



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e sintesi di materiali polimerici come trasportatori di buche per celle solari a perovskite

C. Barolo, R. Buscaino, P. Quagliotto, G. Viscardi



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

SVILUPPO E SINTESI DI MATERIALI POLIMERICI COME TRASPORTATORI DI BUCHE PER CELLE SOLARI A PEROVSKITE

C. Barolo, R. Buscaino, P. Quagliotto, G. Viscardi
Dipartimento di Chimica – Università di Torino

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 1: Studio e sviluppo di materiali innovativi per applicazioni fotovoltaiche

Linea di attività LA1.8 - Materiali innovativi: Sintesi e caratterizzazione di HTM polimerici che non necessitano di sali inorganici dopanti per celle solari in perovskite

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package 1: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sintesi, caratterizzazione ed ottimizzazione di nuovi HTM polimerici per celle solari in perovskite".

Responsabile scientifico ENEA: Gabriella Rametta

Responsabile scientifico Prof.: Guido Viscardi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI DEGLI INTERMEDI E DEI POLIMERI.....	6
3 CARATTERIZZAZIONE.....	8
3.1 SPETTROSCOPIA UV.....	8
3.2 FLUORESCENZA.....	9
3.3 ANALISI TERMICA.....	10
3.4 PESO MOLECOLARE.....	11
4 PROCEDURE SPERIMENTALI.....	12
4.1 MATERIALI E METODI.....	12
4.2 SINTESI.....	13
4.2.1 Composto 4 (10-hexyl-10H-phenothiazine).....	13
4.2.2 Composto 5 (3,7-dibromo-10-hexyl-10H-phenothiazine).....	14
4.2.3 Composto 6 (10-hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine).....	15
4.2.4 Composto 7 (2-hexyl-2H-1,2,3-benzotriazole)[9].....	16
4.2.5 Composto 8 (4,5-dibromo-2-hexyl-2H-1,2,3-benzotriazole)[9].....	16
4.2.6 Composto 9 (2-hexyl-4,7-bis(4-hexyl-2-thienyl)-2H-1,2,3-benzotriazole)[10].....	17
4.2.7 Composto 10 (4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)-2-hexyl-2H-1,2,3-benzotriazole)[10].....	18
4.2.8 Composto 11 (4,5-dibromo-benzothiadiazole)[9].....	19
4.2.9 Composto 12 (4,7-bis(4-hexyl-2-thienyl)-benzothiadiazole)[9].....	20
4.2.10 Composto 13 (4,7-bis(5-bromo-4-hexyl-2-thienyl)benzothiadiazole)[9].....	21
4.2.11 Polimero 2a	22
4.2.12 Polimero 2b	23
4.2.13 Polimero 3a	24
4.2.14 Polimero 3b	25
5 CONCLUSIONI.....	26
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	27

Sommario

Nel campo del fotovoltaico, le celle a perovskite si sono imposte per le eccellenti efficienze raggiunte in brevissimo tempo. Al fine di migliorare i risultati di efficienza e di rendere trasferibili i risultati stessi ad implementazioni dimostrative e produttive, la ricerca continua a sperimentare nuovi materiali e ad ottimizzare i dispositivi. Per superare la intrinseca instabilità in presenza di aria ed umidità delle perovskiti, è opportuno scegliere Hole Transporting Materials (HTM) di tipo polimerico, in grado di formare una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua, mantenendo la proprietà di trasporto delle lacune.

Le ricerche svolte in precedenza dal dipartimento di Chimica dell'Università di Torino nell'ambito del progetto di sviluppo di materiali per celle fotovoltaiche ad alta efficienza hanno consentito di ottenere polimeri conduttivi di tipo p e polimeri di tipo triarilamminico, intervallando differenti aniline con un linker di tipo fenotiazinico, da utilizzare come materiali trasportatori di lacune in celle a perovskite. Tali polimeri sono in grado di essere sostanzialmente trasparenti e di essere quindi utilizzati in celle di tipo n-i-p e p-i-n, nonché in celle di tipo tandem, senza influire eccessivamente sull'assorbimento parassita della luce, destinata a fornire eccitoni mediante la perovskite.

L'attività dell'unità di ricerca UNITO è proseguita preparando polimeri appartenenti alla categoria dei polimeri donatore-accettore (D-A). È stata mantenuta l'unità elettron donatrice di tipo fenotiazinico che è stata alternata ad unità elettron accettrici diverse, quali il benzotriazolo e il benzotriadiazolo. La presenza di gruppi elettron accettori diversi modula l'energia del livello HOMO per adattare i polimeri a differenti tipologie di perovskite.

Sono state sintetizzate due serie di polimeri differenti per la presenza o meno del ponte 3-siltiliofenico tra l'unità elettron donatrice e quella elettron accettrice. È stato necessario preparare intermedi che hanno richiesto una sequenza di 4-5 step. I polimeri sono stati preparati mediante reazione di Suzuki ed hanno fornito il prodotto in elevate rese dopo purificazione mediante estrazione Soxhlet con solventi a polarità differente.

È stata eseguita la caratterizzazione dei polimeri mediante spettroscopie UV-Visibile e di fluorescenza ed è stata valutata la stabilità termica mediante termogravimetria (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC). Le caratterizzazioni sono state completate con la determinazione dei pesi molecolari medi in peso ed in numero.

I polimeri sono stati forniti all'unità operativa di Roma Tor Vergata per l'esecuzione delle prove fotovoltaiche.

1 Introduzione

Da tempo il gruppo Materiali Organici Funzionali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Torino sviluppa celle solari ibride. L'avvento delle perovskiti ha aperto nuovi orizzonti nel panorama dei materiali per celle solari a stato solido. I sistemi fotovoltaici innovativi basati sulle perovskiti come assorbitori di luce e trasportatori di carica si sono dimostrati molto efficienti, raggiungendo il 25.5%. [1]

Al fine di migliorare i risultati di efficienza e di rendere trasferibili i risultati stessi ad implementazioni dimostrative e produttive, è tuttavia necessario ottimizzare i dispositivi, soprattutto dal punto di vista della stabilità nel tempo. Tra le varie problematiche da affrontare è importante ricordare la intrinseca instabilità in presenza di aria ed umidità. A tale scopo, l'utilizzo di materiali polimerici conduttivi consente di formare una barriera idrofobica al passaggio dell'ossigeno e dell'acqua, mantenendo la proprietà di trasporto delle lacune.

Durante gli ultimi anni, il gruppo di ricerca Materiali Organici Funzionali dell'Università di Torino ha sviluppato competenze nella sintesi di polimeri conduttivi, nella loro purificazione e nella loro caratterizzazione strutturale e chimico-fisica. In questa relazione è descritto il lavoro eseguito nel secondo anno di progetto.

Nell'ambito del primo anno di progetto, sono stati sviluppati polimeri conduttivi a base triarilamminica contenenti una unità elettrone donatrice fenotiazinica, le cui proprietà di trasparenza e trasporto delle buche consentono l'utilizzo dei polimeri sintetizzati in celle a perovskite sia di tipo ordinario che inverso (figura 1). La tipica politriarilammina commerciale (PTAA), considerata lo standard di riferimento (efficienza > 22%), è uno dei materiali più utilizzati tra i trasportatori di buche (Hole Transporting Materials, HTM).[2] Al tempo stesso è desiderabile aver atomi di zolfo negli HTM, poiché essi consentono una migliore interazione con la perovskite e, in genere, migliori performances.[3-4] Il nucleo fenotiazinico è stato funzionalizzato con una catena alchilica per aumentare la solubilità e la processabilità del polimero, mentre i sostituenti sull'ammina aromatica ne modulano le caratteristiche elettrone donatrici.

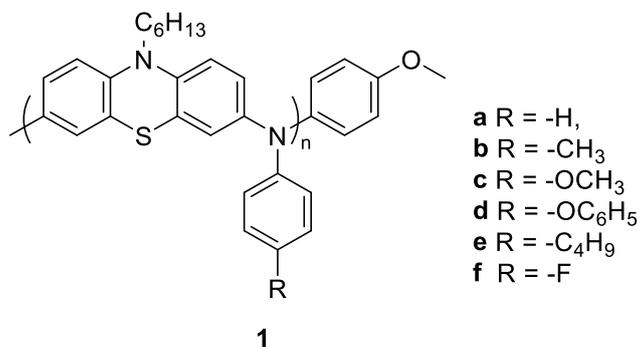


Figura 1. Strutture dei polimeri preparati durante il primo anno.

