

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN
CHIMICA

Ciclo XXVI

Settore Concorsuale di afferenza: 03/C2

Settore Scientifico disciplinare: CHIM/05

POLIMERI TIOFENICI FUNZIONALI E LORO APPLICAZIONI NEL
FOTOVOLTAICO

Presentata da: VALENTINA COCCHI

Coordinatore Dottorato

Prof. Aldo Roda

Relatore

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Correlatore

Dott. Massimiliano Lanzi

Esame finale anno 2014

Abstract

Recently, more and more attention has been directed to the application of organic dyes as light absorbers for the preparation of active polymeric layers in organic photovoltaic (OPV) solar cells. Organic dyes usually present a strong light-harvesting ability, thanks to their high extinction coefficient, and useful photophysical properties and are good candidates for the improvement of OPV solar cells photocurrent.

In this work is described a new strategy for the incorporation of a porphyrin derivatives in the side chain of a polythiophene copolymers. The studies carried out have shown that poly[3-(6-bromohexyl)thiophene] can be variously functionalized with hydroxytetraphenylporphyrin [TPPOH] to obtain copolymers used as *p*-donors materials for the realization of the photoactive blend in OPV.

The copolymers poly[3-(6-bromohexyl)thiophene-*co*-(3-[5-(4-phenoxy)-10,15,20-triphenylporphyrinyl]hexyl thiophene)] P[T6Br-*co*-T6TPP] prepared at different chromophore contents were obtained through both not-regiospecific and regiospecific methods, with the aim to compare the properties and verify whether the macromolecular structure that presents the same regiochemistry of substitution along the system, promote the transport of electric charge, improving the efficiency.

Was also carried out a further comparison between these derivatives and similar compounds P[T6H-*co*-T6TPP] which doesn't link the bromine atom in the side chain, with the purpose to verify if the absence of the reactive group may improve the thermal and chemical stability of the polymer films, acting on the performance of photovoltaic devices.

All the soluble and easily filmable copolymers, have been deeply characterized using different techniques, such as NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopy, DSC and TGA analyses, and GPC.

The bulk heterojunction solar cells prepared using PCBM as electron-acceptor molecule and the copolymers as electron-donor molecules were tested using Keithley multimeter and Solar Simulator.

Indice

INTRODUZIONE

1. Celle fotovoltaiche	1
1.1 Principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche	3
1.2 Tipologia di celle fotovoltaiche inorganiche	4
1.3 Celle fotovoltaiche organiche	6
1.4 Tipologia di celle fotovoltaiche organiche	8
1.4.1 Single Layer OPV	8
1.4.2 Bilayer organic (o multilayer).....	8
1.4.3 Bulk Hetrojunction.....	9
1.4.4 Multijunction	9
1.5 Parametri tipici di un dispositivo fotovoltaico	10
2. Polimeri conduttori	14
2.1 Il meccanismo della conduzione	14
2.2 Applicazioni	18
2.2.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza.....	18
2.2.2 Dispositivi elettronici	19
2.3 Politiofeni	21
2.3.1 Metodi di polimerizzazione di tiofeni	23
2.3.1.1 Sintesi regiospecifiche.....	23
2.3.1.2 Sintesi non-regiospecifiche.....	25
3. Le porfirine.....	28
3.1 Derivati polimerici funzionalizzati con porfirine.....	30
Bibliografia Introduzione	33

RISULTATI E DISCUSSIONE

1. Scopo della tesi	37
2. Preparazione dei monomeri per la sintesi di derivati funzionalizzati con porfirina	44
2.1 Sintesi di T6Br	44
2.2 Sintesi di 2,5BT6Br e 2,5BT6H	45
2.3 Sintesi di T6TPP	46
3. Preparazione dei polimeri funzionalizzati con porfirina e loro precursori	48
3.1 Sintesi dei polimeri non regioregolari	48
3.1.1 Sintesi dei polimeri PT6Br e P(T6Br-co-T6TPP)	48
3.1.2 Sintesi dell'omopolimero PT6TPP	50
3.2 Sintesi dei polimeri regioregolari	51
3.2.1 Sintesi di rr-PT6Br	51
3.2.2 Sintesi dei copolimeri rr-P(T6Br-co-T6TPP)	53
3.3 Sintesi dei polimeri privi di bromo in catena laterale	56
3.3.1 Sintesi dei copolimeri rr-P(T6H-co-T6TBr)	56
3.3.2 Sintesi dei copolimeri rr-P(T6H-co-T6TPP)	56
3.3.3 Sintesi del copolimero non regioregolare P(T12H-co-T6TPP)	59
3.3.4 Caratteristiche dei polimeri ottenuti	59
4. Caratterizzazione dei polimeri funzionalizzati con porfirina e loro precursori	61
4.1 Spettroscopia ¹ H-NMR	61
4.2 Spettroscopia FT-IR	71
4.3 Analisi termiche TGA e DSC	74
4.4 Caratterizzazione UV-Vis	79
5. Preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici	84
5.1 Copolimero non regioregolare P(T6Br-co-T6TPP) 75:25	84
5.2 Copolimeri regioregolari rr-P(T6Br-co-T6TPP)	86
5.2.1 Valutazione preliminare delle prestazioni	86
5.2.2 Ottimizzazione dei tempi di annealing	87

5.2.3 Ottimizzazione della composizione della blend	88
5.3 Copolimeri rr-P(T6H-co-T6Br), rr- P(T6H-co-T6TPP) e P(T12H-co-T6TPP)	90
5.3.1 Valutazione preliminare delle prestazioni	90
5.3.2 Ottimizzazione della concentrazione, della composizione e dei tempi di annealing della blend maggiormente performante	90
5.3.3 Ottimizzazione della preparazione dei dispositivi fotovoltaici	92
6. Studi sul dispositivo fotovoltaico organico PBTTC:PCBM₇₁	94
6.1 Preparazione del dispositivo fotovoltaico.....	94
6.2 Test di degradazione.....	95
6.3 Misure AFM/Raman.....	99
7. Copolimero a blocchi P3OT-co-P3A*T	103
7.1 Preparazione degli omopolimeri precursori e del copolimero	104
7.2 Caratterizzazione dei polimeri ottenuti	107
7.2.1 Spettroscopia ¹ H-NMR	107
7.2.2 Spettroscopia FT-IR	111
7.2.3 Determinazione delle caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti	112
Bibliografia Risultati e Discussione	114

PARTE SPERIMENTALE

1. Caratterizzazione dei prodotti	119
2. Solventi e reagenti	121
3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br].....	122
3.1 Sintesi di 1-bromo-6-(p-metossifenossi)esano [B6P]	122
3.2 Sintesi di 3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene [T6P]	123
3.3 Sintesi di 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br].....	124
4. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-(6-bromoesil)tiofene [2,5BT6Br]	126
5. Preparazione del monomero 2,5-dibromo-3-esiltiofene [2,5BT6H].....	127

6. Preparazione del monomero 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	128
6.1 Sintesi di 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH).....	128
6.2 Sintesi di 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [T6TPP]	129
7. Sintesi di poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [PT6Br]	131
8. Sintesi di poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene [PT6TPP]	132
9. Sintesi di poli[(3-(6-bromoesil)tiofene)-<i>co</i>-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T6Br-<i>co</i>-T6TPP]	134
10. Sintesi del polimero regioregolare poli[3-(6-bromoesil)tiofene] [rr-PT6Br]	135
11. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[(3-(6-bromoesil)tiofene)-<i>co</i>-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] rr-[P(T6Br-<i>co</i>-T6TPP]	136
12. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[(3-esiltiofene)-<i>co</i>-(3-(6-bromoesil)tiofene)] rr-[P(T6H-<i>co</i>-T6Br]	140
13. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[(3-esiltiofene)-<i>co</i>-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] rr-[P(T6H-<i>co</i>-T6TPP]	142
14. Sintesi del copolimero regioregolare poli[3-dodeciltiofene)-<i>co</i>-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] rr-[P(T12H-<i>co</i>-T6TPP] 75/25	145
15. Preparazione delle celle fotovoltaiche polimeriche con polimeri contenenti o meno porfirina	147
15.1 Schema della cella e suo design.....	147
15.2 Supporto	147
15.3 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale	147
15.4 Deposizione del film di PEDOT:PSS.....	148
15.5 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend).....	149
15.6 Realizzazione del catodo di alluminio	150
16. Preparazione della cella fotovoltaica PBTTT:PCBM₇₁	151
16.1 Supporto	151
16.2 Pulizia del supporto.....	151

16.3 Deposizione del film di PEDOT:PSS	151
16.4 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)	151
16.5 Realizzazione del catodo di alluminio	152
16.6 Inserimento dei cavi elettrici	152
17. Sintesi del copolimero a blocchi poli(3-ottiltiofene)-<i>co</i>-poli(3-metilbutiltiofene) [P3OT-<i>co</i>-P3A*T]	153
17.1 Sintesi dei polimeri P3OT-OTBDMS e P3A*T-OTBDMS con gruppo terminale protettore -OTBDMS	153
17.2 Reazione di post-funzionalizzazione: sintesi di P3OT-OH e P3A*T-OH	155
17.3 Reazione di post-funzionalizzazione: sintesi di P3OT-N ₃ e P3A*T-N ₃	156
17.4 Sintesi di 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione (gruppo terminale)	157
17.5 Sintesi di N-(6-acetaminopiridinil)-4-etinilbenzammide (gruppo terminale)	158
17.5.1 Sintesi di N-(6-aminopiridin-2-il)acetammide	158
17.5.2 Sintesi di 4-etinilbenzoato di potassio	159
17.5.3 Sintesi di N-(6-acetaminopiridinil)-4-etinilbenzammide	159
17.6 Reazione di cicloaddizione azide - alchino tra P3OT e 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione	161
17.7 Reazione di cicloaddizione azide - alchino tra P3A*T e N-(6-acetaminopiridinil)-4-etinilbenzammide	162
17.8 Formazione del copolimero a blocchi P3OT- <i>co</i> -P3A*T	163
Bibliografia Parte Sperimentale	164

Introduzione

1. Celle Fotovoltaiche ^[1-3]

Una delle più grandi sfide per la nostra società è trovare il modo per sostituire i combustibili fossili, che lentamente ma inevitabilmente stanno scomparendo, con risorse più pulite nonché rinnovabili e allo stesso tempo evitare gli effetti negativi che ha l'odierno sistema energetico sul clima, sull'ambiente e sulla salute.

Negli ultimi 150 anni la risorsa principale per la produzione di energia è costituita dai combustibili fossili (petrolio, carbone e gas), che hanno contribuito allo sviluppo tecnologico ed al miglioramento del tenore di vita della maggior parte della popolazione mondiale. Il consumo mondiale di energia è destinato a raddoppiare nei prossimi decenni e a triplicare per la fine del secolo.

Le riserve di petrolio stanno finendo e, a causa di questo, dell'aumento della popolazione mondiale e della crescente domanda di energia nei paesi in via di sviluppo, nel 2050 è previsto un enorme gap di alimentazione di 14 terawatt rispetto al consumo energetico di oggi. Il consumo mondiale di energia primaria è in continuo aumento dal 1982 e destinato ad aumentare nei prossimi 25 anni.

Tutti i combustibili fossili continueranno a fornire gran parte dell'energia utilizzata in tutto il mondo, la loro quota di consumo energetico mondiale dovrebbe scendere dal 35% del 2007 al 30% nel 2035, calo dovuto principalmente all'aumento del prezzo del petrolio che indurrà ad un incremento nell'utilizzo delle energie alternative.

Per fonte di energia alternativa si intende un modo di ottenere energia elettrica differente rispetto a quello che prevede il consumo di combustibili fossili ed è rappresentata principalmente da energia nucleare ed energia da fonti rinnovabili.

Per energie rinnovabili si intendono quelle forme di energia generate da fonti che per loro caratteristica intrinseca si rigenerano o non sono 'esauribili' nella scala dei tempi 'umani' e il cui utilizzo non pregiudica le risorse naturali per le generazioni future.

Le più comuni sono:

- Energia ricavata da biomasse
- Energia idroelettrica
- Energia geotermica
- Energia eolica
- Energia solare

Le fonti energetiche rinnovabili rappresentavano il 19% della domanda globale di energia nel 2008 e l'energia derivante da biomassa tradizionale rappresenta la maggior parte di tale domanda.

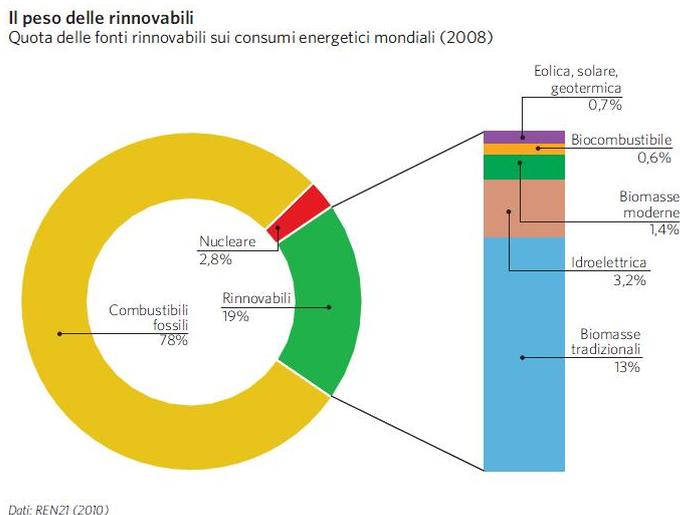


Figura 1. Grafico sulla quota delle fonti rinnovabili.

Una promettente alternativa all'uso dei combustibili fossili è lo sfruttamento dell'energia solare tramite conversione fotovoltaica.

L'energia solare ^[4, 5] è destinata a svolgere un ruolo fondamentale in futuro. Il sole fornisce circa 120 000 terawatt in tutta la superficie terrestre, pari a 6000 volte l'attuale tasso di consumo di energia del mondo (20 terawatt). L'energia solare è abbondante ma, nonostante sia presente su tutta la superficie terrestre, possiede una bassa intensità ed è intermittente su scala locale, perché dipende anche dalle condizioni meteorologiche e dall'alternarsi della notte con il giorno.

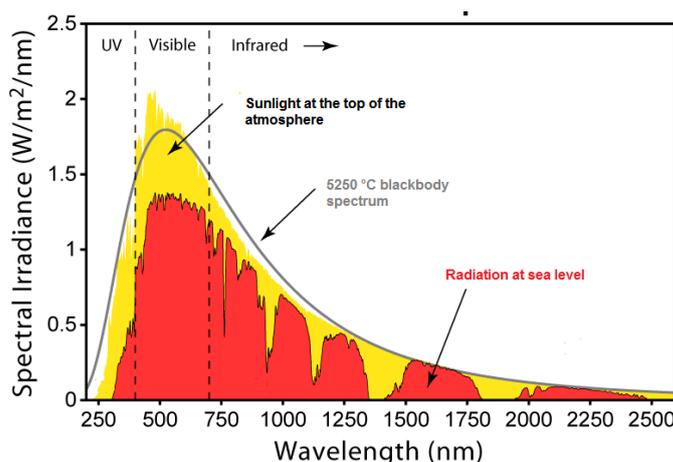


Figura 2. Spettro di emissione del sole.

Inoltre, nell'attraversare l'atmosfera, la radiazione solare si attenua poiché in parte viene riflessa ed assorbita (soprattutto dal vapore d'acqua e dagli altri gas atmosferici), mentre la frazione che prosegue viene parzialmente diffusa dall'aria e dalle particelle solide in sospensione nell'aria.

L'energia solare è utilizzata per produrre calore, attraverso l'utilizzo di pannelli solari termici, o per produrre elettricità, tramite l'uso di pannelli fotovoltaici.

Il pannello solare termico sfrutta i raggi solari per scaldare un liquido particolare che scorre al suo interno e cede calore all'acqua contenuta in un serbatoio, attraverso uno scambiatore di calore. La crescita del mercato europeo del solare termico sta contribuendo all'abbattimento dei prezzi d'acquisto dei pannelli tramite la concorrenza tra le varie ditte di costruzione e di installazione.

Il pannello fotovoltaico utilizza dei semiconduttori che hanno la proprietà di produrre energia elettrica quando sono sottoposti alla radiazione luminosa. Tuttavia, i costi di produzione ancora abbastanza elevati a causa dei numerosi processi di lavorazione e purificazione del materiale inorganico, limitano il loro utilizzo e diffusione.

La necessità di sviluppare risorse energetiche rinnovabili a basso costo ha stimolato la ricerca scientifica verso dispositivi fotovoltaici efficienti e a basso costo cercando di migliorare il rapporto tra efficienza e costo. L'uso di materiali organici permette la realizzazione di celle solari con processi di lavorazione e costo delle materie prime più bassi, al fine di incrementare il numero di installazioni private e incentivare la produzione di energia da fonti rinnovabili.

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

1.1 Principio di funzionamento delle celle fotovoltaiche ^[6]

Il solare fotovoltaico è una tecnologia che si basa sulla teoria dell'effetto fotovoltaico, ovvero quando un elettrone presente nella banda di valenza di un materiale passa alla banda di conduzione a causa dell'assorbimento di un fotone.

Una tra le più importanti applicazioni di questo fenomeno è la cella in silicio cristallino.

Il cristallo di silicio è formato da atomi legati covalentemente tra di loro. Quando dei fotoni lo irradiano, gli elettroni passano dalla banda di valenza alla banda di conduzione, lasciando ognuno di essi una lacuna nella banda meno energetica. La coppia elettrone-lacuna, denominata eccitone, è una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un solido (in un isolante o in un semiconduttore); può essere visto come uno stato legato di un elettrone e di una lacuna,

interagenti mediante la forza di Coulomb. Se il reticolo è solo di silicio queste lacune vengono subito riempite con gli elettroni vicini, perdendo energia.

Per poter generare al meglio energia elettrica occorre creare un moto continuo di elettroni, mediante un campo elettrico interno alla cella. Si può ottenere questo risultato introducendo nel reticolo atomi del terzo gruppo (boro), che creano una zona con eccesso di lacune (zona *p*), e atomi del quinto gruppo (fosforo), che creano zone con un eccesso di elettroni (zona *n*).

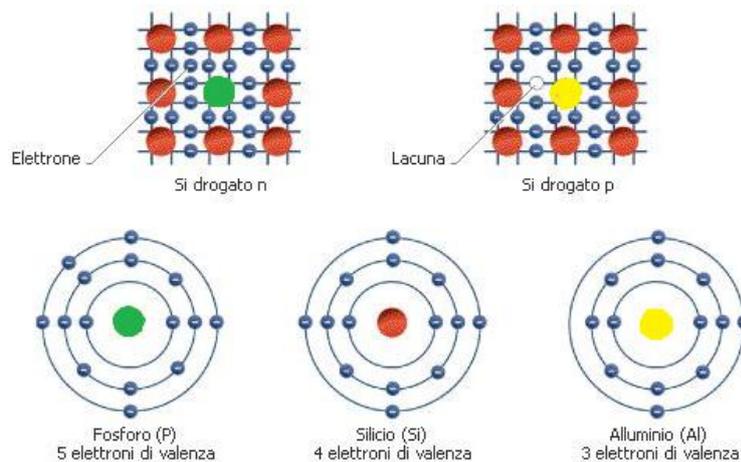


Figura 3. Schema del cristallo di silicio dopato con fosforo e boro.

Ponendo a contatto le due zone, si crea un flusso elettronico dalla zona *n* alla zona *p*. Gli elettroni presenti nel silicio di tipo *n* diffondono per una breve distanza nel silicio di tipo *p* e in questo modo il silicio *n* si carica positivamente, mentre il silicio *p* si carica negativamente, creando una zona intermedia chiamata zona di svuotamento. Se la cella viene illuminata, si creano coppie elettrone-lacuna sia nella zona *n* che nella zona *p*. Il flusso elettronico permette di separare gli elettroni in eccesso dalle lacune, spingendoli in direzioni diverse. In questo modo gli elettroni che hanno superato la zona di svuotamento non possono più tornare indietro. Connettendo la giunzione ad un conduttore esterno si otterrà un circuito chiuso dove gli elettroni vanno dalla zona *n* alla zona *p*.

1.2 Tipologie di celle fotovoltaiche inorganiche ^[7, 8]

Per quanto riguarda le celle a base di silicio (che rappresentano circa il 90% del mercato odierno), in commercio sono presenti diverse tipologie:

- Silicio monocristallino, dove ogni cella è realizzata a partire da un wafer di silicio cristallino la cui genesi è costituita da un processo di cristallizzazione, detto processo Czochralski e da successive lavorazioni di taglio e rifinitura. Hanno un'efficienza dell'ordine del 16-17%. Sono costose e durante la lavorazione viene perso molto silicio.

- Silicio policristallino, in cui il wafer non è omogeneo ma organizzato in grani localmente ordinati. Ha efficienze intorno al 15% ma costi meno elevati.
- Silicio ribbon, con rese più basse (13%) ma meno perdite di materiale; si ottiene colando il silicio liquido in particolari stampi.
- Silicio amorfo (a-Si), in cui gli atomi vengono depositi chimicamente in forma amorfa sulla superficie di sostegno. Il silicio amorfo possiede un bandgap maggiore di quello cristallino (1.7 eV contro 1.1 eV): ciò significa che è più efficiente nell'assorbire nel visibile rispetto che nell'IR. Si possono creare celle a strati in cui lo strato superiore di silicio amorfo assorbe nel visibile e quello inferiore in silicio nanocristallino assorbe nell'IR, ottenendo un notevole risparmio di materiale ed efficienze in linea con il mercato (ca 13%).

Al momento in commercio sono disponibili anche altre tipologie di celle solari inorganiche:

- Arsenurio di gallio (GaAs). Ha efficienze elevatissime (ca 25%) e risulta essere tecnicamente molto più stabile e molto più resistente alle radiazioni rispetto al silicio. Viene impiegato in campo militare o in campo scientifico avanzato in quanto ha un costo elevatissimo. Oltre al costo, uno svantaggio è l'elevata tossicità dei materiali utilizzati.
- Diselenurio di rame, indio e gallio (CGIS). Ha efficienza di cella del 19.5% e di moduli del 13%. Questa cella migliora le loro performances con l'invecchiamento: la struttura del reticolo cristallino viene rigenerata durante il funzionamento grazie al rame. Nel 2007 la Nanosolar ha messo in commercio i primi moduli utilizzando un inchiostro al CGIS che permette di stampare il semiconduttore come un film sottile su di un supporto flessibile. Questo inchiostro è costituito da una miscela omogenea di nanoparticelle stabilizzate da una dispersione organica e consente di raggiungere efficienze del 12%. L'elevata stabilità chimica permette che i quattro elementi costituenti siano mantenuti costanti nel momento dello stampaggio. Questo processo è meno costoso e permette di lavorare in continuo.
- Tellururo di cadmio (CdTe), in grado di convertire energia solare in elettricità con un'efficienza comparabile a quella dei moduli in silicio cristallino, utilizzando solo l'1% del materiale richiesto dall'uso del silicio. Questa efficienza è data principalmente dal bandgap energetico del tellururo di cadmio, pari a 1.45 eV, che si adatta bene allo spettro solare. Inoltre, il grande coefficiente di assorbimento per la luce visibile (>10000

cm^{-1}) fa sì che in pochi micrometri di spessore vengano assorbiti più del 90% dei fotoni incidenti.

La tecnologia più comune per costruire queste celle prevede l'applicazione su di un supporto metallico per spray-coating con costi relativamente bassi. Le efficienze però sono ancora più basse ed inoltre, data la tossicità del cadmio, si potrebbero avere costi elevati per lo smaltimento dei moduli.

In Tabella 1 vengono riportati valori di rese per i vari tipi di celle.

Tabella 1. Valori di efficienza per varie tipologie di celle fotovoltaiche inorganiche.

Tipologia cella	Efficienza %
silicio monocristallino	16-17
silicio policristallino	15
silicio amorfo	13
CGIS	10-11
CdTe	9.5

1.3 Celle fotovoltaiche organiche ^[9, 10]

Negli ultimi anni, le celle solari costituite da materiali organici (organic photovoltaic cells, OPV) stanno ottenendo un crescente interesse in quanto offrono la possibilità di fabbricare dispositivi con superfici elevate, leggere e flessibili, utilizzando semplici tecniche e con un basso impatto ambientale. Tali dispositivi impiegano costituenti organici per la raccolta della radiazione luminosa o per il trasporto della carica elettrica.

I materiali organici sono abbondantemente disponibili, per questo motivo la tecnologia può essere trasferita dal bench scale al commercio in larga scala senza incorrere in problemi di approvvigionamento delle materie prime.

Comunemente le celle OPV sono costituite da polimeri detti 'conduttori' ovvero, polimeri π -coniugati caratterizzati da basso valore di energy gap (E_g) e, per questo, molto promettenti dal punto di vista delle proprietà elettroniche, della versatile funzionalizzazione e della flessibilità dei film sottili.

Lo sviluppo di questi sistemi è focalizzato quindi sulla sintesi di polimeri con basso E_g e con un'elevata mobilità delle cariche positive, in grado di assorbire il flusso di fotoni solari e permettere il loro veloce trasporto lungo la catena principale: per questi motivi, uno dei polimeri più utilizzati è il politiofene. I maggiori risultati sono stati ottenuti utilizzando come materiale

donatore il poli 3-esilitiofene (P3HT) regioregolare, per le sue buone proprietà ottiche e di trasporto di carica.

Tuttavia, le OPV hanno svantaggi tutt'altro che trascurabili. Il rendimento della cella organica è notevolmente inferiore (5-7%) rispetto a quelle celle solari inorganiche. Inoltre, le OPV sono molto sensibili ad agenti esterni quali acqua ed ossigeno.

Nelle celle fotovoltaiche organiche, a differenza di quelle inorganiche, la schermatura delle cariche opposte è più debole e la costante dielettrica è più bassa. Ciò porta ad avere una interazione tra le cariche positive e quelle negative fotogenerate più forte.

I semiconduttori organici sono amorfi e dunque il trasporto di carica è più difficile che nei cristalli, perciò bisogna fare in modo che ogni componente fornisca un percorso continuo fino al rispettivo contatto.

I fotoni colpiscono il materiale donatore di elettroni, costituito da un polimero coniugato o da una piccola molecola capace di condurre le cariche positive. In questo modo si creano degli strati eccitati (o eccitoni), in cui gli elettroni passano dallo stato di valenza allo stato di conduzione (Figura 4). Gli eccitoni fotogenerati si diffondono all'interno del materiale donatore ed arrivano al materiale accettore (PCBM o C60), in grado di catturare gli elettroni, altrimenti, in assenza di un accettore nelle immediate vicinanze, questi decadrebbero nella banda di valenza emettendo luce o calore e quindi disperderebbero corrente elettrica.

Il trasferimento di carica all'accettore, chiamato hopping, è estremamente veloce (meno di 10 femtosecondi) ed è molto efficiente perché i meccanismi alternativi di perdita della separazione di carica sono molto più lenti.

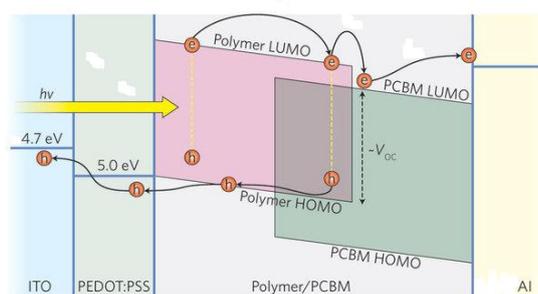


Figura 4. Diagramma schematico dell'interfaccia donatore-accettore della fotoeccitazione di un elettrone nel LUMO del donatore seguito da un trasferimento di elettrone nel LUMO dell'accettore e la migrazione della carica separata lontano dall'interfaccia in una cella solare organica.

Più precisamente, affinché il trasferimento di carica dal donatore all'accettore sia energeticamente favorevole è necessario che le bande di conduzione (LUMO) e quelle di valenza (HOMO) del donatore e dell'accettore cadano in successione. In caso diverso, l'elettrone potrebbe ricombinarsi con la lacuna (Figura 4). La separazione di carica finale è data da un

campo elettrico interno generato dalla differenza di potenziale di lavoro degli elettrodi appositamente diversi.

1.4 Tipologie di celle fotovoltaiche organiche

Le principali celle solari organiche sono: Single Layer, Bilayer, Bulk Heterojunction e Multijunction, ognuna contraddistinta da una diversa conformazione dello stato organico.

Esse rappresentano l'evoluzione che l'OPV ha avuto e negli anni.

1.4.1 Single Layer OPV^[11]

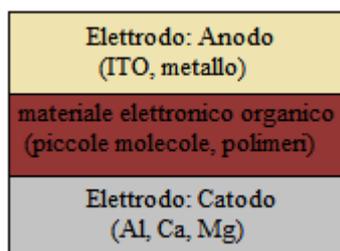


Figura 5. Schema di una Single Layer OPV.

È quella più semplice tra le varie celle organiche. Essa presenta un unico strato organico tra due conduttori metallici che, di solito, sono costituiti da uno strato di ITO (ossidi di indio e stagno) e da uno di Al, Mg, Ca. Questa tipologia presenta una bassissima efficienza di conversione, in quanto il campo elettrico risultante dalla differenza tra i due elettrodi non è sufficiente a rompere gli eccitoni fotogenerati ovvero gli elettroni si ricombinano con le lacune prima di arrivare all'elettrodo. Per evitare questa problematica è stata sviluppata una tipologia di cella con un multistrato organico.

1.4.2 Bilayer organic (o multilayer)^[12]

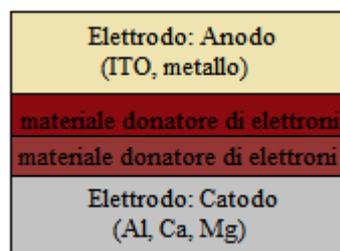


Figura 6. Schema di una multilayer OPV.

In questo tipo di celle sono depositati due strati organici tra due elettrodi: le molecole utilizzate differiscono per affinità elettronica ed energia di ionizzazione così che all'interfaccia si instauri una forza elettrostatica. Lo strato con la più alta affinità elettronica e potenziale di ionizzazione è l'accettore di elettroni, mentre l'altro è il donatore.

Un esempio ^[13] di questo tipo è rappresentato dalla coppia polifenilene vinilene/fullerene (PPV/C60) in cui il fullerene rappresenta un eccellente elettrone-accettore grazie alla sua elevata affinità elettronica e la capacità di trasferimento di carica dal donatore.

Il problema per questi tipi di dispositivi è la diffusione degli eccitoni attraverso il materiale organico. La migrazione degli eccitoni è un processo di diffusione che solitamente avviene per lunghezze di cammino nel materiale di 20÷50 nanometri (chiamato lunghezza di diffusione) oltre il quale si ricombinano e l'eccitone stesso termina la propria vita. Al fine di ottenere la migliore efficienza possibile è necessario utilizzare spessori non superiori a quella lunghezza, ma di solito i polimeri hanno bisogno di uno spessore 10 volte maggiore di quello richiesto.

1.4.3 Bulk Heterojunction ^[14]

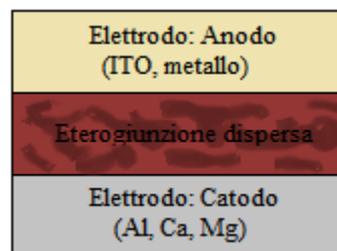


Figura 7. Schema di Bulk Heterojunction OPV.

Questo tipo di cella è costituita da un network compenetrato di materiale accettore e donatore: l'elettrone accettore e l'elettrone donatore sono miscelati per creare una blend polimerica. Con questo sistema, la scala di lunghezza della miscela è simile alla lunghezza di diffusione dell'eccitone cosicché la maggior parte degli eccitoni generati in entrambi i materiali possa formarsi all'interfaccia dove avviene la separazione tra elettroni e buche in modo efficiente. Gli elettroni si muovono nei domini dell'elettrone accettore trasportati attraverso il dispositivo e raccolti in un elettrodo, mentre le buche vengono trasportate in direzione opposta nell'altro elettrodo.

Il P3HT (poli-3,esiltiofene) è diventato l'archetipo per questo tipo di celle solari, raggiungendo efficienze pari al 4-5%. ^[15]

1.4.4 Multijunction ^[16, 17]

Lo svantaggio di tutte le celle sopra citate è di avere un'unica giunzione *p-n* (ovvero un unico materiale accettore ed un unico donatore), che comporta un'efficienza massima teorica del 33%. E' possibile aumentare questo valore aggiungendo più giunzioni cioè preparare una cella per la raccolta delle radiazioni con più di una coppia di materiali elettroconduttori (mettendo in serie più celle bulk heterojunction), così l'efficienza massima teorica aumenta a 50, 56, 72 e 86%,

rispettivamente, con 2, 3, 36 e infinite giunzioni $p-n$ secondo ^[18].

Per avere una cella solare che ha più giunzioni $p-n$ è necessario tener presente che ogni singola sub-cella deve assorbire in un range di lunghezze d'onda diverso dalle altre, così la quantità di radiazione luminosa che viene raccolta dalla cella solare è più elevata. Le prime celle fotovoltaiche di questo tipo sono di tipo inorganico a base di In, Ga, As.

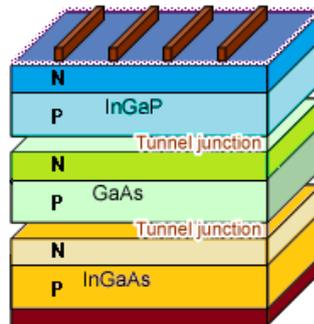


Figura 8. Esempio di una Multijunction OPV costituita da due celle Bulk Heterojunction che assorbono a lunghezze d'onda diverse.

Attualmente le celle multijunction organiche non riescono a raggiungere le rese in conversione che hanno quelle inorganiche, però hanno il grosso vantaggio che la produzione di più films sovrapposti di polimero è molto più economica rispetto al processo di creazione di una cella inorganica, che utilizza tecniche costose.

1.5 Parametri tipici di un dispositivo fotovoltaico ^[19]

La cella fotovoltaica è sostanzialmente un diodo di grande superficie. Se viene esposta alla radiazione solare, la cella si comporta come un generatore di corrente, il cui funzionamento può essere descritto per mezzo della caratteristica curva tensione-corrente (Figura 9) dove in ordinata si ha la corrente che attraversa la giunzione, mentre in ascissa la tensione ai capi della giunzione.

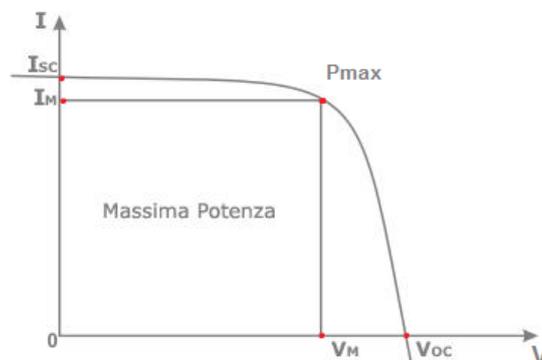


Figura 9. Curva corrente/tensione tipica di una cella solare e andamento della potenza.

In condizioni di corto circuito la corrente generata è massima (I_{sc}), mentre in condizioni di circuito aperto è massima la tensione (V_{oc}). In entrambi i casi, la potenza estraibile sarà nulla,

poiché nella relazione $P = V \times I$ sarà nulla la corrente nel primo caso e sarà nulla la tensione nel secondo. Negli altri punti della curva caratteristica, all'aumentare della tensione aumenta la potenza, raggiungendo quindi un massimo e diminuendo repentinamente in prossimità della V_{oc} . Dal punto di vista elettrico, la cella fotovoltaica è un vero e proprio diodo a giunzione p-n. Il suo circuito equivalente è rappresentato da un diodo posto in parallelo ad un generatore di corrente. Il diodo rappresenta la giunzione ideale ed il generatore la corrente fotogenerata sotto illuminazione. Quando una cella solare viene illuminata, viene prodotta una corrente proporzionale all'intensità luminosa. Tale corrente viene divisa tra il carico ed il diodo in base all'intensità della luce ed alla resistenza del carico. Nelle celle reali la potenza viene dissipata attraverso la resistenza dei contatti e quella del carico. Questi effetti sono equivalenti a due resistenze: una resistenza in serie (R_s) e una in parallelo (R_p). La *resistenza in serie* deriva dalla resistenza opposta al passaggio di corrente del materiale semiconduttore di costituzione della cella, a quella parte cioè che non partecipa all'effetto fotoelettrico, mentre la *resistenza in parallelo* deriva dalle perdite di corrente attraverso la cella cioè dalla resistività dei contatti ohmici. Per avere una cella efficiente, è necessario avere resistenze R_s piccole e resistenze R_p alte.

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

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

- **FF, Fill Factor:** fattore che tiene in considerazione la *non idealità* del dispositivo. Tale fattore viene espresso tramite la seguente formula:

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

Il fattore di riempimento della cella dà un'indicazione delle prestazioni della cella, mette cioè in relazione la massima potenza effettivamente estraibile dalla cella con la massima potenza ideale, in realtà mai raggiungibile. Nelle celle al silicio assume valori generalmente intorno a 0,75÷0,80. Il fill factor è anche un parametro di giudizio sul rendimento della cella: come è facile intuire, elevati valori di questo parametro sono anche indicatori di migliori prestazioni.

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

L'efficienza viene espressa attraverso la formula seguente:

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

Dove : P_s = potenza luce incidente

$$P_s = E * A_c$$

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

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

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

I moduli fotovoltaici vengono realizzati mediante il collegamento in serie e/o parallelo di più celle solari e sono quindi caratterizzati da parametri derivati da quelli della singola cella. Quando il carico è collegato ad un generatore, si sviluppa una differenza di potenziale tra i capi della cella che consuma la carica generata per fotogenerazione, riducendo la corrente netta del suo valore: questa viene denominata *corrente di buio*. Al buio la maggior parte delle celle si comporta come un diodo, ammettendo solo il passaggio diretto di corrente ($V > 0$).

In Figura 10 vengono riportate le curve caratteristiche di una cella fotovoltaica al buio (curva 1) e alla luce (curva 2) che attraversano tre quadranti.

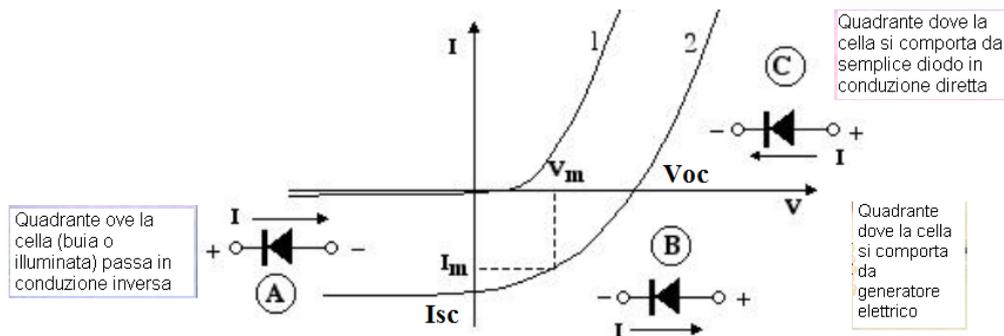


Figura 10. Curve caratteristiche di una cella fotovoltaica al buio(1) e alla luce (2).

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

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

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

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

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

2. I Polimeri Conduttori ^[20]

Da oltre 30 anni i polimeri coniugati vengono considerati i materiali del futuro in quanto possono essere utilizzati per la realizzazione di dispositivi ottici ed elettronici della generazione futura. Lo sviluppo dei dispositivi elettronici 'plastici' basati su i polimeri coniugati, ha elevato questi materiali dall'interesse accademico alle basi per una rapida crescita nell'industria elettronica.

Tale interesse deriva dal fatto che i polimeri coniugati sono materiali in grado di condurre la corrente elettrica grazie alla loro struttura coniugata e attraverso opportuno drogaggio e per questo vengono definiti 'conduttori'. Questi materiali uniscono le proprietà elettriche dei metalli ai vantaggi delle plastiche quali leggerezza, lavorabilità, resistenza alla corrosione, ecc..

Il primo esempio di polimero conduttore è il poliacetilene, le cui proprietà conduttrici furono scoperte nel 1977 da Heeger, McDiarmind e Shirakawa che vantano il premio Nobel per questo.

Il poliacetilene è costituito da una struttura polienica che dà luogo ad un sistema coniugato che permette il trasporto di cariche elettriche lungo la catena polimerica. Ciò è osservabile anche in sistemi poliaromatici come il poli(p-fenilene) e polieteroaromatici come polianilina, politiofene, polipirrolo e poli(p-fenilenvinilene).

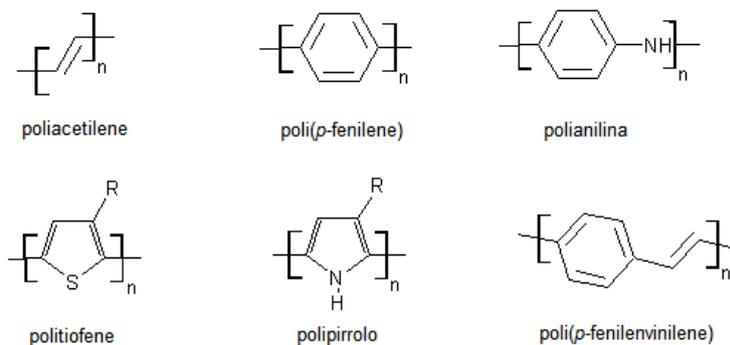


Figura 11. Esempi di polimeri coniugati.

2.1 Il meccanismo della conduzione

I polimeri nel loro stato neutro sono considerati degli isolati e per renderli conduttori solitamente si opera un drogaggio che genera un'alta concentrazione di trasportatori di carica elettrica. Per drogare un polimero, viene effettuata una ossidazione o una riduzione trattandolo con sostanze elettrone-accettrici o elettrone-donatrici.

Solitamente il drogaggio effettuato è quello ossidativo (drogaggio p) poiché la molecola viene ossidata dalla specie elettrone-accettrice (A) che sottrae un elettrone π , formando una vacanza elettronica ed un radical catione (buca). Le specie elettrone-accettrici comunemente utilizzate sono acidi di Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , ecc..), acidi protonici forti (o sali) e alogeni.

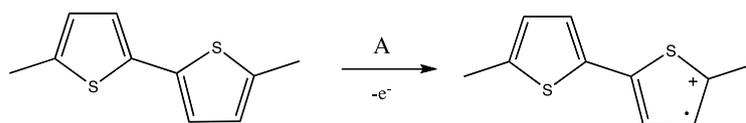


Figura 12. Formazione del radical catione.

Il radical catione formatosi è delocalizzato lungo un frammento del polimero ed è molto instabile, quindi separa la carica positiva dall'elettrone spaiato, dando origine ad una struttura di tipo chinoide estesa lungo 4 o 5 anelli tiofenici (polarone).

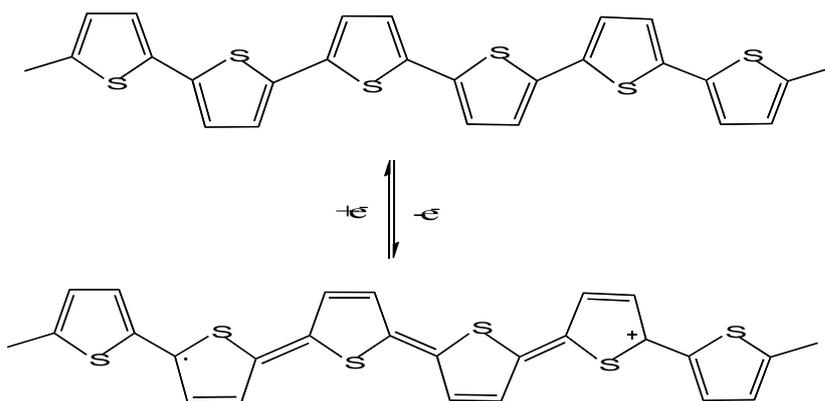


Figura 13. Polarone.

Se il drogaggio è molto spinto, si forma una banda bipolaronica ad energia intermedia tra quella di valenza e quella di conduzione, responsabile della conducibilità nei polimeri coniugati. In entrambi i casi, il bilanciamento di carica è assicurato dall'ingresso di anioni provenienti dall'elettrolita.

Il drogaggio può essere anche di tipo riduttivo quando sostanze elettrondonatrici (D) donano un elettrone π e creano una carica elettrica negativa, generando così un radical anione e sistemi bipolaronici anionici.

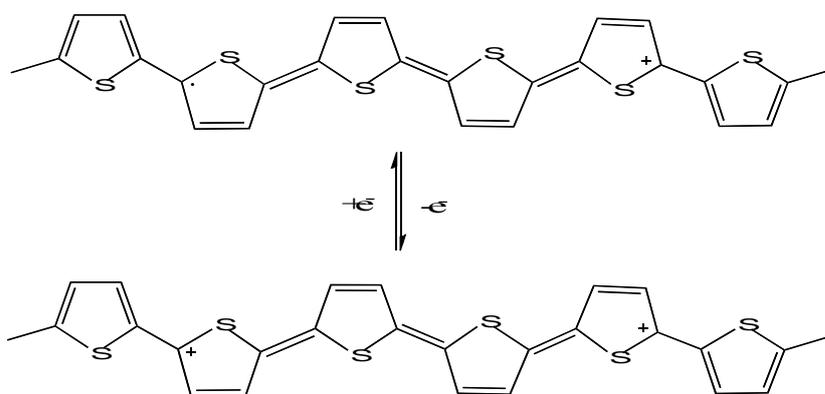


Figura 14. Bipolarone.

In entrambi i casi, ciò che si osserva è una deformazione strutturale delocalizzata, con conseguente destabilizzazione dell'orbitale di legame che si va a collocare all'interno della zona corrispondente al salto energetico E_g (energy gap) tra la banda di valenza e quella di conduzione,

migliorando notevolmente la conducibilità elettrica. Il polittiofene per esempio, aumenta la sua conducibilità elettrica di ben nove ordini di grandezza.

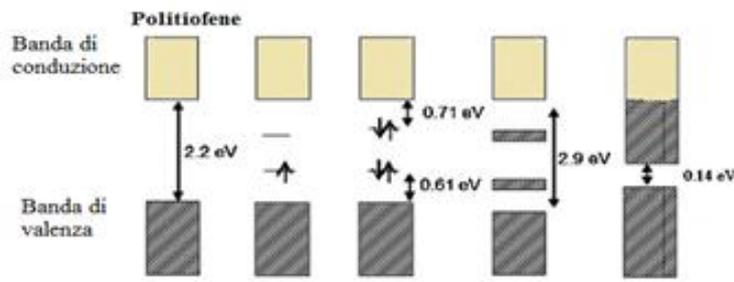


Figura 15. Rappresentazione a bande della struttura elettronica in polimeri con crescente livello di drogaggio (da sinistra a destra).

Gli effetti del drogaggio sui polimeri sono quindi la formazione dei trasportatori di carica (specie polaroniche e bipolaroniche sullo scheletro polimerico) che si muovono sotto l'effetto di un campo elettrico e la planarizzazione delle catene con un conseguente aumento di volume che consente ai controioni, con dimensioni maggiori dell'unità ripetitiva, di inserirsi tra le catene stesse. Il drogaggio inoltre porta ad un cambiamento di colore: il polimero passa da un colore rosso-arancio (forma neutra) ad uno verde-blu (forma drogata) corrispondente all'assorbimento a lunghezze d'onda maggiori a causa di una maggiore coniugazione in catena per aumento della planarizzazione.

I fattori che influenzano maggiormente la conducibilità dei polimeri conduttori sono:

- la percentuale di agente drogante;
- l'orientazione delle catene polimeriche: la struttura a catena rende il materiale anisotropo, quindi una catena condurrà meglio la corrente in una direzione rispetto all'altra. Nei polimeri conduttori si ha una riorganizzazione della struttura del polimero ovvero un passaggio dalla struttura aromatica (a minore energia) a quella chinoide (più alta energia) che porta ad un aumento della planarizzazione. La conduttività risulta massima quando le catene si allineano in modo da risultare parallele e consentire il trasporto di carica generalmente intracatena, anche se sono possibili meccanismi intercatena con salti di elettroni da una catena all'altra;
- la presenza di impurezze che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso la catena del polimero;
- la presenza di difetti strutturali come atomi di carbonio ibridati sp^3 , limitata planarità o regio-irregolarità che causano una diminuzione della coniugazione.

La conducibilità elettrica dei polimeri coniugati dipende dalla loro struttura elettronica ovvero dalla presenza di un numero sufficientemente elevato di orbitali π che dà luogo a bande di valenza e di conduzione praticamente continue.

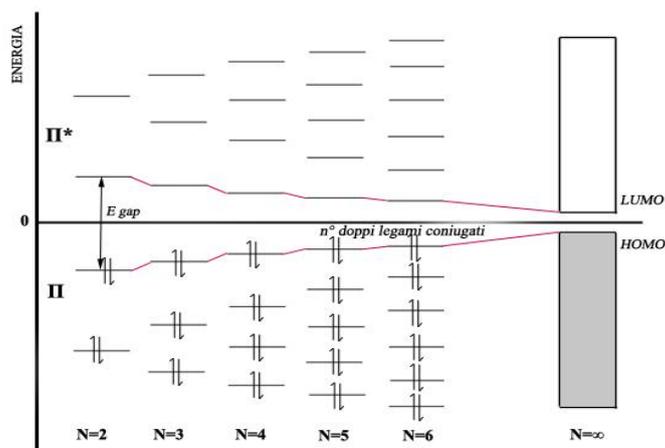


Figura 16. Variazione della distribuzione dei livelli elettronici per gli elettroni π nei polimeri, in funzione del numero N di doppi legami coniugati.

Le bande di valenza, costituite dagli orbitali π di legame, e quelle di conduzione, costituite dagli orbitali π di antilegame, sono separate da un salto energetico E_g . All'aumentare del numero di doppi legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza di coniugazione, diminuisce l' E_g tra la banda di valenza e quella di conduzione.

Nei metalli l'Energy gap è pressoché nullo, nei materiali isolanti non si riesce a promuovere elettroni in quantità sufficiente per avere conduzione e l' E_g ha un valore di 2.5 eV o più, mentre nel caso di semiconduttori assume valori inferiori a 2.5 eV.

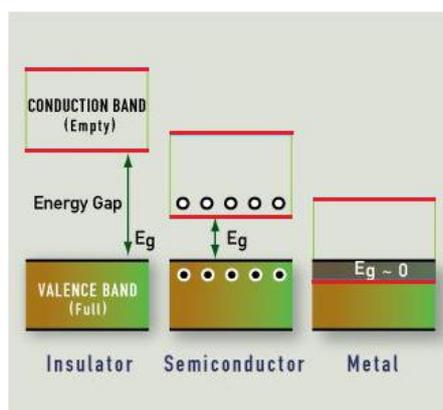


Figura 17. Rappresentazione schematica di E_g di materiali isolanti, semiconduttori e conduttori.

Per avere una buona conducibilità è quindi necessario ridurre la distanza tra le bande in modo tale che il gap energetico tenda asintoticamente ad un valore limite nell'ordine di 1.5-1.3 eV, permettendo il passaggio degli elettroni dallo stato neutro allo stato eccitato e la popolazione della banda di conduzione. Ciò può avvenire per eccitazione termica, foto eccitazione o per

drogaggio.

A questo punto gli elettroni sono liberi di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico e risulta evidente che tanto maggiore è la lunghezza della coniugazione lungo la catena, tanto maggiore sarà la conduzione. Generalmente il trasporto di cariche avviene intracatena ma, in presenza di un forte impaccamento tra le macromolecole, sono possibili anche fenomeni di trasporto intercatena (hopping).

2.2 Applicazioni ^[21]

La peculiarità dei polimeri conduttori è quella di abbinare alle proprietà elettriche, una facile manipolazione chimica, un largo intervallo di conducibilità in funzione della natura e della quantità di drogante, flessibilità, leggerezza e lavorabilità.

I campi di applicazione sono vasti in quanto questi materiali permettono di coniugare le proprietà conduttrici tipiche dei metalli con quelle intrinseche dei polimeri come bassa densità, buone proprietà meccaniche (flessibilità, resistenza alla trazione, filmabilità, ecc.), stabilità termica e chimica, processabilità a basso costo e basso impatto ambientale.

2.2.1 Batterie ricaricabili ad alta potenza

Una delle applicazioni che sfrutta maggiormente i polimeri conduttori sono le batterie ricaricabili, in cui il polimero e il controione partecipano a vari cicli redox di carica e scarica.

Nelle batterie convenzionali, durante i cicli di carica e scarica agli elettrodi, i metalli sono continuamente soggetti a dissoluzione e rideposizione che portano ad un consumo di materiale, mentre nelle batterie a base di polimeri conduttori non si hanno processi chimici che consumano il materiale ma solo processi fisici reversibili (passaggio di elettroni).

