottenuti 10,97 g di **ROTs**, che si presenta come un olio di colore giallo chiaro, con una resa del 46%.

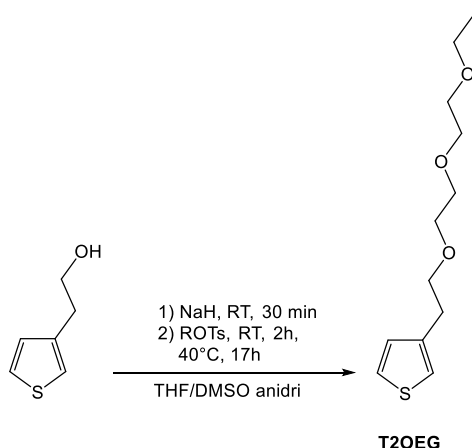
Il prodotto è stato caratterizzato mediante spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR, i cui risultati vengono riportati di seguito.



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS/ppm): δ 7.80 (d,  $J^3 = 8.2$  Hz, 2H, 2-H), 7.34 (d, 2H,  $J^3 = 8.0$  Hz, 3-H), 4.17 (t, 2H, 8-H), 3.69 (t, 2H, 9-H), 3.60-3.55 (m, 2H, 11-H), 3.55-3.44 (m, 4H, 12-H e 14-H), 2.44 (s, 3H, 5-H), 1.91 (t, 3H, 15-H).

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS/ppm): δ 144.76 (1-C), 133.03 (4-C), 129.75 (2-C), 127.99 (3-C), 70.84 (8-C), 69.72, 69.2 e 68.68 (9-C, 11-C e 12-C), 66.66 (14-C), 21.62 (5-C), 15.11 (15-C).



**7.4.2 Sintesi del 3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEG)**

<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
2-(tiofen-3-il)-etano-1-olo	19,50	128,19	2,500 g	1,00
NaH (60% w/w)	23,40	24,00	0,936 g	1,20
ROTs	20,50	288,36	5,910 g	1,05
THF			65,0 mL	
DMSO			25,0 mL	

All'interno di un pallone a 3 colli sono stati inseriti 2-(tiofen-3-il)-etano-1-olo, 40 mL di THF e 15 mL di DMSO, quest'ultimi entrambi anidri. In seguito, si è proceduto all'aggiunta in più porzioni di NaH, mantenendo la soluzione sotto agitazione e battente di azoto, prestando attenzione allo sviluppo di H<sub>2</sub>. Terminate le aggiunte, la soluzione è stata lasciata sotto agitazione e battente di azoto per 30 minuti a temperatura ambiente. Trascorso il tempo indicato è stata fatta gocciolare una soluzione di 5,910 g di ROTs in 25 mL di THF anidro, posta all'interno di un imbuto gocciolatore.

Al termine dell'aggiunta, la miscela è stata lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente e battente di azoto per 2 ore, osservando una variazione di colore della soluzione da beige a rosso/arancio, e successivamente a 40°C per 17 ore.

Dopo aver fatto raffreddare la miscela, diventata beige nella notte, sono stati aggiunti 25 mL di una soluzione satura di NH<sub>4</sub>Cl per lo spegnimento della reazione, osservando la dissoluzione di un precipitato beige e la variazione di colore ad arancione brillante.

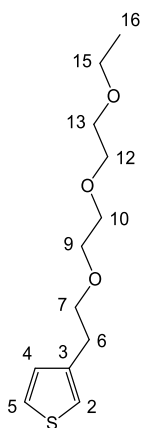
La miscela è stata quindi inserita all'interno di un imbuto separatore, e dopo aver allontanato lo strato organico sono state realizzate 3 estrazioni sulla fase acquosa con EtOAc. La fase organica, ottenuta riunendo le varie frazioni, è stata lavata due volte con una soluzione satura

di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , e due volte con una soluzione satura di  $\text{NaCl}$ . Infine, la fase organica è stata anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrata e portata a secco mediante rotavapor.

Il prodotto grezzo della reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica utilizzando la miscela eluente cicloesano/ $\text{EtOAc}$  = 70/30.