Sulla base di queste premesse, i polimeri conduttivi sintetizzati in questo secondo anno di progetto presentano l'unità elettrone donatrice fenotiazinica alternata a gruppi elettrone attrattori. In generale, è stato dimostrato che l'alternanza di gruppi elettrone donatori ed accettori crea una polarizzazione interna locale dell'HTM che favorisce la conducibilità ed il trasporto delle cariche. Talvolta si osserva questo miglioramento delle proprietà di trasporto anche in condizioni in cui il polimero non è dopato e attualmente questo è un fenomeno di enorme interesse.[5-8] Sono stati scelti il benzotriazolo ed il benzotiadiazolo come gruppi elettrone accettori, i quali sono stati alternati alla fenotiazina tal quali o intervallati da unità di 3-siltiofene.

Durante questo periodo sono stati sintetizzati quattro polimeri finali, che sono stati forniti al gruppo di ricerca dell'Università di Tor Vergata.

2 Sintesi degli intermedi e dei polimeri

La ricerca di materiali HTM adatti all'uso nelle celle a perovskite è un settore in enorme sviluppo negli ultimi anni. Molte indicazioni sono emerse dalla ricerca riguardo al rapporto tra struttura e proprietà, benché l'applicazione nelle celle sia influenzata da molteplici fattori, quali il tipo e il metodo di preparazione della perovskite, la struttura della cella (n-i-p oppure p-i-n, planare o mesoscopica, etc.) e la riproducibilità dei materiali. Le proprietà dei polimeri come HTM sono inoltre influenzate dal peso molecolare e dalla loro polidispersità.

Durante il secondo anno di progetto, è stata sviluppata la sintesi di polimeri donatore-accettore (D-A) aventi due componenti ripetitive: un nucleo fenotiazinico donatore e uno accettore di tipo benzotriazolico o benzotiadiazolico. I sistemi fenotiazinico e benzotriazolico sono funzionalizzati con una catena esilica lineare al fine di aumentare la solubilità e la processabilità del polimero. Inoltre, ogni gruppo accettore è stato utilizzato come tale nella formazione del polimero (**2a** e **2b**, Fig. 2) oppure funzionalizzato lateralmente con due esiltiofeni (**2b** e **3b**, Fig. 2) per modulare l'effetto accettore del benzotriazolico e del benzotiadiazolico. In questo modo si ritiene di poter modulare la posizione del livello energetico HOMO del polimero. Anche per il sistema esiltiofene la catena esilica è stata inserita per incrementare la solubilità e la processabilità del polimero.

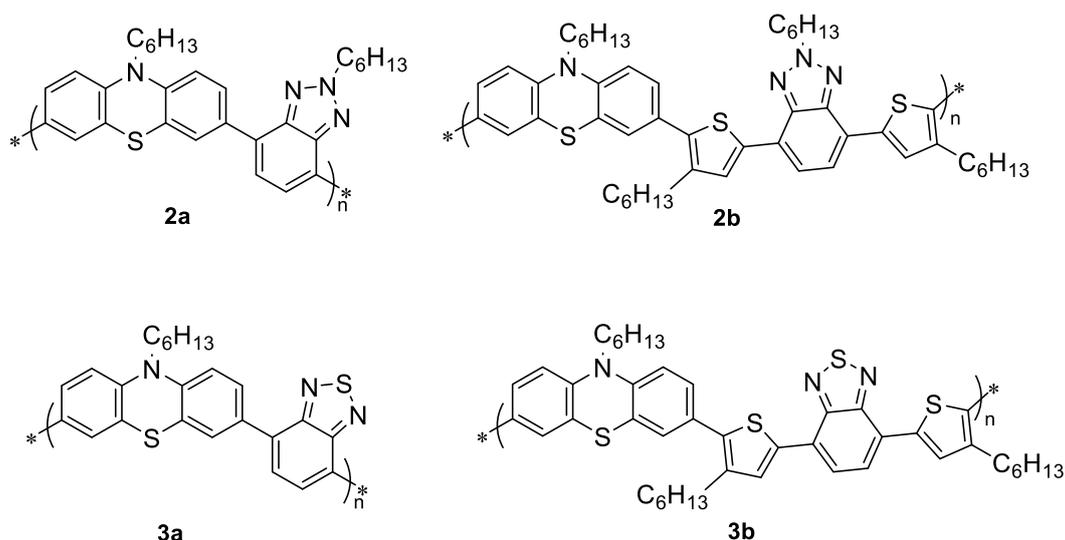


Figura 2. Strutture dei polimeri sintetizzati durante il secondo anno di progetto.

La preparazione dell'intermedio fenotiazinico donatore è descritta in figura 3. Si esegue dapprima l'alchilazione dell'azoto dell'anello (Intermedio **4**), deprotonandolo con sodio idruro (NaH) e alchilandolo con iodoesano a 0°C in dimetilformammide. Il composto alchilato è stato sottoposto alla reazione con bromo in diclorometano che in pochi minuti ha fornito il composto di bromurato (intermedio **5**). Questo composto è stato infine convertito in estere boronico (intermedio **6**) per reazione catalizzata da palladio con diboropinacolato (B_2pin_2) ed acetato di potassio in toluene a refluxo (110°C).

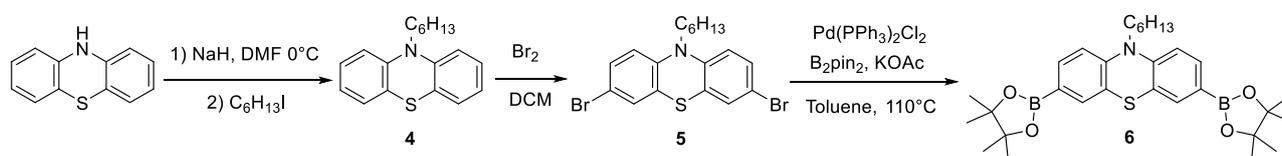


Figura 3. Preparazione del reagente fenotiazinico **6** per la sintesi dei polimeri **2**.

Successivamente sono stati preparati gli intermedi elettron accettori secondo lo schema di figura 4. La sequenza è complessa e comprende la bromurazione dell'accettore, il suo accoppiamento con 2-(4-esil-2-tienil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano secondo Suzuki e la successiva bromurazione per ottenere l'intermedio finale.

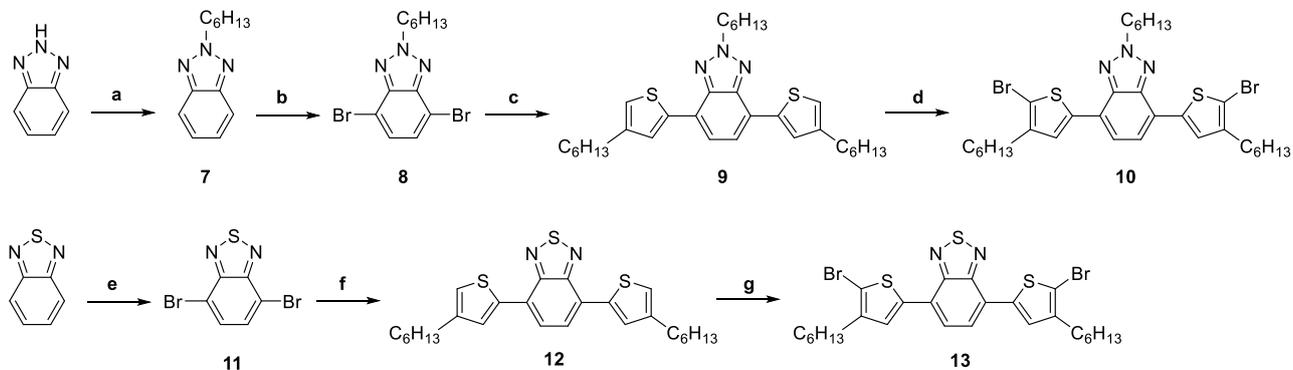


Figura 3. Preparazione degli intermedi accettori 7-13. Condizioni di reazione: a) t-BuOK, 1-bromoesano, MeOH, 80°C, 12h; b) Br₂, HBr 48%, reflux, 6h; c) 2-(4-esil-2-tienil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, toluene/2M K₂CO₃, 110°C, 24 h; d) NBS, DMF, 0°C, 1h; e) Br₂, HBr 48%, reflux, 6h; f) 2-(4-esil-2-tienil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano, Pd(PPh₃)₄, Aliquat 336, toluene/2M K₂CO₃, 110°C, 24 h; g) NBS, THF/DMF, 0°C, 2h.