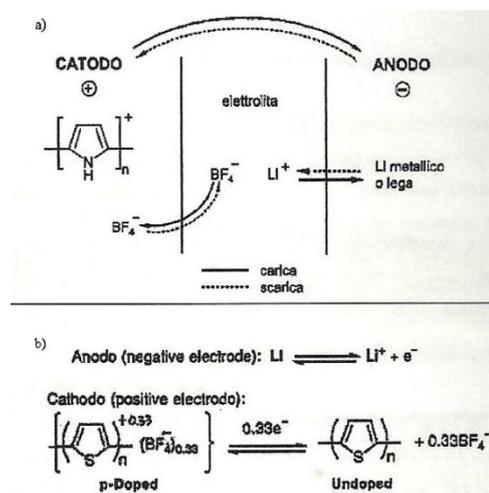


Figura 18. Schema di batteria ricaricabile Litio-polipirrolo (a) e Litio-politiofene (b).

Durante il processo di carica il materiale viene drogato elettrochimicamente mentre nel processo di scarica viene de-drogato: ciò comporta un tempo di vita maggiore per la batteria.

Il successo di questa applicazione è anche dovuto alla possibilità di modellare a piacimento la geometria delle batterie e l'estrema leggerezza delle stesse.

Da anni esistono batterie al litio-polimeriche riciclabili ad elevata capacità e processabilità oppure batterie pieghevoli estremamente versatili perché variano la loro capacità allungando o accorciando la lunghezza del 'rotolo'.

2.2.2 Dispositivi elettronici ^[15]

Dispositivi elettrocromici

I polimeri conduttori che possono subire processi di doping elettrochimico reversibile sono intrinsecamente elettrocromici per effetto delle modificazioni nello spettro di assorbimento indotte dal drogaggio. L'elettrocromismo è il fenomeno per cui il passaggio di una corrente elettrica attraverso un materiale comporta il cambiamento persistente e reversibile nella sua struttura chimica, con l'ulteriore conseguenza di mutare le caratteristiche della trasmissione spettrale e quindi variare il colore del materiale. Applicando un potenziale esterno nei polimeri conduttori, si passa dalla forma conduttrice a quella isolante, con grande contrasto cromatico, attraverso processi elettrochimici reversibili associati all'operazione di drogaggio e de-drogaggio.

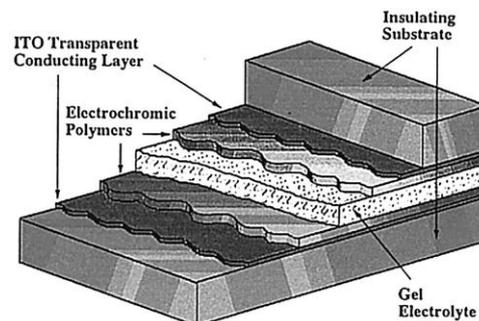


Figura 19. Schematizzazione di un dispositivo elettrocromico.

I dispositivi elettrocromici vengono utilizzati, per esempio, nella fabbricazione di "finestre intelligenti" per edifici, per auto o per accessori auto in grado di regolare il flusso di luce e di calore. I fattori che contribuiscono alla validità del dispositivo finale sono il contrasto ottico, il tempo di risposta e il numero di cicli di carica e scarica.

Organic Light Emitting Diode (OLED)

OLED è l'acronimo di Organic Light Emitting Diode ovvero diodo organico ad emissione di luce. Questa tecnologia permette di realizzare display a colori con la capacità di emettere luce propria: a differenza dei display a cristalli liquidi, i display OLED non richiedono componenti

aggiuntivi per essere illuminati (i display a cristalli liquidi vengono illuminati da una fonte di luce esterna), ma producono luce propria; questo permette di realizzare display molto più sottili e addirittura pieghevoli e arrotolabili che richiedono minori quantità di energia per funzionare.

A causa della natura monopolare degli strati di materiale organico, i display OLED conducono corrente solo in una direzione, comportandosi quindi in modo analogo a un diodo; di qui il nome di O-LED, per similitudine coi LED.

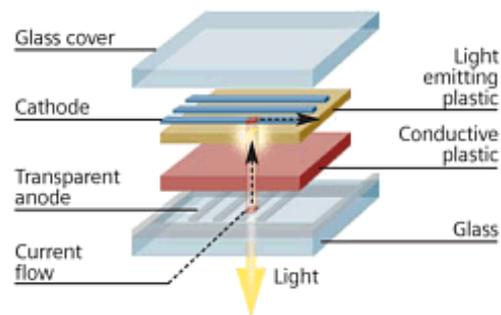


Figura 20. Struttura schematica di un OLED.

Tali dispositivi sono uno speciale tipo di diodi a giunzione $p-n$, formati da un sottile strato di materiale semiconduttore drogato. Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni della banda di conduzione del semiconduttore si ricombinano con le lacune della banda di valenza rilasciando energia sufficiente da produrre fotoni. A causa dello spessore ridotto del chip (sottile piastrina di materiale semiconduttore su cui è presente un circuito elettronico) un ragionevole numero di questi fotoni può abbandonarlo ed essere emesso come luce.

Normalmente, gli strati organici sono in grado di emettere solo luce bianca, ma, con opportuni drogaggi (di composti elettrofosforescenti) è possibile renderli in grado di emettere luce rossa, verde o blu: essendo questi i colori primari, è possibile combinarli per produrre tutti i colori dello spettro visibile. Gli OLED sono attualmente utilizzati per produrre schermi sottili che presentano grandi vantaggi tra i quali bassa tensione di alimentazione, ottimo contrasto e brillantezza dei colori.

Transistor polimerico ad effetto di campo (PFET)

Un dispositivo basato su polimeri conduttori è il transistor polimerico a effetto di campo (PFET). I transistor ad effetto di campo sono dispositivi importanti nel settore dell'elettronica in quanto costituiscono, ad esempio, parte integrante dei chips per computer. Un FET è formato da uno strato semiconduttore su cui vengono depositati due elettrodi di cui uno dispensatore di elettroni (source) ed uno invece che richiama la carica (drain). Essi sono separati tra di loro e da un terzo elettrodo (gate) da uno strato dielettrico. Il FET diventa conduttore applicando una differenza di

potenziale tra gli elettrodi source e drain attraverso il semiconduttore organico. Il terzo elettrodo, gate, permette, attraverso piccole variazioni di voltaggio, di controllare la concentrazione di cariche generate nel polimero.

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

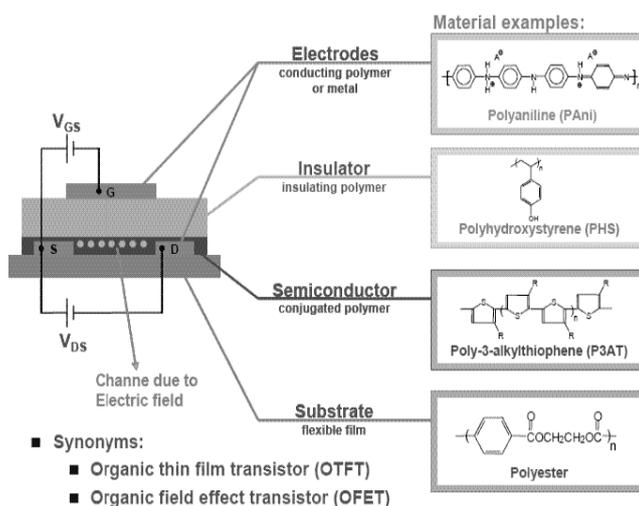


Figura 21. Schema di FET che utilizza polimeri organici (PFET).

2.3 Politiofeni ^[20, 22]

Dal momento che i polimeri tiofenici possiedono eccellente stabilità termica, assenza di tossicità, solubilità, processabilità ed elevata conducibilità quando vengono drogati, sono considerati una importante classe di polimeri coniugati.

Il politiofene è un polieterociclo aromatico in cui gli anelli sono legati tra loro tramite le posizioni α .

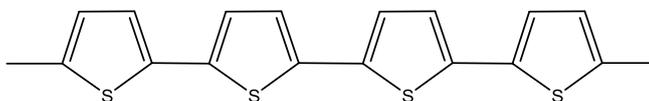


Figura 22. Politiofene.

Dotato di un elevato potenziale di ionizzazione ($E^\circ = 0.70 \text{ V}$), è stabile sia nella forma ridotta che in quella neutra. Allo stato neutro, è stabile fino a 350°C in aria e fino a 900°C in atmosfera inerte. Possiede elevata conducibilità ($10\text{-}100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e stabilità.

A livello industriale, il monomero può essere sintetizzato a partire da butano, da alchini oppure può essere recuperato come sottoprodotto (presente in quantità variabile dall'1-3%) della distillazione del petrolio.

Dal punto di vista strutturale, i politiofeni hanno solitamente una struttura semicristallina: la presenza di zone amorfe è dovuta in parte all'elevata polidispersità, ovvero alla presenza di catene polimeriche di lunghezza diversa che interferiscono con la regione cristallina andando a distruggerne l'organizzazione. Inoltre la presenza di ramificazioni laterali e di cross-linking durante la polimerizzazione provoca una rottura nella ripetitività delle catene polimeriche, impedendo la formazione di domini cristallini ordinati.

Il politiofene presenta però problemi di processabilità, è insolubile nei comuni solventi organici ed infusibile poiché, oltre una certa temperatura, si degrada prima di fondere: questo lo rende un materiale non lavorabile. Uno dei metodi più utilizzati per renderlo processabile è quello di funzionalizzarlo nella posizione 3 dell'anello tiofenico con catene alchiliche di lunghezza variabile.

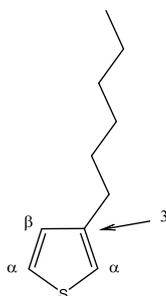


Figura 23. Struttura di 3-alchil-tiofene.

Questa procedura ha il vantaggio di produrre un polimero solubile (e quindi lavorabile) e di ridurre sia la presenza di concatenamenti errati tra gli anelli che l'elevato impaccamento tra le catene.

Con la presenza di catene laterali in posizione 3 sull'anello tiofenico, le due posizioni α non sono più equivalenti ai fini della polimerizzazione, per cui si assiste alla formazione di tre diadi configurazionali:

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

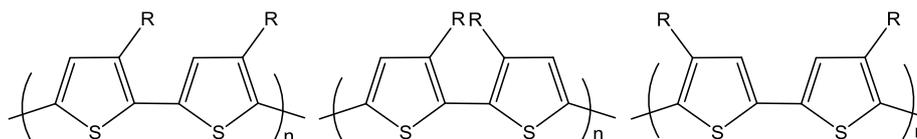


Figura 24. Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti: a) testa-coda; b) testa-testa; c) coda-coda. R=sostituente generico.

Gli accoppiamenti H-H e T-T non favoriscono la co-planarità del sistema poiché le catene laterali, generando ingombro sterico, impediscono la libera rotazione attorno ai legami C-C,

determinando la perdita di coniugazione che si riflette in una diminuzione delle proprietà elettriche del polimero. Se gli accoppiamenti sono solamente H-T si ottiene un maggiore ordine conformazionale, una maggiore planarità, un alto ordine a lungo raggio e quindi una elevata cristallinità. [23]

In base alla loro conformazione, presentano interessanti fenomeni sia allo stato solido che in soluzione. Questi fenomeni sono osservabili attraverso studi di solvatocromismo e termocromismo. [24]

Il solvatocromismo è un fenomeno che si osserva quando, ad una soluzione polimerica, viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica e la lascia libera di raggiungere conformazioni più ordinate e più planari, quindi a minore energia interna. E' stato osservato che la struttura predominante, quando il polimero è disciolto in una miscela solvente/non-solvente o a basse temperature, è quella coplanare ordinata, mentre in presenza di un buon solvente o ad alte temperature la struttura predominante è quella disordinata.

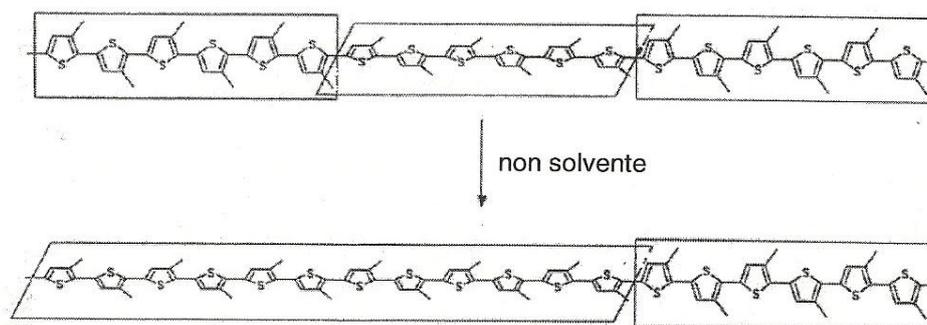


Figura 25. *Cambiamento di conformazione per effetto di un non-solvente.*

Il termocromismo è una proprietà particolare di alcuni sistemi in grado di modificare il loro colore al variare della temperatura. Per questo tipo di materiali polimerici, ad un aumento di temperatura si osserva oltre che un cambiamento di colore, anche una transizione da una conformazione ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, e quindi distorta, che porta un aumento del disordine e quindi una minore lunghezza media di coniugazione.

2.3.1 Metodi di polimerizzazione di tiofeni

I politiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri o oligomeri tiofenici, sostituiti o meno con una catena laterale flessibile in posizione β e funzionalizzati opportunamente nelle posizioni α .

Le vie di sintesi, di seguito riportate, si suddividono in regiospecifiche e non-regiospecifiche.

2.3.1.1 Sintesi regiospecifiche

Attraverso le sintesi regiospecifiche è possibile ottenere polimeri regioregolari, strutturalmente

omogenei e contenenti prevalentemente accoppiamenti di tipo H-T. La strategia comune prevede l'utilizzo di monomeri 3-alciltiofenici aventi in posizione 2 e 5 sostituenti diversi e capaci di essere coinvolti in una successiva polimerizzazione, opportunamente catalizzata, che consiste in una reazione di eliminazione incrociata del sostituente in posizione 2 e quello in posizione 5.

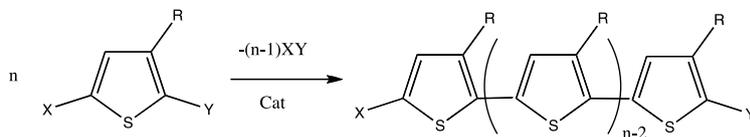


Figura 26. Schema generale di sintesi per polialciltiofeni regioregolari.

Gli svantaggi legati a questo tipo di polimerizzazioni sono molteplici poiché sono richieste procedure particolarmente lunghe e laboriose, prodotti ad elevata purezza, temperature di lavoro molto basse e rigorosamente controllate e la necessaria esclusione di aria e umidità.

Metodo di McCollough ^[25]

Si tratta della prima sintesi di poli-3-alciltiofeni regioregolari ideata da McCollough nel 1992; essa consiste nella sintesi del monomero 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alciltiofene che viene successivamente polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [Ni(dppp)Cl₂].

La sintesi consiste nella bromurazione di un 3-alciltiofene in posizione 2, in presenza di acido acetico. Si procede poi con l'introduzione di Li in posizione 5 utilizzando litio diisopropilammide (LDA), e successiva reazione con MgBr₂ per formare 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene. A questo punto l'introduzione del catalizzatore porta, dopo un lungo tempo di reazione, alla formazione del polimero avente elevata regioregolarità H-T pari al 93-99%. Tuttavia è necessario rispettare in maniera rigorosa tutte le condizioni di reazione per assicurare la purezza isomerica dei due intermedi organometallici ed ottenere effettivamente l'elevata regioregolarità del polimero.

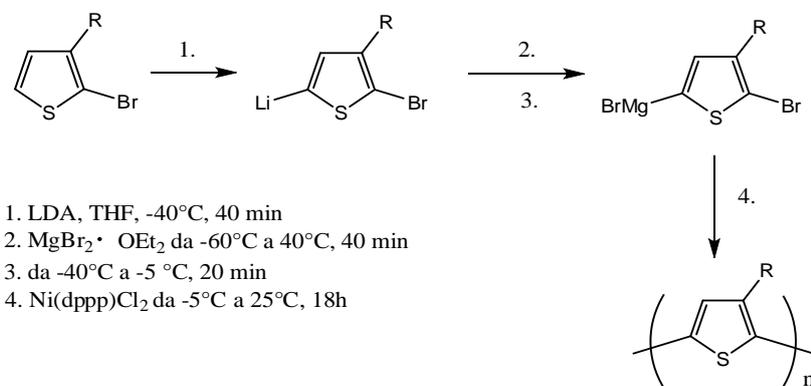


Figura 27. Polimerizzazione secondo McCollough.

Recentemente, dallo stesso McCullough è stata proposta una strategia alternativa molto più semplice e veloce (Figura 28). Essa prevede la formazione del reattivo di Grignard in posizione 5, trattando un 2,5-dibromo-3-alciltiofene con metilmagnesiobromuro [CH₃MgBr]. Questo metodo ha il vantaggio di ottenere il reattivo più pulito e in rese più elevate, inoltre non è necessario scendere a basse temperature e si ottiene un polimero altamente regioregolare.

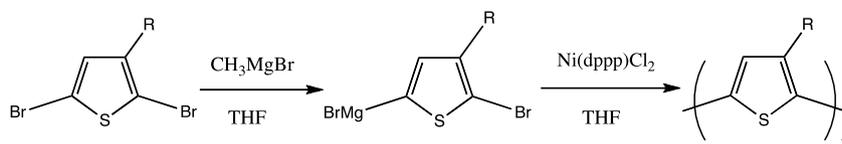


Figura 28. Nuova procedura di polimerizzazione secondo McCullough.

Metodo di Rieke-Chen ^[26]

Questo metodo si basa sulla sintesi del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per reazione di 2,5-dibromo-3-alciltiofene con una forma altamente reattiva di Zinco nota come Zn di Rieke. Segue poi la polimerizzazione per aggiunta di quantità catalitiche di [1,2-bis(difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro, abbreviato come [Ni(dppe)Cl₂].

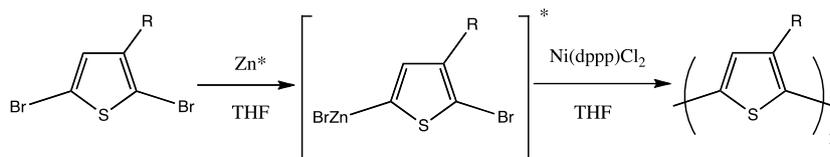


Figura 29. Polimerizzazione secondo Rieke-Chen.

Il primo passaggio della sintesi non è mai completamente regiospecifico ($\leq 90\%$) a causa della temperatura che gioca un ruolo importante e delle richieste steriche del sostituente alchilico. Tuttavia i polimeri ottenuti hanno buone rese e regiochimica molto simile a quella del metodo McCullough.

La regiospecificità di polimerizzazione può essere attribuita all'elevata selettività del catalizzatore [Ni(dppe)Cl₂] nel promuovere la reazione di cross-coupling (2,5') di ciascun isomero, piuttosto che quelle di homo-coupling tra i due isomeri. Infatti, cambiando il catalizzatore, si ottengono poli-3-alciltiofeni con una maggiore irregolarità configurazionale.

2.3.1.2 Sintesi non-regiospecifiche

Sintesi ossidativa con il tricloruro ferrico (FeCl₃) ^[27]

È la reazione più utilizzata su scala industriale in quanto è un processo semplice e di basso costo: Il FeCl₃ è economico, non è tossico e agisce sia da agente polimerizzante che da agente drogante.

Si utilizzano solventi nei quali l'ossidante sia insolubile, come CCl₄ o CHCl₃, in modo da

mantenere attive le sue lacune di coordinazione (orbitali d) che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis, permettendogli di coordinare il monomero tiofenico, tramite il doppietto elettronico libero sull'atomo di zolfo.

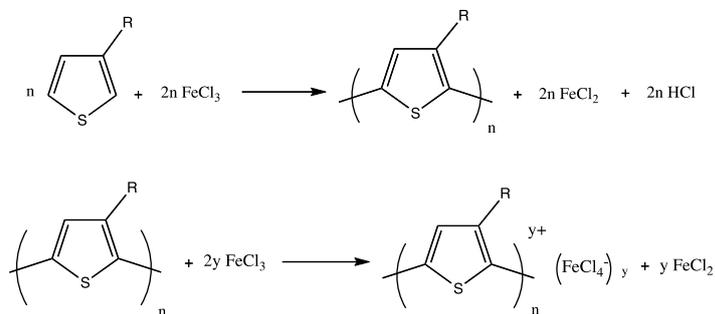


Figura 30. Polimerizzazione ossidativa con $FeCl_3$.

Si utilizza un eccesso di ossidante (4 volte le moli di monomero) poiché il $FeCl_3$ viene consumato non solo per generare il polimero, ma anche per dare $HFeCl_4$ per reazione con l' HCl che si forma nel corso della reazione; è opportuno quindi lavorare sotto atmosfera inerte sia per allontanare l' HCl che potrebbe degradare il prodotto desiderato, sia per evitare l'interferenza dell'ossigeno con il meccanismo di polimerizzazione.

Il meccanismo di reazione (Figura 31) prevede la formazione del radical catione tiofenico che, evolvendo a 5-tienilradicale, si accoppia con un'altra molecola di monomero nella posizione a maggiore densità elettronica.

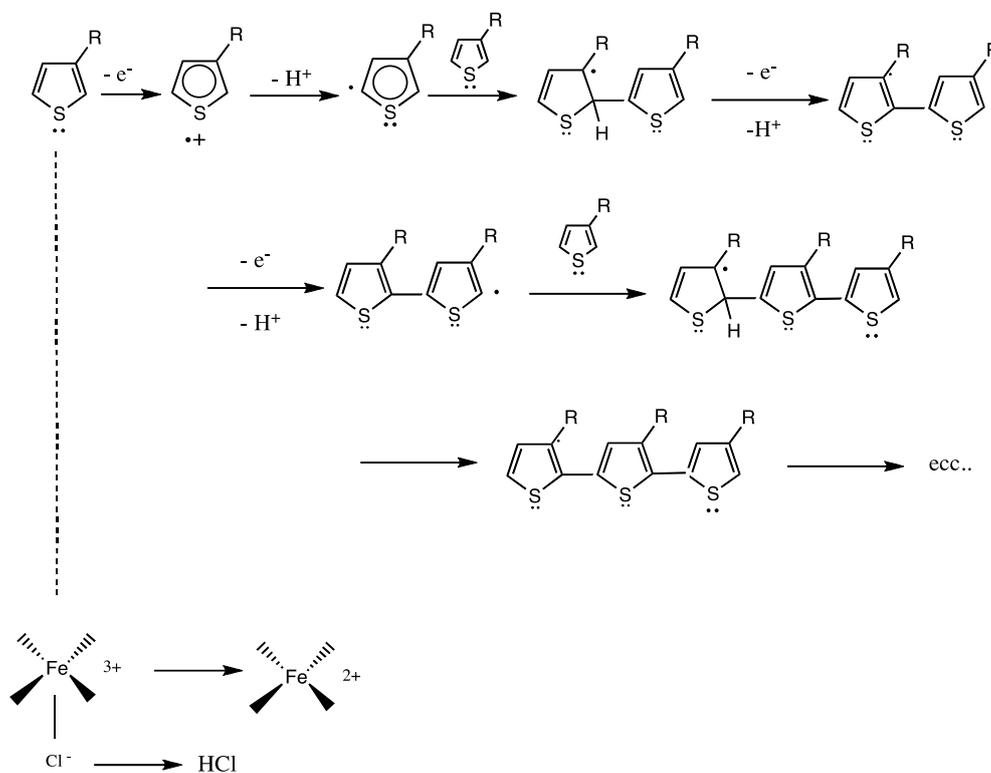


Figura 31. Meccanismo di polimerizzazione ossidativa.

La successiva aromatizzazione per la perdita di un protone e l'ulteriore ossidazione porta alla formazione del dimero. Quest'ultimo viene nuovamente ossidato e il ciclo riprende consentendo la crescita della macromolecola.

Questa tecnica è particolarmente semplice e conveniente, fornisce il prodotto nella sua forma drogata, garantisce buone rese e pesi molecolari elevati. E' una sintesi regioselettiva (non regiospecifica) con regioregolarità di concatenamento H-T pari al 70-80%.

Sintesi dealogenativa

La sintesi dealogenativa consiste in una policondensazione che utilizza complessi di Ni(0) come agenti dealogenanti. Come si può osservare nello schema riportato, partendo da un 2,5-dialogeno tiofene si può ottenere facilmente il polimero con buone rese e pesi molecolari abbastanza elevati. Nel caso in cui il monomero sia β -sostituito la struttura polimerica che si ottiene è regiorandom.

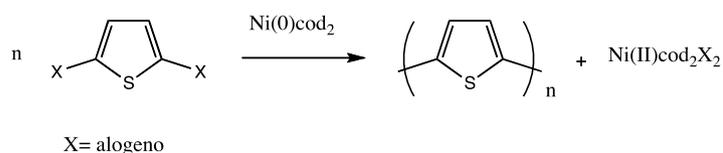


Figura 32. Sintesi dealogenativa.

3. Le porfirine ^[28, 29]

Come detto in precedenza, la conversione della luce solare in elettricità attraverso l'utilizzo di celle solari rappresenta una delle più promettenti alternative alla produzione di energia da combustibili fossili.

Basandosi su ciò che accade in natura, dove piante e batteri utilizzano cromofori a base di porfirina per catturare la radiazione solare e convertirla in energia, si è valutata la possibilità di modificare e modulare le proprietà fotofisiche della porfirina sintetica, introducendo sostituenti specifici in grado di intensificare la cattura della luce e migliorare la conversione fotoelettrica. Per questi motivi, tali derivati possono trovare applicazioni in un ampio campo che comprende pigmenti, sensori, celle solari, scambiatori di ioni e optoelettronica.

La porfirina, dal greco *porphyrá* (porpora), è un macrociclo costituito da 4 subunità di pirrolo legate tra loro da ponti metinici (-CH=) posti in posizione α rispetto all'atomo di azoto dell'eterociclo (Figura 33). Possedendo 22 elettroni π delocalizzati, 18 dei quali coinvolti in legami coniugati, la porfirina rappresenta un composto eterociclico aromatico.

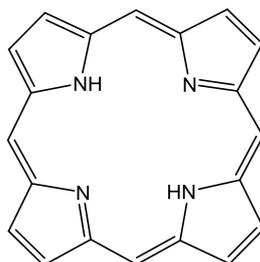


Figura 33. Porphirina

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

- *Presenza di una forte banda di assorbimento a circa 418 nm (Soret Band) che deriva da transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema porfirinico. L'emissione della porfirina è situata nel rosso ma, in base ai sostituenti legati e alla natura del metallo che coordina, può variare la lunghezza d'onda di emissione.*
- *Elevato coefficiente di estinzione molare (ϵ) della Soret band (circa 440000 per tetraarilporfirine). L'intenso assorbimento delle porfirine consente il loro utilizzo come probe per aumentare la sensibilità di analisi ed efficacia dei devices costruiti con materiali porfirinici.*
- *Versatile modificazione di gruppi sostituenti.* Le porfirine possiedono distinti siti di funzionalizzazione: posizione meso, posizione β e gli azoti all'interno dell'anello (Figura 34). Variando la struttura chimica dei sostituenti e la loro posizione, è possibile quindi

modulare facilmente le proprietà delle porfirine, tra cui la loro solubilità .

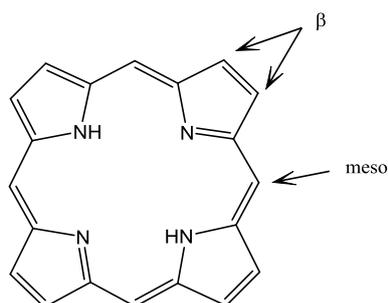


Figura 34. Posizioni β e meso.

- *Facile coordinazione di metalli all'interno dell'anello.* Come largamente riportato in letteratura ^[30], le porfirine coordinano facilmente metalli come zinco, rame, ferro e nichel. Le metalloporfirine così ottenute hanno suscitato l'interesse della comunità scientifica in quanto utilizzabili in applicazioni tecnologiche come, ad esempio, scambiatori di ioni o ionofori. Inoltre, utilizzando l'acidità di Lewis del metallo complessato, è stato dimostrato che possono essere utilizzate per lo stereoriconoscimento molecolare di sostanze aventi funzionalità basiche quali OH, NH₂, COO⁻.

I derivati porfirinici non coordinanti metalli possiedono una stretta ed intensa banda di assorbimento, *Soret band*, intorno ai 400 nm e quattro bande di assorbimento (Q bands), responsabili del caratteristico colore rosso-viola, nella regione del visibile tra i 500 ed i 700 nm (Figura 35).

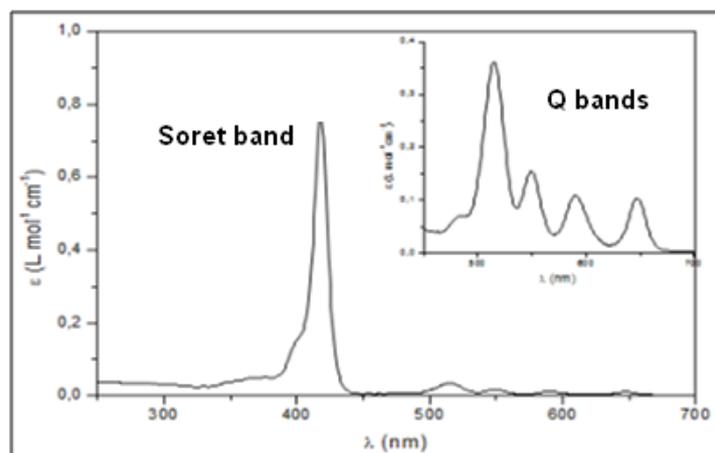


Figura 35. Spettro UV-vis di 5,10,15,20-tetraetilporfirina.

La *Soret band* risulta essere particolarmente sensibile alla presenza di gruppi sostituenti, ad esempio, per la 5,10,15,20-tetraetilporfirina essa cade a 419 nm, mentre per la 2,3,7,8,12,13,17,18-ottaetilporfirina cade a 400 nm. Con la formazione di metalloporfirine, le quattro bande Q collassano essenzialmente in due bande a causa dell'aumentata simmetria (D_{4h}), mentre la *Soret Band* risulta sostanzialmente invariata.

3.1 Derivati polimerici funzionalizzati con porfirina^[30, 31]

Recentemente si sta studiando la possibilità di funzionalizzare polimeri conduttori con molecole in grado di conferire particolari proprietà chimiche o fisiche, in aggiunta alle proprietà elettroniche della struttura polimerica coniugata.

Questi materiali cosiddetti ‘intelligenti’, sono validi candidati per applicazioni elettroniche quali sensori, materiali elettrocromici e materiali per la conversione di energia come le celle solari organiche.

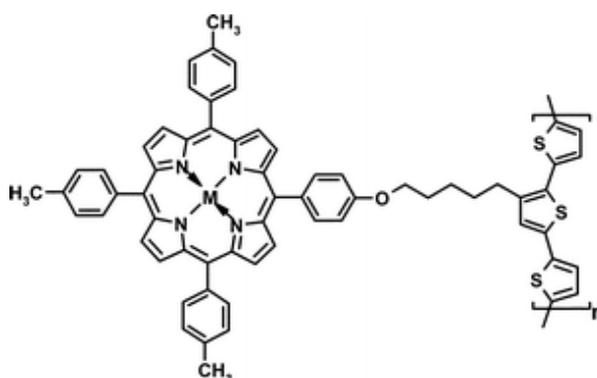


Figura 36. Politiofene funzionalizzato con TPP.

Una delle applicazioni che maggiormente prevede l'utilizzo di questi sistemi è quella delle OPV poiché, per raggiungere elevate prestazioni, i polimeri coniugati elettron-donatori necessitano di un appropriato valore di energy-gap che consenta di massimizzare la cattura della radiazione luminosa per riuscire ad ottenere una buona mobilità delle buche elettroniche consentendo il passaggio della corrente.

Come detto in precedenza la porfirina isolata presenta un massimo di assorbimento intorno a 400 nm e la banda relativa a tale massimo è molto intensa e molto stretta; ciò risulta essere un fattore limitante per le performances delle celle in quanto il range di assorbimento della luce nella zona dell'UV-Vis è limitato. Introducendo nelle posizioni meso o β della porfirina un sostituito politiofenico, che presenta il massimo di assorbimento attorno a 500 nm, si osserva sia un aumento dell'ampiezza della banda di assorbimento che uno shift batocromico, fattori che favoriscono maggiormente l'assorbimento della radiazione luminosa.

Per questi motivi, la porfirina può essere incorporata nella matrice politiofenica oppure legata, attraverso legami covalenti, alle singole unità tiofeniche interponendovi uno spaziatore di tipo arilico, ossialchilico, fenilenvinilico per evitare un elevato ingombro sterico che limiterebbe l'estensione della coniugazione e la coplanarità delle catene politiofeniche, con lo scopo di ampliare la struttura planare π -coniugata, migliorare le proprietà elettroniche e impartire buona stabilità termica e fotochimica.

In letteratura sono riportati diversi esempi di studi su morfologie di celle solari contenenti la porfirina nella miscela fotoattiva.

Sono riportati studi che utilizzano polimeri porfirina-politiofene ‘star shaped’ ovvero a forma di stella ^[32] contenenti quattro rami politiofenici ad occupare le posizioni *meso* della porfirina (Figura 37). In questo sistema, il nucleo centrale porfirinico e i rami politiofenici che conferiscono solubilità, sono in grado di garantire un forte assorbimento in un range compreso tra 350 e 650 nm.

In altri casi, ^[33] sono riportati sistemi di tiofeni fusi legati alla porfirina per formare un copolimero utilizzato per la realizzazione di blend polimeriche (Figura 38). Tale struttura è in grado di favorire la planarità del sistema e, di conseguenza, promuovere un elevato ordine di coniugazione e la formazione di strutture π -stacked.

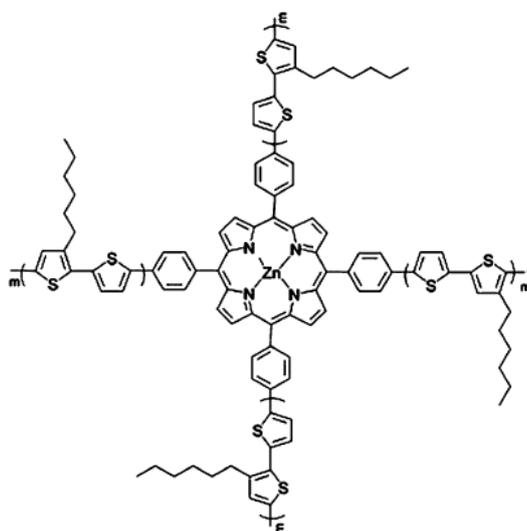


Figura 37. Politiofene a stella con porfirina centrale.

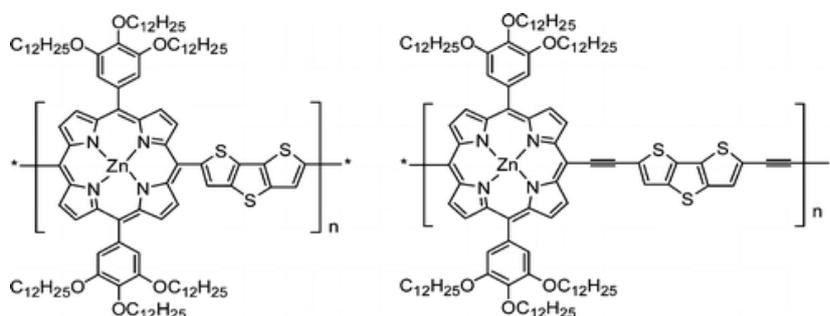


Figura 38. Copolimeri porfirina-bitienotiofene.

Recentemente si stanno studiando anche celle solari BHJ realizzate utilizzando nella miscela fotoattiva una serie di copolimeri donatore-accettore (D-A) che utilizzano carbazolo come unità elettrone-ricca e derivati della porfirina come unità elettrone-povera (con e senza coordinazione con un metallo) che vengono spazati da ponti oligotiofenici di differenti lunghezze. Questi sistemi sono utilizzati con successo e hanno mostrato efficienze pari al 2.5 %. Inoltre si è

dimostrato che le proprietà fotovoltaiche possono essere modulate variando la lunghezza del ponte oligotiofenico e inserendo un metallo all'interno del nucleo porfirinico.

Nel primo caso, aumentando il numero di unità tiofeniche si osserva un aumento dell'efficienza di conversione in quanto si ha una maggiore coniugazione del sistema in grado di un migliore il passaggio della corrente elettrica. Nel secondo caso, l'incorporazione del metallo favorisce la mobilità delle buche in quanto si favorisce una struttura più organizzata e impaccata della blend.

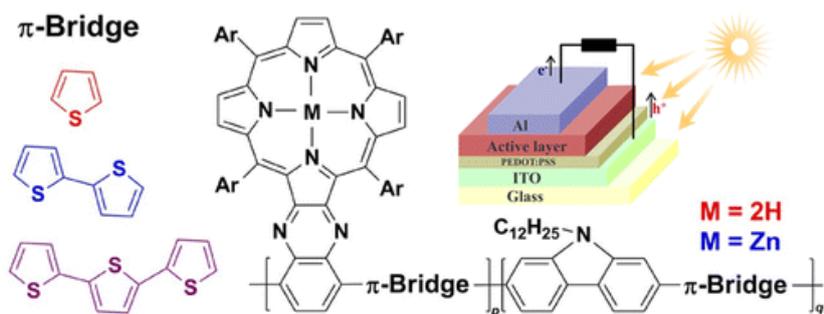


Figura 39. Cella solare con miscela fotoattiva Donatore-Acettore.

Bibliografia Introduzione

- [1] M. Gratzel, *Account of Chemical Research*, 2009, **42**, 1788-1798.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia per l'astronave terra*, Zanichelli, 2008.
- [3] G. Santoprete, *'Energia ambiente. Opzioni possibili per una popolazione in continua crescita'*, ETS, 2009.
- [4] C. S. Solanki, *Solar Photovoltaics: Fundamentals Technologies And Applications*, PHI, 2009.
- [5] T. Markvart, L. Castaner, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2003.
- [6] G. N. Tiwari, S. Dubey, *Fundamentals of Photovoltaic Modules and their Applications*, RSC, 2010.
- [7] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, *Il nuovo fotovoltaico-Dal film sottile alle celle a colorante*, Dario Flaccovio Editore, 2008.
- [8] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, 2000.
- [9] T. M. Clarke. J. R. Durrant, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6736-6767.
- [10] H. Zhou, L. Yang, W. You, *Macromolecules*, 2012, **45**, 607-632.
- [11] McGehee D.G., Topinka M. A., *Nature Mater.*, 2006, **5**, 675-676.
- [12] J. Nelson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, **6**, 87-95.
- [13] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, *Science*, 1992, **258**, 1474-1476.
- [14] J. Roncali, *Account of Chemical Research*, 2009, **11**, 1719-1730.
- [15] B. Kippelen, J.L. Brédas, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 251-261.
- [16] Yu G. et al., *Science* 1995, **270**, 1789-179.
- [17] A. Hadipour, B. De Boer, P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 169-181.
- [18] N. V. Yastrebova, *Solar Energy*, 2007.
- [19] E. Bucher, *App. Phys.*, 1978, **17**, 1-25.
- [20] A. Di Terje, A. Skotheim, J. R. Reynold, *Handbook of conducting polymers*, CRC Press, US, 2007.
- [21] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, 1995, **77**, 11-64.
- [22] I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Handbook of thiophene-based materials*, Wiley, Chichester (K), 2009.
- [23] J. Roncali, *Chem. Review*, 1992, **92**, 711-738.
- [24] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Journ. Molec. Structure*, 2000, **521**, 285.
- [25] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman M., D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 904.

- [26] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10087.
- [27] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer*, 1996, **37**, 5017.
- [28] K. M Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, *Eds. The Porphyrin Handbook; Academic Press: San Diego*, 2004, **2000**.
- [29] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, D. L. Officer, *Phys. Chem. Lett.*, 2007, **111**, 11760-11762.
- [30] S. Shi, P. Jiang, S. Chen, Y. Sun, X. Wang, K. Wang, S. Shen, X. Li, Y. Li, H. Wang, *Macromolecules*, 2012, **45**, 7806-7814.
- [31] M. Schaferling, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132-1141.
- [32] Y. Liu, X. Guo, N. Xiang, B. Zhao, H. Huang, H. Li, P. Shen, S. Tan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1140-1146.
- [33] X. Huang, C. Zhu, S. Zhang, W. Li, Y. Guo, X. Zhan, Y. Liu, Z. Bo, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6895-6902.

Risultati e Discussione

1. Scopo della tesi

Negli ultimi anni sono stati effettuati diversi studi per l'applicazione dei polimeri solubili π -coniugati nel campo dei dispositivi fotovoltaici grazie alla possibilità di sfruttare sia le loro proprietà come materiali elettrone-donatori, che le loro caratteristiche peculiari quali leggerezza, flessibilità, basso costo e basso impatto ambientale. In particolare i politiofeni, essendo dei classici ed eccellenti polimeri conduttori, hanno attirato l'attenzione come materiali per la progettazione di celle solari polimeriche e la loro efficienza di conversione energetica è stata significativamente migliorata fino a raggiungere valori oltre al 6% (valori ottenuti con l'utilizzo di poli[3-esiltiofene]).^[1]

Con lo scopo di migliorare ulteriormente le performances di questi sistemi, si stanno compiendo numerosi sforzi per progettare e sintetizzare polimeri conduttori con un ampio range di assorbimento e migliori proprietà di trasporto di carica, modificandoli con altri composti. In letteratura, a questo proposito, sono riportati studi su morfologie di celle solari contenenti la porfirina nella blend.

Le porfirine sono sostanze fotosensibilizzanti perché utilizzano l'energia solare, svolgendo un ruolo importante nella fotosintesi delle piante. Pertanto, basandosi sulla loro naturale abilità nel catturare la luce, le porfirine e i loro derivati sono stati studiati come materiali fotovoltaici in quanto possiedono una vasta struttura π -coniugata, buone proprietà elettriche ed una buona stabilità termica e fotochimica.^[2]

Sono stati così studiati nuovi derivati porfirina-politiofene i quali mostrano un ampio range di assorbimento nella regione che va da 350 a 650 nm. In particolare, è stato osservato che introducendo unità tiofeniche nelle posizioni *meso* della porfirina, si verifica un aumento dell'intensità di assorbimento nella regione tra 450 e 650 nm.^[1]

I motivi di tale aumento sono dovuti al fatto che la porfirina isolata (5,10,15,20-tetrafenilporfirina [TPP], che è il derivato maggiormente utilizzato), presenta un massimo di assorbimento intorno a 400 nm e la banda relativa a tale massimo è molto intensa e molto stretta; ciò risulta essere un fattore limitante per le performances delle celle in quanto il range di assorbimento della luce nella zona dell'UV-Vis è limitato. Introducendo nella porfirina un sostituente politiofenico, che presenta il massimo di assorbimento attorno a 500 nm, si osserva sia un aumento dell'ampiezza della banda di assorbimento che uno shift batocromico, fattori che favoriscono maggiormente l'assorbimento della radiazione luminosa.^[3]

Per quanto riguarda il trasporto di carica, attraverso caratterizzazioni elettrochimiche ed ottiche di film di polimero-porfirina, è stata osservata una sovrapposizione delle proprietà elettroniche dei due sistemi π .

Inoltre, studi spettroelettrochimici e misure di conducibilità hanno fornito informazioni riguardo al meccanismo di trasporto delle cariche: oltre al trasporto di carica attraverso le bande polaroniche e bipolaroniche della matrice politiofenica, gioca un ruolo importante nel meccanismo di conduzione l'hopping elettronico tra i centri redox della porfirina.^[4]

Il sistema è estremamente veloce ed efficiente, come si può riscontrare osservando il comportamento della porfirina e del polimero conduttore, miscelati insieme ad un agente elettrone-accettore e ad un agente filmante, per formare lo strato fotoattivo (blend) della cella fotovoltaica. La molecola di porfirina fotoeccitata è un'efficace donatrice di lacune verso il polimero elettrone-donatore e gli elettroni prodotti dalla molecola di porfirina vengono rapidamente trasferiti alla molecola elettrone-accettrice (solitamente Fullerene o PCBM), attraverso il processo di hopping.^[5]

In questo contesto, l'oggetto degli studi effettuati durante il mio periodo di dottorato è stata la sintesi e caratterizzazione di composti polimerici derivanti da 3-alciltiofeni e da porfirina per la preparazione di materiali da utilizzare nelle celle fotovoltaiche.

Inizialmente, politiofeni con queste caratteristiche sono stati sintetizzati a partire da un monomero ω -bromoalchiltiofenico, il 3-(6-bromoetil)tiofene (T6Br), dal quale è stato ottenuto il corrispondente derivato polimerico poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (PT6Br). Esso è stato preparato con un metodo non regiospecifico, utilizzando la comune tecnica di polimerizzazione ossidativa in presenza di FeCl_3 . Il monomero T6Br è stato funzionalizzato con 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH) per dare il 3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene (T6TPP).

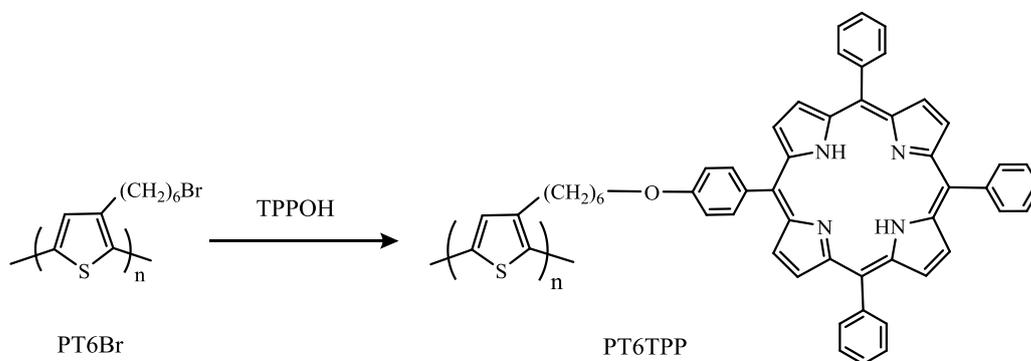


Figura 1. Sintesi di PT6TPP.

Poiché la polimerizzazione diretta di questo monomero non si è mostrata una via percorribile, a causa dell'elevato ingombro del sostituente presente sulla catena macromolecolare, è stata

effettuata l'eterificazione sul polimero bromurato PT6Br per ottenere il poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene] (PT6TPP).

Contemporaneamente è stato sintetizzato il copolimero poli[(3-(6-bromoetil)tiofene)-*co*-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] (P(T6Br-*co*-T6TPP) 75/25) contenente il 25% in moli del derivato porfirinico, allo scopo di valutare l'effetto del diverso grado di sostituzione della catena polimerica sulle proprietà del polimero. Anch'esso è stato preparato con un metodo non regiospecifico, utilizzando la tecnica di polimerizzazione ossidativa in presenza di FeCl₃.

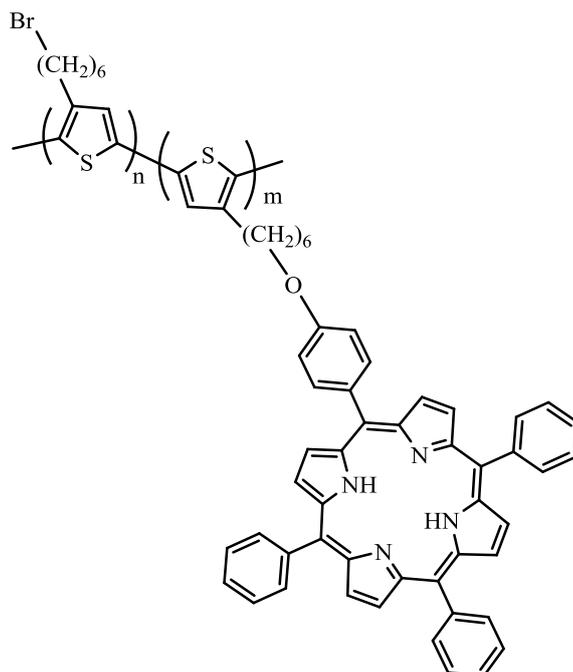


Figura 2. P(T6Br-*co*-T6TPP) 75/25.

Con i polimeri sintetizzati P(T6Br-*co*-T6TPP) 75/25 e PT6Br sono state effettuate prove preliminari di preparazione e caratterizzazione di dispositivi per valutare la possibilità di un loro utilizzo come materiali per celle fotovoltaiche.

I risultati ottenuti ^[6] sono stati incoraggianti, per questo motivo si è deciso di procedere con la sintesi e caratterizzazione di un campione ad elevata regioregolarità di poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [rr-PT6Br] e sulla sua successiva funzionalizzazione con diverse percentuali di TPPOH per ottenere i copolimeri regioregolari poli[3-(6-bromoetil)tiofene-*co*-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [rr-P(T6Br-*co*-T6TPP)] (Figura 3), anch'essi con elevata percentuale di concatenamenti testa-coda, al fine di valutare se la regioregolarità del polimero sia in grado di migliorare l'efficienza fotovoltaica.

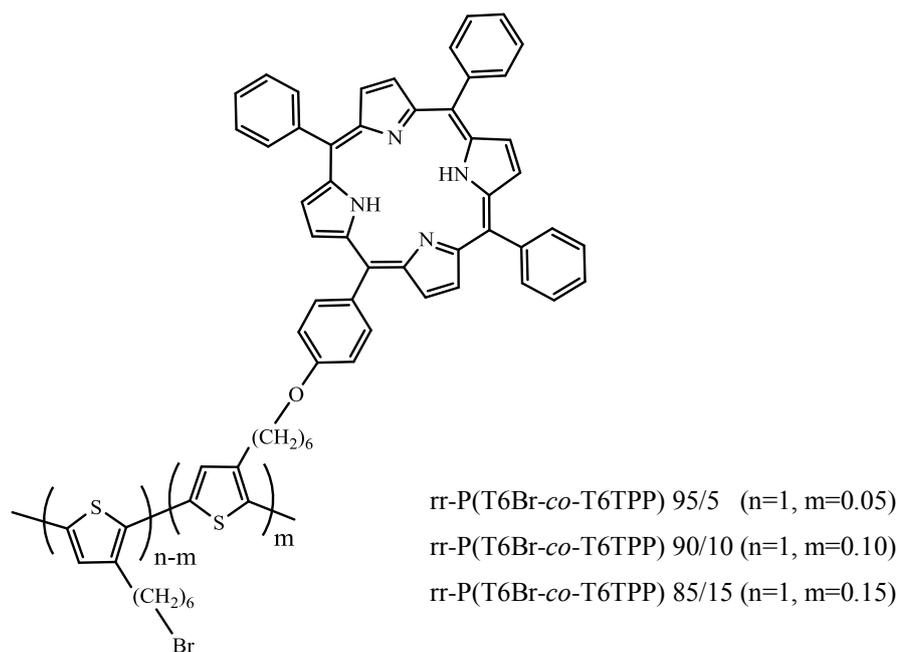


Figura 3. Copolimeri regioregolari rr-P(T6Br-co-T6TPP) sintetizzati.

Il campione che ha fornito i risultati migliori è stato poi ulteriormente testato eseguendo prove su celle trattate termicamente per tempi diversi, in modo tale da verificare come la durata del riscaldamento, che incide sull'organizzazione strutturale del materiale, influisca sulle prestazioni ottenibili dalla cella stessa. ^[7]

Si è deciso infine di effettuare un ulteriore confronto tra questi derivati e composti analoghi che non recassero l'atomo di bromo reattivo in catena laterale, con lo scopo di valutare se l'assenza di sostituenti bromurati sia in grado di migliorare la stabilità termica e chimica dei film polimerici, influenzando le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici. ^[8]

E' stata effettuata quindi la sintesi e caratterizzazione di due copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [rr-P(T6H-co-T6TPP)] contenenti diversa percentuale di sostituito porfirinico, ottenuti per post-funzionalizzazione con TPPOH di due copolimeri regioregolari poli[3-esiltiofene-co-(3-(6-bromoesil)tiofene)] [rr-P(T6H-co-T6Br)] contenenti diverse percentuali di sostituito esilico bromurato (Figura 4), appositamente sintetizzati.