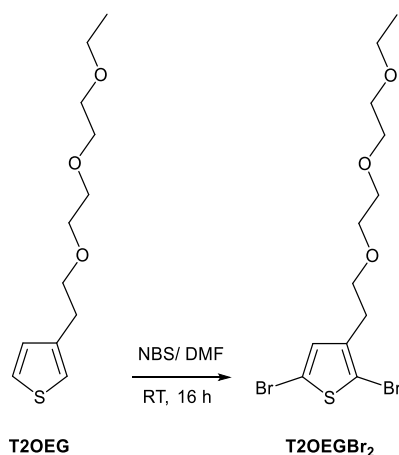
Sono stati ottenuti 4,49 g di **T2OEG**, che si presenta come un olio di colore giallo chiaro, con una resa del 94%.

Il prodotto purificato è stato caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ , i cui risultati vengono riportati di seguito.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS/ppm):  $\delta$  7.13 (dd,  $J^3 = 5.1$  Hz e  $J^4 = 1.3$  Hz, 1H, 5-H), 6.92 (dd,  $J^3 = 5.1$  Hz e  $J^4 = 3.4$  Hz, 1H, 4-H), 6.86-6.83 (m,  $J^4 = 3.4$  Hz e  $J^4 = 1.2$  Hz, 1H, 2-H), 3.71 (t, 2H, 7-H), 3.69-3.62 (m, 6H, 9-H 10-H e 12-H), 3.62-3.57 (m, 2H, 13-H), 3.57-3.49 (m, 2H, 15-H), 3.11 (t, 2H, 6-H), 1.21 (t, 3H, 16-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS/ppm):  $\delta$  141.19 (3-C), 126.65 (4-C), 125.07 (5-C), 123.53 (2-C), 71.94 (7-C), 70.71, 70.57, 70.34 e 69.83 (9-C, 10-C, 12-C e 13-C), 66.63 (15-C), 30.39 (6-C), 15.11 (16-C).

**7.4.3 Sintesi del 2,5-dibromo-3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEGBr<sub>2</sub>)**

<i>Reagenti / Solventi</i>	<i>n (mmol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Quantità</i>	<i>Rapporti molari</i>
T2OEG	6,14	244,35	1,50 g	1,00
NBS	15,30	177,83	2,73 g	2,50
DMF			21,0 mL	

In un pallone di reazione contenente una soluzione di 1,5 g di 3-(2-(2-(2-dietossi)etossi)etil)tiofene (T2OEG) in 6 mL di DMF, sono stati aggiunti gradualmente, sotto agitazione e in atmosfera inerte, 2,73 g di *N*-bromosuccinimide (NBS) in 15 mL DMF.

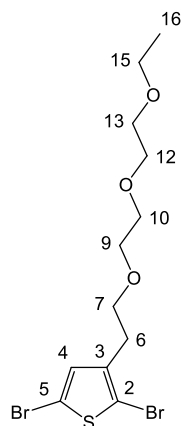
La miscela è stata fatta reagire per 16 ore a temperatura ambiente, sotto agitazione e al riparo dalla luce. Trascorso il tempo indicato, la soluzione è stata versata in un imbuto separatore contenente 100 mL di una soluzione mezza satura di KHCO<sub>3</sub>.

La fase acquosa è stata estratta mediante EtOAc (3 x 150 mL), mentre le fasi organiche riunite sono state lavate con acqua fino al raggiungimento della neutralità. La fase organica è stata infine anidrificata, filtrata e concentrata a pressione ridotta.

Il grezzo della reazione è stato purificato mediante colonna cromatografica utilizzando come miscela eluente cicloesano/EtOAc = 70:30.

Sono stati ottenuti 1,53 g di **T2OEGBr<sub>2</sub>**, che si presenta come un olio di colore arancione chiaro, con una resa del 62%.