Gli intermedi sono stati preparati secondo due sequenze simili, una per il benzotriazolo e una per il benzotriadiazolo. Il benzotriazolo è stato alchilato con base e bromoesano, ottenendo l'intermedio 7, il quale è stato bromurato con bromo in soluzione di HBr a caldo, fornendo l'intermedio 8.

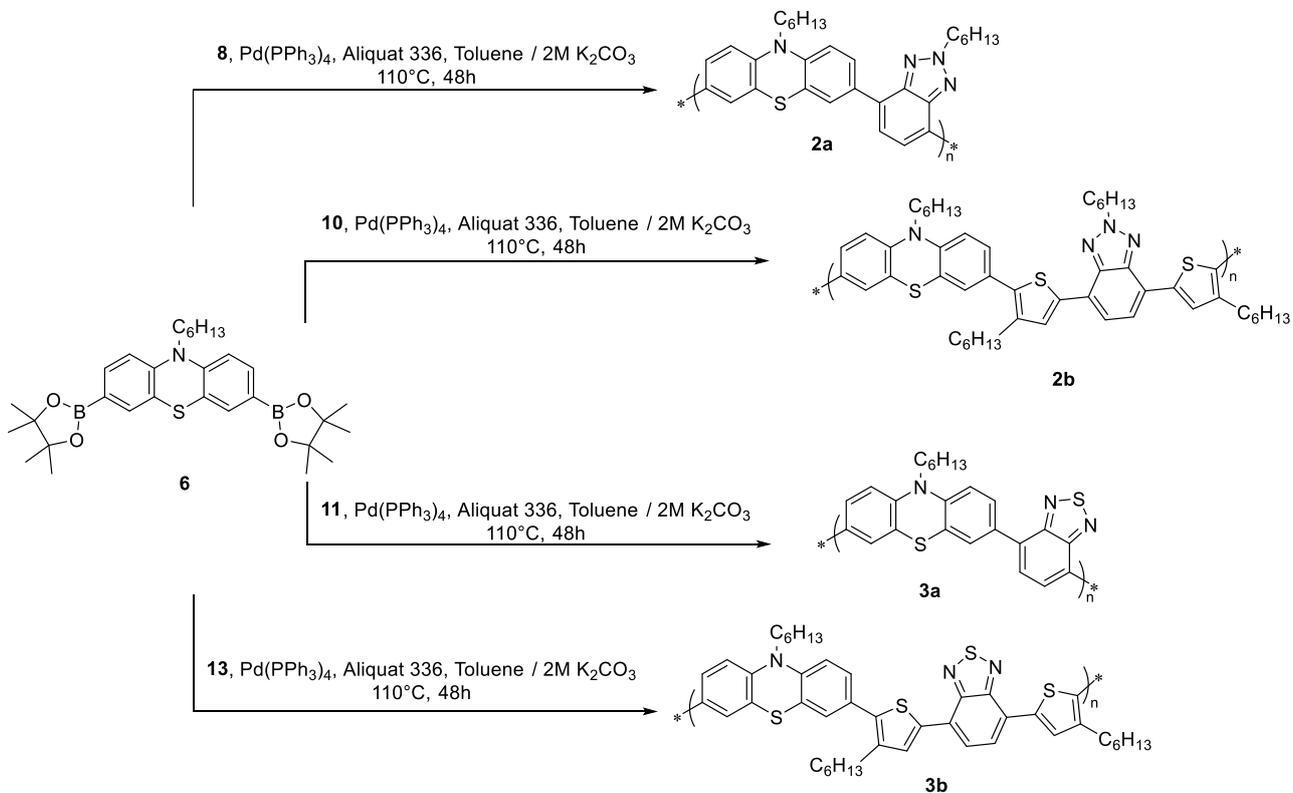


Figura 4. Preparazione dei polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Quest'ultimo è uno degli intermedi utili alla preparazione di polimeri ma è stato anche utilizzato per preparare l'intermedio **9** per coupling di Suzuki che per successiva bromurazione fornisce l'intermedio finale **10**, anch'esso utilizzato per la reazione di polimerizzazione. Analogamente, il benzotriazololo è stato bromurato fornendo l'intermedio **11**, anch'esso utile alla polimerizzazione, anch'esso convertito nei composti **12** e **13**. Infine, sono stati preparati i polimeri, per accoppiamento di Suzuki tra il diestere boronico della fenotiazina (**6**) e gli intermedi elettron accettori (**8**, **10**, **11**, **13**). La sintesi generale dei polimeri prevede l'applicazione della reazione di Suzuki, con catalizzatore Pd(PPh₃)₄ e Aliquat 336 come promotore di reazione, in toluene e soluzione 2M di K₂CO₃, a 110°C per 48 h. Al termine delle 48 h si introducono come terminatori di catena dapprima l'acido fenilboronico lasciando reagire per 1h e poi il bromobenzene, lasciando reagire ancora per 1h. In questo modo i gruppi bromuro o acido boronico residui dei reagenti sono stati fatti reagire e non sono più presenti come tali nel polimero finale.

3 Caratterizzazione

In questa sezione vengono trattate le varie caratterizzazioni effettuate sui polimeri ottenuti. Sono state effettuate caratterizzazione spettroscopiche UV-visibile, di fluorescenza, analisi termica (DSC e TGA) e sono stati determinati i pesi molecolari.

3.1 Spettroscopia UV

I polimeri prodotti, **2a-2b** e **3a-3b** sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-visibile (Fig. 5 e Tabella 1).

Tabella 1. Caratterizzazione spettroscopica dei polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Polimero	Unità elettron accettrice	λ_{\max} (nm)	ϵ^a (ml mg ⁻¹ cm ⁻¹)	B _g ^b (nm)	B _g ^b (eV)
2a	BTAZ (benzotriazololo)	423	36.74	495.7	2.501
2b	HT-BTAZ-HT	443	56.06	507.6	2.443
3a	BTZ (benzotriazololo)	460	19.69	553.9	2.239
3b	HT-BTZ-HT	514	51.77	601.1	2.063

^aCoefficiente di assorbimento calcolato in base alla concentrazione espressa come mg/ml. ^bband-gap ottenuto dal limite di assorbimento UV-visibile.

Dallo spettro si nota come i polimeri contenenti l'unità benzotriazololica (BTZ) mostrino uno spostamento dei picchi a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelli con unità benzotriazololica (BTAZ). Tale evidenza lascia intuire un maggiore effetto elettron attrattore del benzotriazololo rispetto al benzotriazololo. Inoltre, confrontando **2b** e **3b**, nella cui struttura sono presenti i gruppi esiltiofenici (HT) con i corrispettivi polimeri **2a** e **3a**, si evidenzia un ulteriore spostamento batocromico rispetto agli omologhi senza gruppo esiltiofenico. La presenza dei gruppi tiofenici aumenta la coniugazione e di conseguenza si ha uno spostamento batocromico del massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori. Dagli spettri è stata ricavata la band-gap utilizzando il limite di assorbimento di ogni polimero espresso in tabella 1 sia in nm sia in eV.

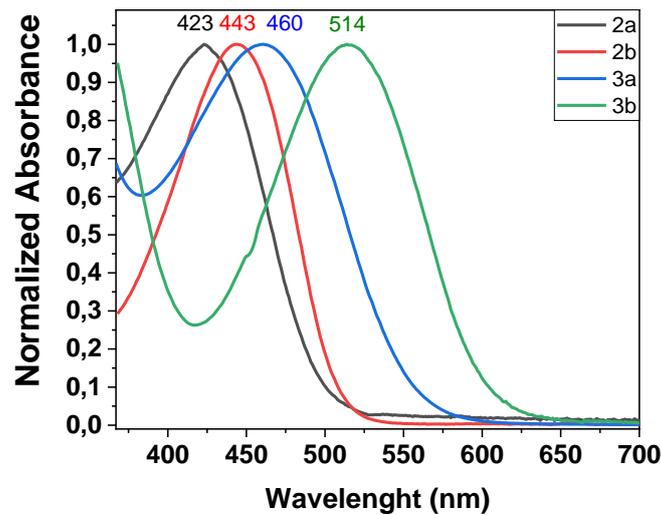


Figura 5. Spettri UV-visibile per i polimeri sintetizzati 2a-2b e 3a-3b.