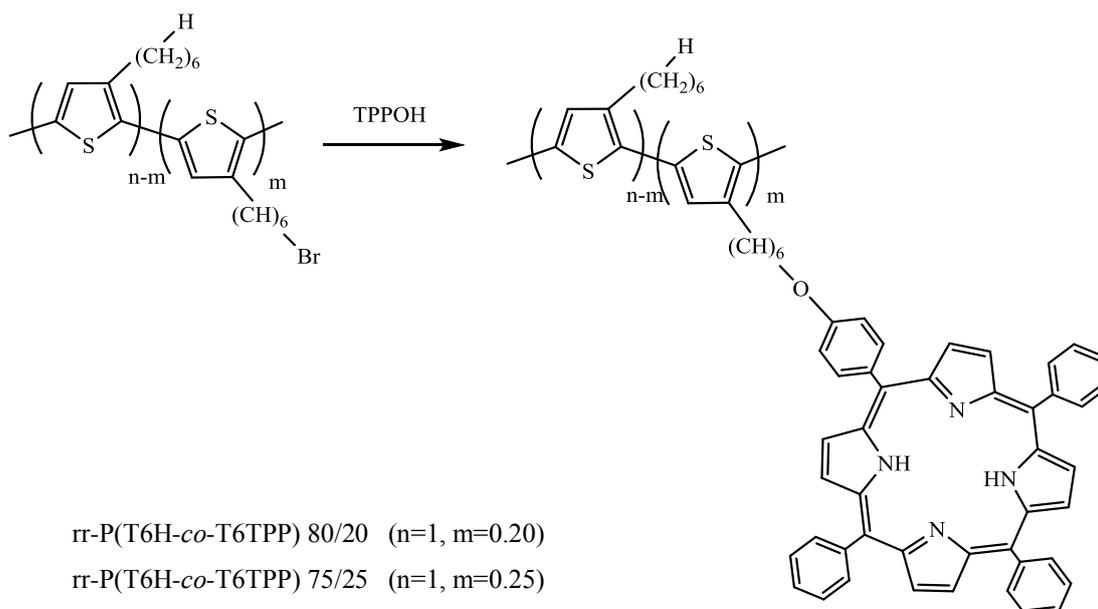


Figura 4. Copolimeri regioregolari *rr-P(T6H-co-T6TPP)* sintetizzati.

E' stato inoltre preparato il copolimero non regioregolare poli[3-dodeciltiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] [P(T12H-co-T6TPP)] (Figura 5) partendo da un comonomero con una catena alchilica laterale più lunga, il 3-dodeciltiofene, per verificare l'influenza della lunghezza della catena alchilica laterale sulle proprietà del polimero.

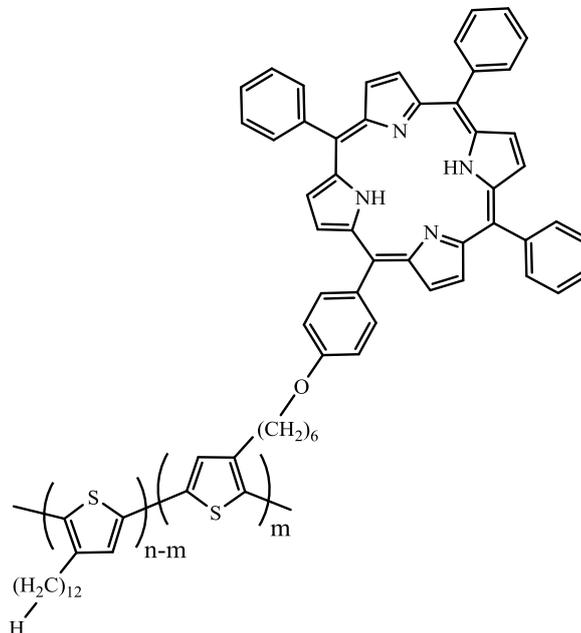


Figura 5. *P(T12H-co-T6TPP)*.

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

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

Nell'ambito del dottorato di ricerca inoltre sono state sviluppate altre due linee di ricerca, una riguardante celle solari organiche e loro degradazione, l'altra copolimeri a blocchi politiofenici.

La prima tematica è stata sviluppata grazie ad un progetto di ricerca dell'ENEA sulle energie solari presso la Ben Gurion University of the Negev in Israele.

E' noto che le performances fotovoltaiche dei dispositivi OPV calano drasticamente quando questi sono esposti per lungo tempo agli agenti atmosferici. I materiali organici sono per natura più suscettibili alla degradazione chimica da parte di agenti esterni come ossigeno, acqua ecc.. rispetto ai materiali inorganici. Per questo motivo, studiare i fenomeni legati alla degradazione dei materiali organici che costituiscono lo strato fotoattivo delle OPV diventa sempre più importante allo scopo di ottenere devices maggiormente performanti.

Lo scopo del lavoro svolto è stato quello di investigare i processi di degradazione che avvengono in celle solari organiche preparate con una miscela fotoattiva costituita da poli[2,5-bis(3-tetradecilthiofen-2-il)tieno[3,2-b]tiofene] (PBTTT) (Figura 6) utilizzando uno spettrometro Raman combinato ad un microscopio a forza atomica (AFM) in grado di mappare e studiare la dipendenza dallo spazio di questi cambiamenti.

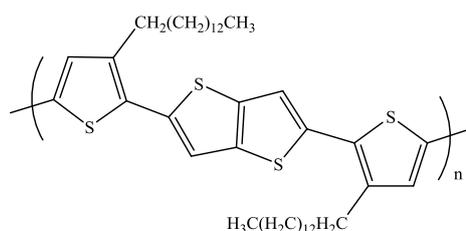


Figura 6. PBTTT.

La seconda linea di ricerca è stata sviluppata grazie alla collaborazione con il gruppo di Sintesi dei Polimeri dell'Università Cattolica di Leuven in Belgio.

Negli ultimi anni, grande attenzione è stata rivolta ai copolimeri coniugati a blocchi: è noto che se due blocchi sono costituiti da catene polimeriche con proprietà molto diverse, sia le proprietà elettroniche che l'organizzazione supramolecolare di un blocco possono essere influenzate dall'altro blocco. Per questo motivo, si è deciso di studiare il fenomeno del trasferimento di chiralità in un copolimero tiofenico a blocchi sintetizzato a partire da due omopolimeri tiofenici,

uno chirale ed uno achirale, recanti due diversi gruppi terminali in grado di legarsi mediante legami ad idrogeno per formare il copolimero (Figura 7).

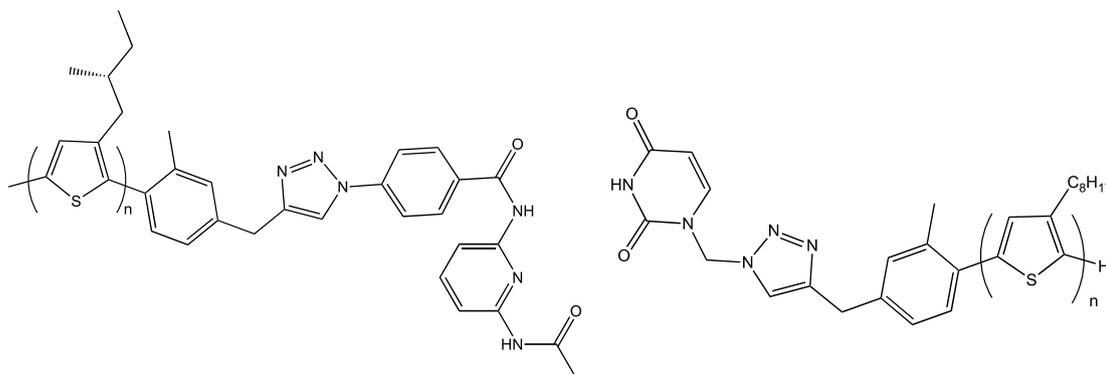


Figura 7. Omopolimero chirale ed achirale.

Lo scopo è quello di osservare, attraverso la tecnica di dicroismo circolare, il trasferimento di chiralità dal blocco chirale a quello achirale e di verificare se il blocco achirale mantiene la stessa organizzazione supramolecolare chirale anche dopo la rottura dei legami ad idrogeno.

2. Preparazione dei monomeri per la sintesi di derivati funzionalizzati con porfirina

2.1 Sintesi di T6Br

Lo schema riportato in Figura 8 mostra la via seguita per la sintesi del composto chiave per ottenere i prodotti di interesse e cioè il 3-(6-bromoetil)tiofene (T6Br).

Questo intermedio può essere facilmente trasformato in ulteriori derivati variamente funzionalizzati grazie alla presenza, sulla catena alchilica laterale, di un atomo di bromo, che è un buon gruppo uscente.

Come si può osservare, la sintesi a partire dal derivato 1,6-dibromoetano (**I**) commerciale prevede l'introduzione, al posto di uno dei due atomi di bromo, di un gruppo *p*-metossifenossilico che funge da protettore. Essendo possibile la sostituzione di ambedue gli atomi di alogeno, si rende necessario lavorare in eccesso di dibromoalcano (rapporto molare 2:1) nel quale viene sgocciolata lentamente la soluzione di fenato potassico. La purificazione del composto 1-bromo-6-(*p*-metossifenossi)etano (**II**) richiede la completa eliminazione di **I** che negli step successivi genererebbe prima il bis-reattivo di Grignard e quindi reazioni collaterali non gradite. La protezione, da parte del fenato, è necessaria per poter effettuare successivamente sia la formazione del reattivo di Grignard **III** che la reazione di coupling con 3-bromotiofene per dare il derivato **IV**, catalizzata da [1,3-bis-(difenilfosfino)propanodichloro]Nichel(II) (Ni(dppp)Cl₂) mantenendo, allo stesso tempo, la possibilità di ripristinare l'alogeno al termine della catena laterale.

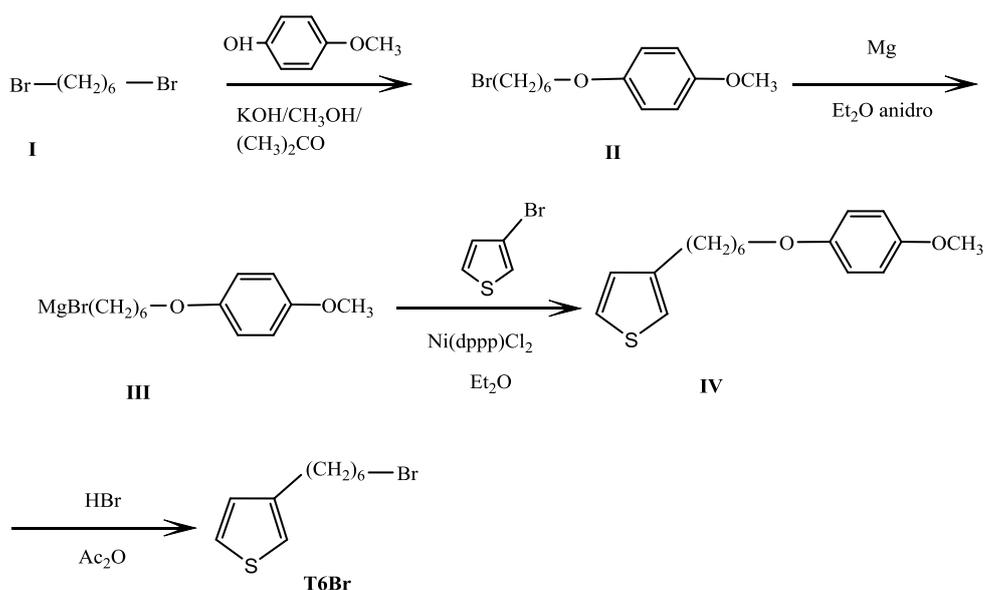


Figura 8. Sintesi del monomero T6Br.

Entrambe le reazioni avvengono in condizioni blande, utilizzando etere etilico anidro come solvente. Anche se il catalizzatore utilizzato è uno dei più efficaci nelle reazioni di coupling eterolitico ^[9], possono essere tuttavia rinvenuti alcuni sottoprodotti (Figura 9).

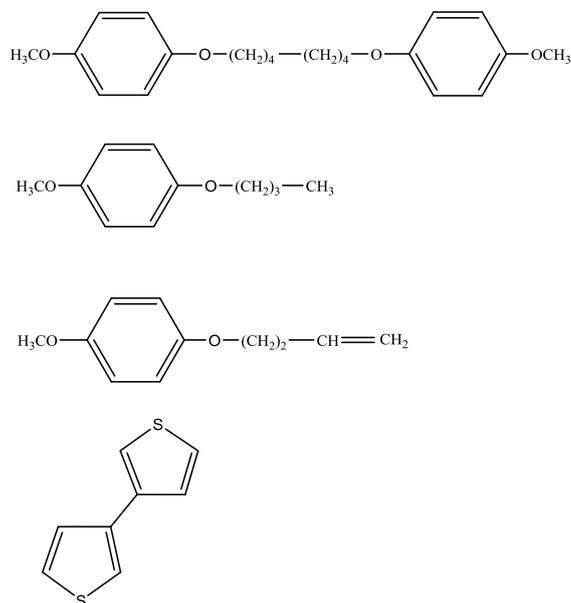


Figura 9. Sottoprodotti della reazione di coupling.

Questi vengono generati:

- per reazione del reattivo di Grignard **III** con **II**,
- da **III** che subisce riduzione ad alcano da parte dell'acqua durante la fase finale di spegnimento della reazione,
- dalla reazione di deidroalogenazione su **II**,
- dal coupling del 3-bromotiofene con se stesso.

La fase successiva, necessaria per ottenere il prodotto desiderato T6Br, è quella di deprotezione che, a differenza delle precedenti, richiede condizioni di reazione energiche mediante l'utilizzo di acidi alogenidrici (nel nostro caso HBr). E' necessario l'uso di anidride acetica per eliminare dall'ambiente di reazione l'acqua che potrebbe competere con il bromo nella reazione di sostituzione.

2.2 Sintesi di 2,5BT6Br e 2,5BT6H

Per sintetizzare i prodotti polimerici regioregolari è necessario partire dai monomeri 2,5-dibromo-3(6-bromoesil)tiofene (2,5BT6Br) e il 2,5-dibromo-3-esiltiofene (2,5BT6H). Essi si ottengono facendo reagire rispettivamente il 3-(6-bromoesil)tiofene (T6Br) e 3-esiltiofene (T6H, prodotto commerciale) con un eccesso di N-bromosuccinimide (NBS), in modo tale che tutte le

posizioni α risultino sostituite con l'atomo di bromo, in atmosfera inerte e al buio, perché il prodotto desiderato è fotolabile.

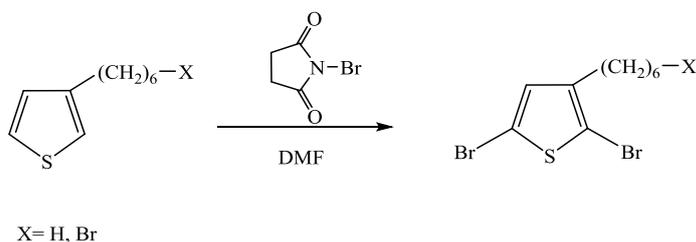


Figura 10. Sintesi dei monomeri 2,5BT6Br e 2,5BT6H.

I due atomi di bromo presenti in posizione α dell'anello tiofenico permettono la polimerizzazione regioregolare con concatenamento testa-coda e l'eventuale presenza dell'atomo di bromo sulla catena alchilica laterale consente di funzionalizzare questo monomero ed il polimero da esso derivante attraverso l'introduzione di sostituenti di varia natura, essendo il bromo un ottimo gruppo uscente.

2.3 Sintesi di T6TPP

Il monomero tiofenico contenente porfirina T6TPP è stato ottenuto funzionalizzando T6Br con 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina (TPPOH) (Figura 11), ottenuta per condensazione di quattro unità di pirrolo con tre di benzaldeide ed una di 4-idrossi-benzaldeide. Il prodotto ottenuto deve essere separato da possibili sottoprodotti della reazione, ovvero la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (TPP) e il derivato ossidrilico di-sostituito (TPPOH₂) (Figura 12), che fanno abbassare notevolmente la resa al 2.5 %.

L'eterificazione di Williamson è stata condotta sciogliendo il TPPOH in DMF ed aggiungendo una soluzione di KOH, CH₃OH ed etere corona in grado di provocare la deprotonazione della porfirina fenolica: questo fenomeno è osservabile dal cambiamento di colore della soluzione da viola a verde. Per fare avvenire il coupling, a questa soluzione è stato poi aggiunto goccia a goccia T6Br sciolto in DMF.

Il monomero tiofenico T6TPP è stato ottenuto, previa purificazione mediante cromatografia su silice, con resa pari al 27%.

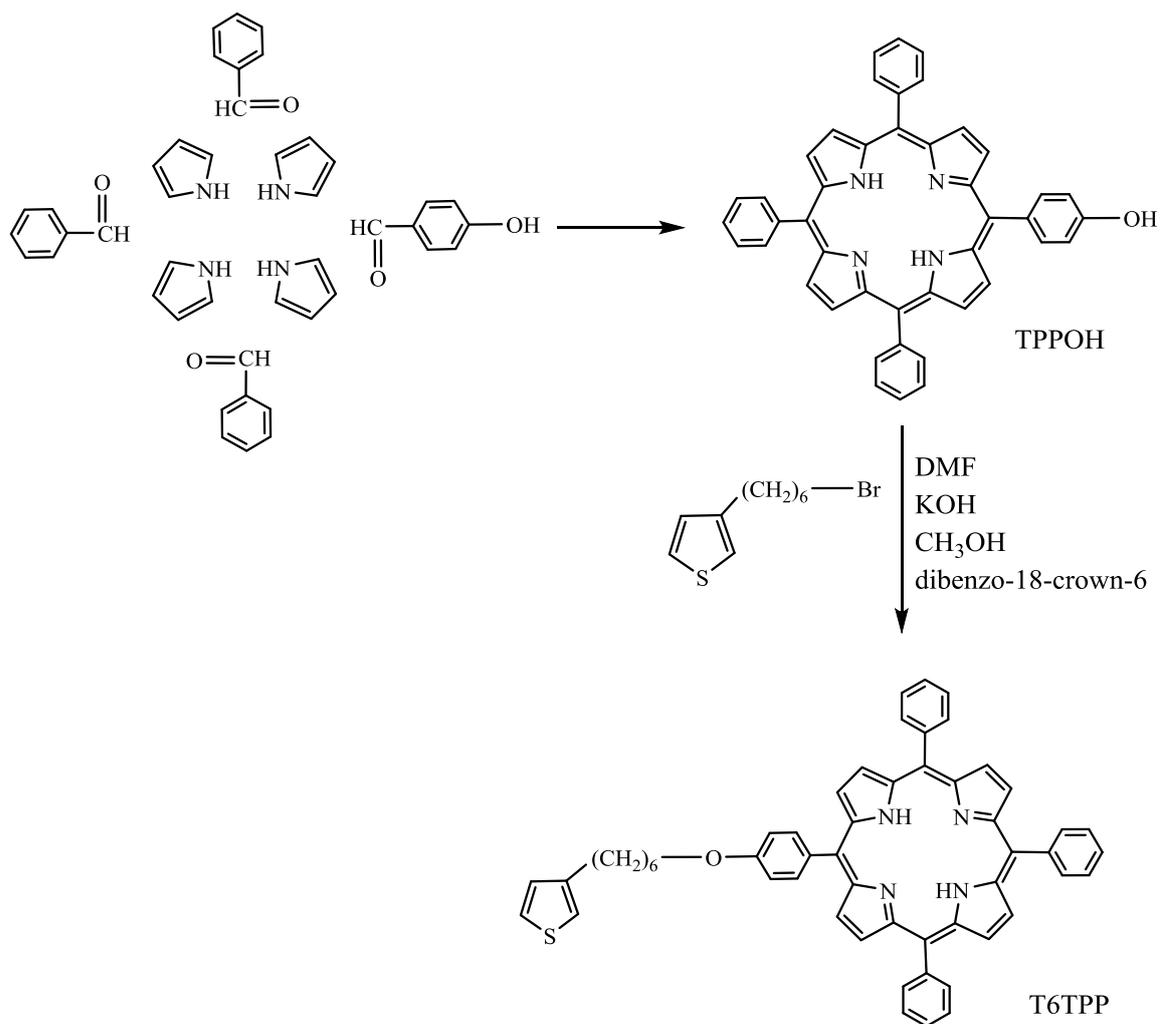


Figura 11. Sintesi del monomero T6TPP.

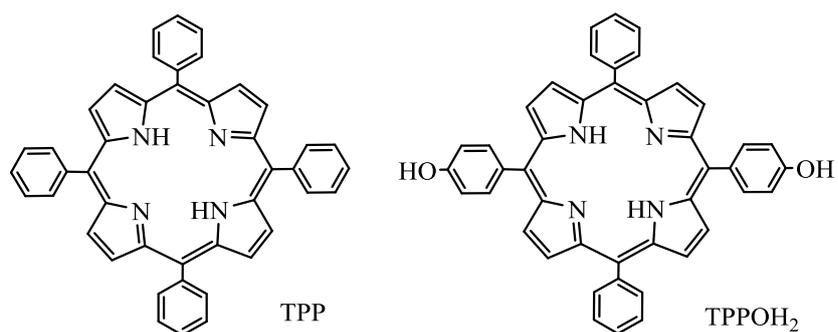


Figura 12. Sottoprodotti della reazione per la sintesi di TPPOH.

3. Preparazione dei polimeri funzionalizzati con porfirina e loro precursori

3.1 Sintesi dei polimeri non regioregolari

I polimeri non regioregolari oggetto di studio sono stati ottenuti come schematizzato in Figura 13.

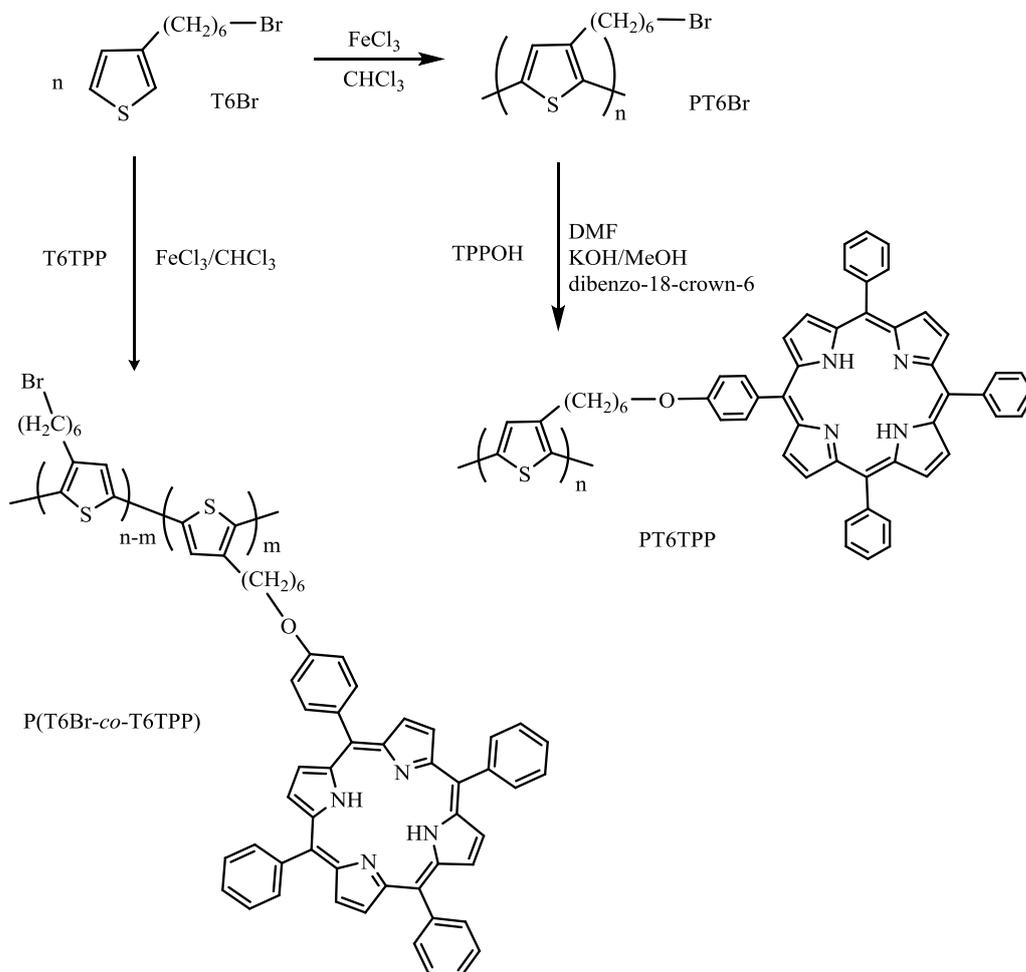


Figura 13. Schema di sintesi dei polimeri.

3.1.1 Sintesi dei polimeri PT6Br e P(T6Br-co-T6TPP)

I polimeri PT6Br e P(T6Br-co-T6TPP) sono stati ottenuti attraverso la sintesi ossidativa in presenza di FeCl₃. Lo schema riportato in Figura 14 è una semplificazione delle reazioni coinvolte nella polimerizzazione.

La prima reazione è un'ossidazione in cui il tiofene è ossidato da FeCl₃, che si riduce a FeCl₂ con sviluppo di HCl. Questa reazione avviene attraverso un meccanismo radicalico che determina l'elevata percentuale di accoppiamenti testa-coda. La reazione richiede FeCl₃ solido poiché sulla superficie dei cristalli sono presenti atomi di Fe(III) che possiedono un orbitale d libero, ed avendo carattere di forte acido di Lewis sono in grado di ossidare la molecola di

tiofene a radical catione. In soluzione il ferro tricloruro è inattivo poiché si presenta prevalentemente sotto forma di dimero Fe_2Cl_6 ed è quindi privo di lacune di coordinazione.

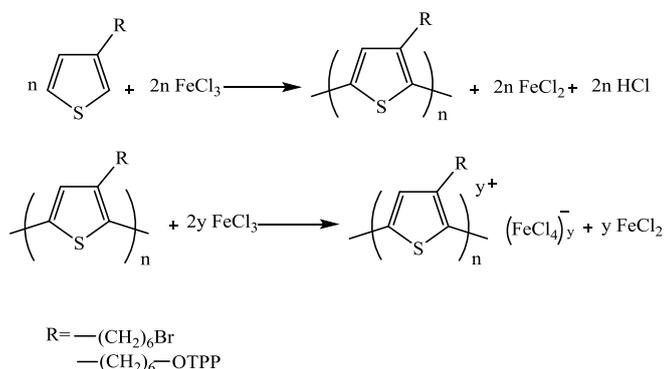


Figura 14. Reazioni in cui è coinvolto FeCl_3 .

Per questa ragione il mezzo normalmente preferito è un solvente che solubilizzi il monomero ma non il tricloruro ferrico, pertanto i monomeri sono stati solubilizzati in CHCl_3 anidro, mentre FeCl_3 è stato sciolto nella minima quantità di CH_3NO_2 e sgocciolato nel pallone di reazione. Questa procedura risulta molto utile in quanto il tricloruro ferrico si trova disciolto in una ridotta quantità di solvente e, posto a contatto con un forte eccesso di non solvente, in questo caso CHCl_3 , precipita e può iniziare la polimerizzazione. Inoltre mantenendo così l'agente ossidante in sospensione, il complesso ottenuto al termine della polimerizzazione risulta finemente disperso. Infatti, l'eventuale formazione di aggregati di particelle favorirebbe l'inglobamento di HCl , nonché di monomero e di FeCl_3 , dando luogo a un processo di polimerizzazione non uniforme ^[10].

La seconda reazione coinvolta, che avviene contemporaneamente alla prima sulle catene macromolecolari in crescita, è un'ulteriore ossidoriduzione del polimero da parte di FeCl_3 . Le catene polimeriche assumono cariche positive che vengono controbilanciate dello ione FeCl_4^- e la carica positiva unitaria è distribuita su un certo numero di anelli lungo la catena. Il fatto che il FeCl_3 sia coinvolto in entrambe le reazioni descritte implica che si debba lavorare in eccesso di questo reagente (4:1 rispetto al monomero). Il risultato dell'intero processo di polimerizzazione è la formazione di un polimero complessato.

Lo sviluppo di HCl durante la polimerizzazione può avere effetti negativi dovuti al suo accumulo nell'ambiente di reazione. Questi effetti negativi possono causare bassa resa in polimero ^[11], bassa regioregolarità ^[11] e degradazione dei gruppi funzionali ^[12, 13]. Pertanto, per evitare questi inconvenienti, è necessario rimuovere l' HCl operando con flusso di azoto e mantenendo la miscela sotto vigorosa agitazione. L'atmosfera inerte è necessaria anche al fine di eliminare dall'ambiente di reazione l'ossigeno, il quale potrebbe interferire ^[11, 14] con il meccanismo radicalico della polimerizzazione.

I polimeri in forma ossidata, così come vengono ottenuti, risultano difficilmente caratterizzabili con la maggior parte delle tecniche strumentali.

E' pertanto necessario decomplessarli per eliminare i sali di ferro che essi contengono. Questa operazione viene effettuata per aggiunta di THF e successivi lavaggi con soluzioni diluite di HCl. Il THF è in grado di solvatare e quindi solubilizzare il polimero in forma ridotta. Si è inoltre notato che durante il trattamento di decomplessazione i polimeri presentavano delle variazioni cromatiche vistose: allo stato ossidato possedevano il caratteristico colore nero con riflessi verdi o viola mentre i prodotti decomplessati evidenziano una accesa colorazione rosso/marrone.

Di solito i polimeri neutri allo stato grezzo presentano una distribuzione ampia di pesi molecolari, perciò è sempre necessario effettuare un trattamento di frazionamento allo scopo di eliminare eventuali monomeri non reagiti e oligomeri a basso peso molecolare. Questo metodo consiste in una modulazione della solubilità delle macromolecole aggiungendo lentamente il polimero disciolto in CHCl_3 ad una soluzione di CH_3OH , in modo da far precipitare selettivamente solo le catene polimeriche con i più alti pesi molecolari.

3.1.2 Sintesi dell'omopolimero PT6TPP

La sintesi del polimero PT6TPP (Figura 13) è stata effettuata partendo dal polimero PT6Br, sul quale è stato inserito per post-funzionalizzazione il derivato porfirinico. Il coupling tra TPPOH e PT6Br è stato eseguito attraverso l'eterificazione di Williamson per dare il polimero tiofenico funzionalizzato con una resa pari al 57%. L'eterificazione è stata condotta con una quantità equimolare dei due derivati: ciò ha portato alla formazione di un polimero insolubile probabilmente a causa dell'elevato grado di sostituzione della catena macromolecolare con gruppi porfirinici.

Le rese di polimerizzazione e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riportate in Tabella 2. Non è stato possibile effettuare né analisi ponderale né $^1\text{H-NMR}$ per il polimero post-funzionalizzato PT6TPP in quanto insolubile nei comuni solventi organici.

I pesi molecolari medi (M_n e M_w), determinati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando come standard campioni di polistirene monodisperso, sono in accordo con quelli generalmente ricavati con questo tipo di polimerizzazione (10^3 - 10^4 g/mol).

La polidispersità (M_w/M_n) si attesta su valori piuttosto bassi a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

Tabella 1. Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti

	PT6Br	P(T6Br-co-T6TPP) 75/25	PT6TPP
Resa % ^a	73	27	57
Mn ^b	37.900	40.000	n.d.
Mw ^c /Mn	1.77	1.87	n.d.
DP _n ^d	155	104	n.d.
% HT	80	65	n.d.

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

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

^c Peso molecolare medio ponderale, determinato tramite GPC

^d Grado di polimerizzazione medio numerale: (Mn)/(peso dell'unità ripetitiva)

La lunghezza media delle catene (DP_n) di P(T6Br-co-T6TPP) risulta inferiore a quella di PT6Br a causa del maggiore ingombro del monomero contenente la porfirina che reagisce più difficilmente e porta, se in concentrazione elevata, ad insolubilità del polimero.

Per quanto riguarda la regioregolarità, si può osservare che la percentuale di concatenamenti testa-coda (% HT) determinata via ¹H-NMR, la cui descrizione è riportata successivamente, si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i politiofeni alchil-sostituiti polimerizzati via FeCl₃, a testimonianza del fatto che questa metodologia sintetica, pur non essendo regiospecifica, garantisce comunque una regioregolarità soddisfacente.

La composizione finale del co-polimero P(T6Br-co-T6TPP) (% mol ricavata tramite ¹H-NMR) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione, con 25% di unità ripetitive contenenti porfirina e 75% di unità bromurate.

3.2 Sintesi dei polimeri regioregolari

3.2.1 Sintesi di rr-PT6Br

Il politiofene regioregolare rr-PT6Br è stato ottenuto attraverso il metodo di sintesi definito come metodo GRIM (*GRIgnard Metathesis*)^[15], che si sviluppa in due passaggi in successione (Figura 15).

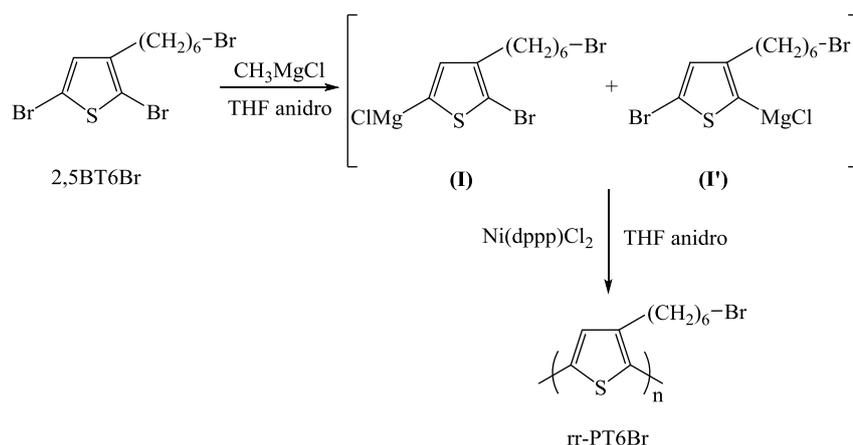


Figura 15. Schema di reazione per la sintesi di rr-PT6Br regioregolare.

Il primo passaggio prevede la formazione del reattivo di Grignard sul monomero 2,5BT6Br per reazione dello stesso con un quantitativo equimolare di metilmagnesio cloruro (CH_3MgCl) in THF anidro. Questa reazione procede con un moderato grado di regioselettività, privilegiando la formazione dell'isomero (I) rispetto a (I'), con rapporti che variano da 75/25 a 85/15.

Il secondo passaggio della reazione prevede l'aggiunta nell'ambiente di reazione del catalizzatore $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$.

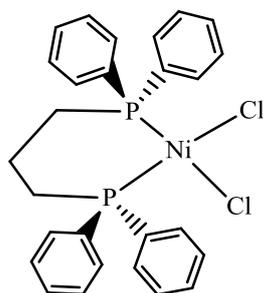


Figura 16. Catalizzatore $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$.

Ciò permette l'accrescimento delle catene macromolecolari del polimero attraverso un meccanismo di cross-coupling, un meccanismo 'chain-growth' definito quasi vivente che utilizza solo l'isomero (I) (Figura 17).

La fase iniziale vede la reazione di due equivalenti di monomero (I) con $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ che funge da iniziatore e determina la generazione di un composto di bis(organo)nicel, dove il monomero è trasferito sul metallo mentre l'alogeno si muove nella direzione opposta. Questo composto, per eliminazione riduttiva, porta alla formazione della coppia associata 5,5'-dibromobitienile (IV) (con accoppiamento TT) e Ni^0 (III). La coppia formatasi entra all'interno del ciclo catalitico e subisce addizione ossidativa su Ni^0 , che genera un composto di organonichel(II) ed eliminazione riduttiva che determina l'accrescimento della catena polimerica per addizione di unità monomeriche. Il polimero regioregolare ottenuto 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.

Attraverso questo tipo di polimerizzazione, il peso molecolare medio del polimero PT6Br potrebbe risultare basso in quanto, durante il meccanismo di reazione, il mezzo in cui essa avviene diventa eterogeneo a causa della formazione di aggregati polimerici insolubili che limitano l'accrescimento della catena macromolecolare.

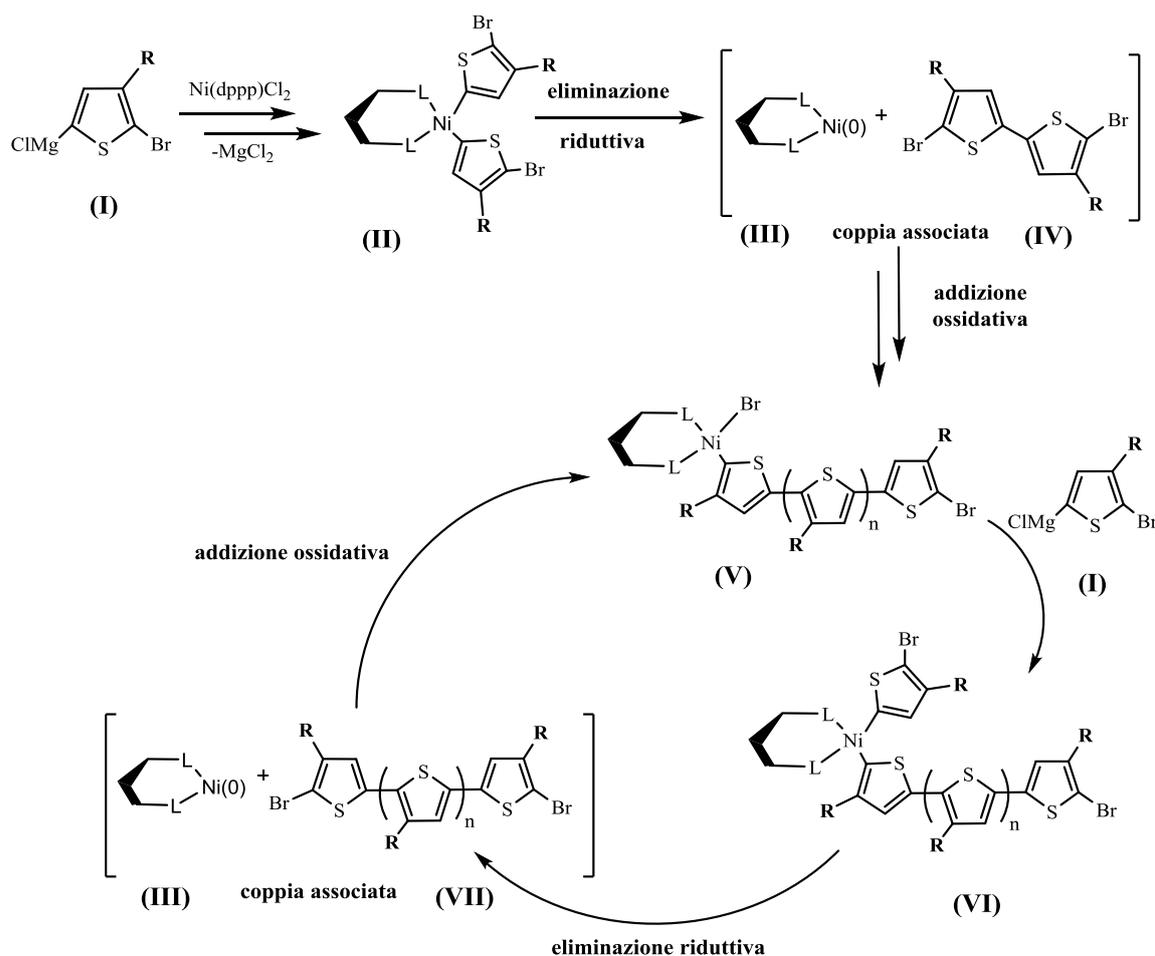


Figura 17. Meccanismo di polimerizzazione tramite cross-coupling (GRIM).

Il polimero viene ottenuto facendo sgocciolare all'interno della miscela di reazione un non solvente, che ne determina la precipitazione e il frazionamento, dal momento che monomero non reagito e oligomeri restano in soluzione.

3.2.2 Sintesi dei copolimeri rr-P(T6Br-co-T6TPP)

Il polimero regioregolare rr-PT6Br è stato funzionalizzato introducendo 5-(4-idrossifenil)-10,15,20-trifenilporfirina in catena laterale.

La funzionalizzazione di T6Br è stata eseguita facendo reagire, in un unico passaggio (Figura 18), il polimero regioregolare con diverse percentuali di TPPOH che hanno portato ai tre

copolimeri rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5 contenente il 5% in moli di TPPOH, rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10 contenente il 10% in moli di TPPOH e rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 contenente il 15% in moli di TPPOH.

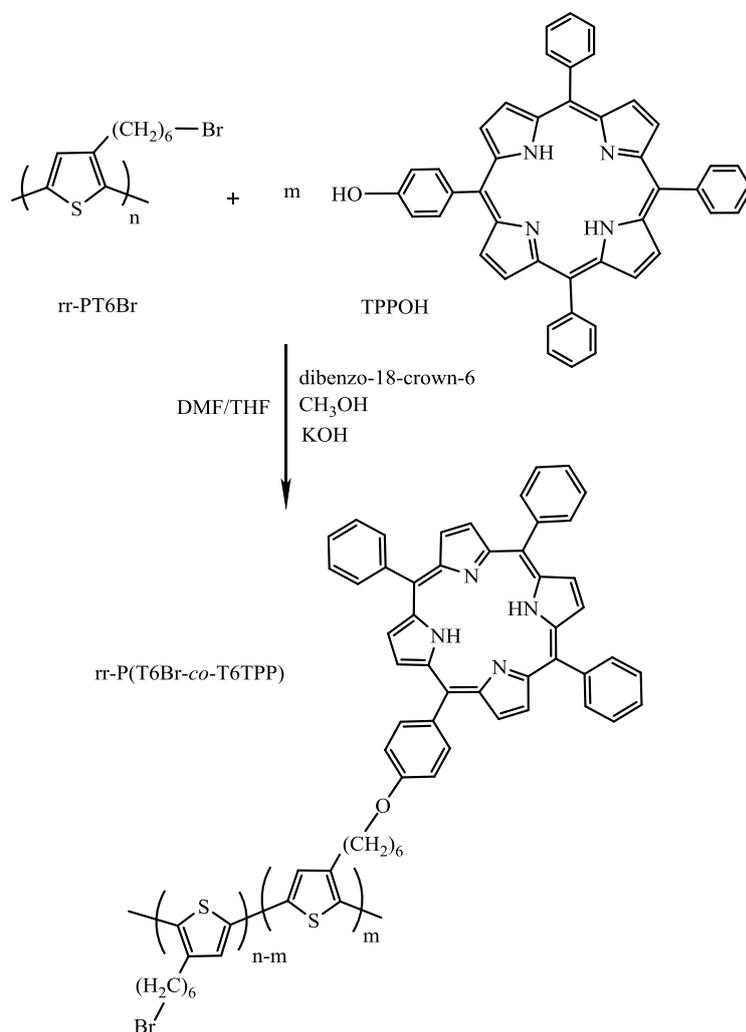


Figura 18. Schema generale per la sintesi di rr-P(T6Br-co-T6TPP).

Il processo di eterificazione è stato effettuato sciogliendo il derivato porfirinico in DMF anidra e aggiungendo una soluzione di KOH, metanolo ed etere corona, in grado di provocare la deprotonazione della porfirina. Dopo la formazione dello ione fenossido (ciò si verifica visivamente con il viraggio del colore della soluzione al verde), si passa al coupling con PT6Br. Tramite l'eterificazione di Williamson^[4] lo ione fenossido reagisce con l'alogenuro alchilico primario presente in catena laterale del polimero regioregolare. Questa reazione, di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, porta alla formazione del legame etereo tra il carbonio e l'ossigeno ed all'eliminazione del bromo.

Le rese e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riportate in Tabella 2. I pesi molecolari (M_n) sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) in THF, utilizzando come standard campioni di polistirene monodisperso.

Il peso molecolare ottenuto per rr-PT6Br risulta inferiore a quello dello stesso polimero non regioregolare PT6Br ottenuto in precedenza ^[6] (37900), a conferma del fatto che la polimerizzazione GRIM limita l'accrescimento delle macromolecole, a differenza di quanto accade con altri metodi di polimerizzazione (ad esempio polimerizzazione ossidativa con FeCl₃). Il PM della frazione solubile dei copolimeri risulta leggermente inferiore a quello del polimero di partenza a causa del maggiore ingombro del sostituente porfirinico, che causa insolubilità delle macromolecole con peso molecolare più elevato. Di conseguenza la lunghezza media delle catene (DP_n) di rr-P(T6Br-co-T6TPP) risulta inferiore a quella di rr-PT6Br.

La polidispersità (M_w/M_n) si attesta su valori piuttosto bassi a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

Tabella 2. Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti.

	rr-PT6Br	rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5	rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10	rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15
Resa %	57 ^{a)}	78 ^{b)}	81 ^{b)}	81 ^{b)}
M _n ^c	20100	13300	16100	16000
M _w ^d /M	1.4	1.4	1.2	1.2
DP _n ^e	82	49	53	49

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

^b Rese di post-funionalizzazione

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

^d Peso molecolare medio ponderale, determinato tramite GPC

^e Grado di polimerizzazione determinato tramite ¹H-NMR

Per quanto riguarda la regioregolarità, si può osservare che la percentuale di concatenamenti testa-coda (% HT) determinata tramite spettroscopia ¹H-NMR, si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i politiofeni alchil-sostituiti polimerizzati con metodi regioregolari. Per quanto riguarda i copolimeri rr-P(T6Br-co-T6TPP), la percentuale di concatenamenti HT risulta inferiore in quanto, essendo le catene macromolecolari più corte, risulta maggiormente significativo l'apporto dei terminali di catena accoppiati testa-testa, presenti nella polimerizzazione di tipo GRIM.

3.3 Sintesi dei polimeri privi di bromo in catena laterale

L'ultima serie di polimeri studiati è stata ottenuta attraverso diverse vie sintetiche:

- i copolimeri precursori $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$ tramite sintesi regiospecifica, utilizzando diversi rapporti di alimentazione tra i monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br (rispettivamente 80/20 e 75/25) (Figura 19);
- i copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6TPP})$ attraverso post funzionalizzazione con TPPOH dei copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$, ottenuti precedentemente (Figura 19);
- il copolimero $\text{P}(\text{T12H-co-T6TPP})$ tramite polimerizzazione non-regiospecifica tra i monomeri T12H e T6TPP, utilizzando un rapporto di alimentazione pari a 75/25 (Figura 21).

3.3.1 Sintesi dei copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$

I copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$ sono stati ottenuti attraverso la procedura GRIM utilizzando i monomeri in percentuali differenti: $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$ 80/20 originato dall'80% in moli di 2,5BT6H e dal 20% in moli di 2,5BT6Br e $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6Br})$ 75/25 originato dal 75% in moli di 2,5BT6H e dal 25% in moli di 2,5BT6Br (Figura 20).

3.3.2 Sintesi dei copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6TPP})$

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

La funzionalizzazione dei copolimeri regioregolari è stata eseguita facendoli reagire in un unico passaggio (Figura 19) con diverse percentuali di TPPOH che hanno portato ai due copolimeri $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6TPP})$ 80/20, contenente il 20% in moli di derivato porfirinico, e $rr\text{-P}(\text{T6H-co-T6TPP})$ 75/25, contenente il 25% in moli.

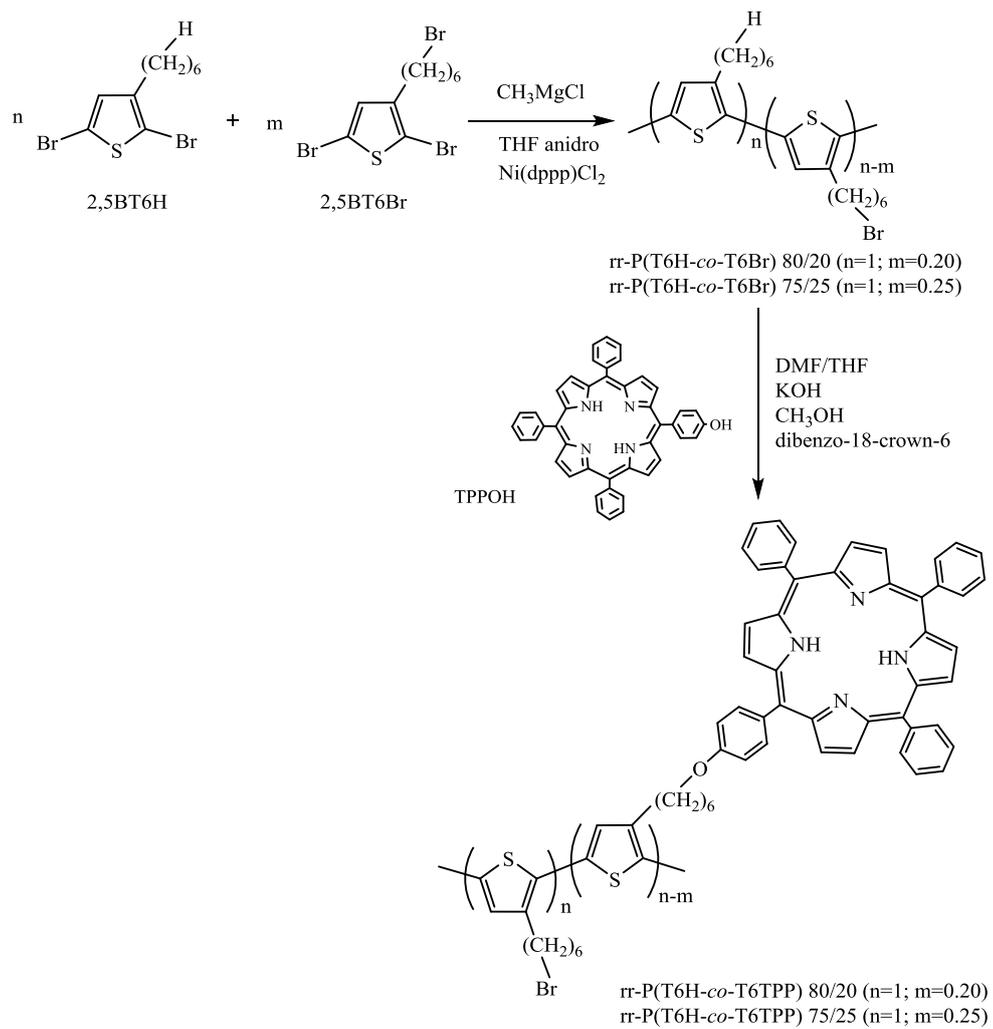


Figura 19. Schema di sintesi dei copolimeri regioregolari $rr\text{-}P(\text{T6H-co-T6TPP})$.

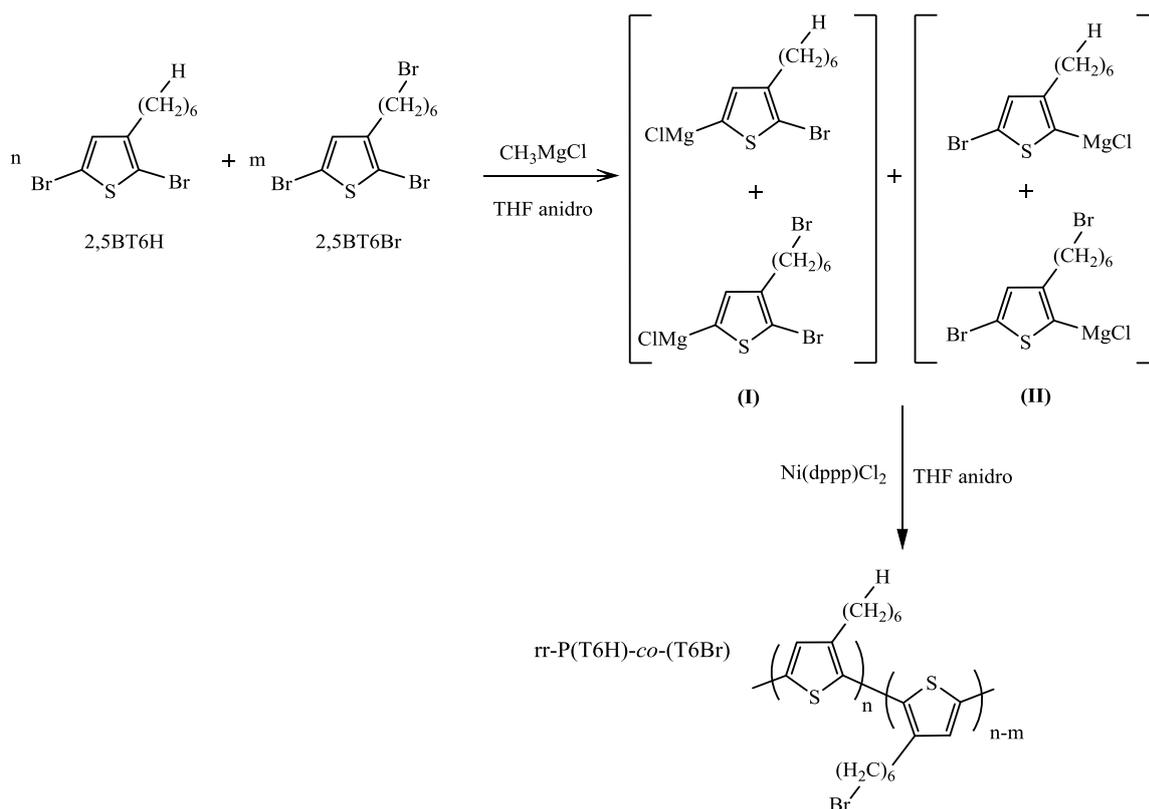


Figura 20. Schema di reazione per la sintesi del copolimero *rr*-P(T6H-co-T6Br).