Di seguito vengono riportati i risultati dell'analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR del T2OEGBr<sub>2</sub> sintetizzato.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS/ppm):  $\delta$  6.87 (s, 1H, 4-H), 3.70-3.62 (m, 8H, 7-H, 9-H, 10-H e 12-H), 3.62-3.58 (m, 2H, 13-H), 3.57-3.50 (m, 2H, 15-H), 3.01 (t, 2H, 6-H), 1.21 (t, 3H, 16-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS/ppm):  $\delta$  137.90 (3-C), 131.45 (4-C), 110.28 (5-C), 108.25 (2-C), 70.25, 70.54, 70.42, 69.93, 69.85 (7-C, 9-C, 10-C, 12-C e 13-C), 66.66 (15-C), 30.14 (6-C), 15.16 (16-C).



## Bibliografia

1. Jensen, W. B. The origin of the polymer concept. *J. Chem. Educ.* **85**, 624–625 (2008).
2. Kumar, D. & Sharma, R. C. Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* **34**, 1053–1060 (1998).
3. Li, Y., Lu, D. & Wong, C. P. . *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*.
4. Hess, M. *et al.* Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **78**, 2067–2074 (2006).
5. Rasmussen, S. C. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years. *Chempluschem* **85**, 1412–1429 (2020).
6. You, A., Be, M. A. Y. & In, I. Conducting polymers : Halogen doped polyacetylene. **5098**, (2008).
7. Banerji, A., Tausch, M. W. & Scherf, U. Classroom Experiments and Teaching Materials on OLEDs with Semiconducting Polymers. *Educ. Química* **24**, 17–22 (2013).
8. Zhang, Z., Rouabhia, M. & Moulton, S. E. . *Conductive Polymers: electrical interactions in cell biology and medicine*. CRC Press Taylor & Francis Group (2017).
9. Heeger, A. J. Charge storage in conducting polymers: Solitons, polarons, and bipolarons. *Polym. J.* **17**, 201–208 (1985).
10. Brédas, J. L., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation. *Solid State Commun.* **63**, 577–580 (1987).
11. Bérubé, N., Gaudreau, J. & Coité, M. Low band gap polymers design approach based on a mix of aromatic and quinoid structures. *Macromolecules* **46**, 6873–6880 (2013).
12. Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W. & Heeger, A. J. Electrical conductivity in Doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
13. Osaka, I. & McCullough, R. D. Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1202–1214 (2008).
14. McCullough, R. D. The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv. Mater.* **10**, 93–116 (1998).
15. Meyer, V. Ueber den Begleiter des Benzols im Steinkohlentheer. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **16**, 1465–1478 (1883).
16. Ozturk, T., Ertas, E. & Mert, O. A berzelius reagent, phosphorus decasulfide (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>), in organic syntheses. *Chem. Rev.* **110**, 3419–3478 (2010).
17. Mehmood, U., Al-Ahmed, A. & Hussein, I. A. Review on recent advances in

- polythiophene based photovoltaic devices. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **57**, 550–561 (2016).
18. McCullough, R. D., Lowe, R. D., Jayaraman, M. & Anderson, D. L. Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-alkylthiophenes). *J. Org. Chem.* **58**, 904–912 (1993).
  19. Loewe, R. S., Khersonsky, S. M. & McCullough, R. D. A simple method to prepare head-to-tail coupled, regioregular poly(3-alkylthiophenes) using grignard metathesis. *Adv. Mater.* **11**, 250–253 (1999).
  20. Loewe, R. S., Ewbank, P. C., Liu, J., Zhai, L. & McCullough, R. D. Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophenes) made easy by the GRIM method: Investigation of the reaction and the origin of regioselectivity. *Macromolecules* **34**, 4324–4333 (2001).
  21. Loewe, R. S., Ewbank, P. C., Liu, J., Zhai, L. & McCullough, R. D. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. (2001) doi:10.1021/ma001677.
  22. Yokoyama, A., Miyakoshi, R. & Yokozawa, T. Communications to the editor. *Macromolecules* **37**, 1169–1171 (2004).
  23. Sheina, E. E., Liu, J., Lovu, M. C., Laird, D. W. & McCullough, R. D. Chain growth mechanism for regioregular nickel-initiated cross-coupling polymerizations. *Macromolecules* **37**, 3526–3528 (2004).
  24. Stille, J. K. The palladium-Catalyzed Cross-Coupled Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 508–524 (1986).
  25. Suzuki, A. Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995-1998. *J. Organomet. Chem.* **576**, 147–168 (1999).
  26. Iraqi, A. & Barker, G. W. Synthesis and characterisation of telechelic regioregular head-to-tail poly(3-alkylthiophenes). *J. Mater. Chem.* **8**, 25–29 (1998).
  27. Somani, P. R. & Radhakrishnan, S. Electrochromic Materials and Devices: present and future. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 117–133 (2002).
  28. Reese, C., Roberts, M., Ling, M. & Bao, Z. Organic thin film transistors. *Rev. Featur.* 20–27 (2004).
  29. Horowitz, B. G. Organic Field-Effect Transistors. 365–377 (1998).
  30. John, D. United States Patent (19). (1993).
  31. AlSalhi, M. S., Alam, J., Dass, L. A. & Raja, M. Recent advances in conjugated polymers