Gli spettri UV-visibile acquisiti su soluzioni a diversa concentrazione hanno consentito di ottenere il coefficiente di assorbimento calcolato non sulla concentrazione molare ma sulla concentrazione espressa come mg/mL. Per ogni polimero 5 mg sono stati disciolti in 10 ml di cloroformio in modo da avere una soluzione madre dalla quale sono state preparate alcune diluizioni. La sostanziale linearità del grafico che riporta l'assorbanza contro la concentrazione (mg/mL) esclude la formazione di aggregati in soluzione. A titolo di esempio si riporta il caso del polimero **2a** in Fig.6.

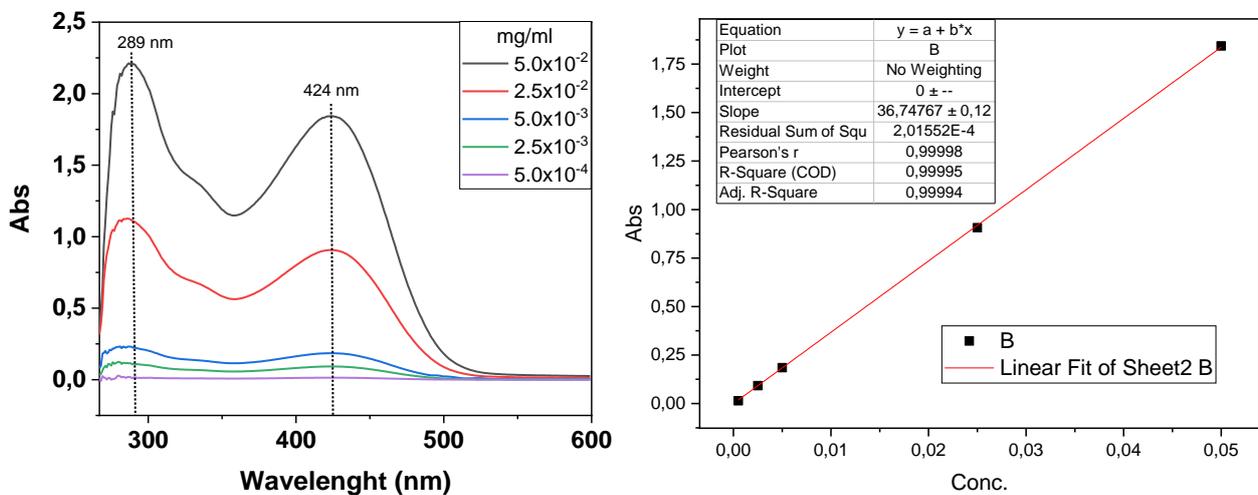


Figura 6. Spettri UV a concentrazione variabile per il polimero 2a e stima del coefficiente di assorbimento.

3.2 Fluorescenza

Le misure di fluorescenza sono state condotte su soluzioni di polimero disciolto in cloroformio avendo l'accortezza di mantenere l'assorbanza al di sotto di 0.1 per evitare effetti di autoassorbimento che pregiudicano la misura, distorcendo lo spettro. Tecnicamente sono state utilizzate le seguenti condizioni: eccitazione alla lunghezza d'onda del picco UV a maggiore lunghezza d'onda, λ_{ex} (o in prossimità di esso), range di emissione da 5-10 nm oltre la λ_{ex} , slits di eccitazione e di emissione variabili tra 2.5 e 5 nm. E' importante segnalare che di norma per l'eccitazione si utilizza la lunghezza d'onda del picco di assorbimento UV-visibile più batocromico, al fine di evitare la comparsa di picchi correlate ad armoniche della lunghezza d'onda di eccitazione. Nel caso del polimero **3b**, se si eccitasse sul primo picco UV (336 nm) si otterrebbe una

sovrapposizione del picco di emissione (712 nm) con la seconda armonica di eccitazione (672 nm). La limitata fluorescenza di **3b** esalterebbe il contributo della seconda armonica e lo spettro sarebbe comunque compromesso.

E' stato evidenziato che i polimeri **3a** e **3b** (Fig. 7) che contengono l'unità benzotriazolica mostrano delle emissioni molto ridotte rispetto a quelli contenenti l'unità benzotriazolica, anche mantenendo identiche le concentrazioni o i valori di assorbanza. Per tale motivo è stato necessario acquisire questi spettri modificando le condizioni ed aprendo le slits in eccitazione ed in emissione (valori finali $\lambda_{ex} = 10$ nm e $\lambda_{em} = 20$ nm), per ottenere una maggiore qualità dello spettro in termini di rapporto segnale/rumore.

Come già evidenziato per la spettroscopia UV-visibile, il picco massimo di fluorescenza si sposta a lunghezze d'onda maggiori in presenza del gruppo benzotriazolico (**2a**, 553 nm) rispetto a quello benzotriazolico (**2b**, 565 nm). L'effetto dei gruppi accettori svanisce in presenza dei gruppi 3-esiltiofene, che tendono a livellare lo spostamento verso il rosso della lunghezza d'onda di fluorescenza, contribuendo in ogni caso ad uno spostamento molto pronunciato (712 nm per **3a** e 708 nm per **3b**).

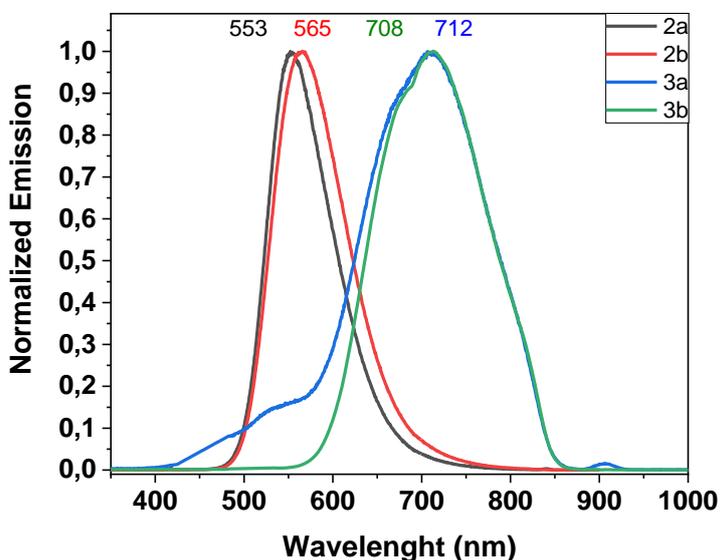


Figura 7. Spettri di fluorescenza per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

3.3 Analisi termica

I quattro polimeri sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica, sia in aria che in azoto, mostrando una buona stabilità alla temperatura (figura 9 e tabella 2). Convenzionalmente si considera come temperatura di stabilità quella a cui corrisponde una perdita di peso del 5% rispetto al peso del campione iniziale. Tale temperatura è riportata in tabella 2 per le misure condotte in aria ed in azoto. Si nota, come atteso, una minore stabilità dei polimeri in aria, comunque decisamente elevata e compresa tra 342°C e 376°C. I valori di residuo percentuale sono attestati attorno a 50-65% nel corso delle misure condotte in azoto, mentre per le misure condotte in aria il residuo è prossimo a 0% o comunque sotto il 10%, indicazione di una pressoché completa combustione. Dai risultati della TGA si può sicuramente evincere un ottimo trend di stabilità, tale da garantire la processabilità richiesta per la produzione di celle PSC.

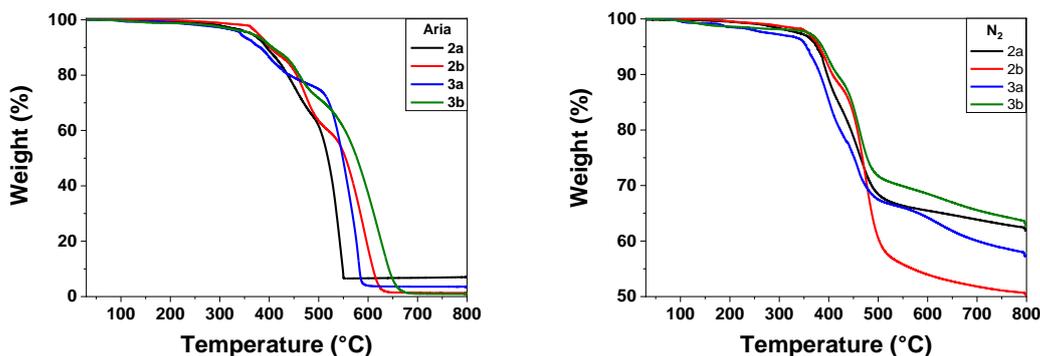


Figura 9. Analisi TGA in aria ed azoto per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

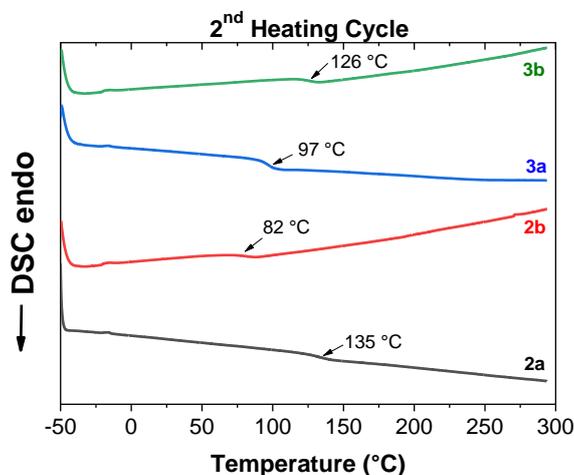


Figura 10. Analisi DSC in azoto per i polimeri 2a-2b e 3a-3b.