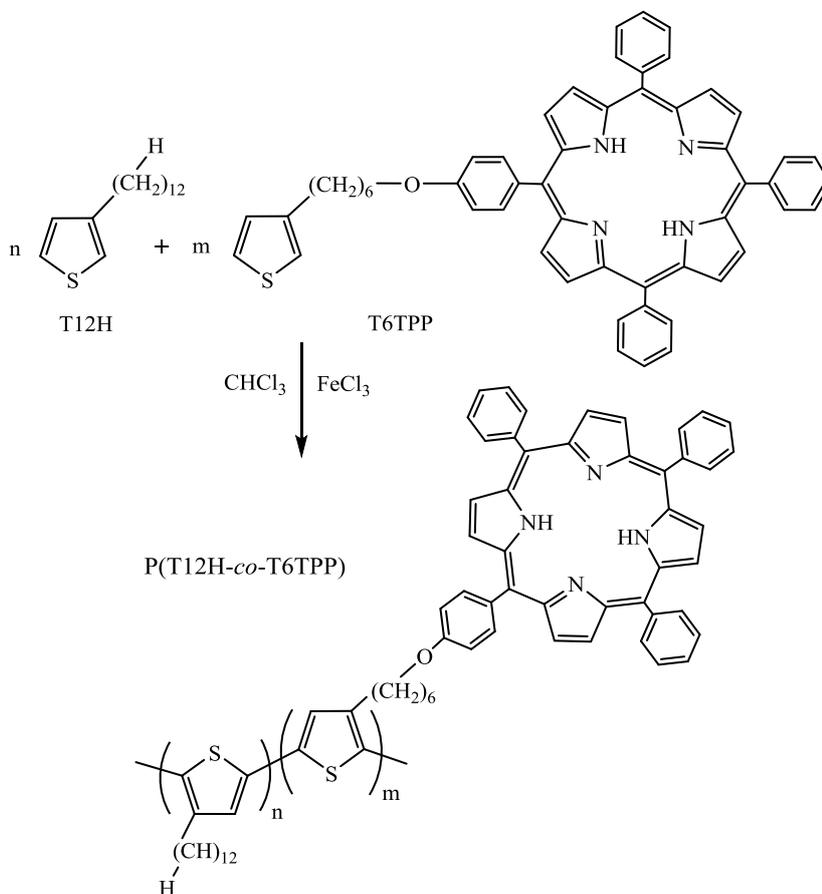


Figura 21. Schema di sintesi del copolimero non-regioregolare P(T12H-co-T6TPP).

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

Il copolimero P(T12H-co-T6TPP) è stato ottenuto attraverso la sintesi ossidativa in presenza di FeCl₃ di 3-dodeciltiofene (T12H) commerciale e T6TPP (Figura 21). Il meccanismo di reazione è il medesimo riportato nel sottoparagrafo 3.1.1. Il copolimero è stato preparato con un rapporto tra i monomeri T12H e T6TPP rispettivamente pari a 75/25.

3.3.4 Caratteristiche dei polimeri ottenuti

Le rese e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali di tutti i polimeri ottenuti sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3. Caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti.

	rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20	rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20	rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25	rr-P(T6H-co-T6TPP) 75/25	P(T12H-co-T6TPP) 75/25
Resa %	23 ^a	44 ^b	28 ^b	78 ^b	55 ^a
M_n^c	14316	17902	15068	18183	115626
M_w^d/M_n	1.2	1.2	1.3	1.1	1.2
DP_n^e	79	62	81	56	299

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

^b Rese di post-funzionalizzazione

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

^d Peso molecolare medio ponderale determinato tramite GPC

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

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

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

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

La percentuale di concatenamenti testa-coda, determinata tramite spettroscopia ¹H-NMR, si è rivelata in accordo con i valori ottenuti per i politiofeni alchil-sostituiti polimerizzati con metodi regioregolari [4]. Nei copolimeri rr-P(T6H-co-T6TPP), la percentuale di concatenamenti H-T risulta inferiore dopo la funzionalizzazione in quanto essendo le catene macromolecolari più

corte (DPn più basso), risulta maggiormente significativo l'apporto dei terminali di catena accoppiati T-T, presenti nella polimerizzazione di tipo GRIM.

Per quanto riguarda il polimero non regioregolare P(T12H-co-T6TPP) 75/25 è possibile notare come il DPn sia molto più elevato rispetto a quello dei copolimeri regioregolari contenenti il sostituente esilico, come è tipico della polimerizzazione ossidativa con FeCl₃, diversamente dalla GRIM.

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

4. Caratterizzazione dei polimeri funzionalizzati con porfirina e loro precursori

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

Mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ è stato possibile confermare le strutture di tutti i prodotti ottenuti, determinare la regioregolarità dei polimeri e valutare la composizione percentuale dei copolimeri.

In Figura 22 sono riportati gli spettri dei monomeri T6Br e T6TPP utilizzati per la sintesi non regiospecifica e dei rispettivi polimeri PT6Br e P(T6Br-*co*-T6TPP) 75/25.

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

- Spettro di T6Br: nella zona dei protoni aromatici sono visibili a 6.93 ppm e 7.24 ppm i multipletti relativi rispettivamente agli idrogeni in 2, 4 e in 5 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.41 ppm (t, $\text{CH}_2\text{-Br}$), a 2.64 ppm (t, CH_2 in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.25 ppm (multipletto relativo agli altri CH_2 della catena alifatica).
- Spettro T6TTP: nella zona dei protoni aromatici sono presenti i segnali caratteristici della 4-fenossi-trifenilporfirina in catena laterale. Si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.83 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.22 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.11 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti a 7.75 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.26 ppm; si osservano inoltre i segnali propri dell'anello tiofenico a 7.27 ppm e 6.99 ppm. Nella zona dei protoni alifatici si osservano i tripletti relativi ai protoni metilenici a 4.25 ppm ($\text{CH}_2\text{-O}$) e a 2.64 ppm (CH_2 in α all'anello tiofenico) e il mutipletto nell'intervallo 2.01-1.25 ppm relativo agli altri protoni metilenici della catena alifatica.

Confrontando gli spettri dei monomeri e dei rispettivi polimeri, la differenza più significativa riguarda i segnali relativi ai protoni dell'anello tiofenico, ovvero la parte aromatica dello spettro. La scomparsa dei segnali attribuiti agli H in posizione 5 e la diminuzione di quelli in posizione 2 e 4 confermano l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni α dell'anello e l'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare, come confermato dalla GPC.

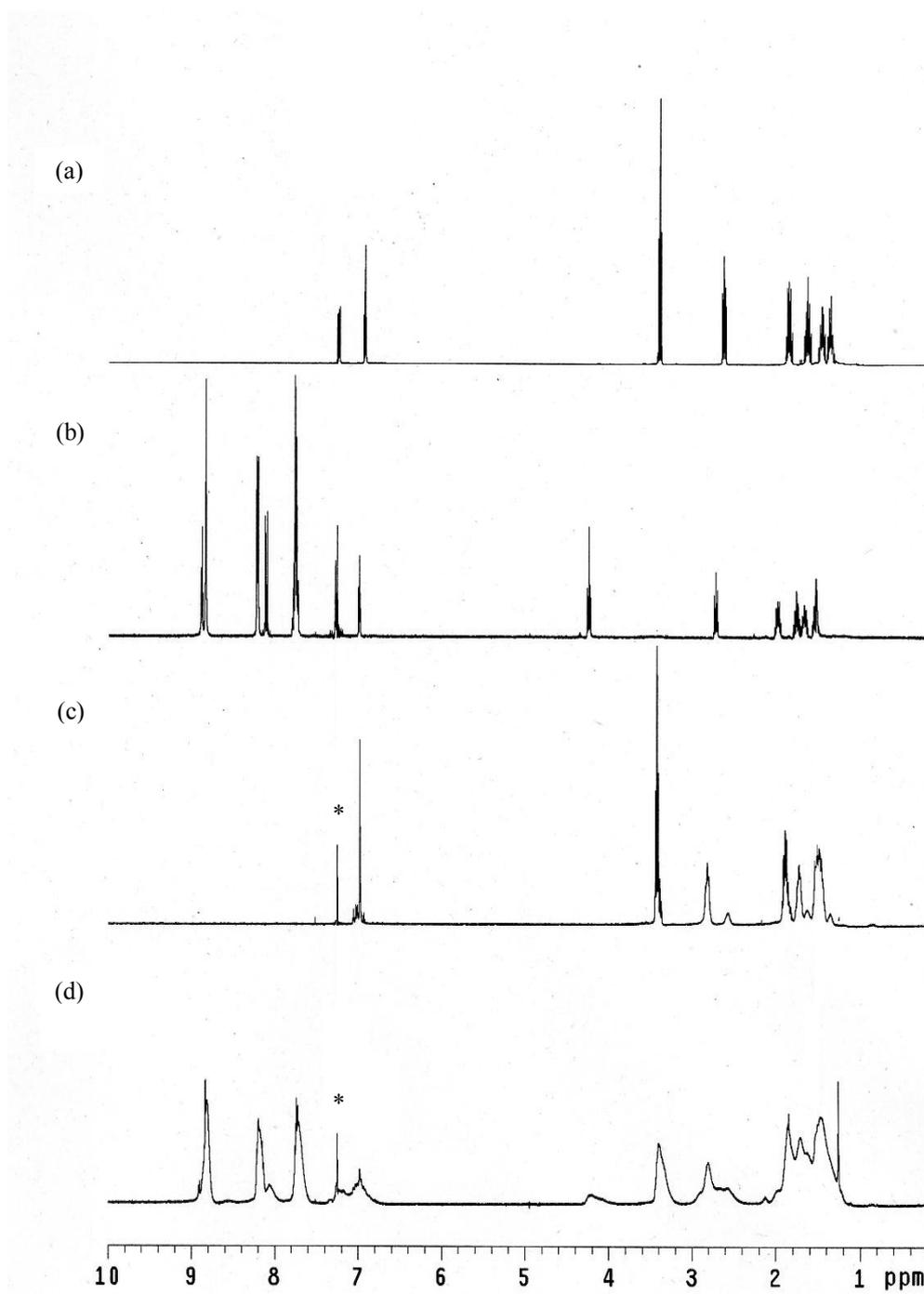


Figura 22. Spettri ^1H NMR di (a) T6Br, (b) T6TPP, (c) PT6Br, (d) P(T6Br-co-T6TPP) 75/25. I segnali indicati con asterisco (*) appartengono a CDCl_3 .

Una seconda differenza riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai protoni metilenici in α del sostituente. Questo sdoppiamento è dovuto alle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena. Come si nota per PT6Br in Figura 23, le possibili sequenze configurazionali dimere (diadi) sono tre: la diade relativa all'accoppiamento testa-coda (HT) dà origine al segnale a 2.83 ppm, mentre le diadi relative agli accoppiamenti irregolari testa-testa (HH) e coda-coda (TT) danno origine al segnale a 2.58 ppm, come riscontrato in analoghi politiofeni 3- sostituiti. ^[16, 17]

Il rapporto tra le aree dei due picchi permette di ricavare la percentuale di difetti presenti sulla catena e quindi di determinare il grado di regioregolarità della catena polimerica. I valori di percentuale di concatenamenti testa-coda (% HT) per i due polimeri in esame sono 80% per PT6Br e 65% per P(T6Br-co-T6TPP) 75/25, in accordo con quelli determinati per macromolecole ottenute tramite polimerizzazione con FeCl₃, che generalmente vanno dal 60 al 75% di concatenamenti HT. ^[16]

Ulteriori informazioni relative alla regioregolarità del polimero si possono ricavare dai protoni aromatici. Come evidenziato in Figura 24, che riporta la zona aromatica espansa per il polimero PT6Br, si possono ottenere quattro possibili sequenze configurazionali trimere degli anelli tiofenici (triadi), che danno origine a quattro segnali corrispondenti agli accoppiamenti HT-HT (6.98 ppm), HT-HH (7.01 ppm), TT-HT (7.03 ppm), e TT-HH (7.06 ppm). ^[17]

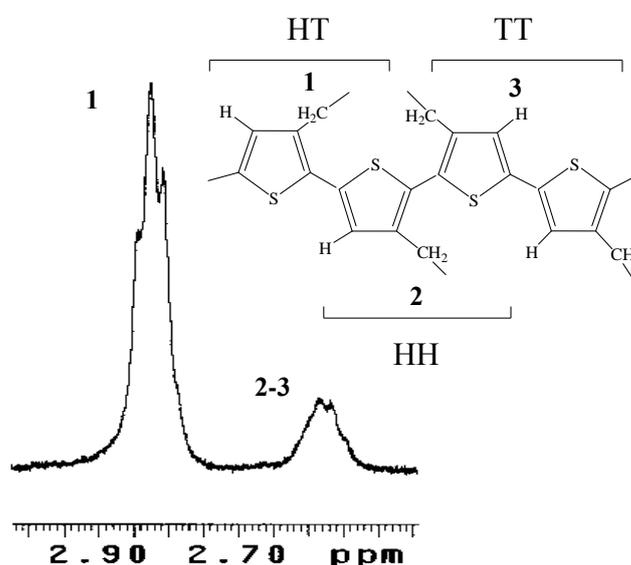


Figura 23. Espansione della zona α -metilenica del polimero PT6Br e diadi corrispondenti.

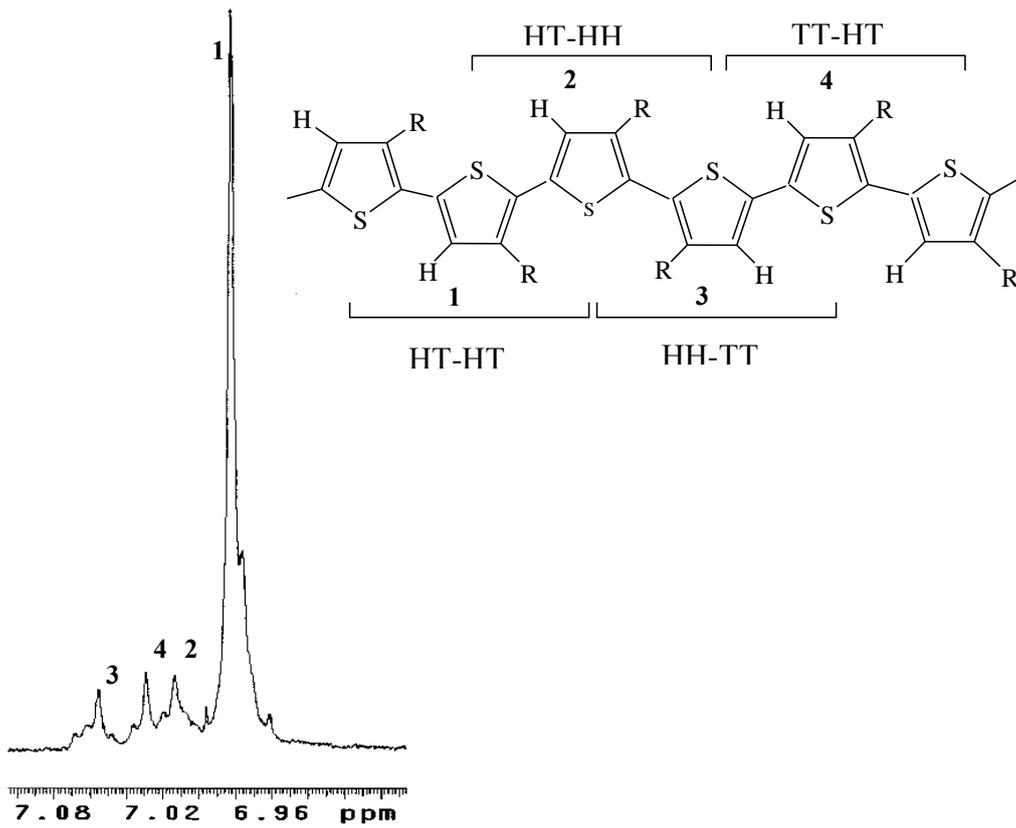


Figura 24. Espansione della zona aromatica del polimero PT6Br e triadi corrispondenti.

In Figura 25 sono riportati gli spettri di 2,5BT6Br, TPPOH e dei polimeri regioregolari rr-PT6Br e rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 in CDCl_3 .

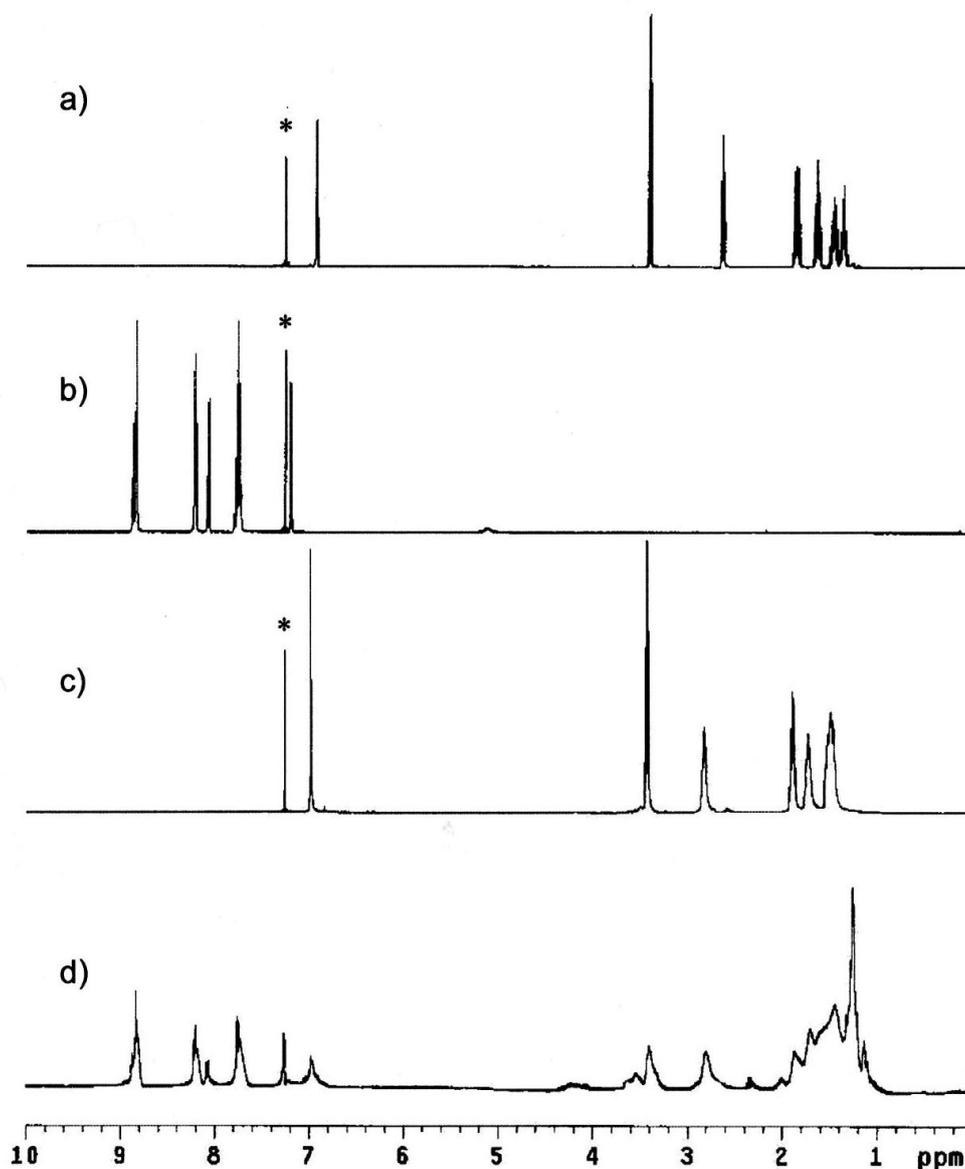


Figura 25. Spettri ^1H NMR di (a) 2,5BT6Br, (b) TPPOH, (c) rr-PT6Br, (d) rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15. I segnali indicati con asterisco (*) sono relativi a CDCl_3 .

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

- Spettro di 2,5BT6Br: nella zona di risonanza dei protoni aromatici è visibile a 6.78 ppm il singoletto relativo all'idrogeno in 4 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.41 ppm (t, $\text{CH}_2\text{-Br}$), a 2.54 ppm (t, CH_2 in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.35 ppm (multipletto relativo agli altri CH_2 della catena alifatica).

- Spettro di TPPOH: nella zona dei protoni aromatici si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.83 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.21 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.09 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti nell'intervallo tra 7.80-7.73 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.20 ppm; a 5.11 ppm si osserva il segnale relativo all'idrogeno dell'ossidrile (s, *OH*).
- Spettro di rr-PT6Br: confrontando lo spettro del monomero 2,5BT6Br con quello del polimero regioregolare, anche in questo caso, la differenza più significativa riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai protoni metilenici in α all'anello tiofenico dovuto alle diverse possibilità di concatenamento delle unità tiofeniche lungo la catena.^[17, 18] Nel caso di un polimero regioregolare, il segnale relativo agli accoppiamenti irregolari (non-HT) dovrebbe essere minimizzato in quanto la sintesi regioregolare porta prevalentemente alla formazione di concatenamenti HT, come si può osservare dalla Figura 26 nella quale la diade HT dà origine al segnale molto intenso a 2.83 ppm, mentre le diadi HH, TT danno origine ad un segnale a 2.59 ppm. Come detto in precedenza, il rapporto tra le aree dei due picchi permette di ricavare la percentuale di difetti presenti sulla catena e quindi di determinare il grado di regioregolarità della catena polimerica (%HT) che risulta essere 91%.

Il secondo segnale, relativo alle diadi non HT, risulta sovrapposto alle risonanze dei gruppi terminali.^[25, 26, 27] Per questo motivo, il grado di regioregolarità determinato deve essere considerato sottostimato rispetto alla situazione reale. Una valutazione più attendibile può essere ottenuta dalla osservazione della regione relativa ai protoni aromatici dove la risonanza delle triadi non HT relativa ai gruppi ripetenti è diversa da quella dei gruppi terminali.^[18, 27]

Dal momento che non si osservano segnali apprezzabili in questa regione, si può concludere che il polimero presenti un grado di regioregolarità abbastanza elevato, vicino al 100%.

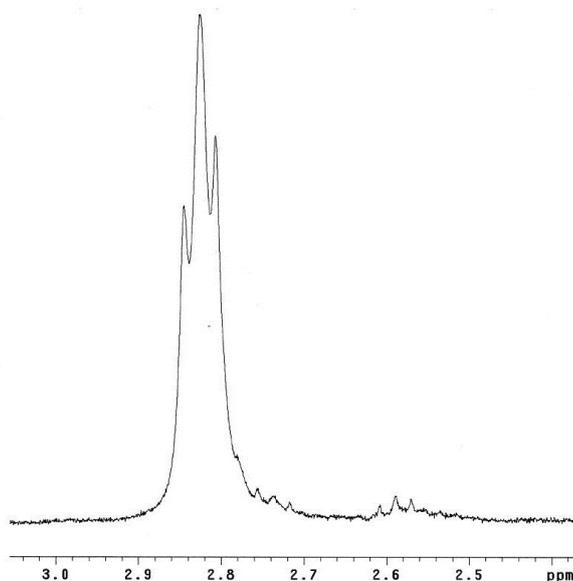


Figura 26. Espansione della zona α -metilenica del polimero rr-PT6Br e diadi corrispondenti.

- Per quanto riguarda i copolimeri (in Figura 25 è riportato lo spettro di rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15, rappresentativo anche degli altri due copolimeri) si può osservare la presenza dei segnali aromatici relativi al gruppo porfirinico, la scomparsa del segnale relativo ai protoni dell'ossidrile a 5.11 ppm e la comparsa del segnale a 4.23 ppm relativo ai protoni metilenici in posizione α del gruppo fenossi legato alla porfirina, tutto ciò a conferma della avvenuta reazione di post funzionalizzazione. E' possibile inoltre verificare la resa della reazione di post funzionalizzazione, ovvero la percentuale di unità ripetitive contenenti porfirina effettivamente presenti nel copolimero, mettendo in relazione i protoni metilenici in posizione α al gruppo fenossi legato alla porfirina rispetto a quelli in posizione α al tiofene presenti in entrambe le unità del copolimero. Per tutti e tre i copolimeri la composizione finale (% in moli) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione.

In Figura 27 sono riportati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ di 2,5BT6H, 2,5BT6Br, rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 e rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20 in CDCl_3 (gli spettri dei corrispondenti copolimeri 75/25 sono del tutto simili).

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

- *Spettro di 2,5BT6H:* nella zona di risonanza dei protoni aromatici è visibile a 6.78 ppm il singoletto relativo all'idrogeno in 4 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 2.51 ppm (t, CH_2 in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo a 1.58-1.22 ppm (multipletti relativi agli altri CH_2 della catena

alifatica), mentre a 0.89 ppm è presente il tripletto relativo al metile terminale della catena alifatica.

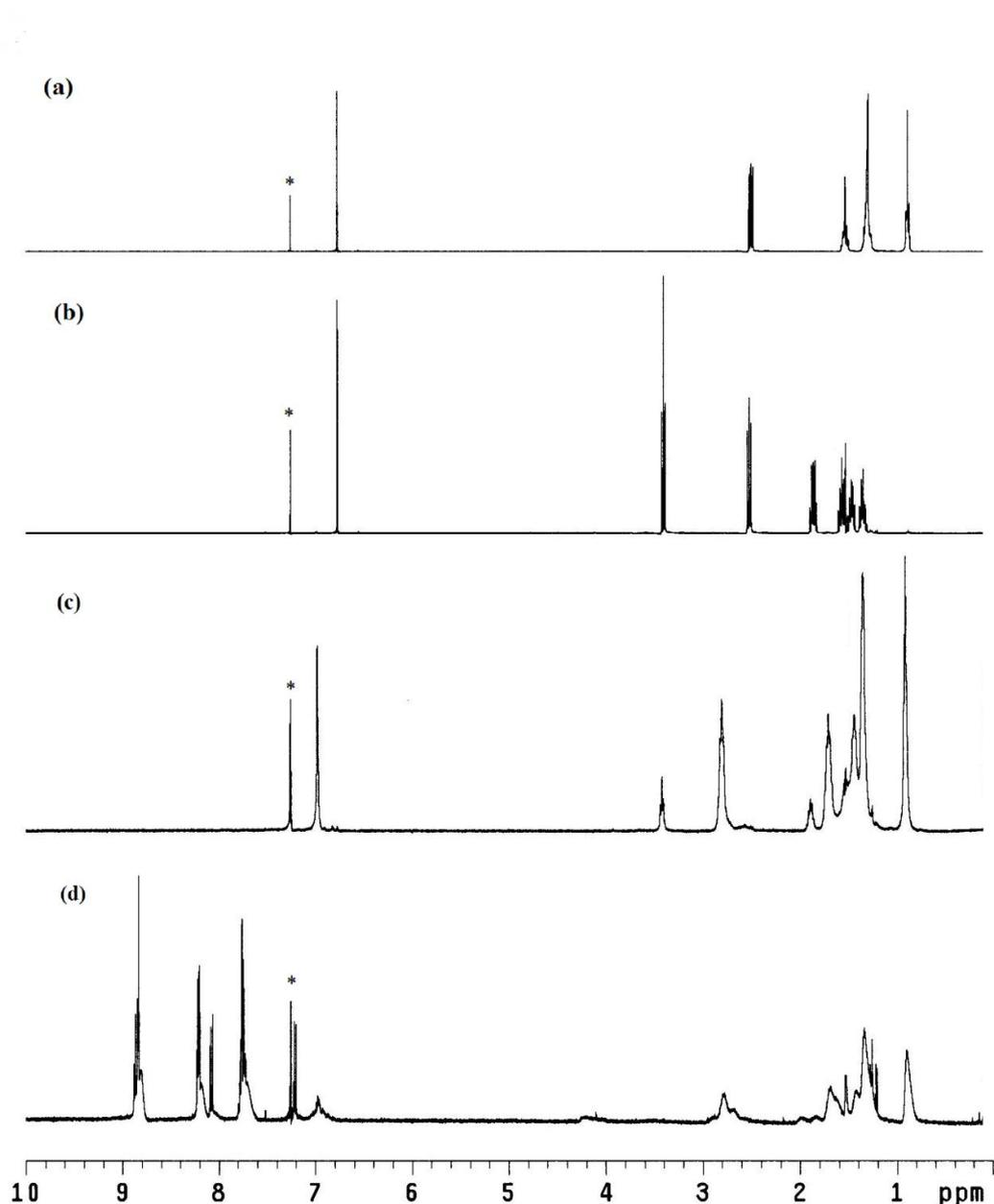


Figura 27. Spettri $^1\text{H-NMR}$ di (a) 2,5BT6H, (b) 2,5BT6Br, (c) *rr-P(T6H-co-T6Br)* 80/20, (d) *rr-P(T6H-co-T6TPP)* 80/20. I segnali indicati con (*) sono relativi a CDCl_3 .

- *Spettro di 2,5BT6Br*: oltre al segnale dell'idrogeno tiofenico presente a 6.78 ppm, nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 3.41 ppm (t, $\text{CH}_2\text{-Br}$), a 2.52 ppm (t, CH_2 in α all'anello tiofenico) e nell'intervallo 1.86-1.35 ppm (multipletti relativi agli altri CH_2 della catena alifatica).
- *Spettro del copolimero rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20*: come per il caso precedente, confrontando lo spettro con quello dei comonomeri di partenza, la differenza più significativa riguarda lo sdoppiamento nello spettro del polimero del segnale relativo ai

protoni metilenici in α all'anello tiofenico (nell'intervallo 2.89-2.46 ppm). Il grado di regioregolarità % HT anche in questo caso risulta prossimo al 100% poiché, osservando la regione relativa ai protoni aromatici, dove la risonanza delle triadi non-HT dei gruppi ripetenti è diversa da quella dei gruppi terminali, non si osservano segnali apprezzabili. E' possibile verificare la percentuale di unità ripetitive contenenti il bromo presenti nel copolimero (Figura 28) mettendo in relazione l'area relativa ai protoni metilenici in posizione α all'atomo di bromo rispetto alle aree dei protoni metilenici in posizione α rispetto al tiofene presenti in entrambe le unità del copolimero. Per tutti e due i copolimeri la composizione finale (% in moli) riflette esattamente la composizione dell'alimentazione.

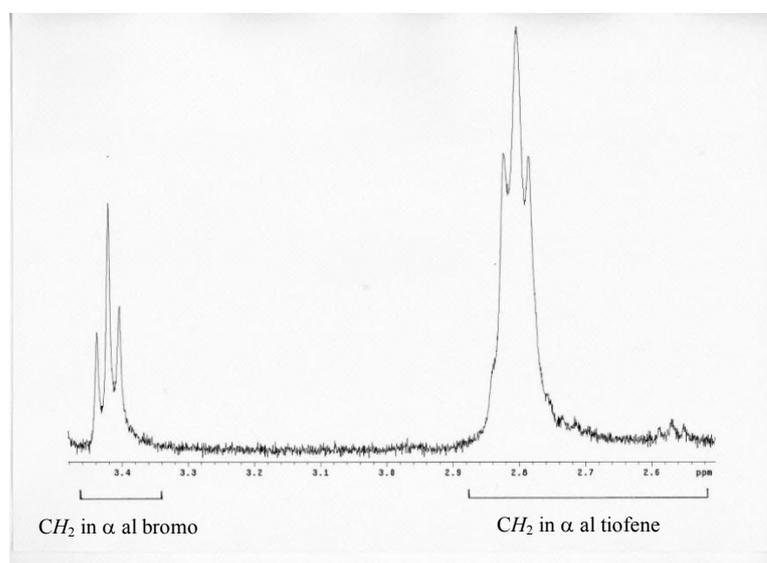


Figura 28. Espansione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ della zona α -metilenica del copolimero *rr-P(T6H-co-T6Br)* 80/20.

- *Spettro del copolimero rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20:* nella zona dei protoni aromatici sono presenti i segnali caratteristici della 4-fenossi-trifenilporfirina in catena laterale. Si osservano i picchi relativi agli idrogeni del pirrolo a 8.85 ppm, quelli in *orto* ai fenili monosostituiti a 8.22 ppm, quelli in *meta* al gruppo fenossi a 8.08 ppm, quelli in *meta* e *para* ai fenili monosostituiti a 7.76 ppm e quelli in *orto* al gruppo fenossi a 7.22 ppm. Si osservano inoltre i picchi relativi alla presenza del tiofene a 6.97 ppm (H in 4 nell'anello tiofenico) e 2.83-2.61 ppm (CH_2 in α anello tiofenico). Nella zona dei protoni alifatici troviamo un segnale a 4.21 ppm (CH_2 in α O-fenile), il multipletto nell'intervallo a 2.00-1.11 ppm relativo ai CH_2 della catena alifatica e a 0.90 ppm l'assorbimento del CH_3 . La comparsa del segnale a 4.21 ppm relativo ai protoni metilenici in α al gruppo fenossi legato alla porfirina e la scomparsa del segnale relativo ai CH_2 legati al bromo confermano l'avvenuta reazione di post-funzionalizzazione.

Per quanto riguarda il copolimero non regioregolare contenente in catena laterale un gruppo dodecilico, in Figura 29 sono riportati gli spettri di T12H, T6TPP e P(T12H-co-T6TPP) 75/25 in CDCl₃.

- *Spettro di T12H*: nella zona di risonanza dei protoni aromatici è visibile a 6.89 ppm un segnale relativo agli idrogeni in 2 e 4 dell'anello tiofenico e a 7.22 il segnale relativo all'idrogeno in 5 dell'anello tiofenico; nella zona dei protoni alifatici si osservano i segnali relativi ai protoni metilenici a 2.61 ppm (CH₂ in α all'anello tiofenico), nell'intervallo a 1.68-1.19 ppm (multipletti relativi agli altri CH₂ della catena alifatica) e a 0.89 ppm il tripletto relativo al metile al termine della catena alifatica.
- *Spettro di T6TPP*: nella zona dei protoni aromatici sono presenti segnali caratteristici alla 4-fenossi-trifenilporfirina presente in catena laterale, oltre a quelli propri dell'anello tiofenico a 7.27 e 6.99 ppm. Nella zona dei protoni alifatici è possibile osservare la presenza di segnali relativi ai protoni metilenici a 4.25 ppm (CH₂-O) e a 2.64 ppm (CH₂ in α all'anello tiofenico) e il multipletto nell'intervallo 2.01-1.25 ppm relativo ai protoni metilenici della catena alifatica.
- *Spettro del copolimero P(T12H-co-T6TPP) 75/25*: confrontando lo spettro con quello dei monomeri di partenza, la differenza più significativa riguarda i segnali relativi ai protoni dell'anello tiofenico, ovvero la parte aromatica dello spettro. La scomparsa del segnale relativo all'idrogeno in posizione 5 e la diminuzione di quelli in posizione 2 e 4 confermano l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni α dell'anello e l'ottenimento di un polimero ad elevato peso molecolare, come confermato dalla GPC.

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

Il grado di regioregolarità (%HT) risulta essere pari al 61% è ottenuto esaminando l'intervallo 3-4.43 ppm è in accordo con i valori determinati per macromolecole ottenute tramite polimerizzazione con FeCl₃. Tale valore resta comunque nettamente inferiore rispetto a quelli ottenuti con sintesi regioregolari viste per i precedenti copolimeri.

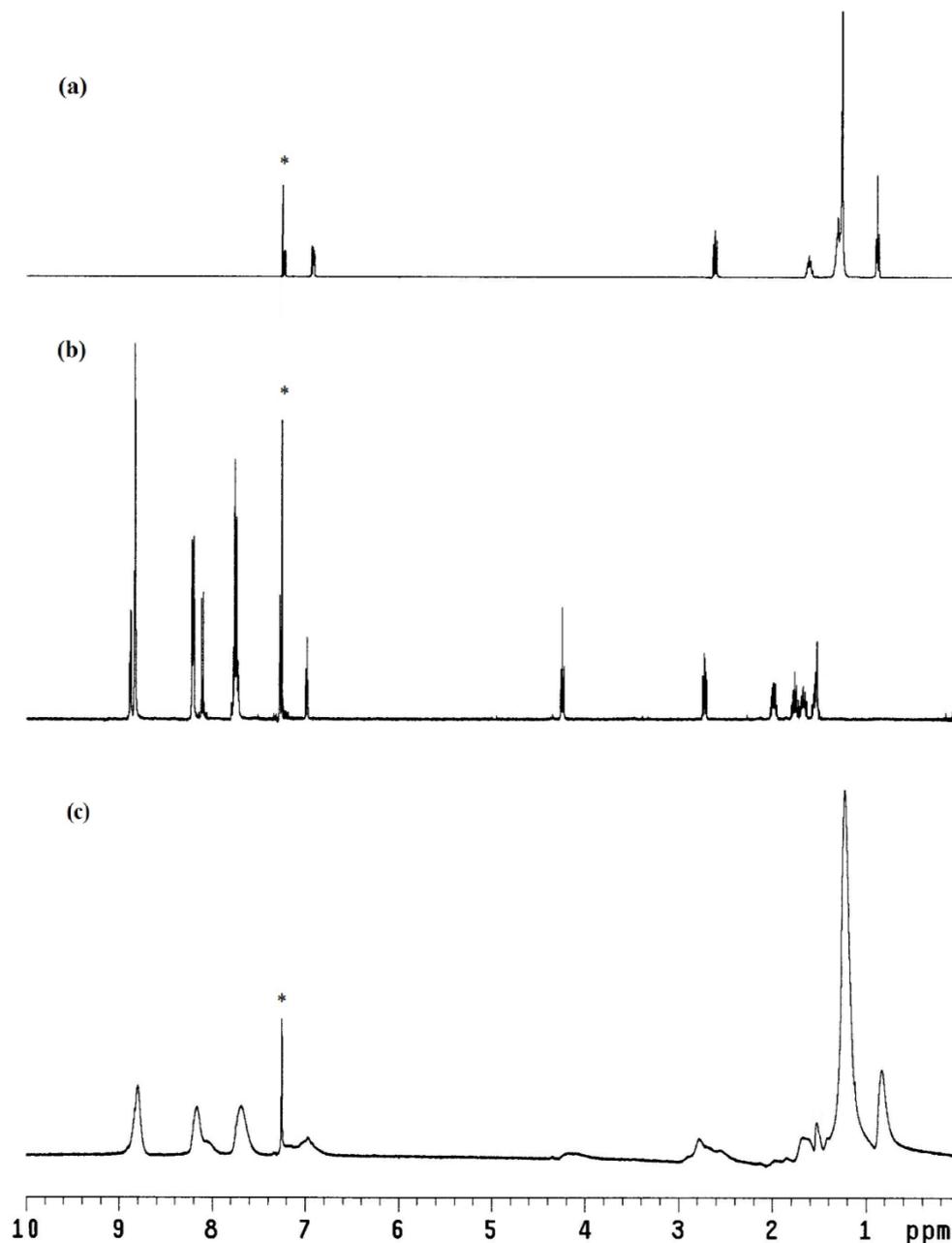


Figura 29. Spettri $^1\text{H-NMR}$ di (a) T12H, (b) T6TPP e (c) P(T12H-co-T6TPP) 75/25.
I segnali indicati con (*) sono relativi a CDCl_3 .

4.2 Spettroscopia FT-IR

I monomeri e i polimeri sintetizzati sono stati analizzati mediante spettroscopia FT-IR, su disco e pasticca di KBr.

Gli assorbimenti caratteristici dei monomeri sono riportati in Tabella 4.

Negli spettri dei monomeri T6Br, T12H e T6TPP si osservano tre bande rispettivamente a 3102 cm^{-1} , 3014 cm^{-1} e 3103 cm^{-1} attribuibili allo stretching dei legami C-H in α all'anello tiofenico e

3046 cm^{-1} , 3066 cm^{-1} e 3054 cm^{-1} dovute allo stretching dei legami C-H in β . Sono inoltre presenti due bande molto intense a 773 e 800 cm^{-1} caratteristiche del bending fuori dal piano dell'idrogeno in posizione 4 di un tiofene monosostituito.

Negli spettri dei monomeri 2,5BT6H e 2,5BT6Br si osservano bande rispettivamente a 3088 e 3086 cm^{-1} attribuibili allo stretching del legame C-H in β all'anello tiofenico. E' inoltre presente una banda molto intensa rispettivamente a 824 e 826 cm^{-1} , caratteristica del bending fuori dal piano del legame C-H di un tiofene 2, 3, 5 trisostituito.^[19, 20]

Tabella 4. Principali assorbimenti IR dei monomeri (cm^{-1}).

	T6Br	2,5BT6H	2,5BT6Br	T12H	T6TPP
v N-H porfirina	---	---	---	---	3318
v C-H in α tiofene	3102	---	---	3104	3103
v C-H in β tiofene	3046	3088	3086	3066	3054
v CH ₃ antisimmetrico	---	2954	---	2958	---
v CH ₂ antisimmetrico	2931	2926	2932	2923	2928
v CH ₂ simmetrico	2855	2856	2855	2852	2854
v C=C antisimmetrico	1536	1541	1541	1598	1597
v C=C simmetrico	1460	1464	1461	1467	1471
γ CH ₃	---	1383	---	1377	---
v C-O antisimmetrico	---	---	---	---	1245
v C-O simmetrico	---	---	---	---	1175
γ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	---	824	826	---	---
γ C-H tiofene monostituito	773, 684	---	---	773, 684	n.d.
γ C-H sistema porfirinico	--	---	---	---	800, 701
v C-Br	634, 559	651, 559	644, 561	---	---

Analizzando gli spettri dei polimeri e dei copolimeri (Tabella 5), si nota innanzitutto la scomparsa delle bande a 3102 e 3103 e 3104 cm^{-1} , mentre rimangono i segnali leggermente spostati rispettivamente dei C-H in β al tiofene: ciò dimostra che, come atteso, la polimerizzazione ha avuto luogo solo nelle posizioni α del monomero e sono assenti β coupling. L'avvenuta polimerizzazione è confermata anche dalla comparsa di bande di assorbimento tra 819 e 832 cm^{-1} , assegnabili al bending fuori dal piano del C-H di tiofene 2,3,5 trisostituiti.^[19, 20]

Dalla bibliografia^[19, 21, 22] è noto che per i poli(3-alciltiofene) la banda di assorbimento relativo alla vibrazione C-H dell'anello trisostituito fuori dal piano si sposta a frequenze maggiori al diminuire della regioregolarità. Questo importante parametro viene però ricavato con maggiore accuratezza attraverso spettri ¹H-NMR discussi in precedenza.

Sia negli spettri dei monomeri che in quelli dei polimeri tra 2931 e 2851 cm^{-1} troviamo gli stretching antisimmetrico e simmetrico dei CH_2 del sostituente in α all'anello.

Tra 1430 e 1470 cm^{-1} sono presenti le bande relative allo stretching simmetrico $\text{C}=\text{C}$ degli anelli aromatici ed eteroaromatici. Infine, negli spettri del monomero T6TPP e dei polimeri contenenti il derivato della porfirina risultano molto evidenti le bande tra 3318 e 3324 cm^{-1} dovute alla presenza del legame N-H degli anelli pirrolici e le bande tra 1260 e 1235 cm^{-1} relative allo stretching antisimmetrico e a 1175, 1166 e 1175 cm^{-1} relative a quello simmetrico del legame C-O-C. Sono inoltre presenti tra 700 e 800 cm^{-1} le bande imputabili alla deformazione dei C-H del sistema porfirinico. Scompare invece nel polimero PT6TPP l'assorbimento a 630 cm^{-1} relativo al legame C-Br. Questi dati confermano l'avvenuta sostituzione del bromo con il derivato porfirinico.

Tabella 5. Principali assorbimenti IR dei polimeri (cm^{-1}).

	PT6Br	rr-PT6Br	PT6TPP	P(T6Br-co-T6TPP)	rr-P(T6H-co-T6Br)	rr-P(T6H-co-T6TPP)	P(T12H-co-T6TPP)
ν N-H porfirina	---	---	3324	3319	---	3320	3318
ν C-H in β tiofene	3055	3052	3046	3056	3052	3056	3056
ν C-H aromatici porfirina	---	---	3023	3021	---	3028	3023
ν CH_3 antisimmetrico	---	---	---	---	2952	2948	2942
ν CH_2 antisimmetrico	2930	2926	2924	2923	2913	2924	2923
ν CH_2 simmetrico	2855	2853	2853	2854	2851	2853	2852
ν $\text{C}=\text{C}$ antisimmetrico	1513	1510	1597	1598	1507	1598	1598
ν $\text{C}=\text{C}$ simmetrico	1460	1456	1437	1464	1460	1470	1467
γ CH_3	---	---	---	---	1379	1324	1384
ν C-O antisimmetrico	---	---	1235	1245	---	1260	1245
ν C-O simmetrico	---	---	1166	1175	---	1171	1174
γ C-H tiofene 2, 3, 5 trisostituito	832	826	845	844	816	816	819
γ C-H sistema porfirinico	---	---	797, 697	801, 701	---	800, 700	800, 700
ν C-Br	645,561	643, 562	---	647, 560	660, 601	---	---

4.3 Analisi termiche TGA e DSC

La caratterizzazione termica dei polimeri e copolimeri riguarda la determinazione della temperatura di decomposizione (T_d) mediante analisi termogravimetrica (TGA) e la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) mediante analisi DSC.

Tabella 6. Temperature di decomposizione (T_d), di transizione vetrosa (T_g), di fusione (T_f) e di cristallizzazione (T_c) dei polimeri sintetizzati.

	T_d [°C]	T_g [°C]	T_f [°C]	T_c [°C]
PT6Br	337	15	\	\
P(T6Br-co-T6TPP) 75/25	289	60	\	\
PT6TPP	420	65	\	\
rr-PT6Br	330	55	155	110
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5	329	46	\	\
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10	318	47	\	\
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15	319	66	\	\
rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20	331	\	201	153
rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20	359	100	\	\
rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25	331	\	170	132
rr-P(T6H-co-T6TPP) 75/25	417	95	\	\
P(T12H-co-T6TPP) 75/25	424	73	\	\

Nelle Figure 30, 31 e 32 sono riportate le curve termogravimetriche ottenute riscaldando i campioni in azoto fra 30 e 900 °C alla velocità di riscaldamento di 20°C/min.

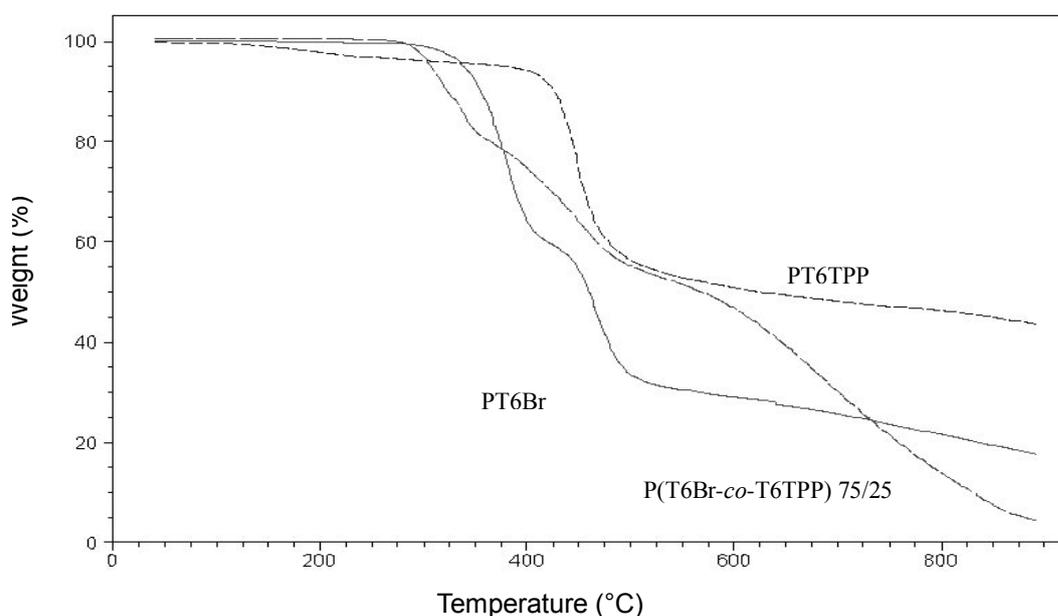


Figura 30. Termogramma di PT6Br, P(T6Br-co-T6TPP) 75/25 e PT6TPP.

Come si può osservare nelle Figure 30 e 31 e Tabella 6, tutti i polimeri e copolimeri contenenti bromo e privi di porfirina mostrano resistenza al calore fino a circa 320 °C, temperatura alla quale iniziano a decomporsi. Osservando i termogrammi, la perdita di peso avviene in tre momenti, poiché prima della degradazione della catena polimerica ha luogo la decomposizione della catena laterale. La prima perdita di peso è del 40% e potrebbe corrispondere alla perdita di HBr, oppure al distacco della parte terminale della catena laterale (-CH₂Br, -CH₂CH₂Br), con formazione di un sistema stabile per poco, fino a 430 °C, temperatura alla quale si ha perdita totale della catena laterale. Nell'ultimo intervallo da circa 500 °C a 900 °C si ha la decomposizione graduale dello scheletro politiofenico.

Un andamento simile viene riscontrato per i copolimeri contenenti bromo e porfirina, i quali mostrano una resistenza al calore che tende a diminuire rispetto al polimero bromurato all'aumentare del grado di sostituzione col sistema porfirinico delle strutture esaminate.

La temperatura di decomposizione di PT6TPP mostra valori elevati (420°C), indicativi delle forti interazioni dipolari (aggregazione) tra i gruppi porfirinici presenti in catena laterale che determinano una maggiore stabilità termica. Nel termogramma si evidenzia la scomparsa della prima perdita di peso dovuta alla decomposizione della catena laterale (presente solo nei copolimeri bromurati).

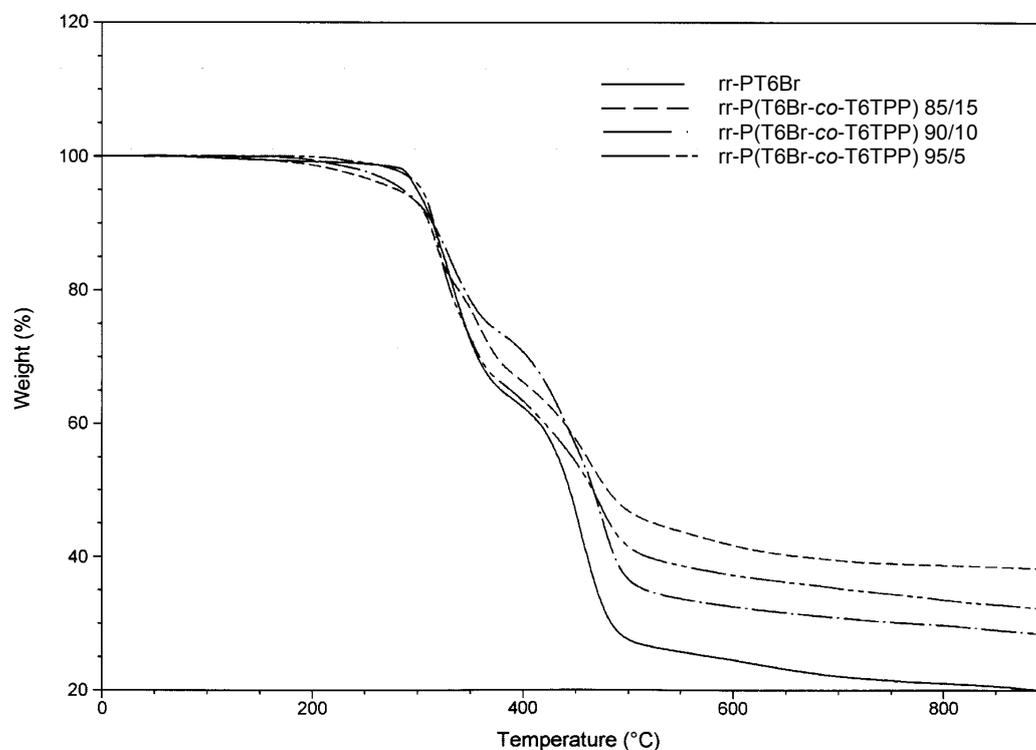


Figura 31. Termogramma del polimero rr-PT6Br e dei copolimeri rr-P(T6Br-co-T6TPP).