- for light emitting devices. *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 2036–2054 (2011).
32. Wenke, I. G. Organic Light Emitting Diodes ( OLED ). *Res. Gate* 0–25 (2016).
  33. Mazzio, K. A. & Luscombe, C. K. The future of organic photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 78–90 (2015).
  34. Knapp, K. & Jester, T. Empirical investigation of the energy payback time for photovoltaic modules. *Sol. Energy* **71**, 165–172 (2001).
  35. Markov, D. E., Amsterdam, E., Blom, P. W. M., Sieval, A. B. & Hummelen, J. C. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. *J. Phys. Chem. A* **109**, 5266–5274 (2005).
  36. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
  37. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
  38. Halls, J. J. M., Pichler, K. & Friend, R. H. Exciton diffusion and dissociation in a poly ( p-phenylenevinylene )/ C 60 heterojunction photovoltaic cell. *J. Appl. Phys.* **68**, 3120–3122 (1996).
  39. Sims, L., Egelhaaf, H. J., Hauch, J. A., Kogler, F. R. & Steim, R. Plastic solar cells. *Compr. Renew. Energy* **1**, 439–480 (2012).
  40. Jean, R. Molecular bulk heterojunctions: An emerging approach to organic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1719–1730 (2009).
  41. Roncali, J. & Grosu, I. The Dawn of Single Material Organic Solar Cells. *Adv. Sci.* **6**, (2019).
  42. Lanzi, M. *et al.* Water-soluble polythiophenes as efficient charge-transport layers for the improvement of photovoltaic performance in bulk heterojunction polymeric solar cells. *Eur. Polym. J.* **97**, 378–388 (2017).
  43. Schmatz, B. *et al.* Aqueous Processing for Printed Organic Electronics: Conjugated Polymers with Multistage Cleavable Side Chains. *ACS Cent. Sci.* **3**, 961–967 (2017).
  44. Das, S., Chatterjee, D. P., Ghosh, R. & Nandi, A. K. Water soluble polythiophenes: Preparation and applications. *RSC Adv.* **5**, 20160–20177 (2015).
  45. Yao, K., Chen, L., Chen, Y., Li, F. & Wang, P. Influence of water-soluble polythiophene as an interfacial layer on the P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics. *J. Mater. Chem.* **21**, 13780–13784 (2011).
  46. Schmode, P. *et al.* The Key Role of Side Chain Linkage in Structure Formation and Mixed Conduction of Ethylene Glycol Substituted Polythiophenes. *ACS Appl. Mater.*



- 
- Interfaces* **12**, 13029–13039 (2020).
47. Della-Casa, C., Costa-Bizzarri, P., Lanzi, M. & Bertinelli, F. Clear evidence of the sensitivity of the solvatochromic effect to side chain functionalization in 3-hexyl-substituted polythiophenes. *Acta Polym.* 0–4 (1997).
  48. Helgesen, M., Gevorgyan, S. A., Krebs, F. C. & Janssen, R. A. J. Substituted 2,1,3-benzothiadiazole-and thiophene-based polymers for solar cells-introducing a new thermocleavable precursor. *Chem. Mater.* **21**, 4669–4675 (2009).
  49. Matos, K. & Soderquist, J. A. Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.* **63**, 461–470 (1998).