Tabella 2. Caratterizzazione di analisi termica dei polimeri ottenuti.

Polimero	Unità accettrice	T _{stab} (aria) (°C)	T _{stab} (N ₂) (°C)	T _g (N ₂) (°C)
2a	BTAZ (benzotriazolo)	366.2	376.3	135
2b	HT-BTAZ-HT	376.9	380.7	82
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	342.4	355.4	97
3b	HT-BTZ-HT	363.9	389.2	126

I polimeri sono stati sottoposti ad analisi calorimetriche differenziale a scansione (DSC) dalla quale si vedono dei picchi intorno ai 100°C correlabili ad un assorbimento energetico del materiale dovuto alla mobilità delle catene alifatiche presenti. E' stata evidenziata la temperatura di transizione vetrosa, T_g, comprese tra 82 e 135°C, che può dare indicazioni di maggiore o maggiore stabilità delle celle PSC quando siano sottoposte a stress termico.

3.4 Peso molecolare

La determinazione del peso molecolare è stata effettuata tramite cromatografia ad esclusione sterica (SEC), con cloroformio come eluente, un flusso di 1 ml/min e un sistema multidetector (i dettagli sperimentali sono reperibili nella sezione Materiali e Metodi).

I pesi molecolari medi in peso (M_w) si attestano intorno ai 20 kDa (Tabella 3) per i polimeri aventi il benzotriazolo come unità elettronica accettrice mentre si può notare come gli omologhi aventi l'unità benzotiazolica presentino risultati fortemente diversi. Uno studio è in fase di sviluppo per capire come il numero delle catene alifatiche presenti nell'unità monomerica influisca fortemente la solubilità dei polimeri nei solventi, da cui dipendono non solo la lunghezza finale delle catene ma anche la polidispersità e la possibilità di separare più frazioni durante la fase di purificazione.

Questo è molto evidente per il polimero 3a la cui struttura di base presenta una sola catena esilica. Il polimero aggregando con sé stesso, precipita durante la reazione non permettendo l'allungamento delle catene (il peso molecolare medio si attesta intorno ai 10 kDa) ma promuovendone la formazione di altre catene a lunghezza differente, come riscontrabile dal grado di polidispersità superiore a 3.

Una situazione diametralmente opposta si ottiene utilizzando il benzoditiazolo con le unità esiltiofeniche, quindi aggiungendo due catene alifatiche nell'unità monomerica. Questo permette una maggiore solubilizzazione del polimero in solvente favorendo la crescita delle medesime catene polimeriche con conseguente aumento del peso molecolare (maggiore 1 MDa), una bassissima polidispersità (quasi unitaria) e una resa pressoché totale di polimero estratto in cloroformio. Questo fa supporre che i polimeri possano avere buona attività di protezione della Perovskite poiché, con polimeri diversi come il P3HT utilizzato durante il progetto precedente, il peso molecolare ha mostrato un ruolo importante non solo come sigillante verso l'umidità ma anche come incremento del trasporto delle buche.

Sulla base dei risultati di efficienza fotovoltaica, gli aspetti strutturali quali gruppi sostituenti, peso molecolare, polidispersità, saranno oggetto di indagine per migliorare le prestazioni in cella PSC.

Tabella 3. Caratterizzazione SEC dei polimeri 1a-1f.

Polimero	Unità accettrice	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PDI
2a	BTAZ (benzotriazolo)	11.2	22.5	2.01
2b	HT-BTAZ-HT	12.6	24.7	1.95
3a	BTZ (benzotiadiazolo)	2.9	10.3	3.57
3b	HT-BTZ-HT	1177.5	1269.7	1,08

M_n Peso molecolare medio in numero; M_w Peso molecolare medio in peso; c) polidispersità (M_w/M_n).

4 Procedure Sperimentali

4.1 Materiali e Metodi

Generali

Le sostanze chimiche sono state utilizzate senza particolare purificazione. Tutta la vetreria utilizzata durante le reazioni è stata anidrificata in stufa a 150°C per una notte, assemblata calda, chiusa con tappi e lasciata raffreddare sotto flusso di Argon.

Le misure UV sono state condotte in cloroformio con uno spettrofotometro UV-1700 Shimadzu o un Cary 60.

Le analisi TGA sono state effettuate con una TGA TAQ 600 (TA Instruments) in atmosfera di aria o di azoto con rampa di temperatura pari a 30°C/min da 30 a 1000°C.

L'analisi DSC è stata effettuata con una DSC TAQ 20 (TA Instruments) in atmosfera di azoto con rampa di temperatura pari a 30°C/min da -50 a 290°C.

Le analisi SEC sono state eseguite con uno strumento modulare Viscotek provvisto di pompa VE 1122, degasser VE 7510, una valvola di iniezione manuale (100 µl), due colonne in serie Viscotek T6000M (Malvern Instruments, UK), un sistema di termostatazione delle colonne e un sistema multidetector comprendente un detector VE3580 a indice di rifrazione e un Malvern 270 Dual Detector equipaggiato con rivelatore viscosimetrico e Light Scattering RALS/LALS. Per la calibrazione del detector Light Scattering è stato utilizzato uno standard monodisperso di Polistirene ($M_w=105000$). L'eluente utilizzato è THF (1.0 ml/min). Le analisi sono state effettuate termostatando le colonne a 35 °C, e iniettando 100 µl di una soluzione preventivamente filtrata su filtri a porosità 0.45 µm.

4.2 Sintesi

4.2.1 Composto 4 (10-esil-10H-fenotiazino)

La fenotiazina, (5.00 g, 25.09 mmol, 1 eq) è stata introdotta in un pallone da 250 ml, e disciolta con DMF anidra (50 ml) sotto argon. La soluzione è stata raffreddata a 0°C ed è stato aggiunto NaH (0.903 g, 37.64, 1,5 eq) in piccole porzioni, poco per volta. Al termine delle aggiunte l'agitazione è continuata per 1 h. E' stato successivamente aggiunto 1-iodoesano (7.98 g, 5.54 ml, 37.64 mmol, 1,2 eq) e la miscela è stata mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente fino a completa conversione dei materiali di partenza, monitorata mediante TLC. La reazione è stata fermata aggiungendo poco per volta acqua fredda e raffreddando la miscela con ghiaccio. La miscela di reazione è stata estratta con etile acetate e soluzione satura di NaCl. Dopo evaporazione, il materiale ottenuto è stato purificato su colonna di silice con etere di petrolio come eluente. Resa: 6.10 g (85.8%). TLC: silice gel, esano:diclorometano 85:15.

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.15 (ddd, 2H), 7.09 (dd, 2H), 6.96 (dd, 2H), 6.89 (td, 2H), 3.8 (t, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.32 (m, 2H), 1.18 (bs, 4H), 0.77 (t, 3H).