Lo stesso andamento si evidenzia nei termogrammi dei copolimeri post-funzionalizzati rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20 e 75/25 (Figura 32) che mostrano temperatura di decomposizione più

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

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

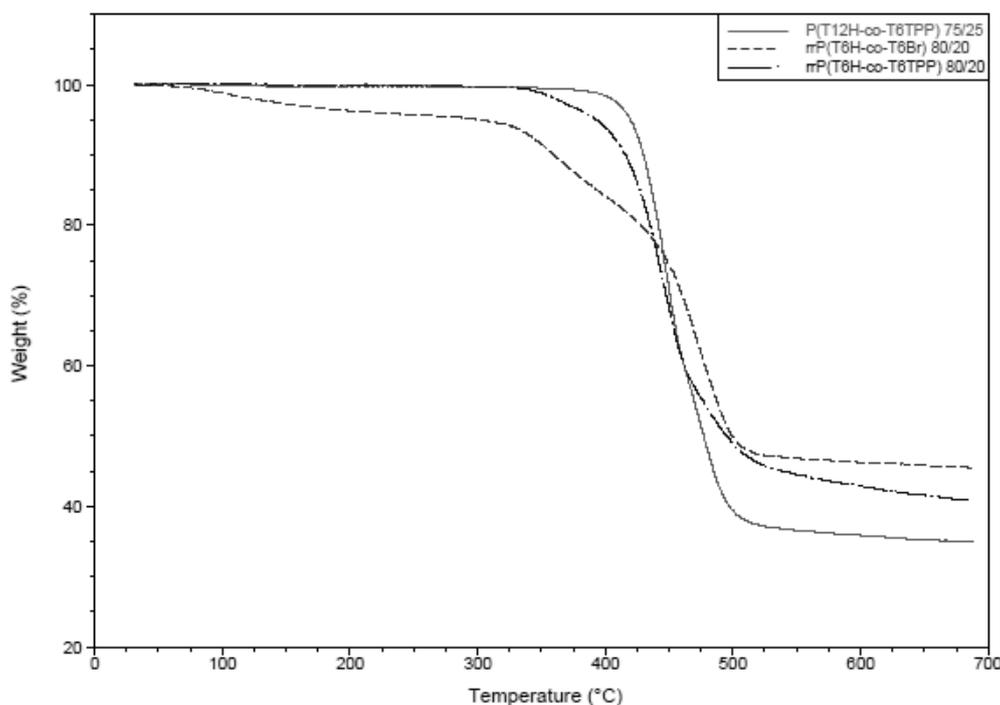


Figura 32. Termogramma dei copolimeri *rr*-P(T6H-co-T6TPP) e P(T12H-co-T6TPP) 75:25.

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

Tutti i polimeri e copolimeri mostrano una transizione termica del secondo ordine attribuibile ad una transizione vetrosa (T_g), come riportato nella Tabella 6.

Per i copolimeri regioregolari contenenti porfirina la T_g tendenzialmente aumenta all'aumentare del contenuto porfirinico, probabilmente a causa della presenza di interazioni tra gli anelli porfirinici in catena laterale che riducono la mobilità della macromolecola.

Non si osservano picchi di fusione cristallina per il polimero non regioregolare PT6Br in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di questo materiale allo stato solido. Invece PT6TPP presenta un picco endotermico di fusione attorno a 300°C e picco esotermico di cristallizzazione sopra 100 °C (rinvenibile anche nel termogramma di P(T6Br-co-T6TPP) 75/25 attorno a 130 °C). Questo comportamento può essere attribuito alla presenza di forti interazioni π fra gli anelli porfirinici in catena laterale, che riducono la mobilità della catena macromolecolare

aumentando così notevolmente la rigidità del materiale e la sua capacità di disporsi in una struttura ordinata.

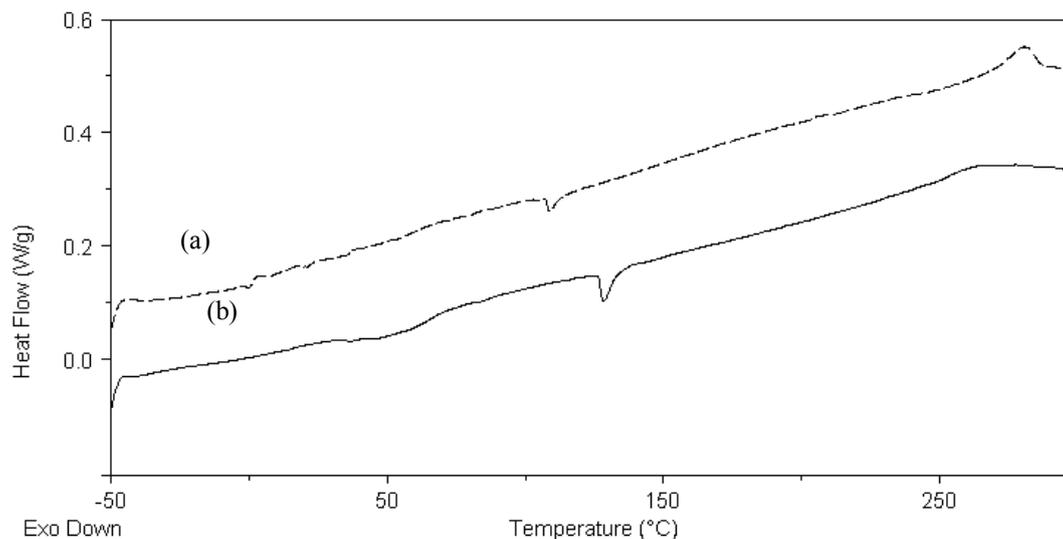


Figura 33. Curve DSC di PT6TPP: (a) I ciclo, (b) II ciclo di riscaldamento.

Per rr-PT6Br e i copolimeri bromurati regioregolari rr-P(T6H-co-T6Br) si osservano picchi endotermici di fusione cristallina ed esotermici di cristallizzazione. Questi dati sono in accordo con la struttura maggiormente ordinata dei polimeri regioregolari i quali hanno la capacità di fondere e di riorganizzarsi nuovamente in strutture dotate di maggiore ordine e cristallinità. Per il copolimero rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25 aumentando il contenuto di sostituenti bromurati, si può notare che le temperature di fusione e di cristallizzazione diminuiscono (rispettivamente 170 e 132 °C) rispetto a rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 (201 e 153 °C) .

Non si è osservato invece alcun picco di fusione per i copolimeri contenenti porfirina in accordo con la presenza di sistemi porfirinici in catena laterale che limitano l'organizzazione delle catene stesse in strutture solo parzialmente cristalline, con un ordine a corto raggio.

Stesso discorso vale per il copolimero P(T12H-co-T6TPP) 75/25 dove la temperatura di transizione vetrosa risulta ancora inferiore grazie alla maggiore lunghezza del sostituente dodecilico laterale.

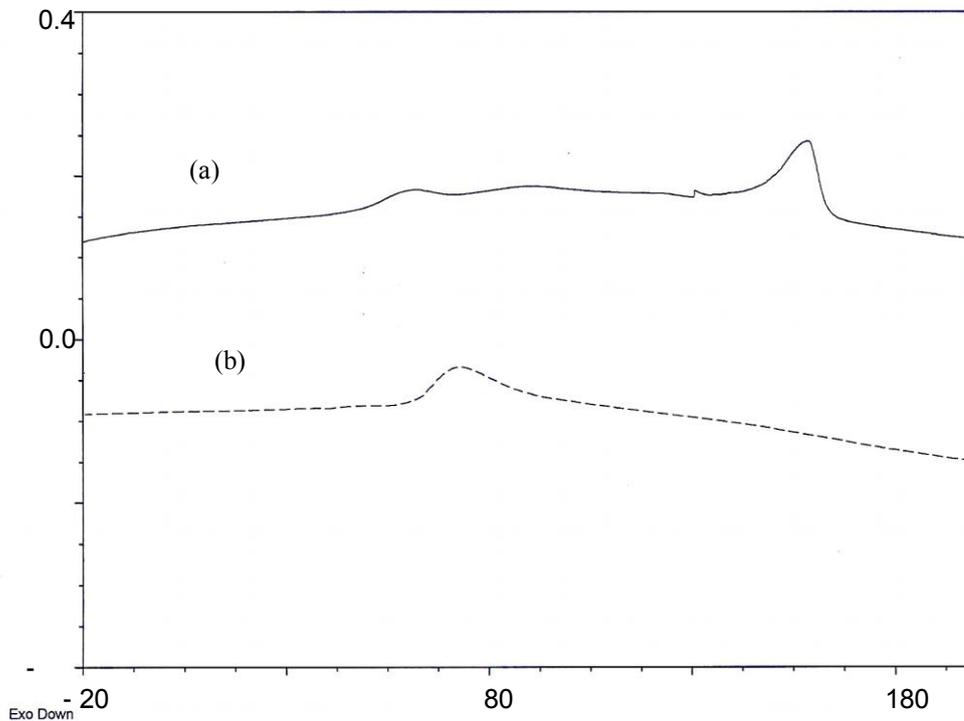


Figura 34. Curve DSC di *rr*-PT6Br (a) e *rr*-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 (b), I ciclo di riscaldamento.

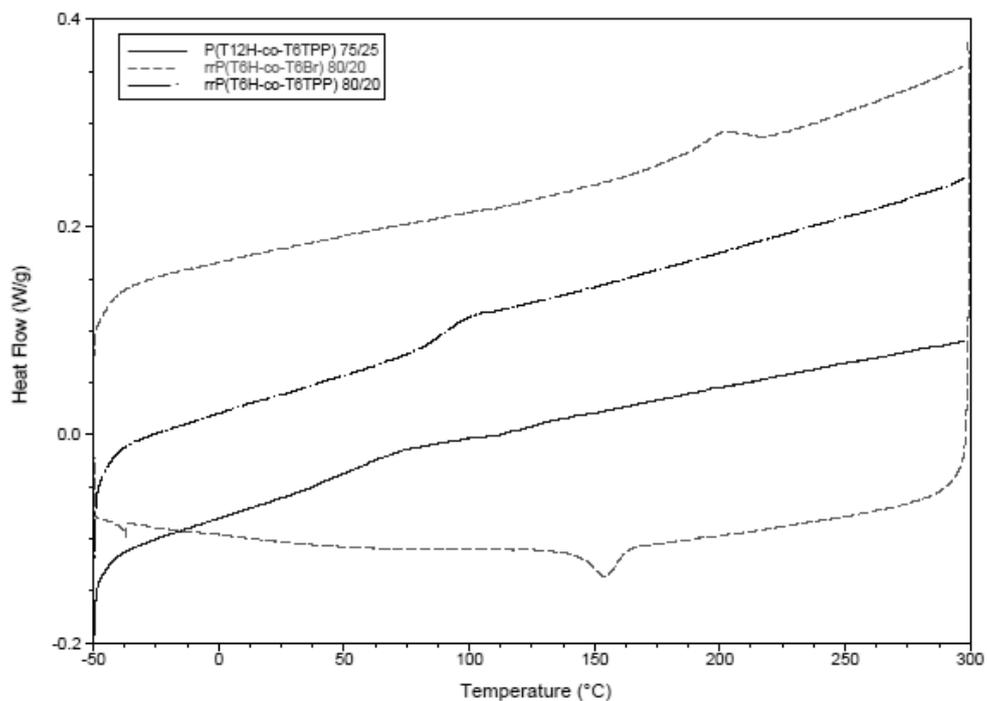


Figura 35. Curve DSC di *rr*-P(T6H-co-T6Br) 80/20, *rr*-P(T6H-co-T6TPP) 80/20 e P(T12H-co-T6TPP) 75/25.

4.4 Caratterizzazione UV-Vis

Allo scopo di studiare le proprietà fotocromiche dei derivati sintetizzati, i polimeri sono stati caratterizzati in soluzione di cloroformio mediante spettroscopia UV-vis nella zona spettrale 250-700 nm. E' stato studiato il comportamento solvato Cromico dei polimeri in miscele solvente/non solvente a quantità crescenti di quest'ultimo.

In Figura 36 sono riportati gli spettri che illustrano l'effetto solvato Cromico rispettivamente sul polimero PT6Br e sul copolimero P(T6Br-co-T6TPP) impiegando CHCl_3 come solvente e CH_3OH come non solvente.

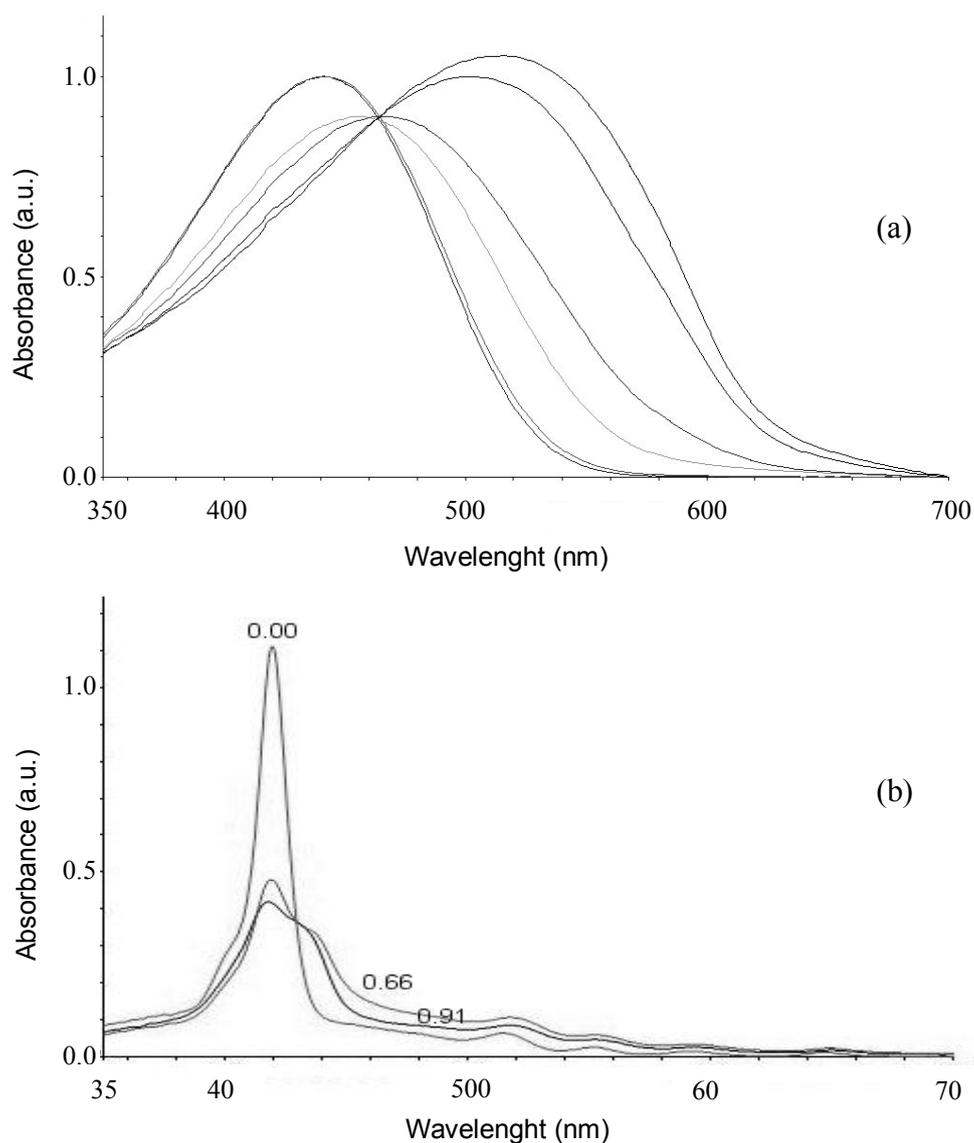


Figura 36. Solvato Cromismo di PT6Br (a) e P(T6Br-co-T6TPP) (b) in miscele di $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ all'aumentare della frazione molare di metanolo (da 0.00 to 0.91 f. m. metanolo, curve da sinistra a destra).

PT6Br presenta una larga banda di assorbimento dovuta alla transizione $\pi-\pi^*$ tipica dei sistemi tiofenici coniugati. L'aggiunta progressiva di metanolo determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento, da una lunghezza d'onda tipica di un sistema polimerico ad elevata

solvatazione e a basso ordine (440 nm) a quella corrispondente ad un conformero meno solvatato, più coplanare e quindi con una più estesa coniugazione (528 nm).

Anche il polimero regioregolare rr-PT6Br e i copolimeri regioregolari rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 (riportato in Figura 37 come esempio) e 75/25, in soluzione di cloroformio evidenziano una banda di assorbimento dovuta alla transizione $\pi-\pi^*$ tipica dei sistemi tiofenici coniugati. L'aggiunta di metanolo determina lo shift batocromico del massimo di assorbimento da 447 e 448 nm a 511 e 510 nm rispettivamente. All'aumentare del quantitativo di non-solvente si registra in questi casi, la comparsa di due spalle a circa 550 nm e 602 nm che possono essere attribuite a transizioni elettroniche associate a vibrazioni di stretching dei doppi legami C=C degli anelli tiofenici (bande vibroniche). La comparsa di tali bande è generalmente correlata alla presenza, in soluzione, di stati di ordine ben definito cioè conformeri con un ristretto intervallo di lunghezza media di coniugazione.

L'energy gap tra gli orbitali HOMO e LUMO diminuisce all'aumentare dell'estensione della coniugazione e in questo caso tende a diminuire all'aumentare della concentrazione di non solvente nella miscela. Tale fenomeno è dovuto al fatto che l'aumento nel sistema delle molecole di non solvente desolvata lo scheletro polimerico rendendo le molecole libere di riorganizzarsi configurazionalmente raggiungendo stati a minor energia interna.

Lo spettro UV-Vis del film polimerico (Figura 37c) conferma, anche allo stato solido, uno shift batocromico delle bande di assorbimento del politiofene.

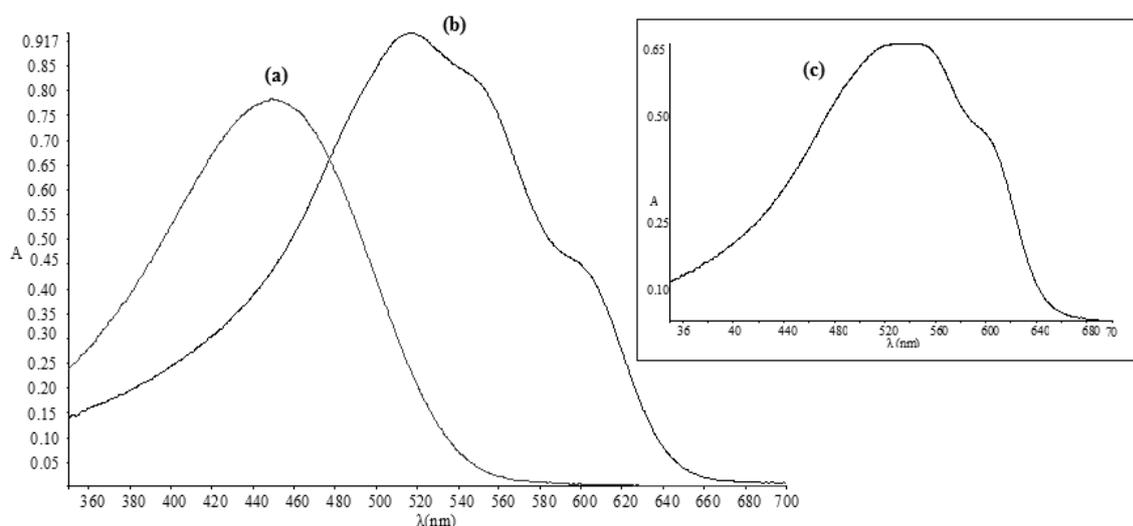


Figura 37. Spettri UV-Vis di rr-P(T6H-coT6Br) 80/20 in miscela $CHCl_3/CH_3OH$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 1:2 e (c) film.

Tutti i copolimeri regioregolari e non contenenti il derivato porfirinico in catena laterale (Figure 36 e 38) mostrano, in cloroformio, una *Soret Band* centrata a circa 419 nm e quattro bande *Q* rispettivamente a circa 515, 550, 591 e 647 nm. La presenza delle bande *Q* favorisce l'assorbimento della luce solare in quanto il loro massimo di assorbimento cade nel range di massima intensità di emissione dello spettro della radiazione solare.^[22]

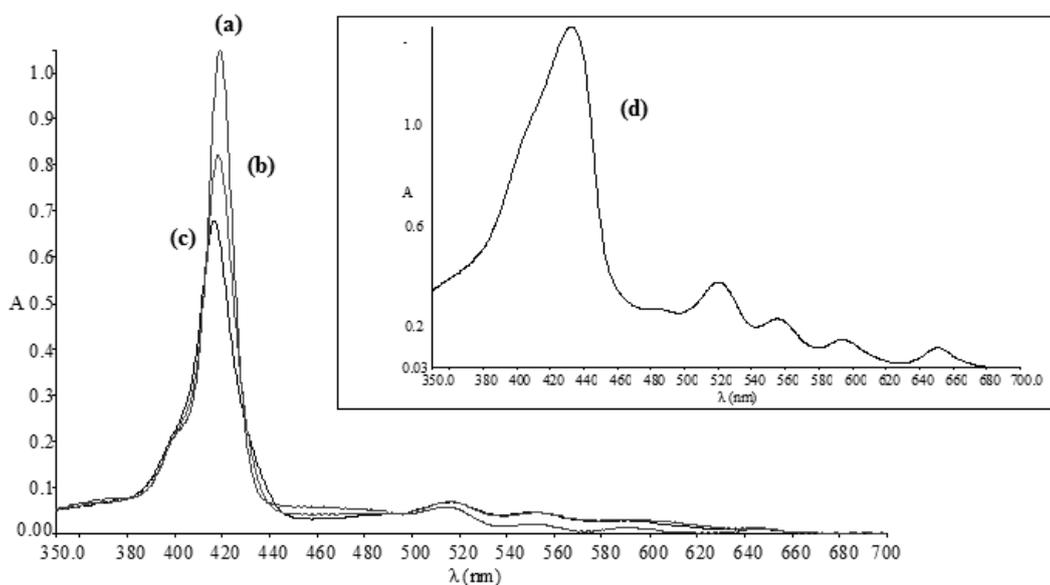


Figura 38. Spettri UV-Vis di *rr-P(T6H-coT6TPP) 80/20* in miscele $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:2 e (d) film.

L'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alle soluzioni di CHCl_3 comporta forti variazioni nello spettro di assorbimento evidenziate dalla variazione di colore. L'intensità della banda a 419 nm diminuisce progressivamente e contemporaneamente si osserva un leggero allargamento dell'ampiezza dell'assorbimento per i copolimeri regioregolari (Figura 38) mentre, per il copolimero non regioregolare (Figura 36), si osserva contemporaneamente la formazione una nuova banda a 440 nm, fatto attribuibile alla presenza di strutture polimeriche dotate di un più alto grado di coniugazione.

Lo spettro UV-Vis del film polimerico (Figura 38d) presenta, anche allo stato solido, una *Soret Band* sovrapposta alle bande di assorbimento del politiofene e quattro bande *Q* più intense rispetto al copolimero in soluzione.

Per quanto riguarda il copolimero non regioregolare *P(T12H-co-T6TPP) 75/25* (Figura 39), l'aggiunta di quantità crescenti di metanolo alla soluzione in CHCl_3 comporta, anche in questo caso, variazione di colore e diminuzione dell'intensità della banda a 418 nm, ma contemporaneamente si ha la formazione di una spalla a 433 nm, imputabile alla presenza di struttura polimerica dotata di un più alto grado di coniugazione.

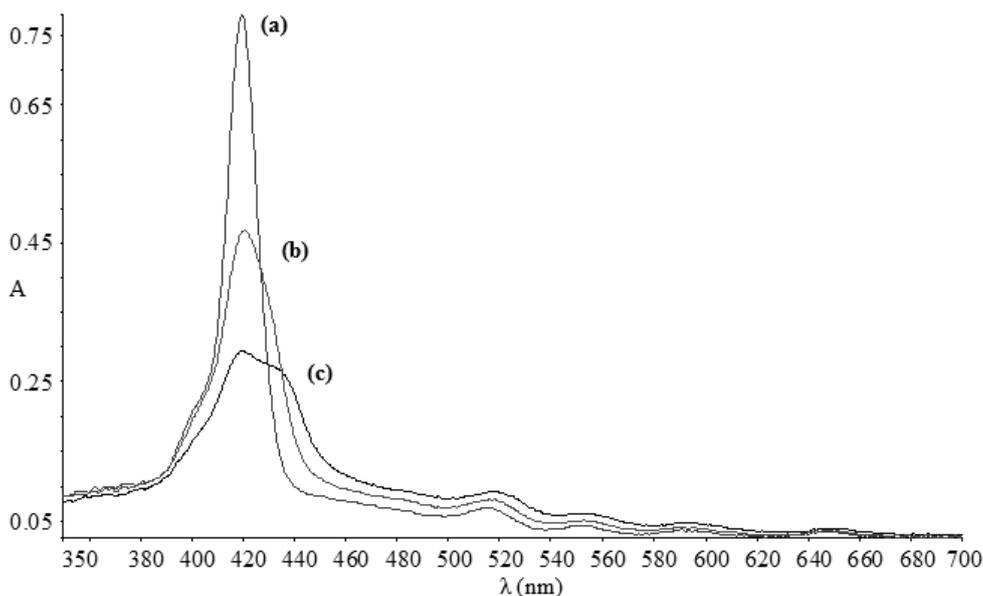


Figura 39. Spettri UV-Vis di $P(T12H-coT6Br)$ 75/25 in miscela $CHCl_3/CH_3OH$ con diversi rapporti volumetrici: (a) 1:0, (b) 2:1, (c) 1:2.

Il coefficiente di estinzione molare (ϵ_{max}) della *Soret Band* del copolimero risulta essere significativamente più basso di quello del monomero T6TPP, mentre la posizione dei massimi di assorbimento (λ_{max}) rimane invariata (Figura 40). L'effetto ipocromico osservabile può essere attribuito alla presenza di forti interazioni elettrostatiche dipolari tra i gruppi porfirinici vicinali in catena laterale, a differenza di quanto succede nella soluzione diluita di monomero. Le bande *Q*, invece, risultano sostanzialmente invariate passando da monomero a polimero.

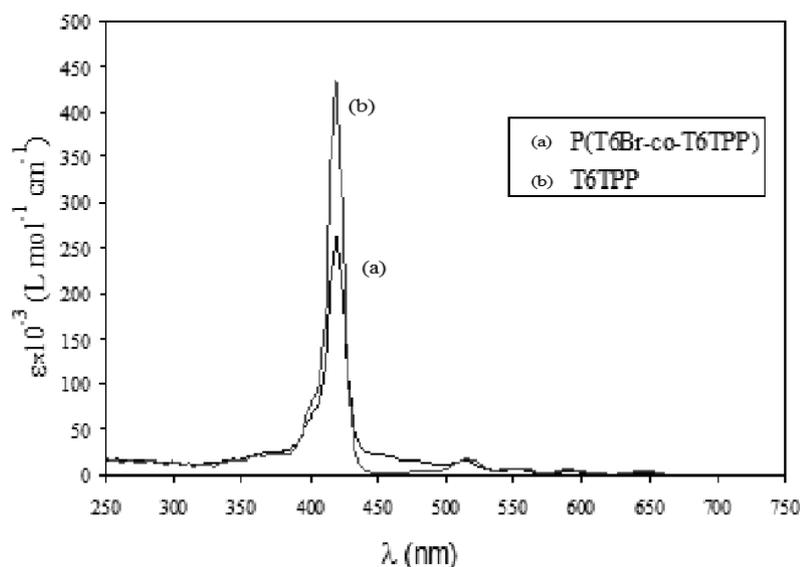


Figura 40. Spettri UV-Vis di T6TPP e $P(T6Br-co-T6TPP)$ in $CHCl_3$.

Come riportato in vari lavori^[36], i derivati porfirinici possono essere facilmente complessati con metalli. Lo spettro UV-Vis del monomero T6TPP, dopo la coordinazione con ferro per trattamento con $FeCl_3$ in $CHCl_3$, subisce variazioni in linea con quanto riportato in letteratura. Si

osserva un red shift del massimo della *Soret Band* che passa da 419 nm per T6TPP a 448 nm per Fe-T6TPP, mentre le quattro bande a 516, 552, 591 e 647 nm collassano in una banda a 670 nm (Figura 41).

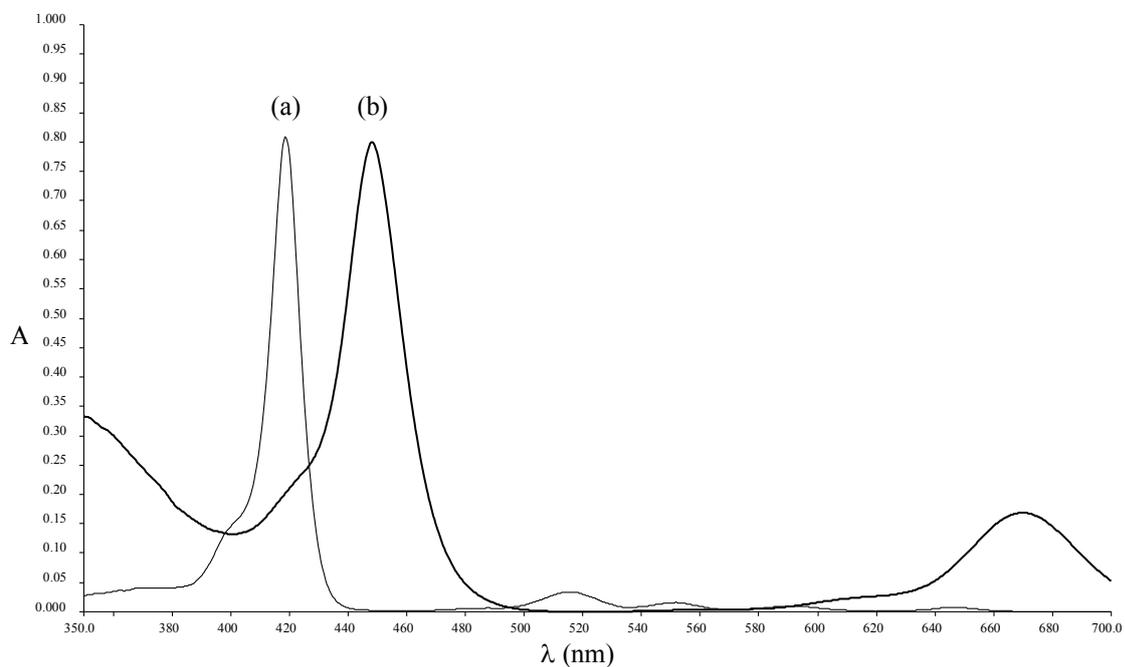


Figura 41. Spettri UV-Vis di T6TPP (a) e di Fe-T6TPP (b) in $CHCl_3$.

5. Preparazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici

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

5.1 Copolimero non regioregolare P(T6Br-co-T6TPP) 75:25

Inizialmente è stata effettuata un'analisi preliminare su celle solari contenenti nella blend il copolimero non regioregolare P(T6Br-co-T6TPP) 75:25, misurando I_{sc} , V_{oc} , Fill Factor ed efficienza, per valutarne la possibilità di applicazione.

Lo studio si è articolato in due fasi:

- Determinazione della differenza di proprietà tra celle preparate con P(T6Br-co-T6TPP) 75:25 (porfirina legata) e con miscela di PT6Br e TPP (porfirina libera).
- Analisi di celle preparate con concentrazioni dei componenti e trattamento di annealing della blend diversi.

Per quanto riguarda lo studio di celle basate su porfirina libera e legata, in Tabella 7 vengono riportati i valori ottenuti.

Tabella 7. Parametri caratteristici delle celle in esame.

Campione	Tempo trattamento (min)	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Efficienza (%)	FF (%)
P(T6Br-co-T6TPP) 75:25	15	5.13×10^{-1}	0.26	0.0386	29.18
PT6Br + TPP	15	5.42×10^{-1}	0.14	0.0211	27.46

Dalla tabella è possibile notare come il copolimero abbia un'efficienza più elevata, poiché la porfirina legata covalentemente in catena laterale migliora il trasporto delle lacune verso il PEDOT:PSS rispetto alla blend preparata con la porfirina libera.

Il comportamento di P(T6Br-co-T6TPP) 75:25 è stato esaminato preparando blends a diverso rapporto copolimero/PCBM e sottoponendole ad annealing per tempi diversi.

Tabella 8. Parametri di celle contenenti P(T6Br-co-T6TPP) 75:25.

Copolimero \PCBM *	Tempo trattamento (min)	Isc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
20\16	10	5.11x10 ⁻¹	0.44	4.71x10 ⁻³	27.63
20\16	20	7.63x10 ⁻¹	0.15	3.66x10 ⁻²	25.57
20\16	30	7.81x10 ⁻¹	0.29	7.39x10 ⁻²	27.41
30\24	10	4.02x10 ⁻¹	0.14	1.10x10 ⁻³	26.70
30\24	20	4.64x10 ⁻¹	0.37	5.92 10 ⁻²	28.79
30\24	30	4.61x10 ⁻¹	0.42	6.31x10 ⁻²	27.27

* mg P(T6Br-co-T6TPP)75:25/ mg PCBM] in 1 ml di diclorobenzene

Dalla Tabella 8 risulta evidente che, mentre non si riscontra un andamento lineare in funzione della concentrazione, all'aumentare del tempo di trattamento termico l'efficienza aumenta. Ciò è dovuto alla porfirina presente in catena laterale che, all'aumentare della permanenza a temperatura elevata, ha una maggiore possibilità di riorganizzarsi all'interno del copolimero e quindi rende migliore la raccolta della radiazione solare.

Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva corrente- tipico di un diodo non ideale (come esempio si riporta in Figura 42 il grafico di P(T6Br-co-T6TPP) 75:25/PCBM 1:1 sottoposto per 15 minuti a trattamento termico), che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto a cascata a 0.7 V.

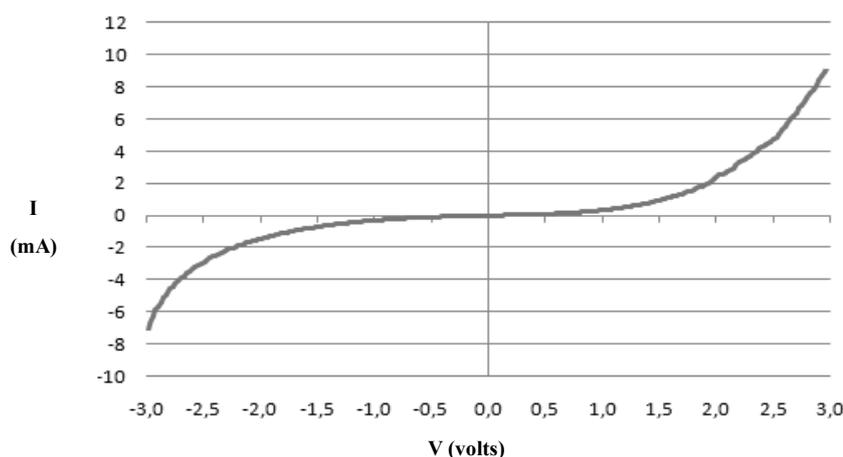


Figura 42. Curva corrente-tensione al buio.

Il comportamento del dispositivo all'esposizione luminosa AM 1.5G (intensità di 100 mW/cm²) con Solar Simulator mette in evidenza che la corrente di corto circuito (Isc) varia da 0.40 a 0.78 mA/cm², il valore della differenza di potenziale a circuito aperto (Voc) varia da 0.14 a 0.44 V (Tabella 8).

In Figura 43 viene rappresentata una curva corrente-tensione caratteristica della cella preparata con P(T6Br-co-T6TPP) 75:25/PCBM 1:1 e 15 minuti di trattamento termico.

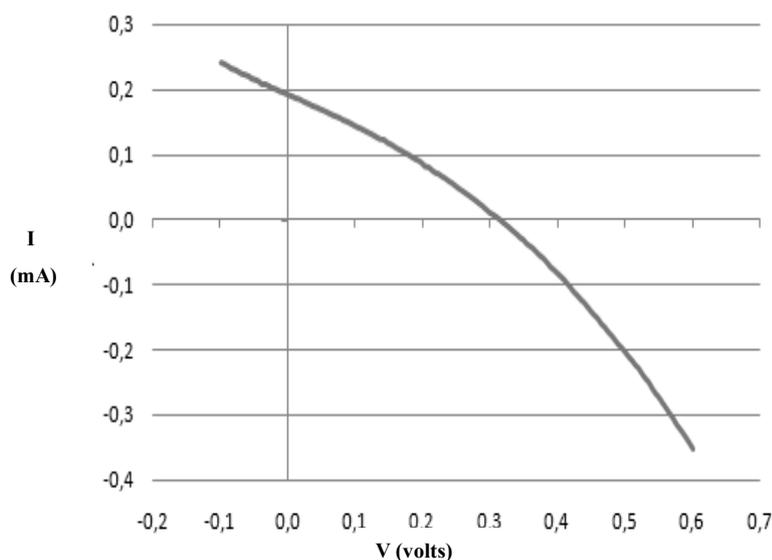


Figura 43. Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.

Dopo avere valutato la possibilità di un utilizzo del copolimero P(T6Br-co-T6TPP) 75:25 come materiale per celle solari organiche, l'analisi è successivamente proseguita su tutti gli altri copolimeri sintetizzati.

5.2 Copolimeri regioregolari rr-P(T6Br-co-T6TPP)

Lo studio si è articolato in più fasi:

- Valutazione preliminare delle prestazioni delle celle preparate con i copolimeri per l'identificazione della miscela fotoattiva maggiormente performante.
- Test di determinazione dei tempi di annealing ottimali per la cella preparata con la blend che ha fornito i risultati migliori.
- Ottimizzazione della concentrazione e della composizione della blend.

Per tutte le prove effettuate sono stati misurati I_{sc} , V_{oc} , efficienza e *Fill Factor*.

5.2.1 Valutazione preliminare delle prestazioni

La prima prova è stata effettuata testando le celle solari preparate con i tre copolimeri regioregolari contenenti l'atomo di bromo rr-P(T6Br-co-T6TPP) + PCBM (1:1 m/m, 0.015 M) e trattate termicamente per 15 minuti (tempo standard). L'area attiva del dispositivo, considerando solo la superficie ricoperta di alluminio, è stata calcolata in 1 cm². I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 9.

Tabella 9. Parametri caratteristici delle celle preparate con i copolimeri sintetizzati.

Blend	Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5 + PCBM	15	0.150	0.33	0.0117	23.38
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10 + PCBM	15	0.293	0.50	0.0279	19.08
rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 + PCBM	15	0.884	0.57	0.137	27.15

Dalla tabella è possibile notare come il copolimero rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15, mostri un'efficienza più elevata: esso presenta una maggiore quantità di porfirina legata covalentemente in catena laterale, in grado di migliorare il trasporto delle lacune verso il PEDOT:PSS.

L'efficienza di questa cella, ottenuta con blend di copolimero regioregolare, è maggiore rispetto a quella ottenuta con miscele fotoattive preparate con il polimero non regioregolari in quanto la regioregolarità agisce favorevolmente sul trasporto di carica elettrica.

5.2.2 Ottimizzazione dei tempi di annealing

Sono state esaminate celle preparate con la blend composta da rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 e PCBM, dopo trattamento termico a tempi diversi. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 10.

Tabella 10. Parametri delle celle preparate con rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 + PCBM a diversi tempi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
0	0.346	0.29	0.027	26.73
15	0.637	0.33	0.061	28.72
30	0.615	0.47	0.067	27.07
45	0.729	0.50	0.115	31.50
60	0.430	0.50	0.059	27.71

Come si può osservare, i risultati migliori sono quelli ottenuti a tempi di annealing intermedi ovvero 15, 30, 45 minuti. Questo risultato è in accordo con il fatto che, senza trattamento termico, le strutture macromolecolari non sono in grado di organizzarsi in maniera più ordinata e quindi di migliorare la morfologia della blend stessa.

Studi svolti ^[3] hanno dimostrato che films di blend fotoattiva sottoposti a trattamento termico risultano più omogenei, levigati e presentano fasi ordinate con forti interazioni intercatena. Per questi motivi, sono in grado di trasportare meglio la carica elettrica che altrimenti rimarrebbe intrappolata all'interno di difetti nella struttura.

Nel caso di trattamenti termici troppo prolungati, come per esempio 60 minuti, si osserva sia un calo della corrente di cortocircuito che della tensione di circuito aperto, dovuti probabilmente alla degradazione dei contatti a causa dell'eccesso di solvente o di acqua inevitabilmente presenti quando si tratta di dispositivi preparati in laboratorio ^[23].

5.2.3 Ottimizzazione della composizione della blend

Infine, il comportamento di P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 è stato esaminato preparando una blend addizionata di un agente filmante, eseguendo l'annealing per i tempi stabiliti nella prova precedente. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 11.

L'agente filmante viene inserito con lo scopo di favorire la formazione di un film più omogeneo ma ha lo svantaggio di ridurre l'efficienza del dispositivo. Come si osserva dalla Tabella 13, il risultato migliore riguarda la cella sottoposta a trattamento termico di 45 minuti; l'efficienza del dispositivo però risulta leggermente inferiore rispetto a quella preparata senza agente filmante (Tabella 10).

Tabella 11. Parametri delle celle contenente *rr*-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15 + PCBM + agente filmante a diversi tempi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
15	0.765	0.47	0.0993	27.38
30	0.639	0.40	0.0702	27.55
45	0.865	0.44	0.102	28.23

Di seguito vengono riportati i grafici corrente-tensione al buio e sotto esposizione al Solar Simulator relativi all'ultima prova effettuata.

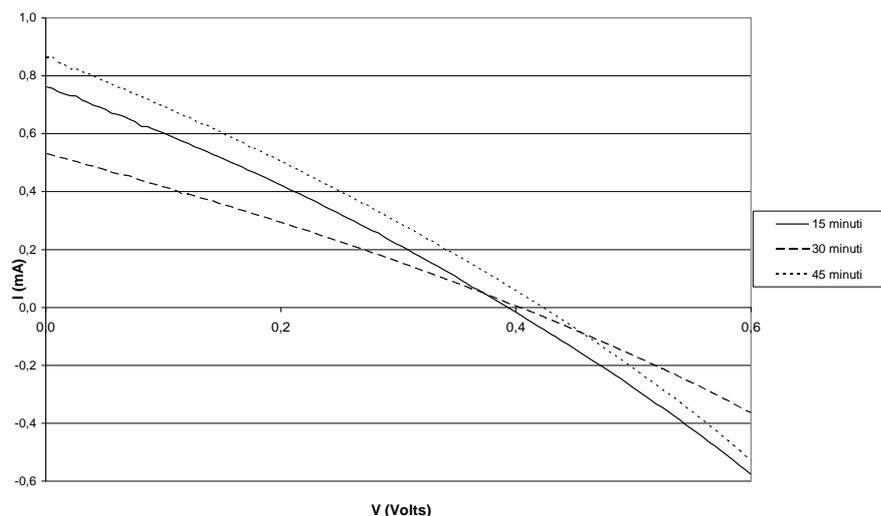


Figura 44. Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.

Il comportamento del dispositivo all'esposizione luminosa AM 1,5G (intensità di 100mW/cm²) con Solar Simulator (Figura 44) mette in evidenza che la maggiore intensità di corrente di corto circuito (Isc) è quella della cella sottoposta a trattamento termico di 45 minuti ed è pari a 0,86 mA che corrispondono a 0,86 mA/cm².

Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva corrente-tensione (Figura 45) tipico di un diodo non ideale, che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto cascata quando vengono applicate delle differenze di potenziale superiori a 1 V.

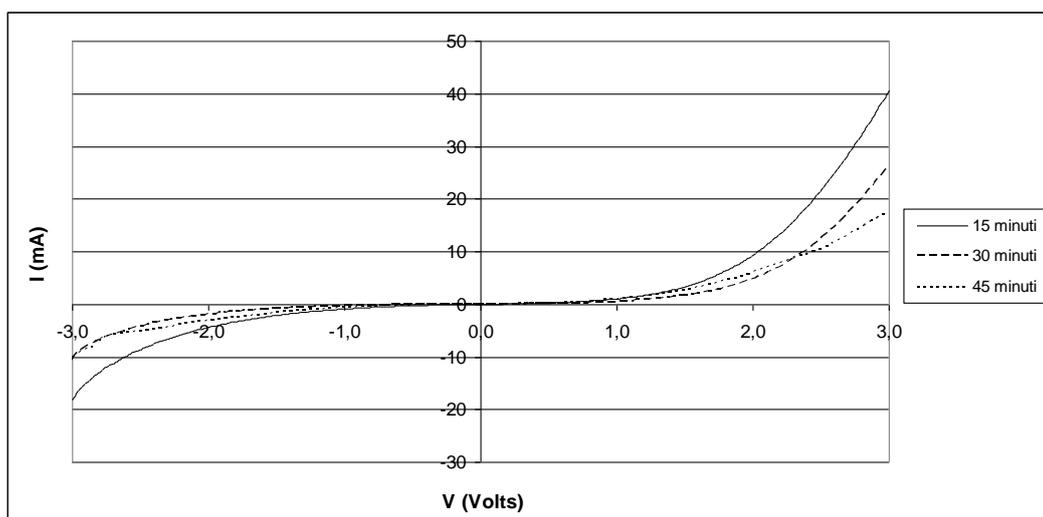


Figura 45. Curva corrente-tensione al buio.

5.3 Copolimeri *rr-P(T6H-co-T6Br)*, *rr-P(T6H-co-T6TPP)* e *P(T12H-co-T6TPP)*

5.3.1 Valutazione preliminare delle prestazioni

La prima prova è stata effettuata testando le blend polimeriche preparate con i cinque copolimeri sintetizzati + PCBM (1:1 m/m, 0.015 M in polimero) in clorobenzene e trattate termicamente per 30 min.

La blend è stata filmata tramite casting, che consiste nel depositare qualche goccia di blend sul vetrino facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area; l'eccesso di blend viene eliminato e il film depositato sul vetrino è asciugato con un flusso di azoto in continuo. L'area attiva del dispositivo, considerando solo la superficie ricoperta di alluminio, è stata calcolata in 1cm².

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 12.

Tabella 12. Parametri caratteristici delle celle preparate con i polimeri sintetizzati.

Blend	Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 + PCBM	30	0.150	0.545	0.0153	17.48
rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20 + PCBM	30	0.967	0.499	0.0098	20.43
rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25 + PCBM	30	0.183	0.513	0.0140	14.95
rr-P(T6H-co-T6TPP) 75/25 + PCBM	30	0.219	0.504	0.0013	11.59
P(T12H-co-T6TPP) 75/25 + PCBM	30	0.036	0.504	0.0004	20.75

Dai dati riportati è possibile notare che il copolimero *rr-P(T6H-co-T6Br)* 80/20 mostra un'efficienza più elevata. L'efficienza delle celle preparate con blend di copolimero regioregolare è maggiore rispetto a quella ottenuta con miscele fotoattive preparate con copolimero non regioregolare ^[7], in quanto la regioregolarità agisce favorevolmente sul trasporto di carica elettrica.

5.3.2 Ottimizzazione della concentrazione, della composizione e dei tempi di annealing della blend maggiormente performante

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

- inserire un agente filmante (polimetilmetacrilato, PMMA) con lo scopo di favorire la formazione di un film più omogeneo, con rischio però, di ridurre l'efficienza del dispositivo;
- utilizzare un dispositivo con area attiva minore pari a 0.25 cm^2 in modo tale da consentire una più omogenea distribuzione della blend;
- adottare un metodo di deposizione alternativo, definito *drop casting*, che consiste nel depositare qualche goccia di blend sul vetrino facendo in modo che si distribuisca su tutta l'area e lasciare asciugare all'aria.

E' stata così esaminata una cella contenente una blend composta dal copolimero rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 (che mostrava più alta efficienza nella prima prova) e PCBM in una soluzione di PMMA 0.0015M in clorobenzene, effettuando trattamento termico sempre per 30 minuti. L'efficienza ottenuta (0.0170%) è risultata superiore a quella della cella precedente, per cui il metodo di preparazione adottato è risultato efficace. Lo stesso campione polimerico preparato secondo le nuove modalità è stato testato a diversi tempi di trattamento termico. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 13.

Come si può osservare, i risultati migliori sono quelli ottenuti al tempo di annealing di 15 minuti. Il trattamento termico durante tale periodo consente l'organizzazione delle catene macromolecolari in sistemi più ordinati che migliorano la morfologia della blend stessa. Alcuni studi effettuati ^[3] hanno dimostrato che il film di blend fotoattiva sottoposti a trattamento termico risultano più omogenei, levigati e presentano fasi ordinate con forti interazioni intercatena.

Tabella 13. Parametri delle celle preparate con rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20+PCBM+agente filmante a tempi diversi di annealing termico.

Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
5	0.897	0.434	0.1069	27.47
30	0.268	0.333	0.0170	19.14
45	0.157	0.353	0.0098	17.87
60	0.384	0.258	0.0247	25.06

Per tali motivi sono in grado di trasportare in maniera più efficiente la carica elettrica che altrimenti rimarrebbe intrappolata all'interno di difetti della struttura. Se si effettua trattamento termico troppo prolungato (60 minuti) si osserva sia un calo della corrente di cortocircuito sia della tensione di circuito aperto, dovuti probabilmente alla degradazione dei contatti a causa

dell'eccesso di solvente o di acqua inevitabilmente presenti quando si tratta di dispositivi preparati in laboratorio.^[24]

5.3.3 Ottimizzazione della preparazione dei dispositivi fotovoltaici

Tenendo conto dei risultati ottenuti nelle prove precedenti è stato esaminato il comportamento dei copolimeri sintetizzati rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20, rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20, rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25, rr-P(T6H-co-T6TPP) 75/25 e (T12H-co-T6TPP) 75/25 preparando blend addizionate di agente filmante ed eseguendo l'annealing per il tempo stabilito nella prova precedente (15 minuti). Anche in questa prova sono stati utilizzati dispositivi con area attiva pari a 0.25 cm² e si è adottato il metodo di deposizione drop casting. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 14.

Tabella 14. Parametri caratteristici delle celle preparate con i polimeri sintetizzati + PCBM + agente filmante per tempi di annealing termico pari a 15 minuti.

Blend	Tempo annealing (min)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Efficienza (%)	FF (%)
rr-P(T6H-co-T6Br) 80/20 + PCBM + agente filmante	15	2.759	0.464	0.2789	21.78
rr-P(T6H-co-T6TPP) 80/20 + PCBM + agente filmante	15	0.390	0.504	0.0246	11.57
rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25 + PCBM + agente filmante	15	4.851	0.413	0.3048	15.18
rr-P(T6H-co-T6TPP) 75/25 + PCBM + agente filmante	15	0.322	0.021	0.0020	29.08
P(T12H-co-T6TPP) 75/25 + PCBM + agente filmante	15	0.231	0.469	0.0488	44.96

I dati in tabella confermano che il metodo di deposizione, i tempi ridotti di annealing e l'inserimento di un agente filmante facilitano la formazione di un film più omogeneo con conseguente aumento dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico per tutti i copolimeri analizzati. I copolimeri rr-P(T6H-co-T6Br) evidenziano efficienze notevolmente superiori rispetto alle precedenti prove, mentre i copolimeri porfirinati rr-P(T6H-co-T6TPP) e quello non regioiregolare P(T12H-co-T6TPP) (che dovrebbero avere range di assorbimento più elevati rispetto ai sistemi bromurati) mostrano efficienze inferiori rispetto a quelli bromurati, probabilmente a causa del tempo di annealing troppo basso che non permette al sistema di organizzarsi. Infatti all'aumentare dei tempi di permanenza ad alte temperature, la porfirina presente in catena laterale ha una maggiore possibilità di riorganizzarsi all'interno del copolimero rendendo migliore l'assorbimento della luce solare.

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

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

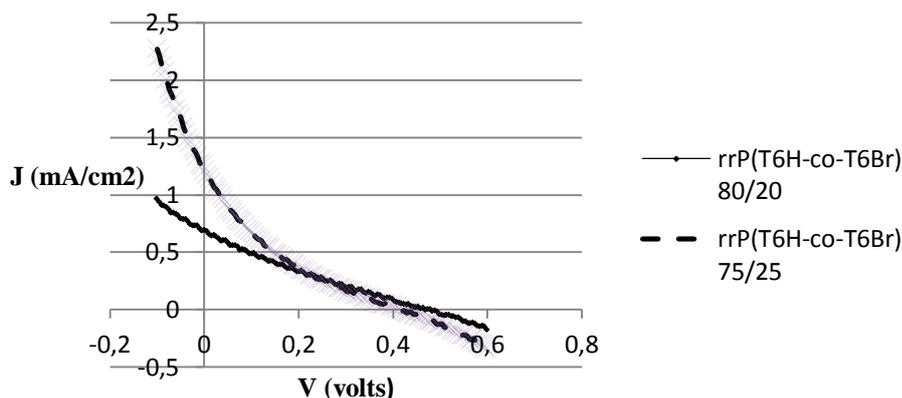


Figura 46. Curva corrente-tensione sotto esposizione al Solar Simulator AM 1.5G.