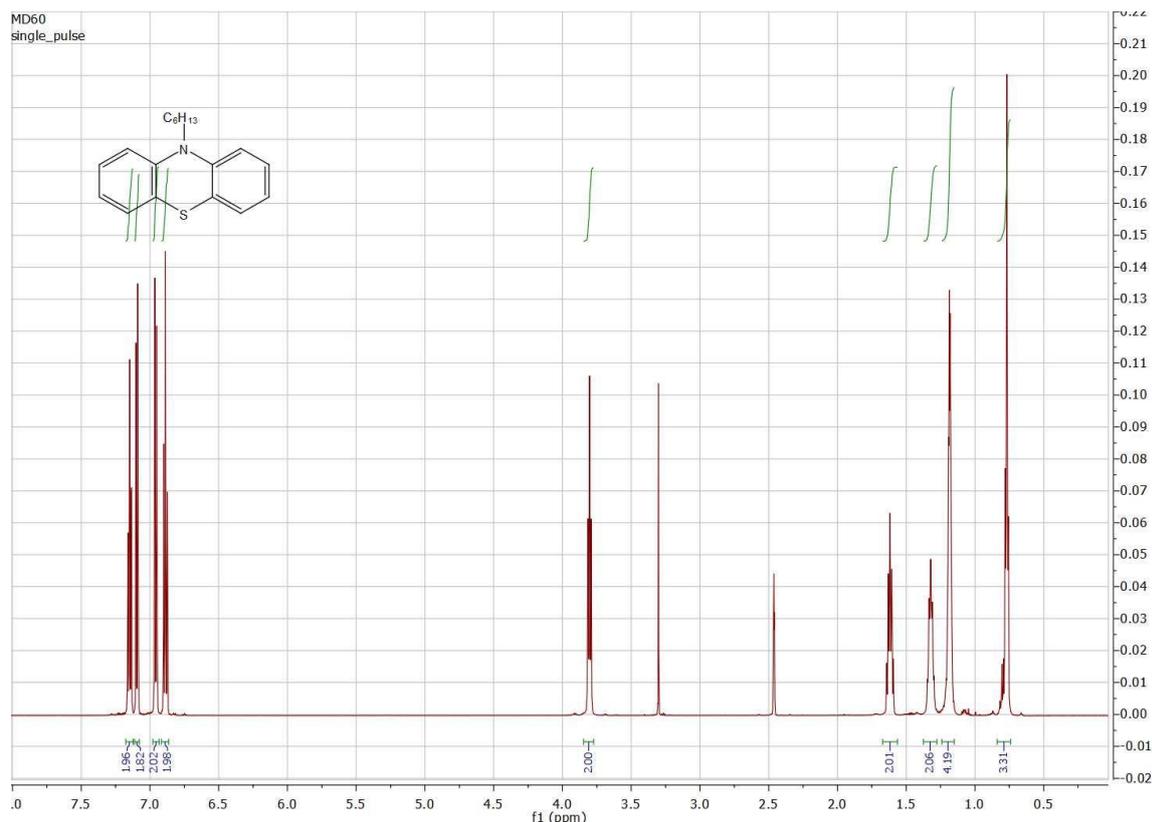


Figura 11. $^1\text{H-NMR}$ del Composto 4.

4.2.2 Composto 5 (3,7-dibromo-10-esil-10H-fenotiazina)

Il composto 4 (2.00 g, 7.06 mmol, 1 eq) è stato disciolto in diclorometano (60 ml), e successivamente una soluzione di bromo (5.64 g, 1.81 ml, 35.28 mmol, 5 eq) in diclorometano (40 ml) è stata aggiunta goccia a goccia mantenendo il sistema in rapida agitazione a temperatura ambiente. Quando la reazione è terminata la miscela è stata raffreddata a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ed è stata aggiunta acqua (50 ml) e sodio solfito solido in eccesso fino a che il colore della soluzione cambia da viola a biancastro. Successivamente è stata aggiunta NaOH 10%, e la miscela è stata estratta due volte con diclorometano e dopo anidificazione con Na_2SO_4 il solvente è stato rimosso a pressione ridotta, fornendo un olio giallo che poco per volta diventa un solido verdino. Resa 2.94 g (95%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 7.31 (m, 4H), 6.91 (m, 2H), 3.76 (t, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.29 (m, 2H), 1.18 (bs, 4H), 0.77 (t, 3H).

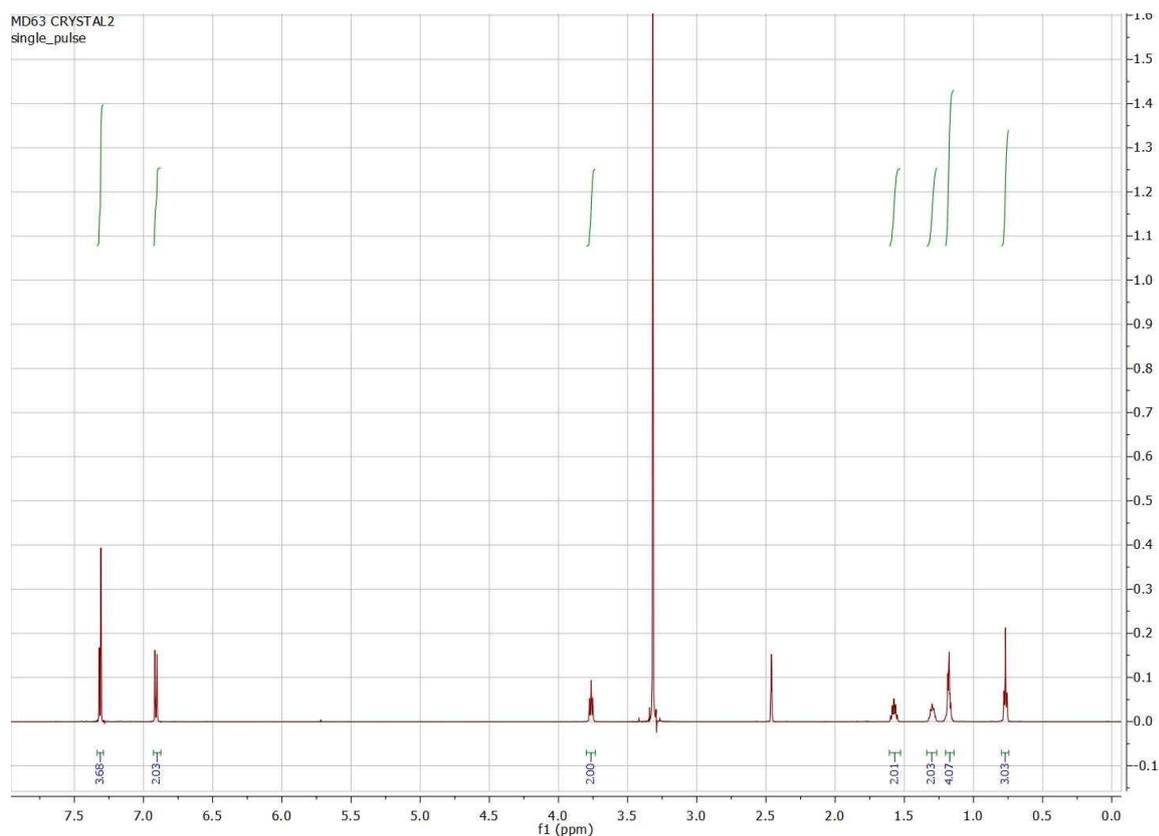


Figura 12. $^1\text{H-NMR}$ del Composto 5.

4.2.3 Composto 6 (10-esil-3,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-10H-fenotiazina)

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte. L'apparecchiatura, costituita da un pallone a tre colli, un refrigerante, tappi in vetro e setti di gomma è stata montata calda e sottoposta a flusso di argon per eliminare l'ossigeno. In un pallone da 50 ml sono stati introdotti il composto 5 (1 g, 2.26 mmol, 1 eq.), B_2pin_2 (1.26 g, 4.97 mmol, 2.2 eq.), KOAc (1.1 g, 11.2 mmol, 5 eq.) e $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (g, mmol, 0.02 eq.) a toluene anidro (20 ml). La soluzione è stata portata a riflusso e lasciata reagire a 110°C sotto atmosfera di argon per 18 h. Dopo aver raffreddato la reazione, la miscela è stata versata in acqua (20 ml) e lo strato organico è stato separato. Lo strato acquoso è stato estratto con diclorometano (3 x 10 ml) e le fasi organiche sono stata riunite ed anidificate con Na_2SO_4 e filtrate. Il solvente è stato evaporato sotto vuoto e il residuo è stato purificato mediante flash cromatografia su silice con esano/diclorometano. E' stato ottenuto un solido giallo pallido (0.83 g, 68.5%) insieme ad una frazione ancora leggermente impura (0.23 g, 19%). La resa totale è prossima a 87.5%.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.54 (d, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.80 (d, 2H), 3.84 (t, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.43 – 1.37 (m, 2H), 1.32 (m, 24H), 1.30 – 1.25 (m, 4H), 0.90 – 0.79 (t, 3H).

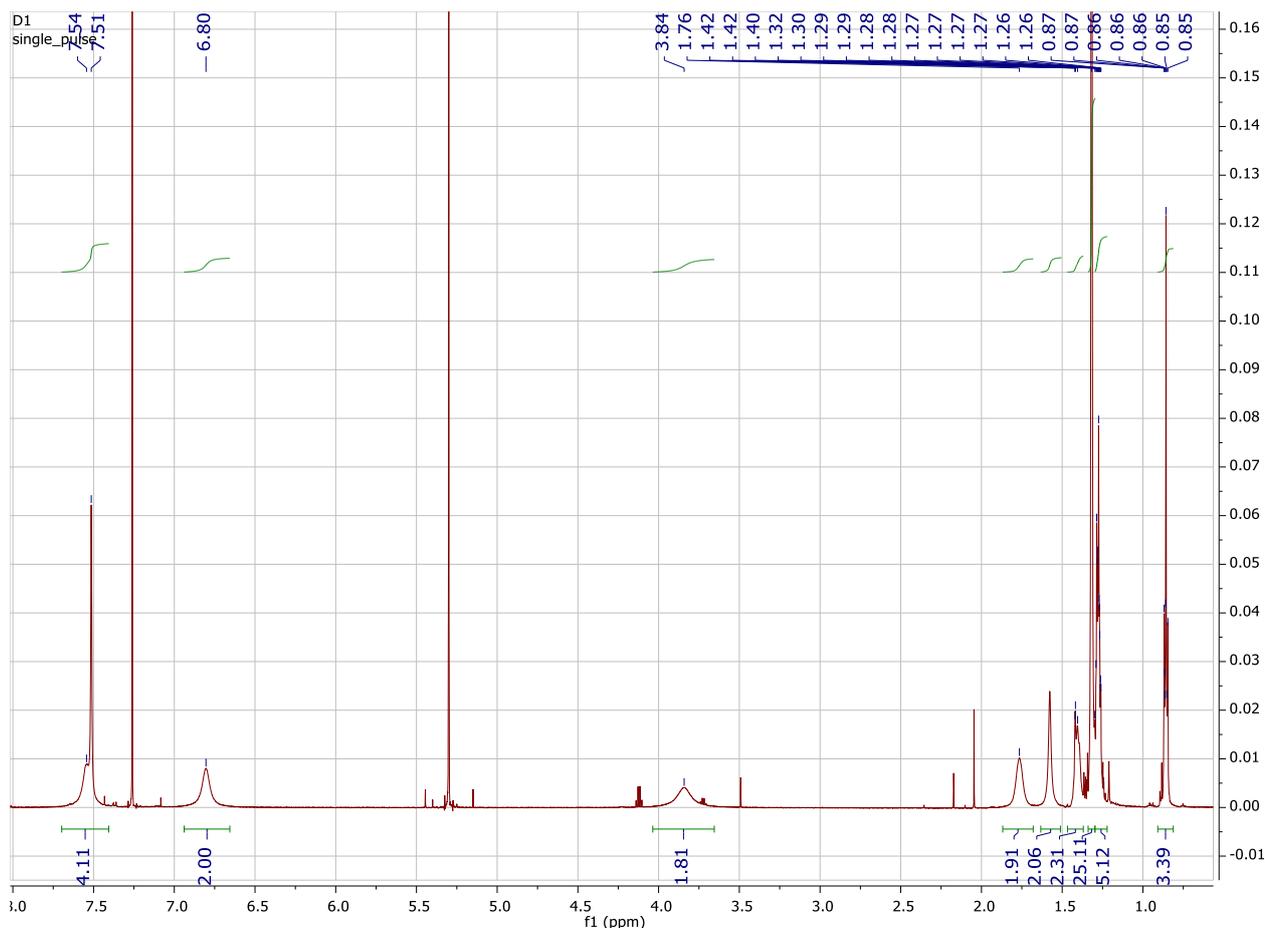


Figura 13. $^1\text{H-NMR}$ del Composto 6.

4.2.4 Composto 7 (2-esil-2H-1,2,3-benzotriazolo)[9]

In un pallone a tre colli sono stati introdotti il benzotriazolo (1.5 g. 12.6 mmol, 1 eq.), t-BuOK (2.12 g., 18.9 mmol, 1.5 eq.) e 1-bromoesano (3.12 g, 18.9 mmol, 1.5 eq.). Al termine sono stati introdotti 50 ml di metanolo. La soluzione è stata scaldata e fatta reagire a 80 °C per 12 h. Dopo aver riportato la soluzione a temperatura ambiente il solvente è stato evaporato e il residuo è stato lavato con acqua ed estratto con cloroformio. La fase organica è stata anidrificata con Na_2SO_4 , filtrata ed il solvente è stato rimosso. Il prodotto grezzo così ottenuto è stato purificato mediante cromatografia flash su silice con cloroformio ottenendo 1.08 g (5.31 mmol) di un olio incolore (42%).

4.2.5 Composto 8 (4,5-dibromo-2-esil-2H-1,2,3-benzotriazolo)[9]

Il composto 7 (1 g., 4.92 mmol, 1 eq.) è stato introdotto in un pallone da 50 ml e disciolto in 35 ml di HBr (soluzione al 48% in acqua). Il pallone è stato collegato ad un refrigerante e la soluzione è stata scaldata ed agitata a 100 °C per 1h. E' stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di bromo (4.12 g, 25.78 mmol, 1.32 ml, 5.24 eq.) in HBr (13.0 ml, rapporto molare 1: 2.7) e la reazione è stata mantenuta a 135°C per 12 h. La reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente e una soluzione di NaHCO_3 è stata lentamente aggiunta sotto agitazione. Il prodotto è stato estratto con cloroformio. Dopo anidificazione con Na_2SO_4 e filtrazione il

solvente è stato rimosso sotto vuoto e il prodotto è stato purificato mediante flash cromatografia su silice con etere di petrolio /diclorometano 2:1 fornendo un liquido giallo pallido (1.3 g, 3.6 mmol, 73.2%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d) δ 7.43 (s, 2H), 4.90 – 4.56 (m, 2H), 2.19 – 2.04 (m, 2H), 1.47 – 1.25 (m, 6H), 0.98 – 0.76 (t, 3H).