Il comportamento all'esposizione luminosa AM 1.5G (intensità di 100mW/cm²) con Solar Simulator (Figura 46) mette in evidenza che la maggiore densità di corrente di corto circuito (J_{sc}) è quella del copolimero rr-P(T6H-co-T6Br) 75/25 contenente una maggiore quantità di bromo terminale nella catena alchilica, pari a 1.213 mA/cm².

Analizzando al buio i dispositivi preparati, si ha un andamento della curva tensione-corrente (Figura 47) tipica di un diodo non ideale, che presenta conduzione sia a voltaggio diretto che inverso. Dal grafico è possibile notare come si inneschi l'effetto cascata quando vengono applicate delle differenze di potenziale superiori a 0.5 V.

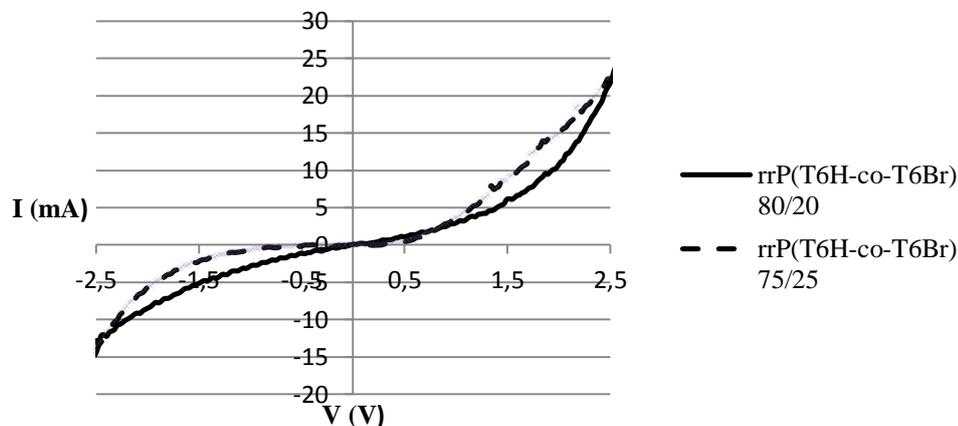


Figura 47. Curva corrente-tensione al buio.

6. Studi sul dispositivo fotovoltaico organico PBTTC:PCBM₇₁

Durante i tre mesi di ricerca che ho svolto presso la Ben Gurion University of the Negev (BGU) a Beer Sheva (Israele), è stato effettuato uno studio della degradazione di celle solari organiche attraverso l'utilizzo della tecnica spettroscopica Raman accoppiata ad un microscopio a forza atomica (AFM).

Nelle celle solari bulk heterojunction, la differenza di mobilità delle cariche nel materiale donatore e in quello accettore causa una estrazione delle cariche in misura differente, portando ad un accumulo di cariche nel film.^[28] Questo accumulo genera a sua volta un contro-campo elettrico, con un massimo di fotocorrente generata in prossimità del massimo punto di potenza della cella, che limita l'efficienza generale^[29]. Il problema può essere in parte limitato utilizzando materiali semicristallini invece che completamente amorfi in quanto possiedono una maggiore mobilità delle buche elettroniche.

Per questi motivi, le celle solari organiche testate sono state preparate utilizzando poli[2,5-bis(3-tetradeciltiofen-2-il)tieno[3,2-b]tiofene] (PBTTC) come materiale donatore il quale, grazie al suo elevato grado di cristallinità, garantisce una elevata mobilità di cariche nella direzione desiderata del trasporto di carica.^[30, 31]

Inoltre, è noto che le proprietà fotovoltaiche calano drasticamente quando il dispositivo è esposto ad ossigeno e/o acqua (agenti atmosferici): i materiali organici sono per natura più suscettibili alla degradazione chimica e, per questi motivi, sta diventando sempre più importante capire i meccanismi del processo di degradazione per migliorare l'efficienza di questi dispositivi.

6.1 Preparazione del dispositivo fotovoltaico

I dispositivi organici fotovoltaici studiati sono stati preparati all'interno di una glove box dove è garantita un'atmosfera inerte e dove la concentrazione di O₂ e H₂O è inferiore a 1 ppm.

Per effettuare le misure Raman è stato necessario realizzare il dispositivo fotovoltaico utilizzando un supporto di quarzo, grazie alle sue caratteristiche ottiche di elevata trasmissibilità, sul quale è depositato lo strato di ITO che funge da anodo.

Sulla cella è stato poi depositato uno strato di PEDOT:PSS che favorisce il drenaggio delle cariche positive verso l'anodo e la miscela fotoattiva realizzata utilizzando PBTTC (prodotto commerciale) e PCBM₇₁ (6,6-fenil-C71-acido butirrico-metil estere) in proporzione 1:4 (w:w).

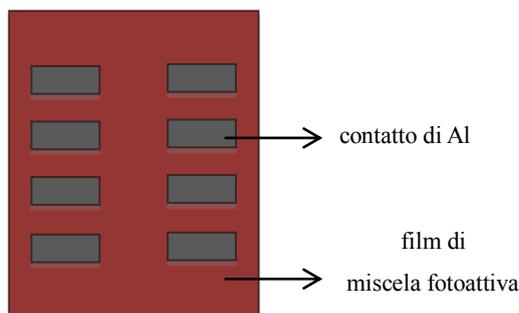


Figura 48. Schema della cella solare organica preparata .

La miscela è stata depositata sul dispositivo tramite spin coating e si è proceduto con la realizzazione del catodo depositando l'alluminio in modo tale da creare otto contatti diversi, come si può osservare nella Figura 48.

Con lo scopo di misurare la corrente fotogenerata, sono stati inseriti dei piccoli cavi elettrici sulle celle solari organiche, come mostrato in Figura 49.

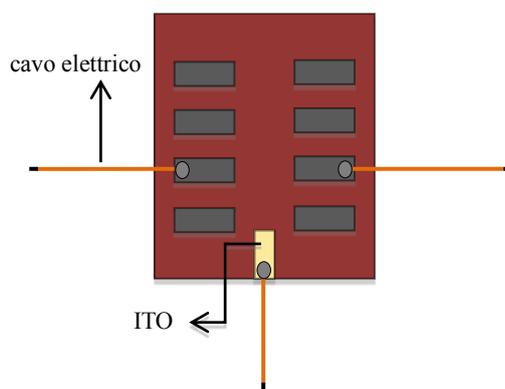


Figura 49. Schema della cella solare organica con cavi elettrici.

I cavi sono stati fissati, attraverso l'utilizzo di una pasta metallica conduttrice, sia al catodo (Al) che all'anodo (ITO).

6.2 Test di degradazione

I test sulla degradazione delle celle solari PBTTT: PCBM₇₁ sono stati effettuati esponendo le celle per 5 ore (dalle ore 10:00 alle ore 15:00) alla luce solare e all'aperto in un ambiente non controllato.

I dispositivi sono stati collegati, attraverso i cavi elettrici, ad un SMU (Source Measure Unit) multimetro Keithley e si è monitorata costantemente la corrente di corto circuito (I_{sc}) in funzione del tempo.

I tests sono stati effettuati ad intervalli di tempo regolari ($t=0, 50, 100, 150, 200, 250, 300$ minuti) e per ogni campione è stata registrata la curva I/V caratteristica di ogni dispositivo, è stato calcolato il FF e sono stati registrati gli spettri Raman cercando di eseguire una scansione,

attraverso una mappatura con il microscopio AFM, di zone di materiale fotoattivo sotto il contatto di alluminio e adiacenti al contatto.

Prima di effettuare le prove di degradazione e le relative misure, è stata monitorata la corrente di un device esposto al sole per 5 ore consecutive, con lo scopo di individuare dopo quanti minuti di esposizione si osserva la degradazione.

Il dispositivo è stato collegato, attraverso i cavi elettrici in condizioni I_{sc} , all'SMU ed esposto al sole per monitorare ogni 5 minuti la corrente I (μA) generata. Come si osserva dal grafico in Figura 50, la degradazione del dispositivo viene registrata dopo 210 minuti di esposizione in quanto da quel momento in poi si rilevano valori di corrente con segno opposto, ad indicare che il dispositivo non è più in grado di generare energia.

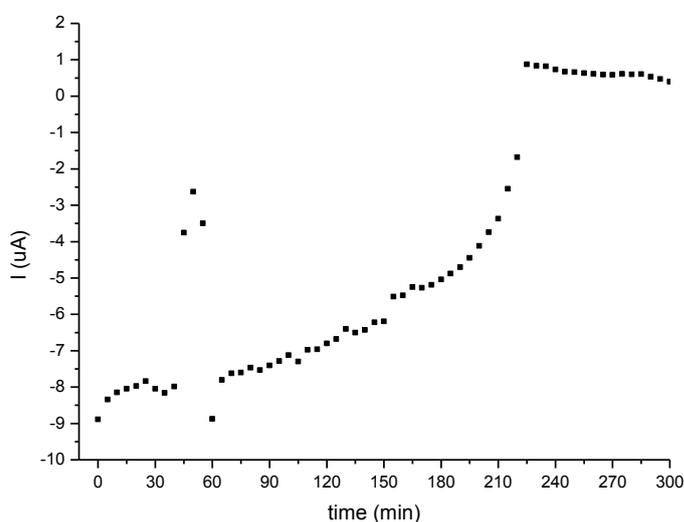


Figura 50. Grafico della corrente fotogenerata in funzione del tempo in una cella solare PBTTT/PCBM₇₁ esposta al sole in condizioni I_{sc} .

Dopo aver effettuato questa prova preliminare, si è passati allo studio di sette differenti celle solari da testare a sette differenti tempi di esposizione al sole.



Figura 51. Esposizione delle celle solari al sole

Tabella 15. Valori di corrente fotogenerata per le celle preparate con PBTTT: PCBM₇₁ a diversi tempi di esposizione al sole.

Cella 1		Cella 2		Cella 3		Cella 4	
t (min)	I (mA)	t (min)	I (mA)	t (min)	I (mA)	t (min)	I (mA)
0	0	0	-0,1085	0	5,38E-06	0	1,02E-03
		50	-6,59E-02	50	5,56E-06	50	7,40E-04
				100	6,27E-06	100	1,29E-03
						150	1,17E-03

Cella 5		Cella 6		Cella 7	
t (min)	I (mA)	t (min)	I (mA)	t (min)	I (mA)
0	-1,12E-01	0	-1,03E-01	0	-1,43E-01
50	-8,47E-03	50	-7,82E-01	50	-1,57E-01
100	6,26E-02	100	-5,93E-01	100	-1,37E-01
150	4,94E-02	150	-4,61E-02	150	-1,22E-01
200	3,53E-02	200	-3,64E-02	200	-1,12E-01
		250	-2,01E-02	250	-8,52E-02
				300	-6,55E-02

Dopo l'esposizione al sole, per ogni cella solare è stata registrata la curva I/V (corrente/tensione) e sono stati ricavati i parametri fondamentali.

Le curve I/V sono state registrate collegando l'anodo e il catodo, attraverso i cavi elettrici, ad un SMU ed applicando al primo un voltaggio variabile, mentre al secondo un voltaggio costante. Tutte le celle sono state esposte alla luce bianca con lo scopo di registrare la curva tipica di una cella solare in un range compreso tra -1/+1 Volt. Di seguito sono riportate due curve caratteristiche: in Figura 52 quella della Cella 1 con tempo di esposizione t=0 minuti e in Figura 53 quella della Cella 7 con tempo di esposizione t=300 minuti.

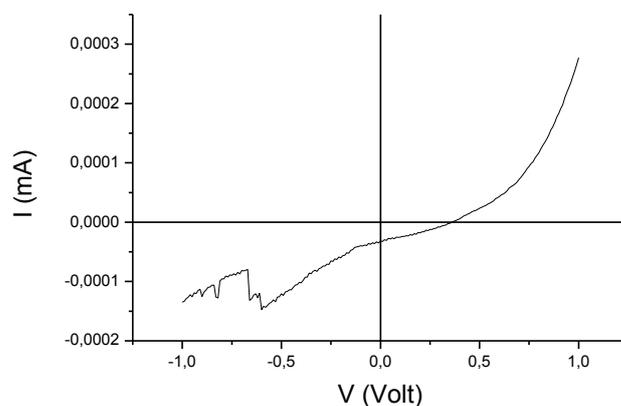


Figura 52. Grafico della curva I/V (corrente/tensione) della Cella 1 con tempo di esposizione t=0 minuti.

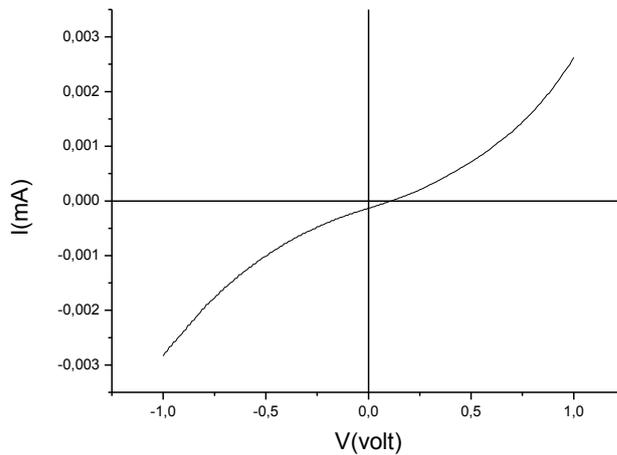


Figura 53. Grafico della curva I/V (corrente/tensione) della Cella 7 con tempo di esposizione $t=300$ minuti.

Le curve ottenute sono quelle tipiche di una cella solare ed è possibile ricavare i valori di I_{sc} , V_{oc} , P_T e P_{max} e FF.

I valori di I_{sc} , V_{oc} e P_{max} vengono estrapolati dai grafici nella regione della curva in cui viene prodotta energia ovvero dove il prodotto $IV < 0$ (esempio in Figura 54), mentre i valori di P_T e il FF vengono calcolati sulla base dei dati raccolti.

Tutti i dati sono riportati in Tabella 16: per alcune celle si osservano valori di FF, i quali danno un'indicazione delle prestazioni della cella, accettabili in quanto sono compresi tra il 28 % e il 30 %. Il Fill Factor è un parametro che mette in relazione la massima potenza effettivamente estraibile dalla cella con la massima potenza ideale e fornisce quindi un giudizio sul rendimento: elevati valori corrispondono ad elevate prestazioni (per celle al silicio per esempio, i valori si attestano su 70-75%).

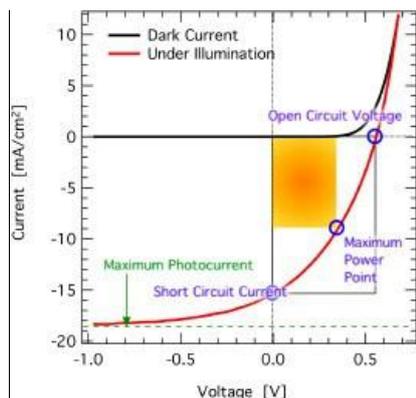


Figura 54. Esempio tipico di una curva I/V (corrente/tensione) della cella solare e del diodo.

Tabella 16. Parametri caratteristici delle celle preparate con PBTTT:PCBM₇₁ a diversi tempi di esposizione al sole.

Cella	Tempo di esposizione (min)	Isc (A)	Voc (V)	PT (Watt)	Pmax (Watt)	FF%
1	0	$-3,15 \times 10^{-5}$	0,35	-1.10×10^{-5}	-3.20×10^{-6}	28,95
2	50	$-7,51 \times 10^{-6}$	0,15	-1.13×10^{-6}	$-3,47 \times 10^{-7}$	30,78
3	100	$-1,06 \times 10^{-5}$	0,11	-1.16×10^{-6}	-1.06×10^{-7}	9,14
4	150	$-1,06 \times 10^{-5}$	0,09	$-9,73 \times 10^{-6}$	$-9,54 \times 10^{-7}$	9,81
5	200	$-1,17 \times 10^{-4}$	0,24	-2.80×10^{-5}	$-6,77 \times 10^{-6}$	24,20
6	250	$-3,93 \times 10^{-5}$	0,27	-1.06×10^{-5}	$-9,30 \times 10^{-7}$	8,76
7	300	$-1,28 \times 10^{-4}$	0,11	-1.41×10^{-5}	$-4,06 \times 10^{-6}$	28,77

6.3 Misure AFM/Raman

Le celle solari organiche sottoposte a degradazione sono state successivamente analizzate attraverso spettroscopia Raman.^[32] L'analisi è stata condotta effettuando una mappatura, tramite il microscopio a forza atomica, di una zona compresa tra il contatto di alluminio, sul quale è stata testata la cella, e la blend polimerica, come si può osservare in Figura 55.

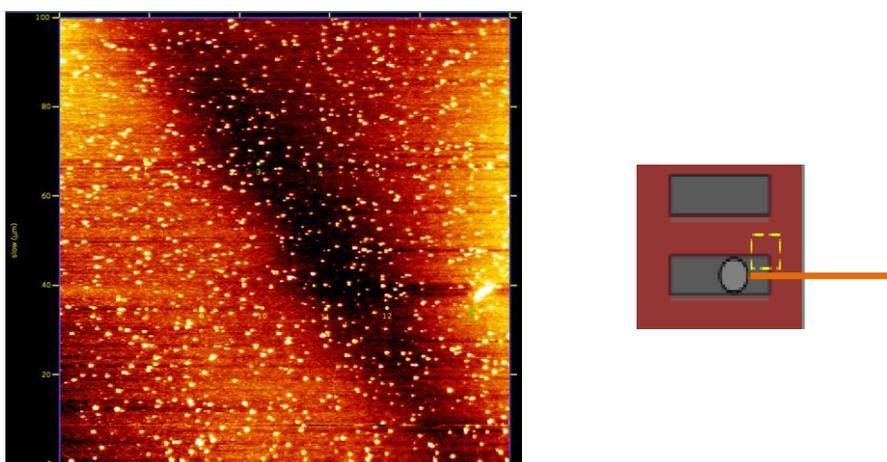


Figura 55. Zona della cella solare PBTTT:PCBM₇₁ sottoposta a scansione tramite AFM.

Dopo aver effettuato la scansione della zona desiderata pari $100 \mu\text{m}^2$ e acquisito l'immagine della cella solare, si esegue l'allineamento della punta acuminata (tip) con il laser a lunghezza d'onda di 660 nm e si effettua l'analisi Raman nei 14 punti selezionati sull'area. Lo spettro Raman è stato registrato nel range compreso tra 921 e 1550 cm^{-1} . Come si osserva dalla Figura 56, per tutti i campioni testati si registra una sovrasaturazione del segnale dovuta probabilmente all'intensità troppo elevata dei segnali relativi alla radiazione diffusa del PCBM₇₁.

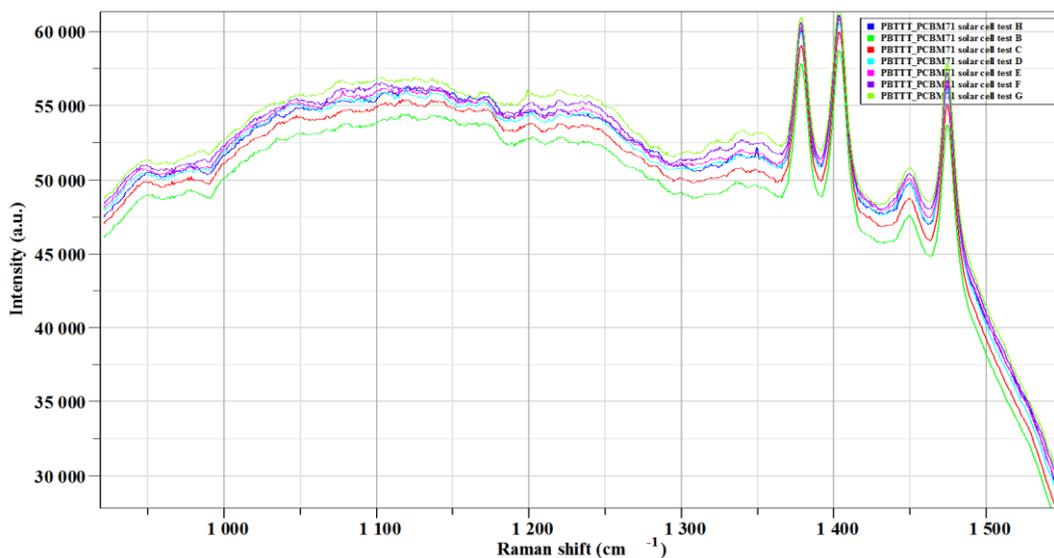


Figura 56. Spettro Raman della cella solare PBTTT:PCBM₇₁ sottoposta a scansione tramite AFM.

Tale ipotesi è stata confermata effettuando gli spettri Raman su un intervallo più ampio (200 e 1800 cm^{-1}) di PEDOT:PSS (Figura 57), PCBM₇₁ (Figura 58) e PBTTT (Figura 59), creando un film di materiale su supporto di quarzo.

Si osserva chiaramente che, mentre per gli spettri di PEDOT:PSS e del polimero donatore PBTTT sono individuabili i loro segnali caratteristici, in quello del PCBM₇₁ non si è in grado di distinguere alcun segnale. Per questo motivo, l'analisi della cella solare risulta di difficile interpretazione tranne che per la presenza dei segnali a 1384 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} e 1483 cm^{-1} relativi rispettivamente ai bending dei gruppi CH₃ e allo stretching dei C=C degli anelli tiofenici.

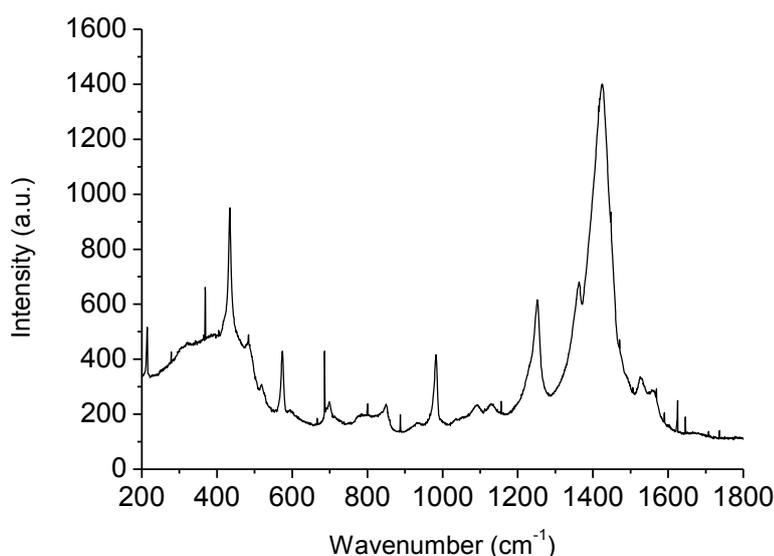


Figura 57. Spettro Raman di film di PEDOT:PSS depositato su supporto di quarzo.

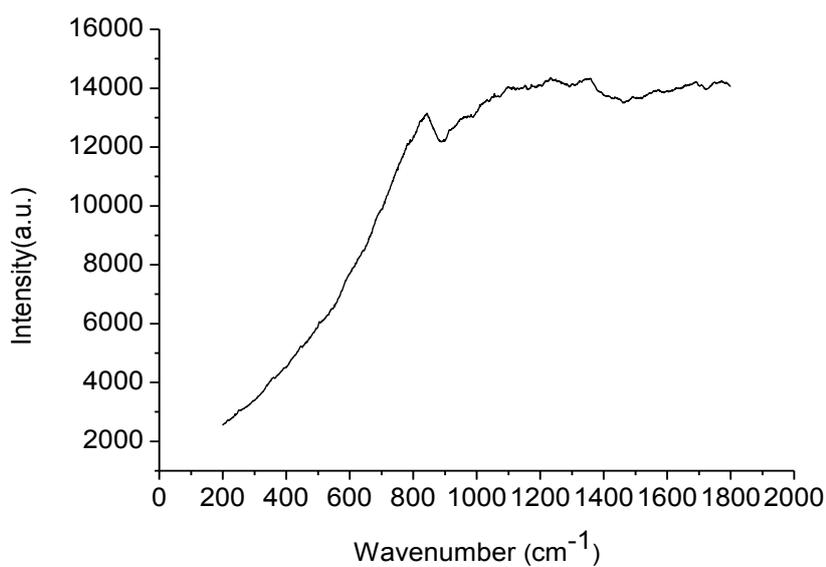


Figura 58. Spettro Raman di film di PCBM₇₁ depositato su supporto di quarzo.

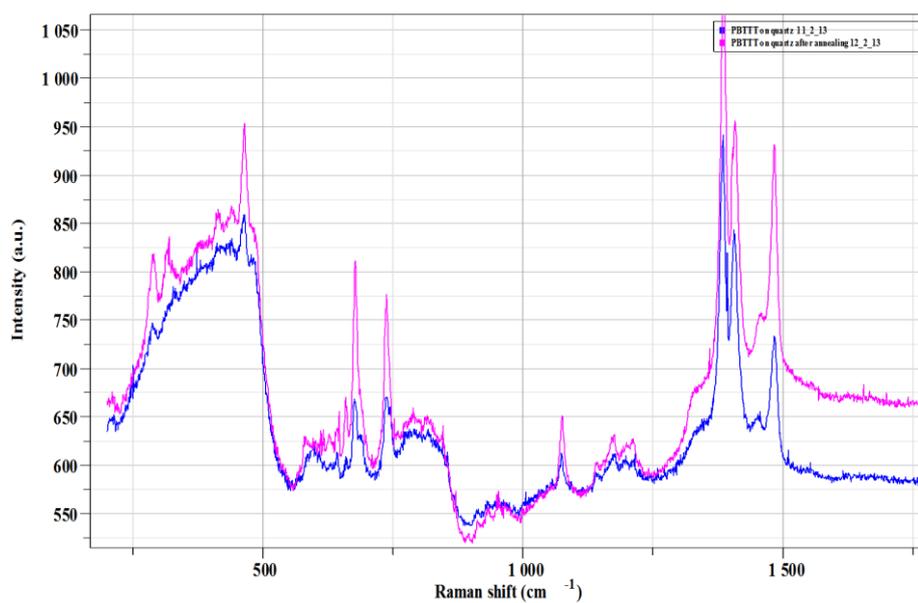


Figura 59. Spettro Raman di film di PBTTT depositato su supporto di quarzo.

Si è quindi deciso di testare la cella solare utilizzando un laser a 514 nm ed effettuando l'analisi tra 200 e 2000 cm^{-1} (Figura 60).

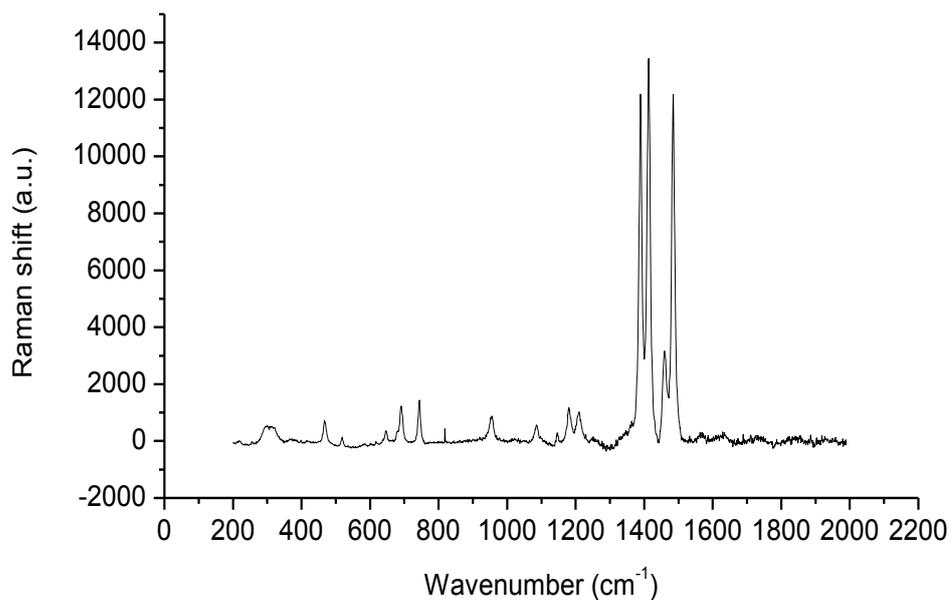


Figura 60. Spettro Raman della cella solare PBTTT:PCBM₇₁ a tempo di esposizione al sole $t=0$ minuti.

In quest'ultimo spettro Raman, risultano molto più evidenti i segnali relativi al polimero PBTTT. Queste prove qualitative sono ad un stadio preliminare di analisi, infatti gli studi stanno tutt'ora proseguendo in collaborazione con il Prof. Rafi Shikler al fine di riuscire a comprendere in maniera più approfondita i fenomeni di degradazione coinvolti e raccogliere quindi dati a sufficienza per completare lo studio intrapreso.

7. Copolimero a blocchi P3OT-co-P3A*T

Durante i tre mesi di ricerca svolta nel laboratorio di Sintesi dei Polimeri all'Università Cattolica di Leuven (Belgio), è stata effettuata la sintesi di un copolimero a blocchi recante un blocco chirale ed uno achirale con lo scopo di studiare, attraverso la tecnica del dicroismo circolare, il trasferimento di chiralità dal blocco chirale a quello achirale e di verificare se il blocco achirale mantiene la stessa organizzazione supramolecolare del blocco chirale, anche dopo la rottura dei legami ad idrogeno. ^[33] Lo schema generale di sintesi è riportato in Figura 61 e prevede la formazione dei due omopolimeri poli(3ottiltiofene) [P3OT] achirale e poli(3metilbutiltiofene) [P3A*T] chirale e le successive reazioni di post funzionalizzazione, allo scopo di ottenere due polimeri recanti entrambi un gruppo 4-metilazide-2metilbenzil come gruppo terminale. Gli step successivi prevedono una reazione di click chemistry, ovvero una cicloaddizione azide-alchino, tra gli omopolimeri e due diverse molecole organiche contenenti un triplo legame che, legandosi al polimero, sono in grado a loro volta di legarsi tra di loro attraverso legami ad idrogeno per formare il copolimero desiderato.

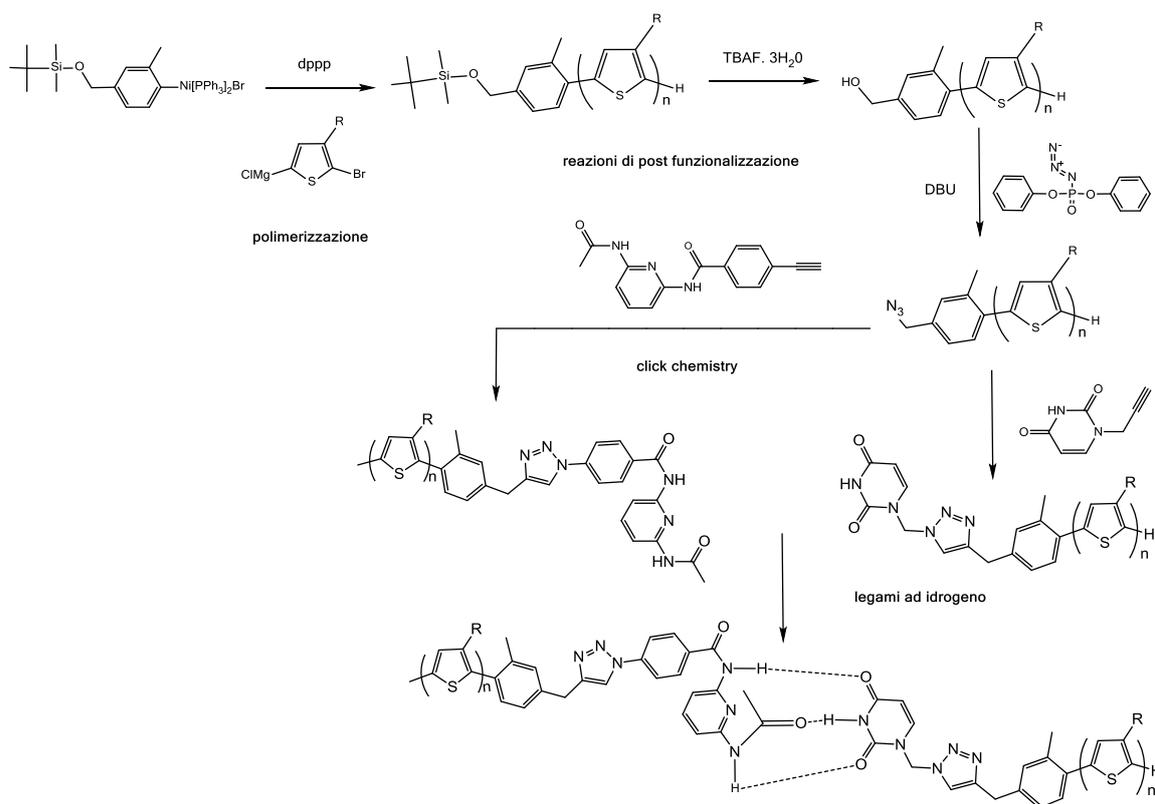


Figura 61. Schema generale di sintesi.

I due omopolimeri sono stati ottenuti a partire dai due monomeri, (R)-2-bromo-5-iodo-3-(2-metilbutil)tiofene [2,5BrITA*H] e 2-bromo-5-iodo-3-ottiltiofene [2,5BrIT8H] (Figura 62) già

sintetizzati in precedenza dal gruppo di ricerca e recanti un atomo di iodio in posizione 5 e uno di bromo in posizione 2 del tiofene.

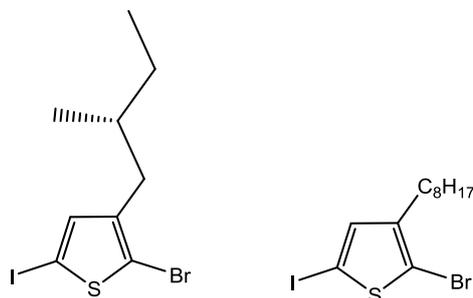


Figura 62. Monomero chirale e achirale.

7.1 Preparazione degli omopolimeri precursori e del copolimero

Sia il polimero achirale che quello chirale sono stati sintetizzati attraverso un metodo di sintesi regioregolare, ovvero la polimerizzazione GRIM (Grignard Methatesis) (Figura 63). Con questo tipo di reazione si osserva inizialmente la formazione del reattivo di Grignard sul monomero (I), per reazione dello stesso con un quantitativo equimolare di *iso*-propilmagnesio cloruro (iPr-MgCl) in THF anidro. La presenza di iodio garantisce una totale regioselettività e, di conseguenza, la formazione esclusiva dell'intermedio II.

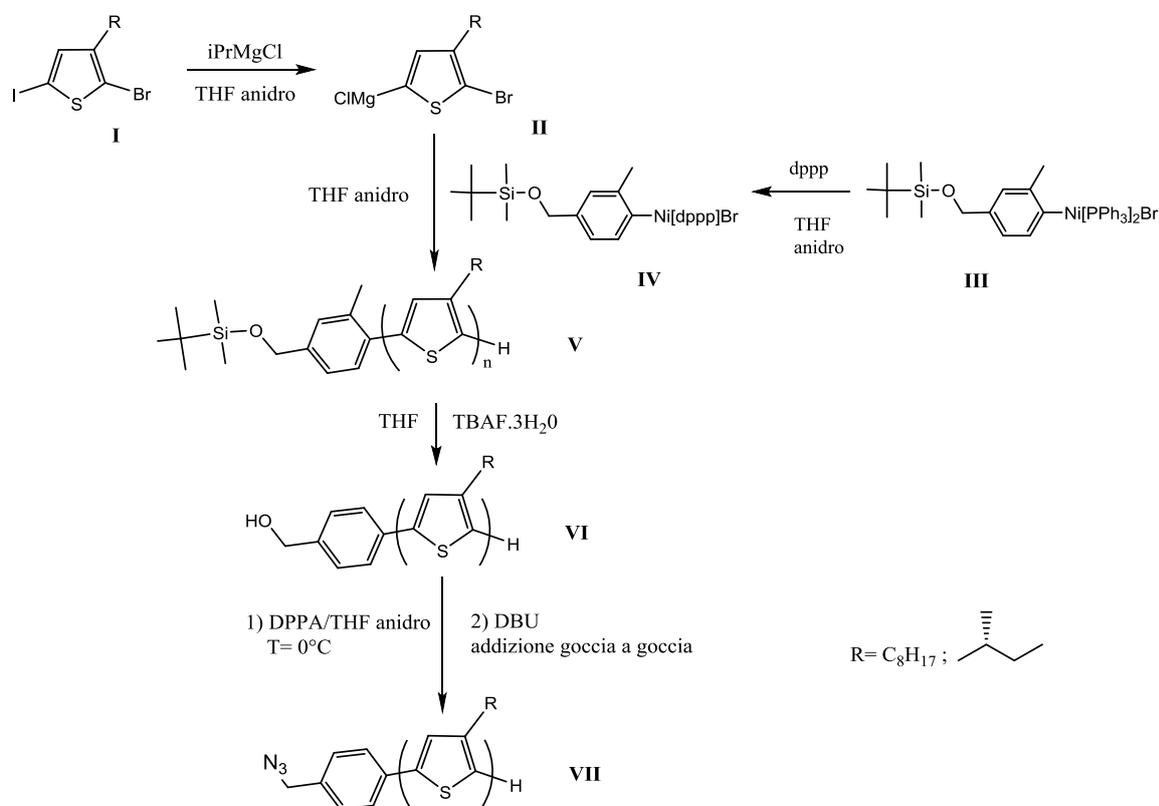


Figura 63. Schema per la sintesi dei polimeri e reazioni di post funzionalizzazione.

Si procede quindi con l'aggiunta, nell'ambiente di reazione, del catalizzatore Ni(dppp)(OTBDMS)Br (**IV**) ottenuto attraverso una reazione di scambio tra il legante trifenilfosfino (PPH₃)₂ e difenilfosfinopropano (dppp) dell'iniziatore **III**.

L'aggiunta del catalizzatore permette l'accrescimento delle catene macromolecolari attraverso un meccanismo di cross-coupling, un meccanismo 'chain-growth' come già descritto nei paragrafi precedenti. Come risultato della polimerizzazione, sono stati ottenuti due polimeri (**V**) (P3OT-OTBDMS e P3A*T-OTBDMS), recanti il gruppo terbutildimetil(3-metilbenzilossi)silano [OTBDMS] come gruppo terminale. Attraverso reazioni di post funzionalizzazione è stata effettuata, su entrambi i polimeri, dapprima la deprotezione dal gruppo terbutildimetilsilile per ottenere il rispettivo alcool (**VI**) (P3OT-OH e P3A*T-OH), poi la conversione ad azide (**VII**) (P3OT-N₃ e P3A*T-N₃).

Si è proceduto quindi con la sintesi dei due diversi precursori dei gruppi terminali contenenti il triplo legame, il 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione e il N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide.

La sintesi del 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione (Figura 64) è stata effettuata a partire dalla sililazione dell'uracile; la successiva alchilazione con cloruro di propargile ha portato all'ottenimento, previa purificazione tramite cromatografia su colonna, del prodotto desiderato.

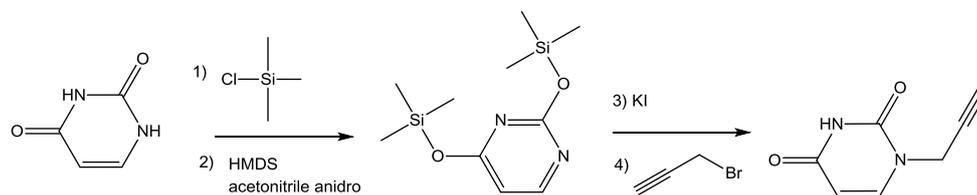


Figura 64. Schema di sintesi del 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione.

Il prodotto ottenuto è stato quindi legato, attraverso la reazione di cicloadizione azide-alchino, al polimero achirale per l'ottenimento dell'omopolimero P3OT-funzionalizzato (Figura 65).

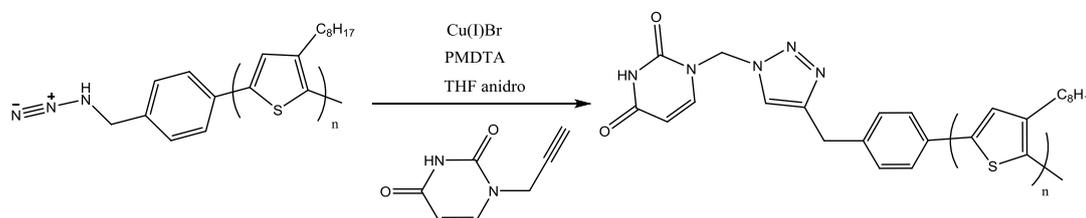


Figura 65. Schema di sintesi di P3OT-funzionalizzato.

Il secondo precursore, N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide (Figura 66), è stato sintetizzato attraverso la reazione di addizione/eliminazione nucleofila tra 4-etinillbenzoilcloruro, a partire da 4-etinillbenzoato di potassio, e una ammina primaria, N-(6-aminopiridinil)acetammide, ottenuta per reazione tra 2,6 diamminopiridina e acetilcloruro.

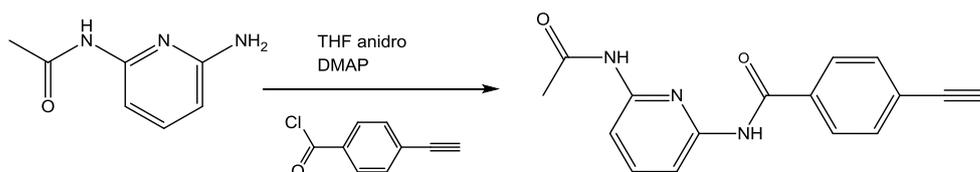


Figura 66. Schema di sintesi del *N*-(6-acetamidopiridinil)-4-etinilbenzammide.

Il prodotto è stato sintetizzato dopo numerosi tentativi, a causa dell'instabilità del cloruro acilico e dell'acido 4-etinilbenzoico.

Anche in questo caso il prodotto ottenuto è stato legato, attraverso la reazione di click chemistry, al polimero chirale per ottenere l'omopolimero P3A*T-funzionalizzato (Figura 67).

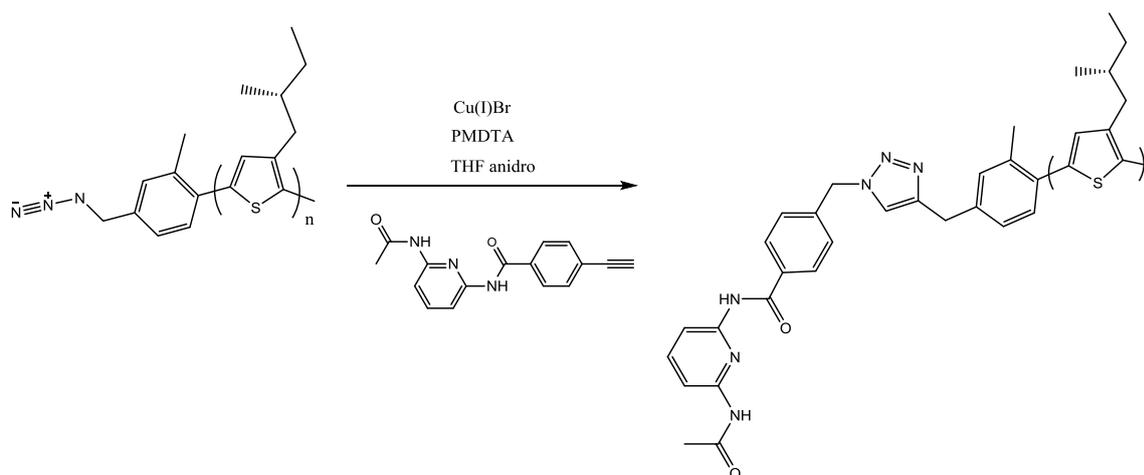


Figura 67. Schema di sintesi di P3A*T-funzionalizzato.

Infine si è ottenuto il copolimero a blocchi P3OT-*co*-P3A*T, costituito dal blocco achirale e da quello chirale, attraverso la formazione del legame ad idrogeno tra i due gruppi terminali, come si osserva in Figura 68. La miscelazione dei due omopolimeri, in un solvente in grado di dissolverli completamente, favorisce l'associazione tra i due gruppi terminali che contengono unità H-donatori e H-accettori.

Il copolimero è costituito da due blocchi caratterizzati da una lunghezza media di catena comparabile in modo da riuscire ad osservare il trasferimento di chiralità dal blocco chirale a quello achirale.

E' attualmente in corso la caratterizzazione al dicroismo circolare per il completamento del progetto.

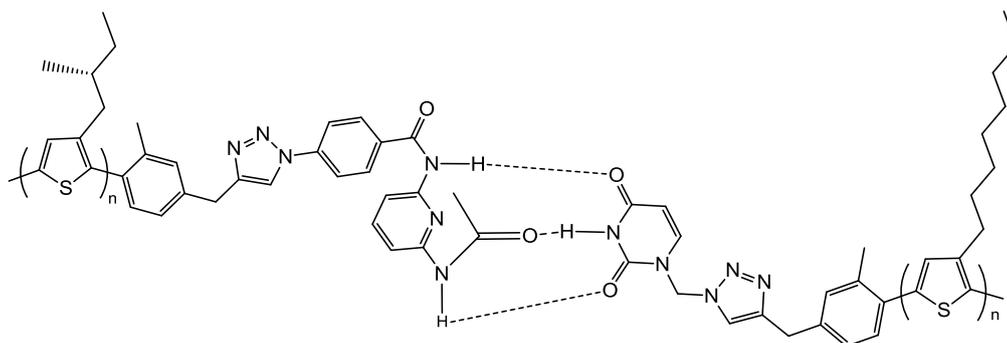


Figura 68. Schema del copolimero a blocchi P3OT-co-P3A*T.

7.2 Caratterizzazione dei polimeri ottenuti

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

Mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ è stato possibile confermare le strutture di tutti i prodotti ottenuti.

Nella Figura 69, è riportato lo spettro del P3OT-OTBDMS (del tutto simile a quello del polimero chirale P3A*T-OTBDMS): nella zona dei protoni alifatici si osservano a 0.88 ppm il singoletto relativo ai protoni metilici CH_3 della catena alchilica, tra 1.78 e 1.11 ppm i multipletti relativi ai CH_2 della catena alchilica e a 2.49 ppm il singoletto relativo ai protoni metilici CH_3 in posizione *orto* dell'anello aromatico. In particolare, come si può osservare dall'ingrandimento (Figura 70), è distinguibile a 0.13 ppm il singoletto relativo ai sei protoni metilici legati all'atomo di silicio e a 0.96 ppm il singoletto relativo ai nove protoni metilici del gruppo terbutilico legato anch'esso all'atomo di silicio, a confermare la presenza del gruppo protettore –OTBDMS come gruppo terminale.

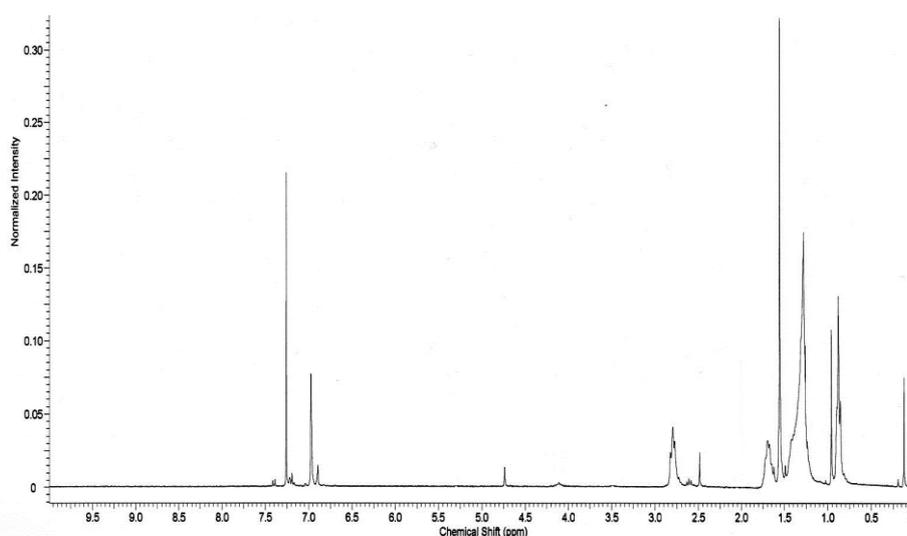


Figura 69. Spettro $^1\text{H-NMR}$ di P3OT-OTBDMS.

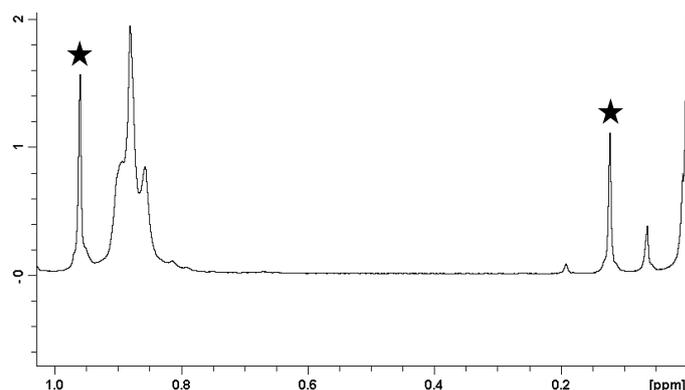


Figura 70. Espansione della zona dello spettro $^1\text{H-NMR}$ relativa ai protoni del gruppo terbutildimetilsililico di *P3OT-OTBDMS*.

A conferma della avvenuta polimerizzazione si osserva inoltre in Figura 69 la presenza del singoletto a 4.74 ppm relativo ai protoni metilenici CH_2 adiacenti all'anello benzenico.

Nella zona aromatica sono presenti i segnali dei protoni sull'anello benzenico: a 7.44 ppm si osserva il doppietto relativo al protone in posizione *orto*, a 6.90 ppm il multipletto relativo ai due protoni aromatici in *meta* e a 6.97 ppm il protone presente sull'anello tiofenico.

Le reazioni di post funzionalizzazione, effettuate su entrambi i polimeri, sono state effettuate con successo e la completa conversione da un gruppo funzionale all'altro è stata confermata dallo shift dei protoni metilenici CH_2 adiacenti all'anello aromatico i quali, a seconda del gruppo al quale sono legati ($-\text{OTBDMS}$, $-\text{OH}$, $-\text{N}_3$), subiscono uno spostamento in entrambi i polimeri, rispettivamente da 4.74 ppm a 4.71 ppm e a 4.34 ppm, come osservabile dalla Figura 71.

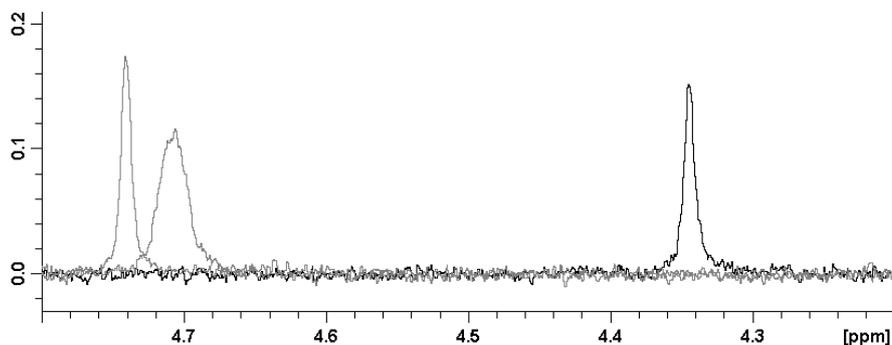


Figura 71. Espansione della zona dello spettro $^1\text{H-NMR}$ relativa ai protoni adiacenti all'anello benzenico di *P3A*T-OTBDMS*, *P3A*T-OH* e *P3A*T-N₃*.

Inoltre, la completa conversione è stata confermata anche dalla scomparsa dei segnali relativi ai protoni metilenici e quelli del gruppo terbutilico legati all'atomo di silicio.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei prodotti inseriti come gruppi terminali, sono riportati nelle Figure 72 e 73.

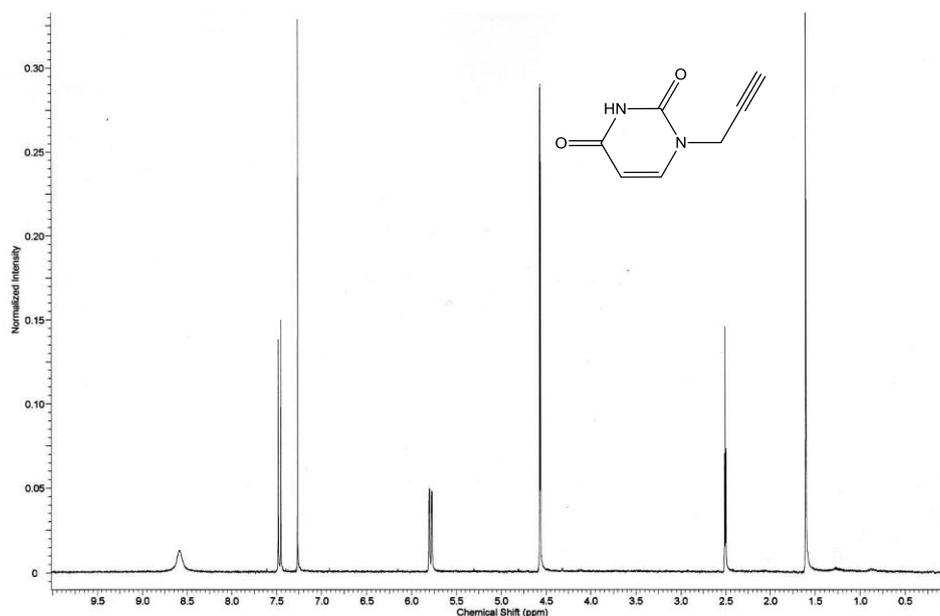


Figura 72. Spettro $^1\text{H-NMR}$ di 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione.

Nello spettro di 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione, nella zona dei protoni alifatici di (Figura 72) si osservano un tripletto a 2.51 ppm relativo al protone metinico CH sul triplo legame e il doppietto a 4.57 ppm relativo ai protoni metilenici CH_2 in α all'uracile. Nella zona dei protoni aromatici sono presenti il doppietto a 5.79 ppm relativo al protone aromatico in α all'atomo di N che lega la catena alchilica e il doppietto a 7.47 ppm del protone aromatico in α al carbonile; inoltre è visibile a 8.59 ppm il segnale del protone NH legato all' azoto.

Per quanto riguarda lo spettro di N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinilbenzammide (Figura 73), è possibile confermare la formazione del legame ammidico tra 4-etinilbenzoilcloruro, e N-(6-aminopiridinil)acetammide dalla presenza del segnale a 3.27 ppm relativo al protone sul triplo legame.

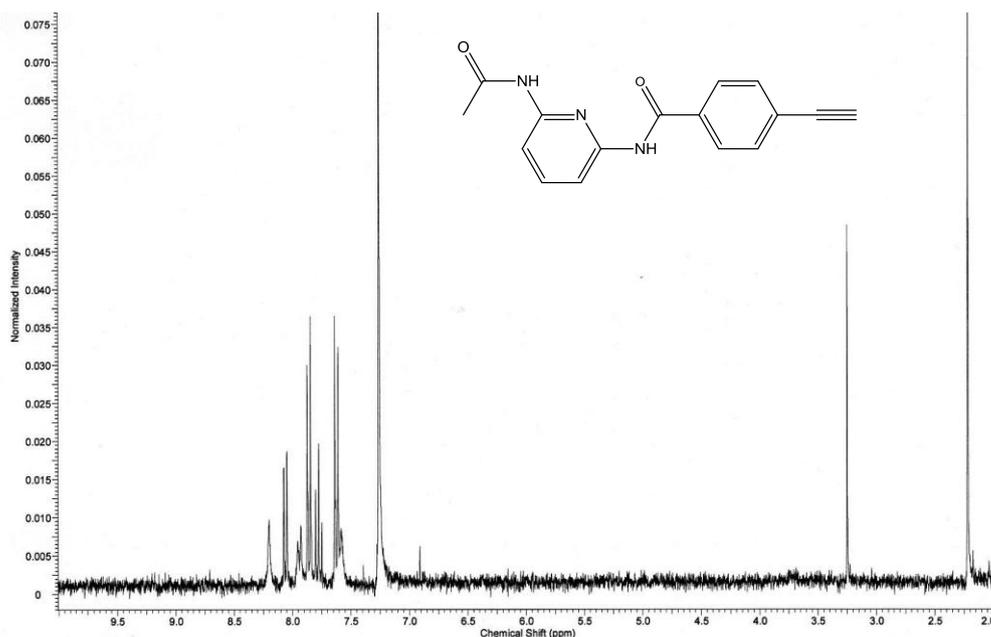


Figura 73. Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *N*-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide.

Nella zona dei protoni alifatici è visibile anche il singoletto a 2.24 ppm relativo ai protoni metilici CH_3 . Nella zona aromatica sono presenti a 7.64 ppm il doppietto relativo ai due protoni sull'anello benzenico in *orto* rispetto al triplo legame, mentre il doppietto relativo a quelli in *meta* è visibile a 7.88 ppm. A 8.09 ppm è presente il doppietto relativo al protone dell'anello piridinico adiacente al gruppo NHCOCH_3 , a 7.97 quello relativo al protone dell'anello piridinico adiacente al gruppo NHCO- arile mentre a 7.80 ppm il tripletto relativo al protone centrale dell'anello piridinico.

I prodotti polimerici P3OT-funzionalizzato e P3A*T-funzionalizzato, ottenuti dalla reazione di cicloadizione azide-alchino tra il polimero e il gruppo terminale H-donatore, sono stati caratterizzati attraverso analisi $^1\text{H-NMR}$ e messi a confronto con i prodotti di partenza.

La conferma della reazione di cicloadizione di P3OT-funzionalizzato (Figura 74), è indicata dallo spostamento del segnale relativo ai protoni metilenici CH_2 del polimero in α all' N_3 da 4.34 ppm a 4.97 ppm e dallo spostamento del segnale relativo ai protoni metilenici CH_2 del gruppo terminale in α al triplo legame da 4.57 ppm a 5.49 ppm, entrambi dovuti alla formazione dell'anello triazolico. Inoltre, come ulteriore conferma, si osserva la comparsa del segnale a 7.62 ppm dell'unico idrogeno presente sull'anello triazolico.

Per quanto riguarda P3A*T-funzionalizzato, anche in questo caso, si osserva lo spostamento del segnale relativo ai protoni metilenici CH_2 del polimero in α all' N_3 da 4.35 ppm a 5.60 ppm e la scomparsa del singoletto relativo all'unico protone sul triplo legame. Inoltre, come ulteriore

conferma, si osserva la comparsa del segnale a 7.61 ppm dell'unico idrogeno presente sull'anello triazolico.

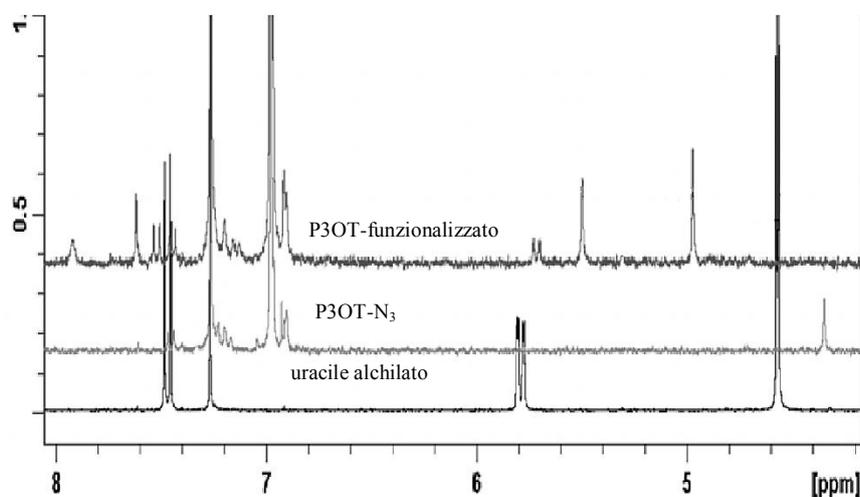


Figura 74. Espansione di una regione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ di P3OT-funzionalizzato, P3OT- N_3 e il gruppo terminale 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione (uracile alchilato).

7.2.2 Spettroscopia FT-IR

L'analisi FT-IR è stata effettuata principalmente per confermare l'avvenuta reazione di cicloaddizione azide-alchino.

E' possibile infatti confermare la formazione dell'anello triazolico, grazie alla scomparsa del segnale a 2096 cm^{-1} relativo allo stretching del CH sul triplo legame nello spettro degli omopolimeri (Figura 75).

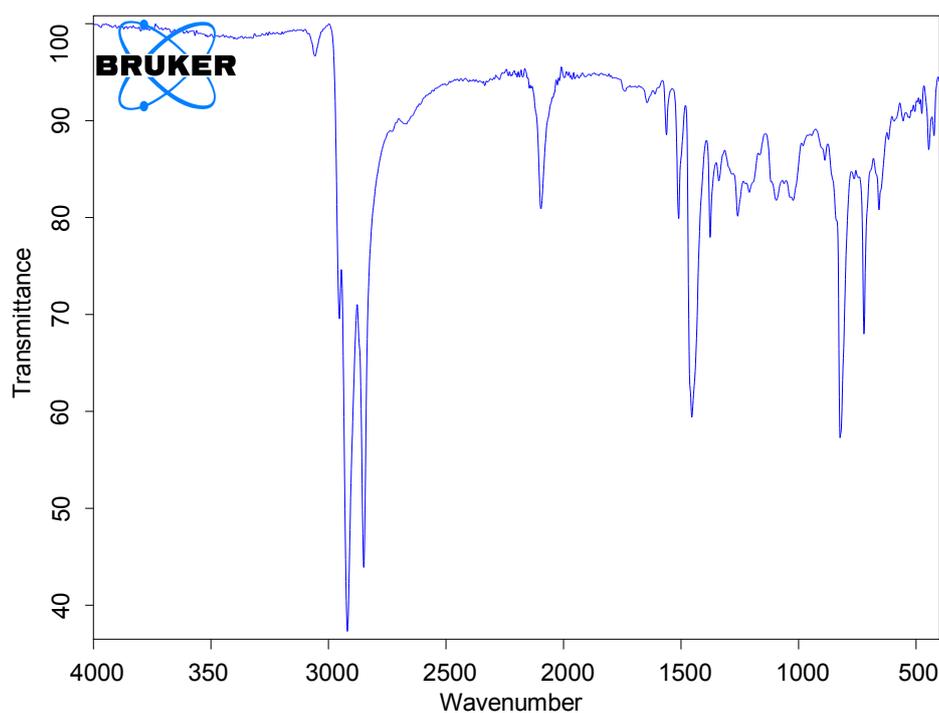


Figura 75. Spettro FT-IR di P3OT- N_3 .

Inoltre sono stati eseguiti spettri FT-IR per verificare la formazione del sale 4-etinilbenzoato di potassio a partire dal corrispondente acido e la successiva reazione di formazione del cloruro acilico.

Studi precedenti hanno dimostrato ^[34] che la sintesi del cloruro acilico è maggiormente favorita dall' utilizzo del sale di potassio invece che dell'acido in quanto, quest'ultimo, è instabile all'aria e tende a polimerizzare nel tempo.

La formazione del sale è stata confermata dalla scomparsa della banda a 1680 cm⁻¹ relativa allo stretching del legame COOH e dalla comparsa delle bande a 1583 e 1539 cm⁻¹ relative allo stretching del COO⁻ inoltre, la presenza della banda a 3293 cm⁻¹ relativa allo stretching del CH etinico, conferma ulteriormente la struttura del prodotto.

La successiva formazione di 4-etinilbenzoilcloruro è stata confermata dall'analisi FT-IR effettuando prelievi dalla miscela di reazione a determinati intervalli di tempo. Il prodotto formatosi è stato individuato grazie alla comparsa di una banda a 1773 cm⁻¹ relativa allo stretching di COCl.

7.2.3 Determinazione delle caratteristiche strutturali e ponderali dei polimeri ottenuti

Le rese e le caratteristiche regiostrutturali e ponderali dei polimeri ottenuti sono riportate in Tabella 15 e Tabella 16.

Tabella 15. Rese dei polimeri ottenuti

	P3OT-OTBDMS	P3OT-OH	P3OT-N ₃	P3A*T-OTBDMS	P3A*T-OH	P3A*T- N ₃
Resa % ^a	62	92	86	40	90	89

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

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

Tabella 16. Caratteristiche regiostrutturali dei polimeri ottenuti

	P3OT-OTBDMS	P3A*T-OTBDMS
Mn ^a	5280	3210
Mn ^b	2260	2210
Mw ^c /Mn	1.13	1.10
DP _n ^e	14	13

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

^b Peso molecolare medio numerale determinato tramite MALDI-TOF

^c Peso molecolare medio ponderale, determinato tramite GPC

^e Grado di polimerizzazione medio determinato tramite ¹H-NMR

I pesi molecolari ottenuti per i polimeri non risultano particolarmente elevati a conferma del fatto che la polimerizzazione GRIM limita l'accrescimento delle macromolecole.

La polidispersità (M_w/M_n) si attesta su valori piuttosto bassi a confermare una buona riuscita del procedimento di frazionamento.

Come si può osservare, il grado di polimerizzazione medio determinato tramite $^1\text{H-NMR}$ risulta comparabile per entrambi gli omopolimeri, fattore importante per la formazione del copolimero e del fenomeno di trasferimento di chiralità.

La spettrometria di massa MALDI-TOF ^[35] è stata utilizzata per caratterizzare i polimeri sintetizzati e per confermare la presenza dei diversi gruppi terminali. Dagli spettri ottenuti è possibile osservare che il peso molecolare ricavato con la tecnica MALDI TOF risulta inferiore rispetto a quello ricavato da GPC.

Analizzando gli spettri di massa, si può concludere che tutti i picchi possono essere espressi come $(194n + \text{EG} + 1)$ e $(151n + \text{EG} + 1)$ rispettivamente per P3OT e P3A*T dove n rappresenta il numero di unità ripetenti ed EG il gruppo terminale.

I picchi così rappresentati corrispondono alle catene polimeriche terminate dal gruppo terminale e da un atomo di idrogeno, come atteso.

Bibliografia Parte Sperimentale

- [1] Y. Liu, X. Guo, N. Xiang, B. Zhao, H. Huang, H. Li, P. Shen, S. Tan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1140-1146.
- [2] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. L. Officer, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11760.
- [3] X. Huang, C. Zhu, S. Zhang, W. Li, Y. Guo, X. Zhan, Y. Liu, Z. Bo, *Macromolecules* 2008, **41**, 6895-6902.
- [4] M. Schäferling and P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132-1141.
- [5] K. Takahashia, I. Nakajimaa, K. Imotoa, T. Yamaguchia, T. Komuraa, K. Muratab, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2003, **76**, 115–124.
- [6] L. Angiolini, T. Benelli, V. Cocchi, M. Lanzi, E. Salatelli, *React.Funct.Polym.*, 2013, **73**, 1198.
- [7] L. Angiolini, V. Cocchi, M. Lanzi, E. Salatelli, D. Tonelli, Y. Vlamidis, *Mat. Chem. and Phys.*, 2014, submitted.
- [8] B. J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, J. M. J. Fréchet, *Adv.Funct.Mater.*, 2009, **19**, 2273.
- [9] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1976, **49**, 1958.
- [10] C. Della Casa, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *Adv Mater.*, 1995, **7**, 1005.
- [11] V. M. Niemi, P. Knuuttila, J.-E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* , 1992, **33**, 1559.
- [12] F. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E. Salatelli, *Polym. Bull.*, 1991, **27**, 117.
- [13] C. Della Casa, E. Salatelli, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1992, **59**, 233.
- [14] C. Della Casa, F. Andreani, P. Costa Bizzarri, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 1035.
- [15] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8649.
- [16] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.*, 1195, **75**, 141.
- [17] M. Sato, H. Morii, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1196.
- [18] G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules*, 1994, **27**, 3039.
- [19] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 233.
- [20] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synth. Met.*, 1988, **26**, 267.
- [21] G. Zerbi, B. Chierichetti, O. Inganas, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 4646.
- [22] K. Tashiro, Y. Minagawa, M. Kobayashi et altri, *Synt Met.*, 1993, **55-57**, 321.

- [23] N. Xiang, Y. Liu, W. Zhou, H. Huang, X. Guo, Z. Tan, B. Zhao, P. Shen, S. Tan, *European Polymer Journal*, 2010, **46**, 1084.
- [24] S. Rait, S. Kashyap, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, S. K. Sengupta, J. Kumar, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 2007, **91**, 757.
- [25] M. Verswyvel, F. Monnaie, G. Koeckelberghs, *Macromolecules*, 2011, **44**, 9489.
- [26] P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriy, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer, M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4790.
- [27] P. Willot, J. Steverlynck, D. Moerman, P. Leclère, R. Lazzaroni, G. Koeckelberghs, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 2662.
- [28] J. E. Parmer, A. C. Mayer, B. E. Hardin, S. R. Scully, M. D. McGehee, M. Heeney and I. McCulloch, *App. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 113309.
- [29] V. D. Mihailetschi, J. Wildeman, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 126602.
- [30] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 328.
- [31] D. M. DeLongchamp, R. J. Kline, E. K. Lin, D. A. Fischer, L. J. Richter, L. A. Lucas, M. Heeney, I. McCulloch, and J. E. Northrup, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2007, **16**, 833.
- [32] S. Linde, A. Carella, R. Shikler, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1476-1482.
- [33] K. Van den Bergh, P. Willot, D. Cornelis, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Macromolecules*, 2011, **44**, 728-735.
- [34] A. P. Melissaris, M.H. Litt, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 6998-6999.
- [35] J. Liu, R. S. Loewe, R. D. McCullough, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5777-5785.
- [36] X. Wang, H. Wang, Y. Yang, Y. He, L. Zhang, Y. Li, X. Li, *Macromolecules*, 2010, **43**, 709-715.

Parte Sperimentale

1. Caratterizzazione dei prodotti

- Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in CDCl_3 . I chemical shifts sono forniti in ppm dal tetrametilsilano (TMS), utilizzato come riferimento interno.
- Gli spettri IR sono stati registrati su dischi di KBr tramite spettrofotometri FT-IR Perkin Elmer 1750 e Spectrum One, interfacciati con elaboratore dati.
- Gli spettri UV-Vis dei polimeri, nella regione 700-250 nm, sono stati registrati a temperatura ambiente in soluzioni di CHCl_3 e miscele di $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, impiegando celle di quarzo da 1 cm con concentrazioni circa 10^{-6} M.
- I pesi molecolari dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni di THF mediante cromatografia per permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC Lab Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, colonne Phenomenex Phenogel Mixed 5 μMXM e MXL ed un rivelatore UV-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata ottenuta utilizzando campioni di polistirene standard monodispersi.
- Le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) sono state effettuate utilizzando un calorimetro differenziale Thermal Analysis TA Instrument Q2000, tramite un programma di temperatura diviso in due riscaldamenti e due raffreddamenti consecutivi di $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto.
- L'analisi termogravimetrica (TA) è stata effettuata utilizzando una termobilancia TA Instrument Q600, con una velocità di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ in atmosfera di azoto.
- Gli spettri di massa sono stati registrati con uno spettrometro Thermo Finnigan MAT 95 XP.
- Il punto di fusione è stato determinato attraverso l'utilizzo di apparato Electrothermal.
- La deposizione del catodo di alluminio sulle celle fotovoltaiche è stata realizzata tramite l'ausilio di una apparecchiatura per spin coating Edward Coating System E306A, raggiungendo pressioni di 10^{-6} millibar.
- Le performances delle celle sono state valutate tramite l'utilizzo di Multimetro Keithley 2400.

- Le analisi relative alla degradazione dei dispositivi fotovoltaici sono state effettuate nel range compreso tra 200 e 1550 cm^{-1} con tempo di acquisizione pari a 90 secondi e 10 cicli, mediante spettrografo Raman iHR550 (Horiba Jobin Yvon) dotato di sorgente laser a 660 nm e detector CCD (Charge Coupled Device).

2. Solventi e reagenti ^[1]

Etere etilico

Il prodotto commerciale è stato anidrificato con Na e lasciato sotto agitazione per qualche ora. Successivamente è stato aggiunto benzofenone e lasciato nuovamente sotto agitazione fino a colorazione blu persistente, quindi distillato in atmosfera di azoto anidro e conservato su setacci molecolari.

Tetraidrofurano (THF)

Il prodotto commerciale è stato lasciato alcune ore su KOH, anidrificato con Na e successivamente (dopo alcune ore sotto agitazione) con benzofenone fino a colorazione blu persistente, quindi distillato in atmosfera di azoto anidro.

Pirrolo

Il prodotto commerciale “Aldrich” è stato distillato prima dell'uso.

Benzaldeide

Il prodotto commerciale “Aldrich” è stato distillato prima dell'uso.

Cloroformio (CHCl₃)

Il prodotto commerciale è stato lasciato sotto agitazione per alcune ore con P₂O₅, quindi distillato in atmosfera di azoto.

Diclorometano (CH₂Cl₂)

Il prodotto commerciale è stato anidrificato con P₂O₅, distillato in atmosfera di azoto e conservato su setacci molecolari.

Acetonitrile

Il prodotto commerciale è stato anidrificato lasciandolo per 24 ore su setacci molecolari di dimensioni 3Å.

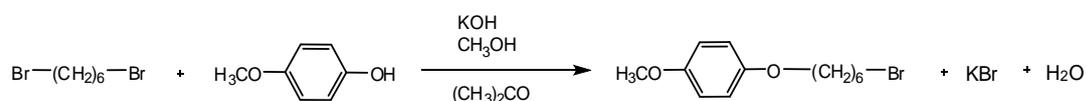
Diossano

Il prodotto commerciale è stato anidrificato lasciandolo per 24 ore su setacci molecolari di dimensioni 4Å.

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

3. Preparazione del monomero 3-(6-bromoetil)tiofene [T6Br] ^[2]

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
KOH	0.577	56	32.32 g
<i>p</i> -metossifenolo	0.400	124	49.64 g
MeOH	\	\	80 ml
1,6 dibromoesano	0.820	244	200 g
Acetone	\	\	160 ml

Una soluzione di KOH e *p*-metossifenolo (4MP) in MeOH viene addizionata, goccia a goccia, in 90 minuti ad una soluzione di 1,6-dibromoesano (B6B) in acetone; al termine dello sgocciolamento si porta a riflusso per un'ora.

Dopo aver portato la soluzione a temperatura ambiente si filtra su buckner il solido precipitato lavando con acetone.

La soluzione madre viene portata a secco a pressione ridotta, ripresa con 100 ml di etere etilico e filtrata su filtro a pieghe. La soluzione viene lavata con NaOH 2% e con H₂O distillata fino a neutralizzazione. Si anidrifica la fase eterea con MgSO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Il grezzo di reazione viene distillato al Claisen (riempimento colonna con anelli Rashig 8mm, P=0.5 bar, T=72°-74° C) per eliminare il B6B in eccesso. Si cristallizza il residuo solido da etere di petrolio previo trattamento con SiO₂ all'ebollizione.

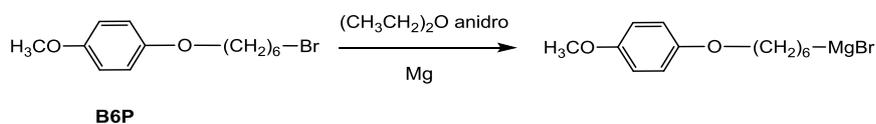
Si ottengono 73.77 g di B6P puro con una resa del 64 %.

Sul prodotto ottenuto sono state effettuate le seguenti analisi:

- M.P.: 57.6-58.5 °C.
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.83 (s, 4H anello aromatico); 3.92 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 3.76 (s, 3H, O-CH₃); 3.42 (t, 2H, CH₂-Br); 1.89 (t, 2H, CH₂ in β anello tiofenico); 1.77 (t, 2H, CH₂ in β al bromo); 1.54-1.49 (m, 4H).

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

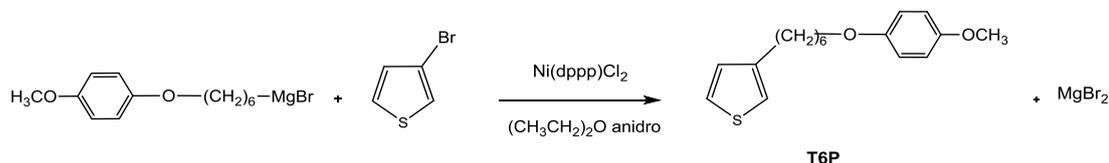
I step: preparazione reattivo di Grignard



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
B6P	$6.94 \cdot 10^{-2}$	288	20.0 g
Mg metallico	$7.29 \cdot 10^{-2}$	24	1.75 g
Et ₂ O anidro	\	\	151 ml

In un pallone a tre colli, dopo una serie di lavaggi vuoto-azoto, sono inseriti magnesio metallico e B6P. Nell'imbutto sgocciolatore è inserito il solvente anidro. Si sgocciola in 15 minuti il contenuto dell'imbutto nel pallone e si inizia a scaldare leggermente fino a portare la miscela a riflusso, quindi si lascia reagire per 5 ore sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento la soluzione eterea del reattivo di Grignard è trasferita, via canula, nell'imbutto sgocciolatore del secondo reattore.

II step: reazione di coupling



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
3-bromotiofene	$5.90 \cdot 10^{-2}$	163	9.62 g
Ni(dppp)Cl ₂	$1.04 \cdot 10^{-4}$	542.1	0.0566 g

Si sgocciola lentamente il reattivo di Grignard dall'imbutto nel secondo reattore contenente 3-bromotiofene (3BT) e catalizzatore, mantenendo la temperatura tra -5° e -8°C tramite un bagno di ghiaccio e sale. Si porta a riflusso e si lascia all'ebollizione per 16 ore in atmosfera inerte e sotto agitazione.

Trascorse le 16 ore si raffredda a temperatura ambiente, si versa la miscela di reazione in 300 ml di HCl al 2%, si lascia in agitazione per 20 minuti e successivamente si estrae la fase acquosa con etere etilico.

Si lava la fase organica con H₂O distillata, si anidrifca ed evapora il solvente a pressione ridotta.

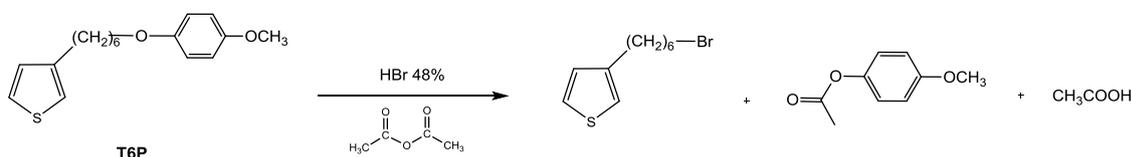
Si cristallizza il solido da etere di petrolio, previo trattamento con SiO₂ all'ebollizione.

Si ottengono 9.12 g di prodotto con una resa del 52%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- M.P.: 45.7-46.3°C.
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.24-7.22 (m, 1H anello tiofenico); 6.94-6.91 (m, 2H anello tiofenico); 6.83 (s, 4H anello aromatico); 3.90 (t, 2H, CH₂ in α anello aromatico); 3.78 (s, 3H, O-CH₃); 2.64 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1.77-1.38 (m, 8H).

3.3 Sintesi di 3-(6-bromoesil)tiofene [T6Br]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Anidride acetica	\	102	49.79 g
HBr 48%	\	\	36.06 ml
T6P	0.053	290	15.34 g

In una beuta da 100 ml si sgocciola lentamente l'anidride acetica in HBr al 48%, raffreddando il tutto in un bagno di acqua e ghiaccio.

Successivamente si versa la soluzione in un pallone contenente T6P e si scalda a 90°C per 24 ore. Si raffredda la soluzione a temperatura ambiente aggiungendo 240 ml di H₂O distillata e mettendo il pallone in un bagno di ghiaccio. Si eseguono estrazioni con etere di petrolio.

La fase organica viene lavata con 260 ml di soluzione satura di NaHCO₃ e con H₂O distillata fino a neutralità. Si anidrifca con MgSO₄, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

La purificazione avviene tramite cromatografia (SiO₂/n-eptano), ottenendo 9.5 g di T6Br puro con una resa pari al 73%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.24 (m, 1H anello tiofenico); 6.93 (m, 2H anello tiofenico); 3.41 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 2.64 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 1.86-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3102, 3046, 2931, 2855, 1536, 1460, 773, 684, 634, 559.

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$14.23 \cdot 10^{-3}$	247	3.52 g
NBS (I agg.)	$14.23 \cdot 10^{-3}$	178	2.53 g
DMF (I agg.)	\	\	14.23 ml
NBS (II agg.)	$21.29 \cdot 10^{-3}$	178	3.79 g
DMF (II agg.)	\	\	21.34 ml

Si solubilizza T6Br in N,N-dimetilformammide (DMF) e si aggiunge goccia a goccia N-bromosuccinimide (NBS), precedentemente disciolta in DMF. Si lascia reagire per 6 ore a temperatura ambiente, al buio ed in atmosfera inerte.

Successivamente si sgocciola una seconda soluzione di NBS disciolta in DMF. Si lascia reagire per ulteriori 24 ore, nelle medesime condizioni di reazione dello stadio precedente.

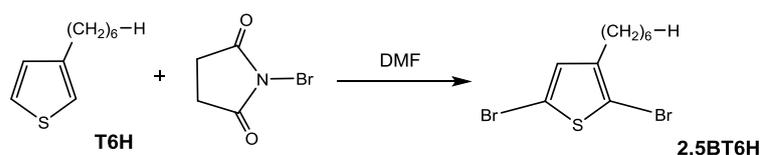
La miscela di reazione viene addizionata di 450 ml di soluzione di NaCl semi satura, ed estratta con etere di petrolio. La fase eterea viene lavata con acqua distillata fino a neutralità. Si anidrifica con $MgSO_4$, si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 5,55 g di 2,5BT6Br grezzo, con una resa del 96%.

Il prodotto ottenuto viene poi purificato tramite colonna cromatografica (SiO_2 , n-eptano) ottenendo 4,28 g ($10,56 \cdot 10^{-3}$ mol) di prodotto puro, con una resa del 74%.

- 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm dal TMS) 6,78 (s, 1H anello tiofenico); 3,41 (t, 2H, CH_2 -Br); 2,52 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 1,86-1,35 (m, 8H).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3086, 2932, 2855, 1541, 1461, 826, 684, 645, 559, 473.

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6H	0.0297	168.3	5 g
NBS (I agg.)	\	\	30 ml
DMF (I agg.)	0.0296	177.98	5.28 g
NBS (II agg.)	\	\	30 ml
DMF (II agg.)	0.0356	177.98	6.34 g

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

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

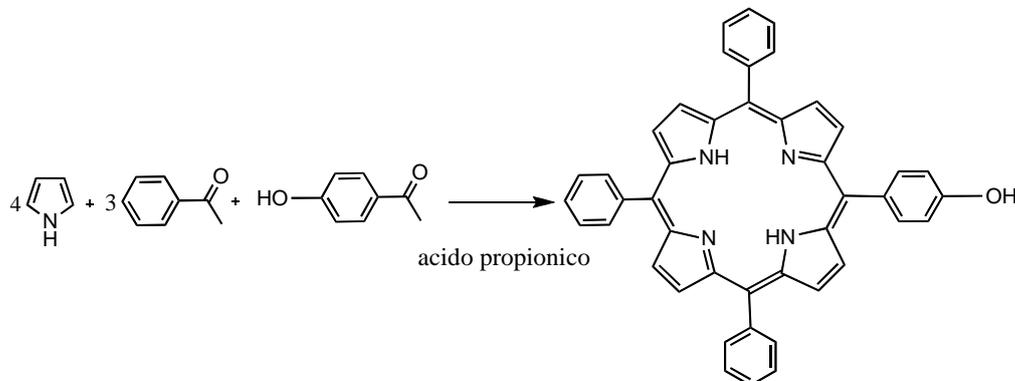
Il prodotto ottenuto viene poi purificato tramite colonna cromatografica (SiO₂, n-eptano) ottenendo 8,94 g (0,0274 mol) di 2,5BT6H puro, con una resa del 92%.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

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

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

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Acido propionico	\	74	500 ml
Pirrolo	0.385	67	26.7 ml
Benzaldeide	0.289	106	29.4 ml
4-Idrossibenzaldeide	0.096	122	11.7 g

In un pallone a tre colli dotato di refrigerante ed imbuto sgocciolatore, sotto atmosfera di azoto e sotto agitazione, si introduce acido propionico. Si aumenta la temperatura fino a 120 °C, si aggiungono 4-idrossibenzaldeide, benzaldeide ed infine goccia a goccia il pirrolo. La miscela di reazione viene quindi portata a riflusso e lasciata reagire per 2 ore.

Successivamente viene raffreddata e lasciata a temperatura ambiente per una notte. I cristalli viola ottenuti vengono filtrati su buckner e lavati con etanolo freddo. Le acque di filtrazione vengono concentrate al rotavapor, raffreddate in bagno di ghiaccio e filtrate nuovamente.

Il prodotto solido ottenuto è infine purificato mediante cromatografia su SiO₂ (eluente CH₂Cl₂) per dare 1.5 g del prodotto puro desiderato (resa 2,5%).

Come sottoprodotto si ottengono anche la 5,10,15,20 tetrafenilporfirina (TPP) e porfirina con due sostituenti 4-idrossifenilici.

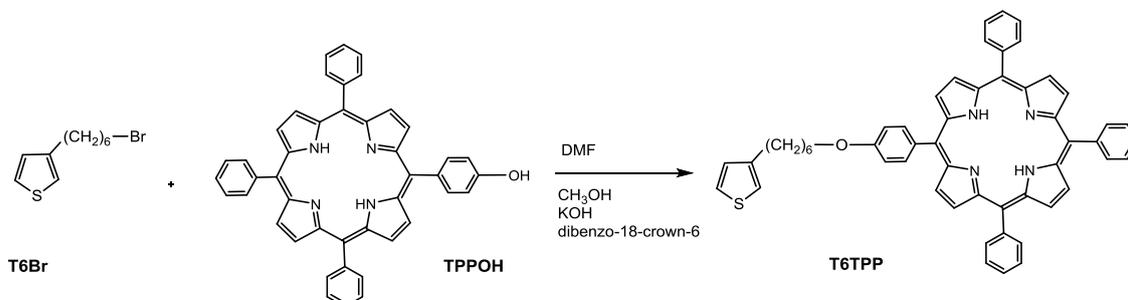
Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 8.83 (m, 8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.21 (m, 6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.09 (d, 2H, arom. in meta al gruppo

ossidrilico); 7.76 (m, 9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.20 (d, 2H, arom. in orto al gruppo ossidrilico); 5.11 (s, 1H. OH).

- FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3507, 3317, 3053, 1612, 1473, 799, 680.

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
TPPOH	$1.24 \cdot 10^{-3}$	630	0.783 g
DMF	\	\	26 ml
MeOH	\	\	5.3 ml
KOH	\	\	79 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola
T6Br	$1.24 \cdot 10^{-3}$	247	0.306 g
DMF	\	\	13.3 ml

In un pallone a tre colli dotato di ancoretta magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante si inserisce sotto flusso di azoto TPPOH e dimetilformammide (DMF), si aggiunge poi una miscela di KOH, MeOH e una punta di spatola di 18-dibenzo-crown-6. Dopo aver osservato il cambiamento di colore da violetto a verde, si sgocciola in 15 min una soluzione di T6Br in DMF. Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino ad 80°C, a questo punto si lascia reagire per 15 ore.

Si spegne la reazione con 100 ml di H₂O e si procede all'estrazione con CHCl₃. Si evapora parte del solvente a pressione ridotta e si procede ad ulteriore estrazione con *n*-esano per eliminare la DMF rimasta nel pallone. Si anidrifca la frazione solubile con Na₂SO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta.

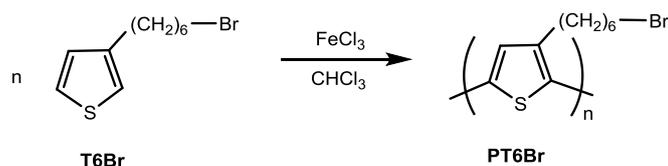
Il grezzo di reazione è purificato mediante colonna cromatografica su SiO₂ utilizzando come eluente una miscela eptano\Et₂O 1:1.

Si ottengono 0.27 g di prodotto puro (resa 27%).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8.83 (m, 8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.22 (m, 6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.11 (d, 2H, arom. in meta al gruppo fenossi); 7.75 (m, 9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.27 (m, 1H anello tiofenico); 7.26 (d, 2H, arom. in orto al gruppo fenossi); 6.99 (m, 2H anello tiofenico); 4.25 (t, 2H, CH_2 in α O-fenile); 2.73 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 2.01-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3318, 3103, 3054, 2928, 2854, 1597, 1471, 1245, 1175, 800, 701.
- MS (ES+) = 797 (M+1)⁺; 819 (M+Na)⁺.

7. Sintesi di poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [PT6Br] [2]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$4.00 \cdot 10^{-3}$	247	1.00 g
CHCl ₃ anidro	\	\	48 ml
FeCl ₃	$1.62 \cdot 10^{-2}$	162	2.62 g
CH ₃ NO ₂	\	\	16.34 ml
THF	\	\	20 ml

Si scioglie FeCl₃ in CH₃NO₂ e si introduce in un imbuto sgocciolatore la soluzione, che viene sgocciolata in 20 minuti in un pallone a tre colli contenente T6Br sciolto in cloroformio anidro. Si agita per 40 minuti sotto flusso di azoto saturo di cloroformio anidro, si aggiunge tetraidrofurano (THF) distillato fresco e si lascia sotto agitazione per altri 30 minuti.

La miscela di reazione viene trasferita in una beuta, dove si aggiungono 260 ml di HCl al 5% in CH₃OH e 140 ml di CH₃OH. Si agita per qualche minuto per far precipitare il polimero e si filtra su membrana di teflon da 0.45 μm.

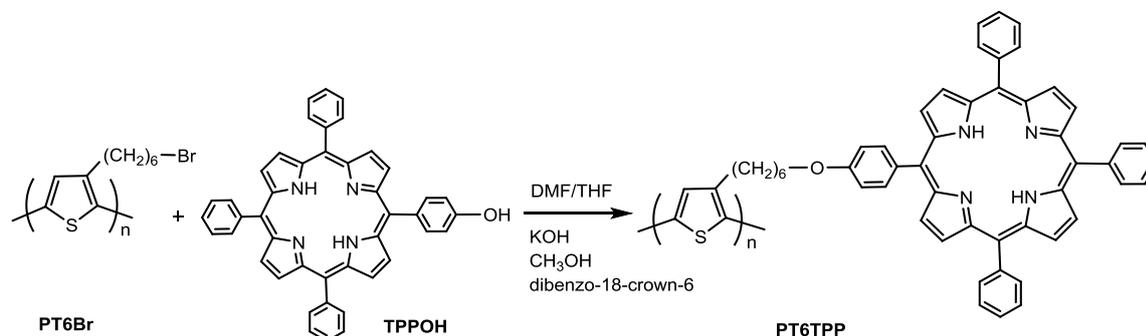
Si scioglie il solido in 300 ml di CHCl₃, si effettuano lavaggi con HCl al 2% in H₂O per eliminare il ferro (presente come Fe⁺³/Fe⁺²) e con H₂O distillata fino a neutralità. Per evidenziare la presenza di ferro, ad ogni estrazione si effettua un saggio sulla fase acquosa con NH₄SCN al 5% in H₂O. Si anidifica la fase organica con NaSO₄, si filtra e si evapora parte del solvente a pressione ridotta fino ad ottenere circa 20 ml.

Alla soluzione concentrata si aggiungono 150 ml di CH₃OH e si lascia decantare il polimero precipitato, si filtra su membrana di teflon (porosità = 0.45 μm), si lava con abbondante CH₃OH. Si ottengono 0.39 g di prodotto con resa pari al 39%.

Sul prodotto ottenuto sono eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6.98 (s, 1H anello tiofenico); 3.43 (t, 2H, CH₂-Br); 2.82-2.58 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1.90-1.25 (m, 8H).
- FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3055, 2930, 2855, 1513, 1460, 832, 645, 561.

8. Sintesi di poli[3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene] [PT6TPP] ^[4]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
TPPOH	$1.40 \cdot 10^{-3}$	630	0.883 g
DMF	\	\	30 ml
MeOH	\	\	6 ml
KOH	\	\	90 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola
PT6Br	$1.40 \cdot 10^{-3}$	247	0.346 g
DMF	\	\	10 ml
THF	\	\	15 ml

In un pallone agitato a tre colli con imbuto sgocciolatore e refrigerante si inseriscono, sotto flusso di azoto, TPPOH e dimetilformammide (DMF), si aggiunge poi una miscela costituita da KOH, MeOH e una punta di spatola di 18-dibenzo-crown-6. Dopo aver osservato il cambiamento di colore da violetto a verde, si sgocciola in 15 min una soluzione costituita da PT6Br disciolto in DMF e THF.

Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino ad 80°C, a questo punto si lascia reagire per 15 ore.

Si spegne la reazione con 100 ml di H₂O e si procede all'estrazione con CHCl₃; la frazione organica solubile è anidrificata con Na₂SO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta.

Si osserva inoltre la presenza di un precipitato solido (frazione insolubile) che viene separato dalla frazione solubile e purificato tramite estrazione con metanolo al Soxhlet.

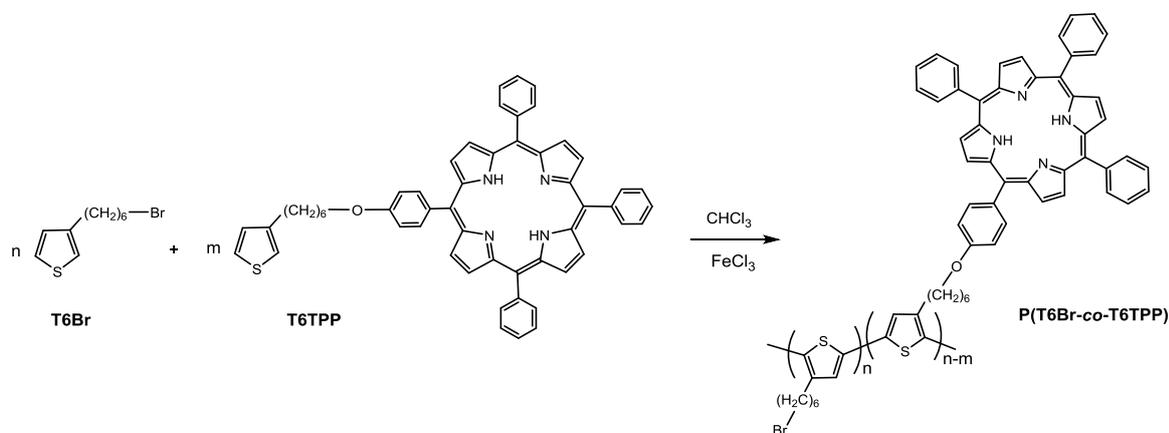
Vengono ottenuti 0.47 g (resa 42%) di frazione solubile e 0.64 g (resa 57%) di quella insolubile.

La frazione insolubile è stata caratterizzata attraverso la seguente tecnica:

- FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3324, 3046, 2924, 2853, 1597, 1437, 1235, 1166, 854, 797,697.

La caratterizzazione della frazione solubile, tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ e GPC, ha confermato la presenza di una miscela di oligomeri e prodotti di partenza non reagiti, per questo motivo il prodotto risulta di scarsa importanza ai fini del lavoro.

9. Sintesi di poli[(3-(6-bromoetil)tiofene)-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfirinil]esiltiofene)] [P(T6Br-co-T6TPP)] 75:25



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T6Br	$1.03 \cdot 10^{-3}$	247	0.254 g
T6TPP	$3.39 \cdot 10^{-4}$	796	0.270 g
CHCl ₃ anidro	\	\	25 ml
FeCl ₃	$8.40 \cdot 10^{-3}$	162	1.36 g
CH ₃ NO ₂	\	\	8.5 ml
THF	\	\	10.5 ml

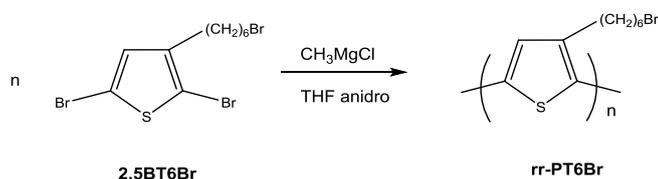
La procedura è la medesima della polimerizzazione per ottenere PT6Br.

Sono ottenuti 0.19 g (resa 37 %) di copolimero ed una piccola frazione di oligomeri.

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 8.84 (8H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-H di TPP); 8.20 (6H, arom. in orto ai fenili monosostituiti); 8.06 (2H, arom. in meta al gruppo fenossi); 7.74 (9H, arom. in meta e para ai fenili monosostituiti); 7.20 ppm (2H, arom. in orto al gruppo fenossi); 6.98 (2H anelli tiofenici); 4.22 (2H, CH₂ in α O-fenile); 3.40 (2H, CH₂-Br); 2.86-2.56 (4H, CH₂ in α all'anello tiofenico); 2.04-1.32 (m, 16H).
- FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3319, 3056, 2923, 2854, 1598, 1464, 1245, 1175, 844, 801, 701, 647, 560.

10. Sintesi del polimero regioregolare poli[3-(6-bromoetil)tiofene] [rr-PT6Br]^[2]



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6Br	$4.94 \cdot 10^{-3}$	405.12	2.00 g
THF anidro	\	\	40 ml
CH ₃ MgCl 3M	$4,94 \cdot 10^{-3}$	74.7	1.64 ml
Ni(dppp)Cl ₂	$0.0256 \cdot 10^{-3}$	542.07	13.87 mg

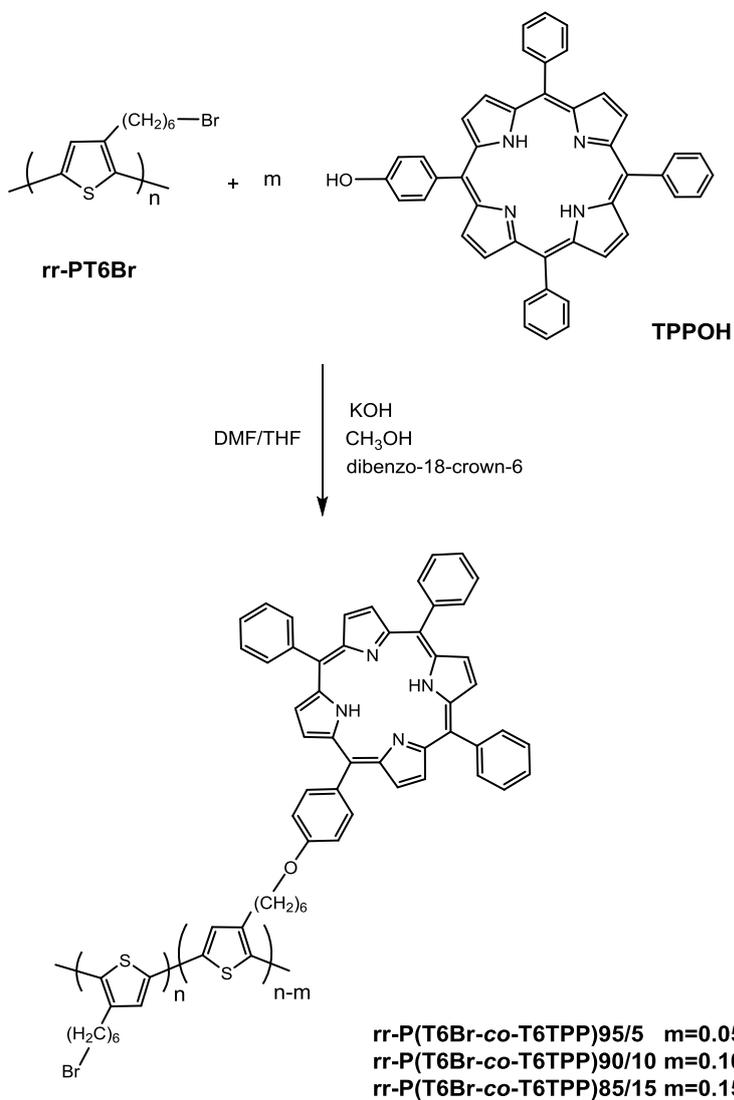
Alla soluzione di 2,5BT6Br in THF anidro si aggiunge una soluzione 3M di CH₃MgCl in THF. Si fa reagire per 2 ore a refluxo in atmosfera inerte.

Dopo tale tempo, si aggiunge alla miscela il catalizzatore [1,3-bis-(difenilfosfino)propano]dicloro di nichel (II) Ni(dppp)Cl₂. Quindi si lascia reagire un'altra ora, a refluxo, in atmosfera inerte. La miscela viene raffreddata a temperatura ambiente, fatta sgocciolare lentamente in 600 ml di metanolo, determinando la precipitazione di rr-PT6Br. Il solido viene separato per filtrazione su buchner, nuovamente filtrato su setto di vetro a porosità 3 e membrana di teflon, lavando con metanolo per eliminare i sali ed eventuali frazioni non reagite.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0,69 g di rr-PT6Br, con una resa del 57%.

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 6,98 (s, 1H anello tiofenico); 3,43 (t, 2H, CH₂-Br); 2,83-2,59 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1,90-1,50 (m, 8H).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3052, 2926, 2853, 1510, 1456, 826, 643, 562.

11. Sintesi dei copolimeri regioregolari poli[3-(6-bromoetil)tiofene-co-(3-[5-(4-fenossi)-10,15,20-trifenilporfinil]esiltiofene)] rr-[P(T6Br-co-T6TPP)]



Preparazione di rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rr-PT6Br	$4.08 \cdot 10^{-4}$	245	100 mg
DMF	\	\	1.5 ml
THF	\	\	3 ml
TPPOH	$2.04 \cdot 10^{-5}$	630	12.8 mg
DMF	\	\	0.88 ml
MeOH	\	\	85 μ l
KOH	\	\	1.30 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola

Preparazione di rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rr-PT6Br	$4.08 \cdot 10^{-4}$	245	100 mg
DMF	\	\	1.5 ml
THF	\	\	3 ml
TPPOH	$4.08 \cdot 10^{-5}$	630	26.0 mg
DMF	\	\	0.90 ml
MeOH	\	\	175 μ l
KOH	\	\	2.60 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola

Preparazione di rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rr-PT6Br	$8.16 \cdot 10^{-4}$	245	200 mg
DMF	\	\	4 ml
THF	\	\	5 ml
TPPOH	$1.44 \cdot 10^{-4}$	630	91 mg
DMF	\	\	3.0 ml
MeOH	\	\	0.6 ml
KOH	\	\	9.2 mg
18-dibenzo-crown-6	\	\	punta di spatola

Si scioglie TPPOH in DMF anidra e la si pone in un pallone a tre colli, in atmosfera inerte, sotto agitazione. Si aggiunge una soluzione preparata aggiungendo KOH ed una punta di spatola di etere corona a metanolo, sempre mantenendo l'agitazione.

Dopo che il colore della soluzione è virato al verde, si aggiunge il polimero rr-PT6Br regioregolare disciolto in DMF e THF, entrambi anidri. La miscela è lasciata reagire a refluxo, in atmosfera inerte per 15 ore a 80 °C, in agitazione.

Al termine, si aggiungono 60 ml di acqua distillata mantenendo l'agitazione e si riporta a temperatura ambiente. Si eseguono 3 lavaggi con 50 ml di CHCl₃, si anidrifca la soluzione organica con MgSO₄, si filtra e si rimuove il solvente a pressione ridotta.

Si verifica la presenza di un residuo insolubile, mediante estrazione al soxhlet con CH₂Cl₂. Si recupera il prodotto evaporando il solvente a pressione ridotta.

Si ottengono 0,083 g, 0,090 g e 0,150 g dei corrispondenti copolimeri.

rr-P(T6Br-co-T6TPP) 95/5

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 8,85 (m, 8H, idrogeni pirrolidinici di TPP); 8,22 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,06 (d, 2H, aromatici in meta al fenile di sostituito); 7,76 (m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,24 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,98 (d, 2H, CH₂ β anello tiofenenico); 4,16 (t, 2H, CH₂ α O-fenossi); 3,62-3,41 (m, 2H, CH₂-Br); 2,79 (t, 4H, CH₂ α anello tiofenenico); 2,00-1,11 (m, 16H).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3319, 3058, 3011, 2919, 2851, 1598, 1463, 1261, 1175, 815, 801, 702, 637, 558.

rr-P(T6Br-co-T6TPP) 90/10

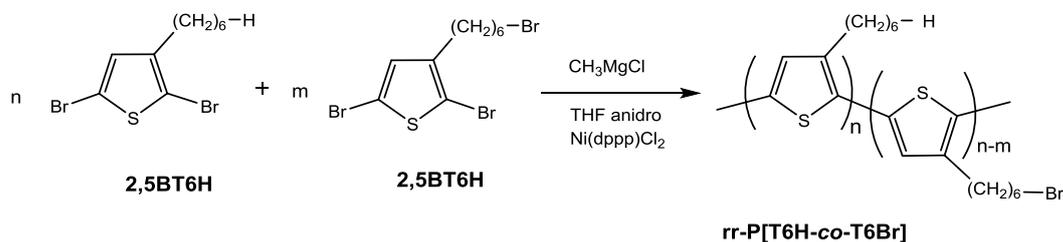
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 8,85(m, 8H, idrogeni pirrolidinici TPP); 8,21 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,07 (d, 2H, aromatici in meta al fenile disostituito); 7,75(m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,26 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,97 (d, 2H, CH₂ β anello tiofenenico); 4,21 (t, 2H, CH₂ α O-fenossi); 3,63-3,42 (m, 2H, CH₂-Br); 2,81-2,55 (t, 4H, CH₂ α anello tiofenenico); 2,00-1,46 (m, 16H).

- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3318, 3055, 3023, 2929, 2854, 1598, 1462, 1260, 1171, 816, 801, 701, 645, 559.

rr-P(T6Br-co-T6TPP) 85/15

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,82 (m, 8H, idrogeni pirrolidinici di TPP); 8,20 (m, 6H, aromatici in orto ai fenili monosostituiti); 8,08 (d, 2H, aromatici in meta al tiofene disostituito); 7,74 (m, 9H, aromatici in meta e para ai fenili monosostituiti); 7,22 (d, 2H, aromatici in orto al fenile disostituito); 6,98 (d, 2H, CH_2 β anello tiofenenico); 4,23 (t, 2H, CH_2 α O-fenossi); 3,63-3,42 (m, 2H, CH_2 -Br); 2,79 (t, 4H, CH_2 α anello tiofenoico); 2,31-1,14 (m, 16H).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3308, 3059, 3017, 2924, 2853, 1604, 1462, 1260, 1172, 818, 800, 700, 647, 560.

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



Preparazione di rr-[P(T6H-co-T6Br)] 80/20

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6H	$6.133 \cdot 10^{-3}$	326.1	2.0 g
2,5BT6Br	$1.226 \cdot 10^{-3}$	405.12	0.49 g
CH ₃ MgCl 3M	\	\	2.45 ml
THF anidro	\	\	59 ml
Ni(dppp)Cl ₂	$3.680 \cdot 10^{-5}$	542.1	0.0199 g

Preparazione di rr-[P(T6H-co-T6Br)] 75/25

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,5BT6H	$4.599 \cdot 10^{-3}$	326.1	1.50 g
2,5BT6Br	$1.150 \cdot 10^{-3}$	405.12	0.47 g
CH ₃ MgCl 3M	\	\	1.91 ml
THF anidro	\	\	46 ml
Ni(dppp)Cl ₂	$2.870 \cdot 10^{-5}$	542.1	0.016 g

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

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

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo:

- 0,30 g di rr-[P(T6H-co-T6Br)] 80/20 (resa 23%)
- 0,31 g di rr-[P(T6H-co-T6Br)] 75/25 (resa del 28%)

Sui prodotti sono state eseguite le seguenti analisi:

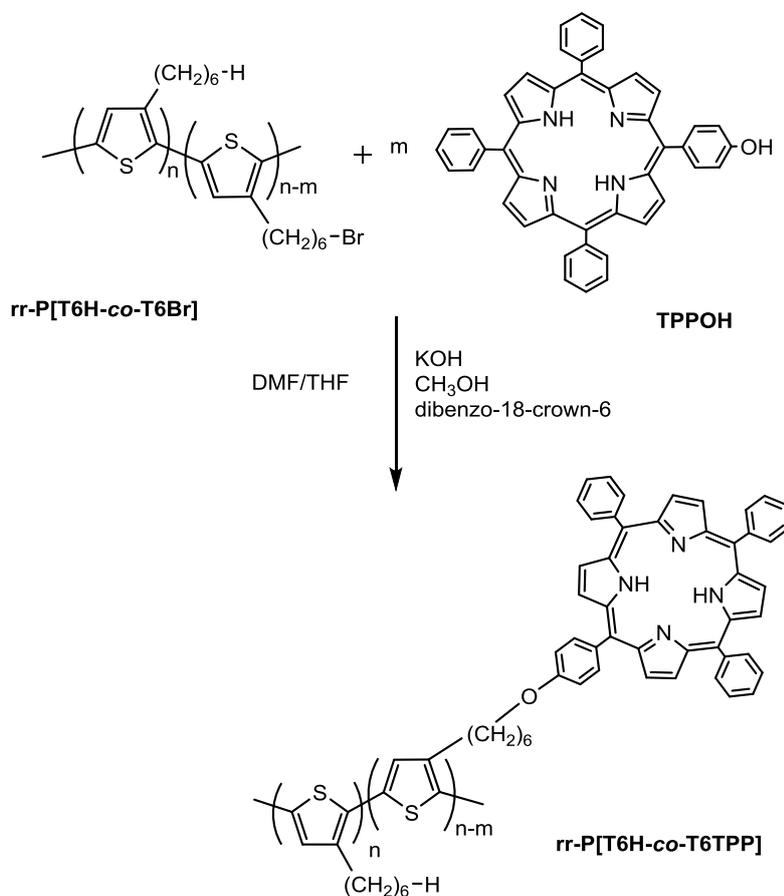
rr-[P(T6H-co-T6Br)] 80/20

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

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

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

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



Preparazione di rr-[P(T6H-co-T6TPP)] 80/20

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rr-P[T6H-co-T6Br] 80/20	$5.5 \cdot 10^{-4}$	181.8	0.100 g
DMF anidra	\	\	3 ml
TPPOH	$1.1 \cdot 10^{-4}$	630	69.3 mg
Sz.DMF+THF anidro	\	\	6 ml
MeOH	\	\	0.5 ml
KOH	\	\	7.1 mg
dibenzo-18-crown-6	\	\	punta di spatola

Preparazione di rr-[P(T6H-co-T6TPP)] 75/25

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
rr-P[T6H-co-T6Br] 75/25	$5.380 \cdot 10^{-4}$	185.75	0.1 g
DMF anidra	\	\	3 ml
TPPOH	$1.346 \cdot 10^{-4}$	630	0.0848 g
DMF+THF anidro	\	\	6 ml
MeOH	\	\	0.5 ml
KOH	\	\	0.0087 g
dibenzo-18-crown-6	\	\	punta di spatola

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

Dopo aver verificato la variazione di colorazione della miscela di reazione da viola a verde, si aggiunge goccia a goccia in 15 minuti la soluzione di polimero precedentemente preparata. Si lascia il pallone sotto azoto passivo e si scalda fino a 80°C, poi si lascia a riflusso sotto agitazione ed in atmosfera inerte per 15 ore.

Al termine si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si spegne la reazione con 100 ml di una soluzione di NaCl satura, mantenendo il sistema in agitazione.

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

Qualora la DMF non venisse completamente rimossa con i lavaggi effettuati, si dovrà risolubilizzare il polimero in CHCl_3 , effettuando nuovamente i lavaggi.

Se la colorazione del polimero risulta troppo intensa, è possibile effettuare lavaggi in MeOH sotto leggero riscaldamento per eliminare eventuale TPPOH non legata al copolimero. Successivamente si effettua filtrazione su buchner.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo:

- 0,07 g di rr-[P(T6H-co-T6TPP)] 80/20 (resa del 44%)
- 0,17 g di rr-[P(T6H-co-T6TPP)] 75/25 (resa del 78%)

Sui prodotti sono state eseguite le seguenti analisi:

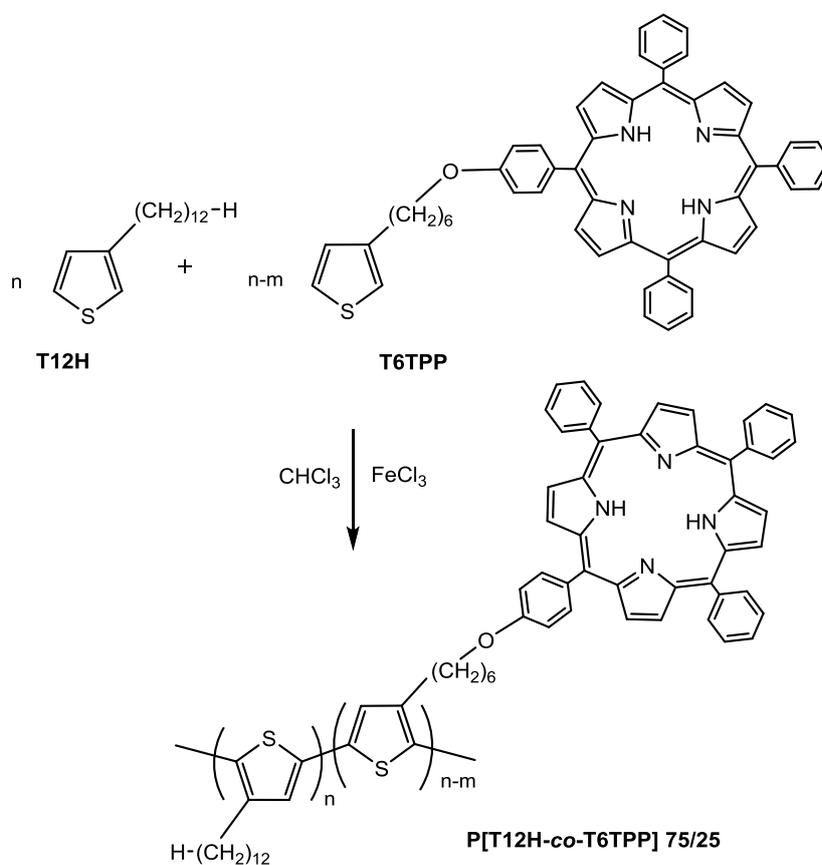
rr-[P(T6H-co-T6TPP)] 80/20

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

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

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

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



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
T12H	$1.13 \cdot 10^{-3}$	252.46	0,285 g
T6TPP	$3.77 \cdot 10^{-4}$	796	0.3 g
CHCl ₃ anidro	\	\	28 ml
FeCl ₃	$9.344 \cdot 10^{-3}$	162.21	1.52 g
CH ₃ NO ₂	\	\	10 ml
THF	\	\	12 ml

In un pallone a tre colli dotato di agitazione magnetica, imbuto sgocciolatore e refrigerante, dopo averne testata la tenuta con cicli vuoto/azoto, si inseriscono sotto flusso di azoto T12H e cloroformio anidro. Nell'imbuto sgocciolatore viene posto FeCl₃ sciolto in CH₃NO₂.

Si aggiunge goccia a goccia la soluzione di catalizzatore precedentemente preparata in 20 minuti. Si lascia in agitazione per 40 minuti sotto flusso di azoto saturo di cloroformio anidro, si aggiunge tetraidrofurano e si lascia sotto agitazione per altri 30 minuti. La miscela di reazione viene trasferita in una beuta, dove si aggiungono 140 ml di HCl al 5% in CH₃OH. Si agita per

qualche minuto in modo da far precipitare il polimero e si filtra su membrana di teflon con porosità 0,45 μm .

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

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

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

Si ottengono 0.32 g di copolimero P(T12H-co-T6TPP) 75/25 (resa 55%)

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

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

15. Preparazione delle celle fotovoltaiche polimeriche con polimeri contenenti o meno porfirina ^[5]

15.1 Schema della cella e suo design

Una cella fotovoltaica è costituita da:

- **Supporto:** vetrino di 1 mm di spessore (2.5 cm x 2 cm o inferiore);
- **Fotoanodo:** costituito da un film di 80-100 nm di ITO (10% ossido di indio e 90% ossido di stagno) depositato sul supporto in vetro;
- **Film di polimero semiconduttore PEDOT:PSS:** di circa 100-150 nm;
- **Blend:** film di circa 100-150 nm composto da una miscela fotoattiva più additivi;
- **Fotocatodo:** film di alluminio dello spessore di circa 150-200 nm.

Gli spessori sono misurati attraverso l'utilizzo del SEM (Scanning Electron Microscope).

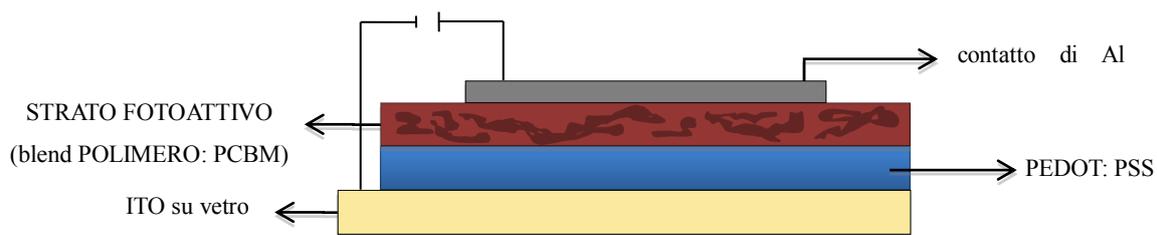


Figura 1. Sezione delle celle fotovoltaiche polimeriche preparate.

15.2 Supporto

Poiché la sorgente luminosa deve prima attraversare il supporto, questo dovrà essere di un materiale che assorba il meno possibile nel campo di lunghezze d'onda di nostro interesse: per questo motivo si utilizza un supporto di vetro.

Sui vetri utilizzati in laboratorio è stato già depositato uno strato sottilissimo di ITO

15.3 Realizzazione dell'anodo tramite etching superficiale

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

Partendo da vetri di 2.5 x 2 cm si proteggono, tramite scotch, un'area di 1.7 x 1.4 cm e una di 0.5 x 1.4 cm, come evidenziato in Figura 2.

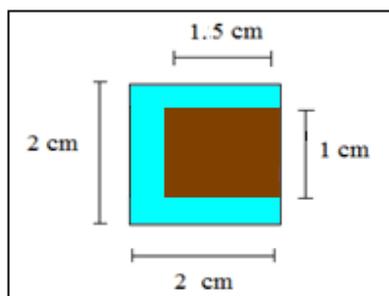


Figura 2. Schema di una cella pronta per l'etching. La zona marrone rappresenta l'area di ITO da non trattare.

Attraverso il trattamento con una soluzione di HCl 10% a 60°C per 15 min (etching) si rimuove l'ITO in eccesso.

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

L'ultimo passo nella preparazione dell'anodo consiste in una accurata pulizia e attivazione della superficie dell'ossido mediante trattamento basico ossidante (RCA).

Si pongono i vetrini all'interno di un cristallizzatore, in una soluzione costituita da 1 ml di NH₃ (33%) in 20 ml di H₂O, si scalda il tutto a bagnomaria fino alla temperatura di 60°C. Si aggiungono quindi 4 ml di H₂O₂ (37%) e si attendono 20 minuti. Dopo lavaggi con H₂O e alcol isopropilico, i vetrini vengono asciugati in flusso di azoto.

Questi trattamenti riducono la resistenza dell'ITO da 20 Ω a 17 Ω.

15.4 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Il primo strato organico presente sulla superficie di ITO è costituito da un sottile film di PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioossitiofene)-poli(stirensulfonato)], un polimero semiconduttore che assorbe tra 900 nm e 200 nm.

Garantendo un contatto nanometrico con la superficie del film fotoattivo ne perfeziona il drenaggio delle cariche positive omogeneizzandone la velocità rispetto agli elettroni, che sono più lenti.

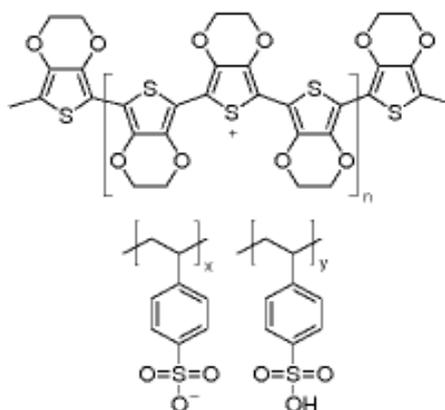


Figura 3. Struttura chimica del PEDOT:PSS.

La preparazione del PEDOT:PSS prevede la diluizione 1:1 della soluzione commerciale (Baytron P, Form CPP105D) con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti di sonificatore (per favorire la completa miscelazione) e la filtrazione sottovuoto su Gooch 2, il PEDOT:PSS è pronto per l'utilizzo.

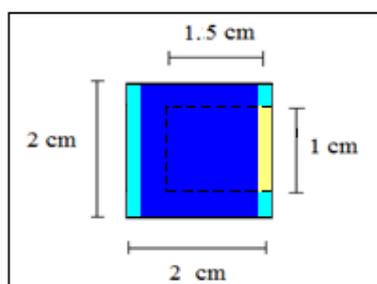


Figura 4. Schema di una cella dopo deposizione dello strato di PEDOT:PSS, colorato in blu.

Esso viene steso sulla cella tramite l'utilizzo dell'apparecchiatura per la deposizione 'Doctor Blade' che crea uno strato sottilissimo di polimero semiconduttore.

Il Doctor Blade è costituito da una lama, che ha la funzione di stendere il film di PEDOT:PSS, e da due manopole, che calibrano la distanza della lama dalla superficie del vetrino. Una volta steso il film, il solvente in eccesso viene fatto evaporare in atmosfera inerte (N_2).

Il film di PEDOT:PSS viene poi sottoposto ad un trattamento termico in GKR-50 Büchi sottovuoto a $120^\circ C$ per 2 ore (*1° trattamento di annealing termico*). Tale trattamento favorisce l'organizzazione strutturale del film favorendone la capacità conduttiva e ne garantisce la completa anidricità.

15.5 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)

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

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

La molecola elettrone-accettore è costituita da PCBM (estere metilico dell'acido (6,6)-fenil C61 butirrico), un estere funzionalizzato con un fullerene C60 (fornito dalla SES Research Texas).

All'interno di una fiala in vetro vengono posti 10 mg di polimero, 10 mg di PCBM e 1 ml di diclorobenzene. Dopo 15 minuti di sonicatori, la soluzione viene filtrata mediante siringa in vetro su filtro di teflon (\varnothing 0.45 μ m).

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

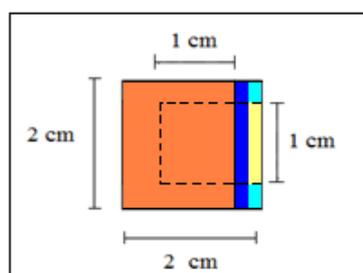


Figura 5. Schema di una cella dopo deposizione della blend polimerica, colorata in arancione.

Il dispositivo viene poi sottoposto ad ulteriore trattamento termico, in pistola termica, a 150°C per 15 minuti (2° trattamento di annealing termico).

Ciò porta ad ottenere un migliore ordine strutturale, con la formazione di domini cristallini.

15.6 Realizzazione del catodo in alluminio

Per chiudere il circuito è necessario creare l'elettrodo positivo nel nostro caso uno strato sottilissimo di alluminio.

Lo strumento utilizzato, che consente di creare strati di alluminio un centinaio di nm di spessore di alluminio, è l'evaporatore di Edwards, che permette l'evaporazione sotto vuoto spinto (10^{-6} mb) di una piccola quantità di Al depositata in un crogiolo in tungsteno collegato ad una corrente intensa. All'interno di tale apparecchiatura vengono inserite le celle, dopo aver coperto con mascherine in piombo rettangolari (1.6 x 2.2 cm), la parte delle celle dove non si vuole lo strato di alluminio. Si attendono 2-3 minuti in modo tale da poter ottenere uno strato sufficientemente spesso.

16. Preparazione della cella fotovoltaica PBTTT:PCBM₇₁ [6]

Lo schema della cella solare è lo stesso di quello riportato nel Paragrafo 15.1.

16.1 Supporto

Poiché la sorgente laser deve attraversare il supporto, si utilizzano vetrini di quarzo (20x20x1 mm) per le sue caratteristiche ottiche di elevata trasmissibilità nel visibile e nell'ultravioletto. Sui vetrini utilizzati è stato già depositato uno strato sottilissimo di ITO come evidenziato in Figura 6.

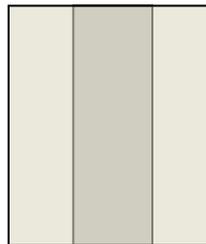


Figura 6. Schema di un supporto di quarzo. La zona grigio scura rappresenta l'area di ITO.

16.2 Pulizia del supporto

I vetrini vengono sottoposti ad un lavaggio accurato della superficie in un bagno ad ultrasuoni, utilizzando acetone, metanolo ed isopropanolo (5 minuti per ogni solvente). Dopo averli asciugati in flusso di aria, si effettua un trattamento di micropulizia al plasma.

16.3 Deposizione del film di PEDOT:PSS

Il primo strato organico presente sulla superficie di ITO è costituito da un sottile film di PEDOT:PSS utilizzato in soluzione 1:1 con alcol isopropilico. Dopo 15 minuti di sonicatore viene depositata sul vetrino qualche goccia di soluzione, filtrata mediante una siringa con filtro di teflon (\varnothing 0.45 μ m). Il film omogeneo, di spessore pari a circa 80 nm, viene ottenuto attraverso spin coating, impostando 3000 rpm/1550 rpm/sec per 1 minuto, e sottoposto ad un trattamento termico a 110°C per 30 minuti all'interno della glove box.

16.4 Realizzazione dello strato fotoattivo (blend)

Lo strato fotoattivo viene preparato miscelando la soluzione di polimero donatore PBTTT con una soluzione di PCBM₇₁ in 1,2-diclorobenzene. La preparazione e la successiva deposizione vengono effettuate all'interno della glove box.

Si inseriscono, all'interno di una fiala in vetro, 10 mg di polimero e 1 ml di 1,2-diclorobenzene e si lascia in agitazione 24 ore a 100°C per garantire una completa dissoluzione del polimero; in

una seconda fiala si introducono 15 mg di PCBM₇₁ e 1 ml di 1,2-diclorobenzene e si lascia sonicare per 1 ora a 60°C.

La blend viene preparata miscelando in proporzione 1:4 (w:w) PBTTT:PCBM₇₁ e viene mantenuta sotto agitazione a 100°C fino al momento della deposizione.

Si prelevano 150 µl di soluzione di blend, filtrata mediante una siringa con filtro di teflon (Ø 0.45 µm) e si depositano per spin coating sullo strato di PEDOT:PSS impostando i seguenti parametri: 700 rpm/700 rpm/sec per 2 minuti e 45 secondi.

16.5 Realizzazione del catodo in alluminio

Per chiudere il circuito è necessario creare l'elettrodo positivo attraverso la deposizione di uno strato di alluminio.

Utilizzando l'evaporatore di Edwards e posando una mascherina in piombo sulla cella, come si osserva in Figura 7, si ottengono 8 contatti rettangolari (5mm×1mm) di circa 100 nm di alluminio.

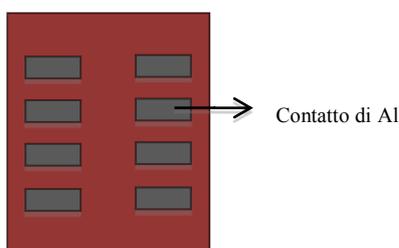


Figura 7. Schema della cella solare con i contatti di Al.

16.6 Inserimento dei cavi elettrici

Su ogni dispositivo vengono inseriti tre contatti elettrici attraverso l'utilizzo di una pasta metallica conduttiva. Si inserisce un cavo sull'anodo, rimuovendo gli strati sovrastanti fino allo strato di ITO, e due cavi su altrettanti contatti di alluminio come mostrato in Figura 8.

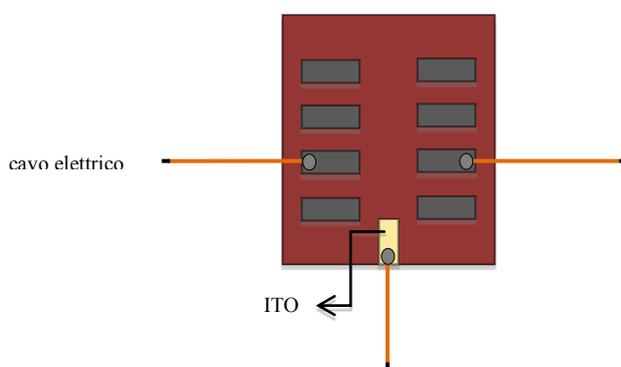
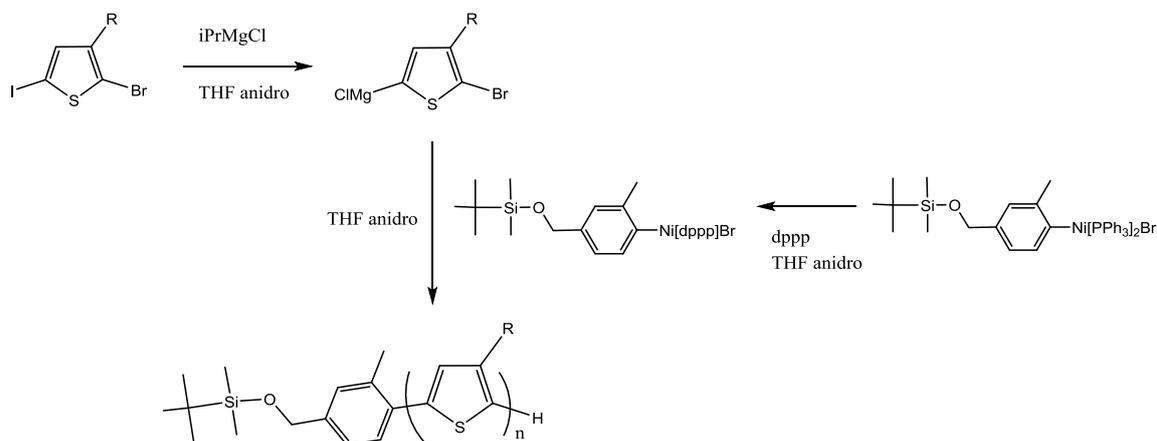


Figura 8. Schema della cella solare con cavi elettrici.

17. Sintesi del copolimero a blocchi poli[(3-ottiltiofene-co-(3-metilbutiltiofene)] [P3OT-co-P3A*T]

17.1 Sintesi dei polimeri P3OT-OTBDMS e P3A*T-OTBDMS con gruppo terminale protettore - OTBDMS



Preparazione di P3OT-OTBDMS

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2, 5BrIT8H	$1.07 \cdot 10^{-3}$	389.55	0.417 g
$iPrMgCl$ 1.316M	$1.0 \cdot 10^{-3}$	\	0.76 ml
THF anidro	\	\	8.0 ml
iniziatore	0.036	898	0.0361 g
dppp	0.033	412.14	0.033 g
THF anidro	\	\	4 ml

Preparazione di P3A*T-OTBDMS

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2, 5BrITA*H	$1.0 \cdot 10^{-3}$	359.07	0.359 g
$iPrMgCl$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	\	0.76 ml
THF anidro	\	\	8.0 ml
Iniziatore	0.036	898	0.0361 g
dppp	0.033	412.14	0.033 g
THF anidro	\	\	4 ml

Alla soluzione di monomero in THF anidro si aggiunge goccia a goccia una soluzione 1.316M di $iPrMgCl$ in THF. Si lascia reagire per 30 minuti a temperatura ambiente e in atmosfera inerte. In un secondo pallone si introducono l'iniziatore [4-((terbutildimetilsilil(ossi)metil)-2-metilfenil)]

bis-trifenilfosfina bromuro di nichel, il legante 1,3-bis(difenilfosfino)propano [dppp] e THF anidro e, lasciando reagire sotto agitazione in atmosfera inerte per 20 minuti, si esegue lo scambio del legante.

Dopo la formazione del reattivo di Grignard e del catalizzatore opportuno, si prosegue con la polimerizzazione aggiungendo, alla soluzione di catalizzatore, il reattivo e lasciando reagire per 2 ore a temperatura ambiente, sotto atmosfera inerte.

Al termine delle 2 ore, si esegue la terminazione della polimerizzazione aggiungendo due gocce di HCl, si concentra la soluzione al rotavapor fino ad ottenere un volume pari a circa 5 ml e si precipita in 70 ml di MeOH.

Il solido ottenuto viene filtrato su setto di vetro a porosità 3 ed estratto al soxhlet in MeOH. Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0,128 g di P3OT-OTBDMS (resa 62%) e 0.061 g di P3A*T-OTBDMS (resa 40%).

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

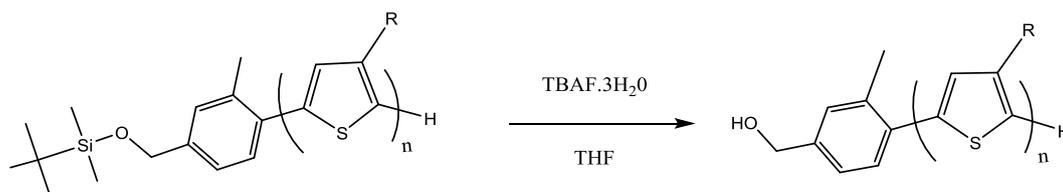
P3OT-OTBDMS

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7,44 (d, 1H anello aromatico); 6,97 (s, 1H anello tiofenico); 6,90 (m, 2H anello aromatico); 4,74 (s, 2H, CH_2 in α anello benzenico); 2,86-2,53 (m, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,49 (s, 3H, CH_3 sull'anello benzenico); 1,78-1,11 (m, 12H); 0,96 (s, 9H, CH_3 terbutilici); 0,88 (m, 3H, CH_3 alifatico); 0,12 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si}$).

P3A*T-OTBDMS

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7,41 (d, 1H anello aromatico); 6,95 (s, 1H anello tiofenico); 6,86 (m, 2H anello aromatico); 4,74 (s, 2H, CH_2 in α anello benzenico); 2,86-2,54 (m, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,49 (s, 3H, CH_3 sull'anello benzenico); 1,87-1,71 (m, 1H, CH catena alifatica); 1,32-1,15 (m, 2H, CH_2 catena alifatica); 0,96 (s, 9H, CH_3 terbutilici); 1,05-0,75 (m, 6H, CH_3 catena alifatica); 0,13 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si}$).

17.2 Reazione di post-funzionalizzazione: sintesi di P3OT-OH e P3A*T-OH



Preparazione di P3OT-OH

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3OT-OTBDMS	$0.519 \cdot 10^{-3}$	194.35	0.101 g
TBAF·3H ₂ O	$0.622 \cdot 10^{-3}$	315.51	0.169 g
THF	\	\	40 ml

Preparazione di P3A*T-OH

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3A*T-OTBDMS	$0.283 \cdot 10^{-3}$	152.27	0.0431 g
TBAF·3H ₂ O	$0.339 \cdot 10^{-3}$	315.51	0.107 g
THF	\	\	40 ml

Alla soluzione di polimero in THF viene addizionato tetrabutylammoniofluoruro tri-idrato [TBAF·3H₂O]. La miscela è fatta reagire sotto agitazione per 12 ore al riparo dalla luce. Al termine, si concentra al rotavapor fino ad ottenere un volume pari a circa 5 ml e si precipita in 70 ml di MeOH.

Il solido ottenuto viene filtrato su setto di vetro a porosità 3 ed estratto al soxhlet in MeOH.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0.0952 g di P3OT-OH e 0.0387 g di P3A*T-OH.

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

P3OT-OH

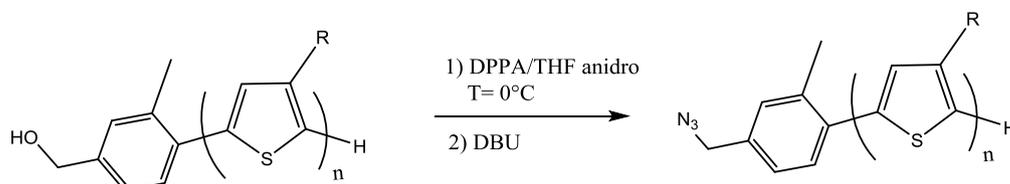
- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,44 (d, 1H anello aromatico); 6,98 (s, 1H anello tiofenico); 6,91 (m, 2H anello aromatico); 4,71 (s, 2H, CH₂ in α anello benzenico); 2,85-2,55 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 2,51 (s, 3H, CH₃ sull'anello benzenico); 1,78-1,11 (m, 12H); 0,88 (m, 3H, CH₃ alifatico).

P3A*T-OH

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,44 (d, 1H anello aromatico); 6,95 (s, 1H anello tiofenico); 6,88 (m, 2H anello aromatico); 4,71 (s, 2H, CH₂ in α anello benzenico);

2,88-2,53 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 2,50 (s, 3H, CH₃ sull'anello benzenico); 1,87-1,71 (m, 1H, CH catena alifatica); 1,32-1,15 (m, 2H, CH₂ catena alifatica); 1,05-0,75 (m, 6H, CH₃ catena alifatica).

17.3 Reazione di post funzionalizzazione: sintesi P3OT-N₃ e P3A*T-N₃



Preparazione di P3OT-N₃

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3OT-OH	$0.403 \cdot 10^{-3}$	194.35	0.417 g
DPPA	$0.806 \cdot 10^{-3}$	257.19	0.207 g
DBU	$0.806 \cdot 10^{-3}$	152.24	0.123 g
THF anidro	\	\	60 ml

Preparazione di P3A*T-N₃

Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3A*T-OH	$0.158 \cdot 10^{-3}$	152.27	0.024 g
DPPA	$3.15 \cdot 10^{-3}$	257.19	0.867 g
DBU	$3.15 \cdot 10^{-3}$	152.24	0.480 g
THF anidro	\	\	40 ml

In un pallone a due colli si inseriscono il polimero, THF anidro e difenilfosforil azide [DPPA]. Si raffredda la soluzione fino a 0°C e si aggiunge goccia a goccia 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-5-ene [DBU]. Si lascia reagire per 12 ore sotto agitazione e in atmosfera inerte.

Al termine si concentra la soluzione al rotavapor fino ad ottenere un volume pari a circa 5 ml e si precipita in 70 ml di MeOH.

Il solido ottenuto viene filtrato su setto di vetro a porosità 3 ed estratto al soxhlet in MeOH.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0.0668 g di P3OT-N₃ e 0.0213 g di P3A*T-N₃.

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

P3OT-N₃

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,45 (d, 1H anello aromatico); 6,97 (s, 1H anello tiofenico); 6,92 (m, 2H anello aromatico); 4,34 (s, 2H, CH₂ in α anello benzenico); 2,86-

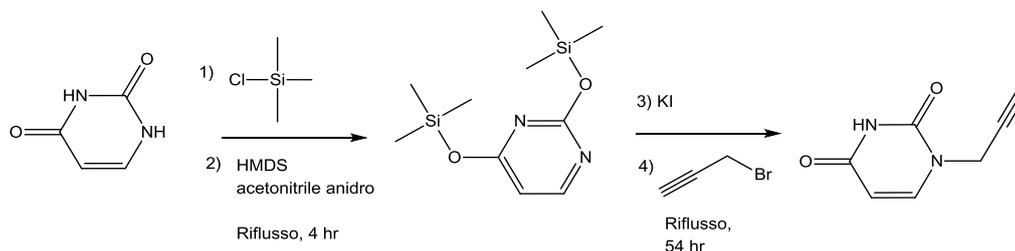
2,55 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 2,51 (s, 3H, CH₃ sull'anello benzenico); 1,78-1,11 (m, 12H); 0,88 (m, 3H, CH₃ alifatico).

- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 2942, 2764, 2096, 1510, 1458, 1376, 1261, 1122, 1027, 823, 721.

P3A*T- N₃

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,45 (d, 1H anello aromatico); 6,95 (s, 1H anello tiofenico); 6,89 (m, 2H anello aromatico); 4,35 (s, 2H, CH₂ in α anello benzenico); 2,86-2,54 (m, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 2,51 (s, 3H, CH₃ sull'anello benzenico); 1,86-1,70 (m, 1H, CH catena alifatica); 1,33-1,12 (m, 2H, CH₂ catena alifatica); 1,05-0,75 (m, 6H, CH₃ catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 2942, 2764, 2096, 1510, 1458, 1376, 1261, 1122, 1027, 823, 721.

17.4 Sintesi di 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione (gruppo terminale)



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Uracile	4.00•10 ⁻³	112.09	0.448 g
HMDS	15.46•10 ⁻³	161.39	2.495 g
Si(CH ₃) ₂ Cl	1.60•10 ⁻³	108.64	0.174 g
KI	0.02•10 ⁻³	166.01	0.0033 g
propargil bromuro in toluene (80% w/w)	4.80•10 ⁻³	118.96	0.571 g
acetonitrile anidro	\	\	50 ml

In un pallone a due colli, sotto atmosfera inerte, si introducono uracile e acetonitrile anidro; a questa soluzione si aggiunge una soluzione di esametildisilazano (HMDS), trimetilsililcloruro e acetonitrile anidro. Si porta a riflusso e si lascia reagire 4 ore.

Al termine si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente e si aggiunge prima una quantità catalitica di KI poi goccia a goccia la soluzione di propargil bromuro. Si porta nuovamente a riflusso e si lascia reagire per 54 ore.

Al termine si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente e si procede all'estrazione con EtOAc. Si eseguono lavaggi della fase organica fino a neutralità, si anidifica con MgSO₄, si filtra e si evapora il solvente al rotavapor.

Il grezzo di reazione è purificato mediante colonna cromatografica su SiO₂ utilizzando come eluente una miscela EtOAc/MeOH 97:3.

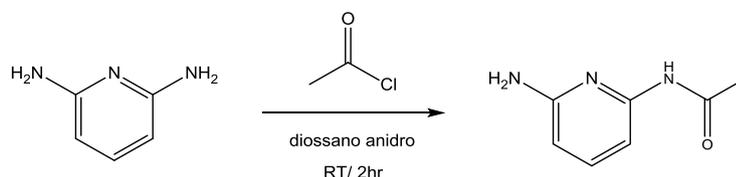
Si ottengono 0.347 g di prodotto puro (resa 58%).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 8,59 (s, 1H, NH); 7,47 (d, 1H, CH anello aromatico in α al carbonile); 5,79 (d, 1H, CH anello aromatico in α a N-R); 4,57 (d, 2H, CH₂ catena alchilica); 2,51 (1H, CH alchino).

17.5 Sintesi di N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide (gruppo terminale)

17.5.1 Sintesi di N-(6-aminopiridin-2-il)acetammide



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
2,6-diaminopiridina	$15.1 \cdot 10^{-3}$	109.13	1.648 g
acetilcloruro	$7.19 \cdot 10^{-3}$	78.49	0.564 g
diossano anidro	\	\	10 ml

In un pallone a due colli munito di refrigerante, si introducono diaminopiridina e diossano anidro. La soluzione, sotto atmosfera inerte e sotto agitazione, viene scaldata fino a 40°C e viene aggiunta goccia a goccia una soluzione di acetilcloruro in diossano anidro (1,5 ml). Dopo averla lasciata reagire per 2 ore a 40°C, si raffredda fino a temperatura ambiente e si filtra su buchner per rimuovere i sali formati durante la reazione.

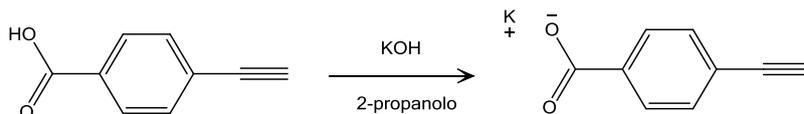
Dopo aver rimosso il solvente al rotavapor, il solido ottenuto è stato purificato tramite colonna cromatografica su SiO₂ utilizzando come eluente una miscela DCM/MeOH 90:10.

Si ottengono 0.106 g di prodotto puro (resa 10%).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7,70 (s, 1, NH); 7,58-7,40 (m, 2H, CH aromatici); 6,25 (dd, 1H, CH aromatico in α gruppo ammidico); 4,30 (s, 1H, NH); 2,16 (2, 3H, CH_3).

17.5.2 Sintesi di 4-etinilbenzoato di potassio



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
Acido 4-etinoilbenzoico	$2.50 \cdot 10^{-3}$	146.14	0.448 g
KOH	$8.09 \cdot 10^{-3}$	56.11	0.454 g
2-propanolo	\	\	200 ml

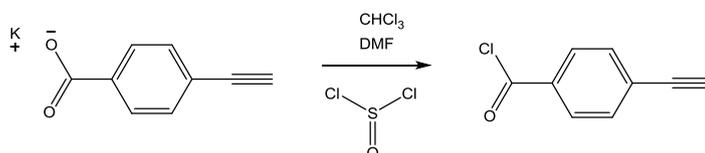
La formazione del sale si effettua aggiungendo KOH alla soluzione di acido e 2-propanolo. Dopo aver raffreddato la soluzione in un bagno di ghiaccio, si osserva la precipitazione del sale. Il prodotto, filtrato su buchner e lavato con 2-propanolo, è ottenuto con una resa pari all'80% (0.371 g).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3294, 1583, 1539, 1378, 844, 783, 649, 621, 566.

17.5.3 Sintesi di N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinilbenzammide

I step: Sintesi di etinilbenzoil cloruro

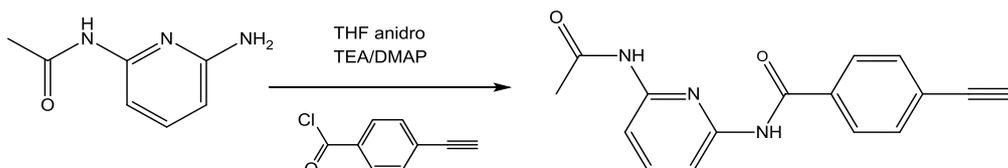


Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
4-etinilbenzoato di potassio	$0.50 \cdot 10^{-3}$	184.233	0.0921 g
CHCl_3	\	\	2.495 g
DMF	\	\	0.174 g
SOCl_2	$1.89 \cdot 10^{-3}$	118.97	0.225 g

In un pallone a due colli munito di refrigerante si introducono il sale di potassio, CHCl_3 e due gocce di DMF. Alla miscela di reazione viene aggiunto goccia a goccia tionilcloruro (SOCl_2) e dopo aver portato a riflusso, si lascia reagire per 5 ore.

Dopo aver verificato la formazione del cloruro acilico tramite analisi FT-IR, si rimuove il solvente e l'eccesso di tionilcloruro al rotavapor e si passa allo step successivo.

Il step: Sintesi di N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinilbenzammide



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
N-(6-aminopiridin-2-il)acetammide	$0.50 \cdot 10^{-3}$	151.17	0.0756 g
TEA	$0.50 \cdot 10^{-3}$	\	2.495 g
DMAP	\	\	quantità catalitica
THF anidro	\	\	2.5 ml

Dopo la formazione di etinilbenzoil cloruro, si introducono nel pallone, sotto atmosfera inerte, 0,5 ml di THF anidro. Alla soluzione si aggiunge goccia a goccia una soluzione di N-(6-aminopiridin-2-il)acetammide, trietilammina (TEA) e una quantità catalitica di 4-dimetilamminopiridina (DMAP) in THF anidro. Si lascia reagire a riflusso e sotto atmosfera inerte per 24 ore.

Al termine si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente e si procede all'estrazione con EtOAc. Si eseguono lavaggi della fase organica fino a neutralità, si anidrifca con MgSO_4 , si filtra e si evapora il solvente al rotavapor.

Il grezzo di reazione è purificato mediante colonna cromatografica su SiO_2 utilizzando come eluente una miscela EtOAc\eptano 90:10.

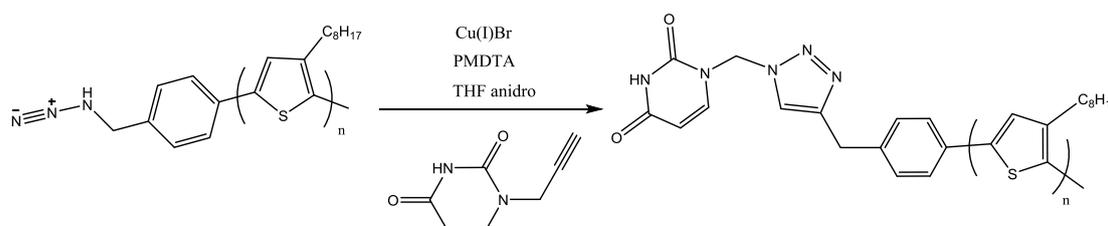
Si ottengono 0.0254 g di prodotto puro (resa 18%).

Sul prodotto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,31 (s, 1H, NH); 8,09 (d, 1H, CH anello piridinico in α NHCO- CH_3); 7,97 (d, 1H, CH anello piridinico in α NHCO-Ar); 7,88 (d, 2H, CH

anello benzenico in α NHCO-Py); 7,80 (t, 1H, CH anello piridinico); 7,64 (d, 2H, CH anello benzenico α alchino); 7,58 (s, 1H, NH); 3,27 (s, 1H, CH alchino); 2,24 (s, 3H, CH₃).

17.6 Reazione di cicloadizione azide-alchino tra P3OT-N₃ e 1-(propinil)pirimidin-2,4-dione



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3OT-N ₃	$0.214 \cdot 10^{-3}$	194.35	0.045 g
1-(propinil)pirimidin-2,4-dione	$1.16 \cdot 10^{-3}$	150.13	0.174 g
PMDTA	$0.018 \cdot 10^{-3}$	173.30	0.0032 g
Cu(I)Br	$0.014 \cdot 10^{-3}$	143.45	0.0020 g
THF	\	\	24 ml

In un pallone a tre colli, sotto agitazione, si inseriscono Cu(I)Br e THF. Alla sospensione si aggiungono una soluzione di pentametil dietil triammina (PMDTA) in THF e una soluzione di P3OT in THF. Si lascia reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per 12 ore. Al termine si aggiunge cloroformio e si eseguono lavaggi della fase organica con una soluzione acquosa di NH₃ per eliminare le tracce di rame in soluzione. Si lava la fase organica fino a neutralità e si anidifica con Na₂SO₄.

Si concentra la fase organica al rotavapor fino ad ottenere un volume di circa 5 ml e si precipita in metanolo. Il solido ottenuto viene filtrato su setto di vetro a porosità 3 ed estratto al soxhlet in MeOH.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0,021 g di polimero (resa 47%).

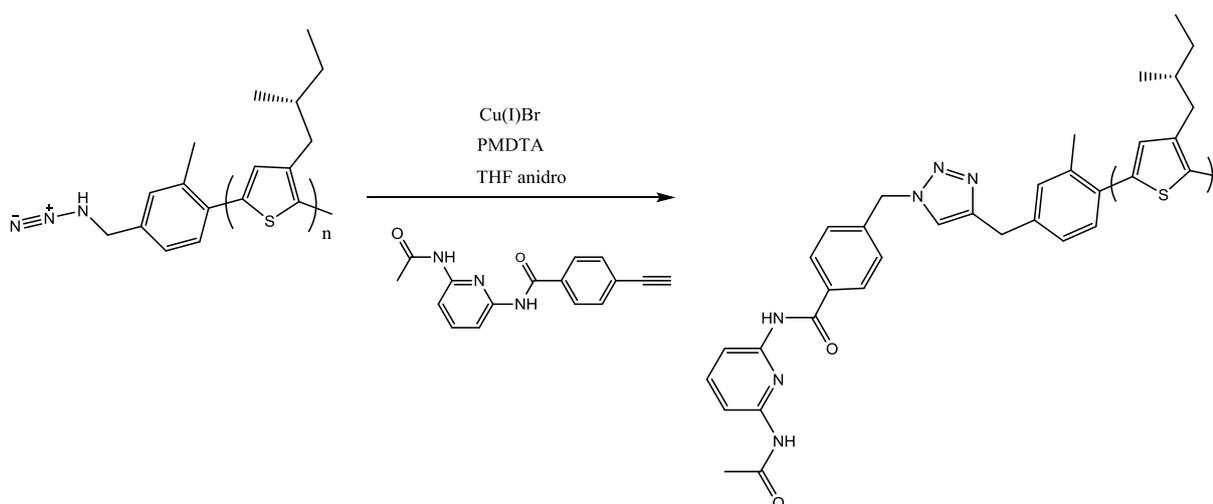
Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

- ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7,92 (s, 1H, NH); 7,62 (s, 1H, CH anello triazolico); 7,52 (d, 1H, CH anello pirimidinico in α al carbonile); 7,45 (d, 1H, CH anello benzenico in α al tiofene); 6,97 (s, 1H, CH anello tiofenico); 6,91 (m, 2H, CH anello benzenico); 5,71 (dd, 1H, CH anello pirimidinico); 5,50 (s, 2H, CH₂ in α all'anello pirimidinico); 4,97 (s, 2H, CH₂ in α all'anello benzenico); 2,87-2,55 (t, 2H, CH₂ in α all'anello

tiofenico); 2,48 (s, 3H, CH₃ sull'anello benzenico); 1,78-1,15 (m, 12H, CH₂ catena alifatica); 0,88 (t, 3H, CH₃ catena alifatica).

- FT-IR (disco KBr, cm⁻¹): 3076, 2942, 2764, 1691, 1458, 1122, 1027.

17.7 Reazione di cicloadizione azide-alchino tra P3A*T-N₃ e N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide



Reagenti	Moli	PM (g/mol)	Quantità
P3A*T-N ₃	0.113•10 ⁻³	152.27	0,017 g
N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide	0.226•10 ⁻³	150.13	0.080 g
PMDTA	0.149•10 ⁻³	173.30	0.026 g
Cu(I)Br	0.112•10 ⁻³	143.45	0.016 g
Na ₂ CO ₃	1.116•10 ⁻³	105.98	0.221 g
THF anidro	\	\	35 ml

In un pallone si inseriscono PMDTA, Cu(I)Br, Na₂CO₃ in 5 ml di THF, a questa soluzione ne viene aggiunta una seconda formata dal polimero e N-(6-acetamidopiridinil)-4-etinillbenzammide in 30 ml di THF.

Si lascia reagire sotto agitazione a temperatura ambiente per 12 ore. Al termine si aggiunge cloroformio e si eseguono lavaggi della fase organica con una soluzione acquosa di NH₃ per eliminare le tracce di rame in soluzione. Si lava la fase organica fino a neutralità e si anidifica con Na₂SO₄.

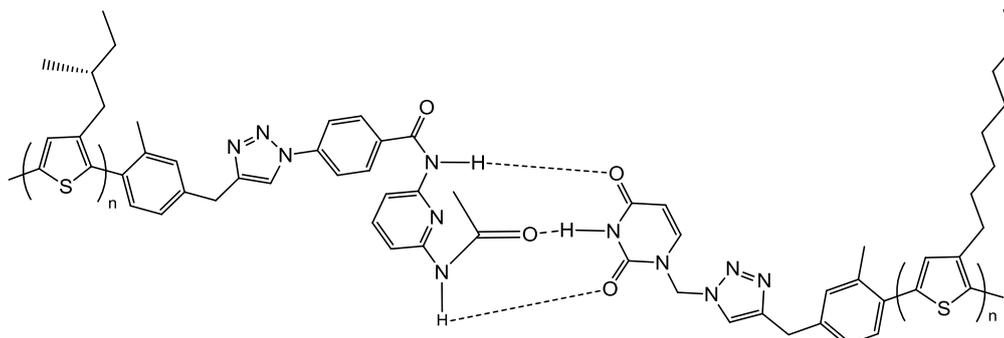
Si concentra la fase organica al rotavapor fino ad ottenere un volume di circa 5 ml e si precipita in metanolo. Il solido ottenuto viene filtrato su setto di vetro a porosità 3 ed estratto al soxhlet in MeOH.

Si recupera il polimero dal filtro, ottenendo 0,0144 g di polimero (resa 84%).

Sul prodotto ottenuto sono state eseguite le seguenti analisi:

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 8,26 (s, 1H, NH); 8,08 (d, 1H, CH anello piridinico in α NHCO- CH_3); 7,96 (d, 1H, CH anello piridinico in α NHCO-Ph); 7,93 (d, 2H, CH anello benzenico in α NHCO-Py); 7,77 (t, 1H, CH anello pirimidinico); 7,81 (s, 1H, NH); 7,61 (s, 1H, CH anello triazolico); 7,48 (d, 1H, anello aromatico in α al tiofene); 6,94 (s, 1H, anello tiofenico); 6,89 (d, 2H, anello benzenico in α all'anello triazolico); 6,88 (d, 2H, anello benzenico in α al tiofene); 5,60 (s, 2H, CH_2 in α all'anello benzenico); 2,87-2,54 (m, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 2,50 (s, 3H, CH_3 sull'anello benzenico); 2,22 (s, 3H, CH_3 ammidico); 1,86-1,70 (m, 1H, CH catena alifatica); 1,33-1,12 (m, 2H, CH_2 catena alifatica); 1,05-0,75 (m, 6H, CH_3 catena alifatica).
- FT-IR (disco KBr, cm^{-1}): 3054, 2922, 2564, 1846, 1487, 1128, 769.

17.8 Formazione del copolimero a blocchi P3OT-co-P3A*T



Il copolimero viene formato miscelando in quantità equimolare i due omopolimeri in THF.

La rottura dei legami avviene aggiungendo qualche goccia di HCl alla soluzione.

Bibliografia Parte Sperimentale

- [1] D.D Perrin, W.L.F Armarego, D.R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, cap.3.
- [2] P. Bäuerle, F. Wüthner, S. Heid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, n°4.
- [3] R. Zoffoli, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2007/08, Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.
- [4] M. Schäferling, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1132-1141.
- [5] L. Capacci, *Tesi di Laurea Sperimentale*, A.A. 2009/10 Facoltà di Chimica Industriale-Università di Bologna.
- [6] J. E. Parmer, A. C. Mayer, B. E. Hardin, S. R. Scully, M. D. McGehee, M. Heeney and I. McCulloch, *App. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 113309.