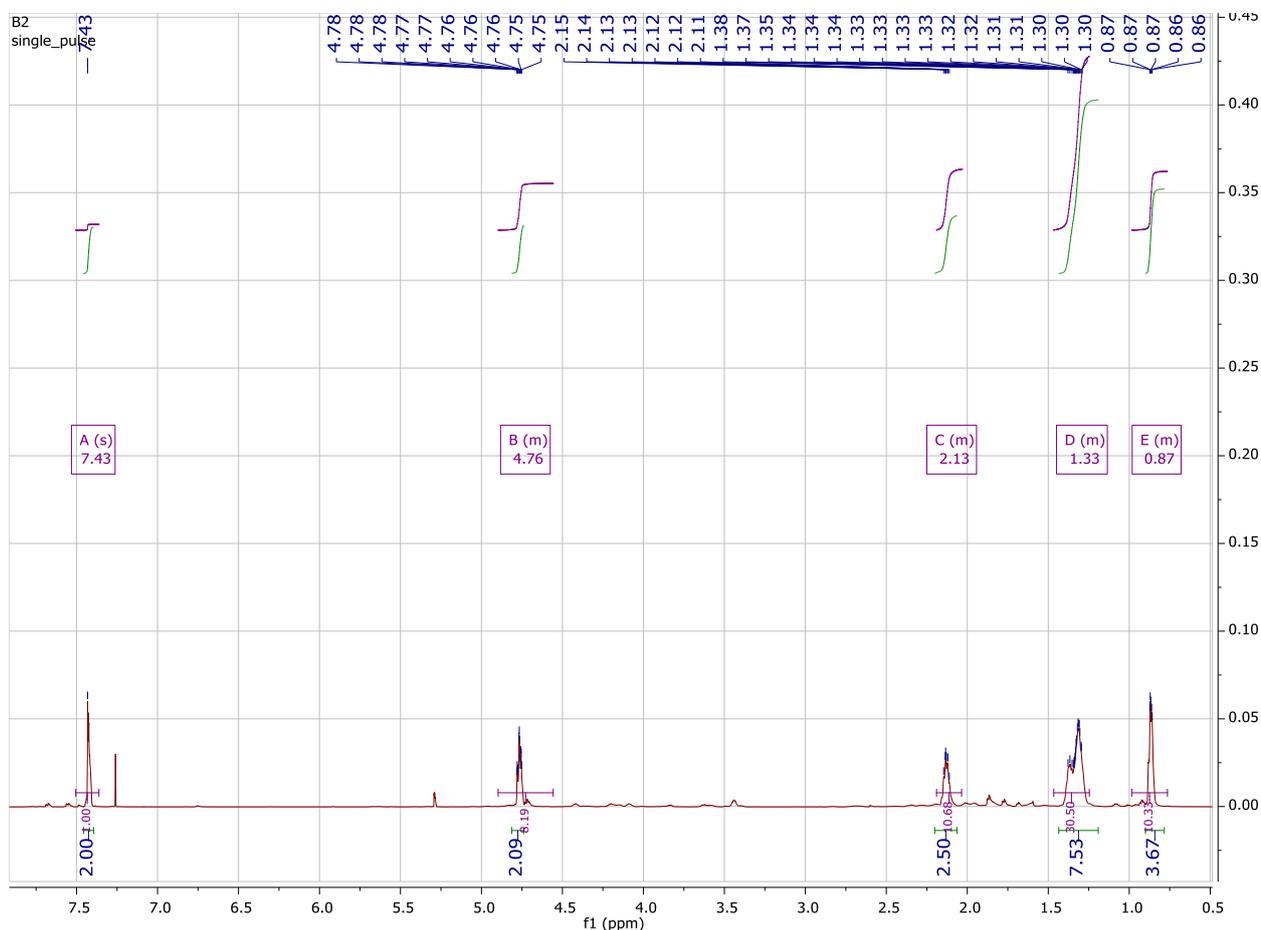


Figura 13. $^1\text{H-NMR}$ del Composto 8.

4.2.6 Composto 9 (2-esil-4,7-bis(4-esil-2-tienil)-2H-1,2,3-benzotriazolo)[10]

L'apparecchiatura, costituita da un pallone a tre colli, un refrigerante, tappi in vetro e setti di gomma è stata sottoposta a flusso di argon per eliminare l'ossigeno. In un pallone a tre colli da 50 ml, sono stati introdotti il composto **8** (1.08 g, 2.99 mmol, 1 eq.), il 2-(4-esil-2-tienil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano (2,37 g, 8.05 mmol, 2.7 eq.), il $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (62 mg., 0.055 mmol), Aliquat 336 (0.24 g, 0.59 mmol). Sono stati introdotti toluene (20 ml) e K_2CO_3 2M (5 ml). La soluzione è stata degasata con argon e mantenuta a 110°C per 24 h. La miscela di reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente e lavata con acqua ed estratta con diclorometano. Dopo anidificazione filtrazione il solvente è stato evaporato e il residuo è stato purificato per flash cromatografia su silice con etere di petrolio /diclorometano 2:1 fornendo un olio giallo (1.21 g, 2.26 mmol) con una resa del 76 %.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d) δ 7.93 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 6.97 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 4.83 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.84 – 2.56 (m, 4H), 2.21 (p, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.79 – 1.65 (m, 4H), 1.51 – 1.44 (m, 2H), 1.44 – 1.38 (m, 6H), 1.37 – 1.32 (m, 10H), 0.94 – 0.87 (t, 9H).

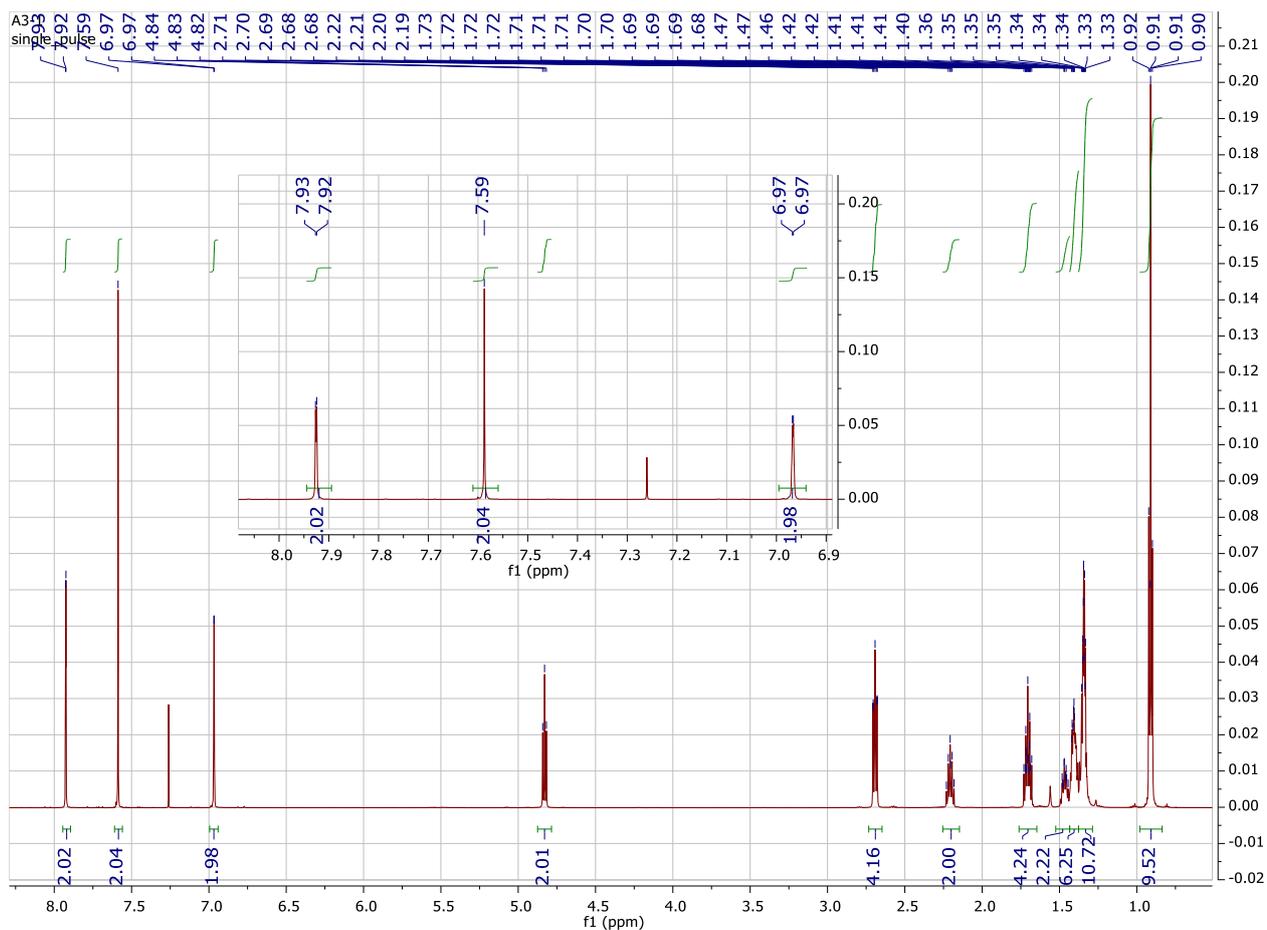


Figura 14. ¹H-NMR del Composto 9.

4.2.7 Composto 10 (4,7-bis(5-bromo-4-esil-2-tienil)-2-esil-2H-1,2,3-benzotriazolo)[10]

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte. L'apparecchiatura, costituita da un pallone a tre colli, un refrigerante, tappi in vetro e setti di gomma è stata montata calda e sottoposta a flusso di argon per eliminare l'ossigeno. In un pallone da 25 ml, il composto 9 (1.1 g, 2.05 mmol, 1eq.) è stato introdotto e disciolto in 10 ml di DMF. La sospensione è stata raffreddata a 0°C, ed è stata aggiunta NBS (0.80 g, mmol, 2.2 eq.) e la reazione è stata lasciata procedere al buio (protetta dalla luce) per 1 h. Il prodotto, precipitato direttamente dall'ambiente di reazione, è stato filtrato su Hirsch sotto vuoto, e lavato con acqua per eliminare la DMF residua. E' stato ottenuto un solido arancio-rosso (1.13 g, 1.63 mmol) con una resa del 79.5%.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.71 (s, 2H), 7.48 (s, 2H), 4.81 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.78 – 2.48 (m, 4H), 2.33 – 2.08 (m, 2H), 1.76 – 1.64 (m, 4H), 1.52 – 1.26 (m, 18H), 1.08 – 0.79 (t, 6H).

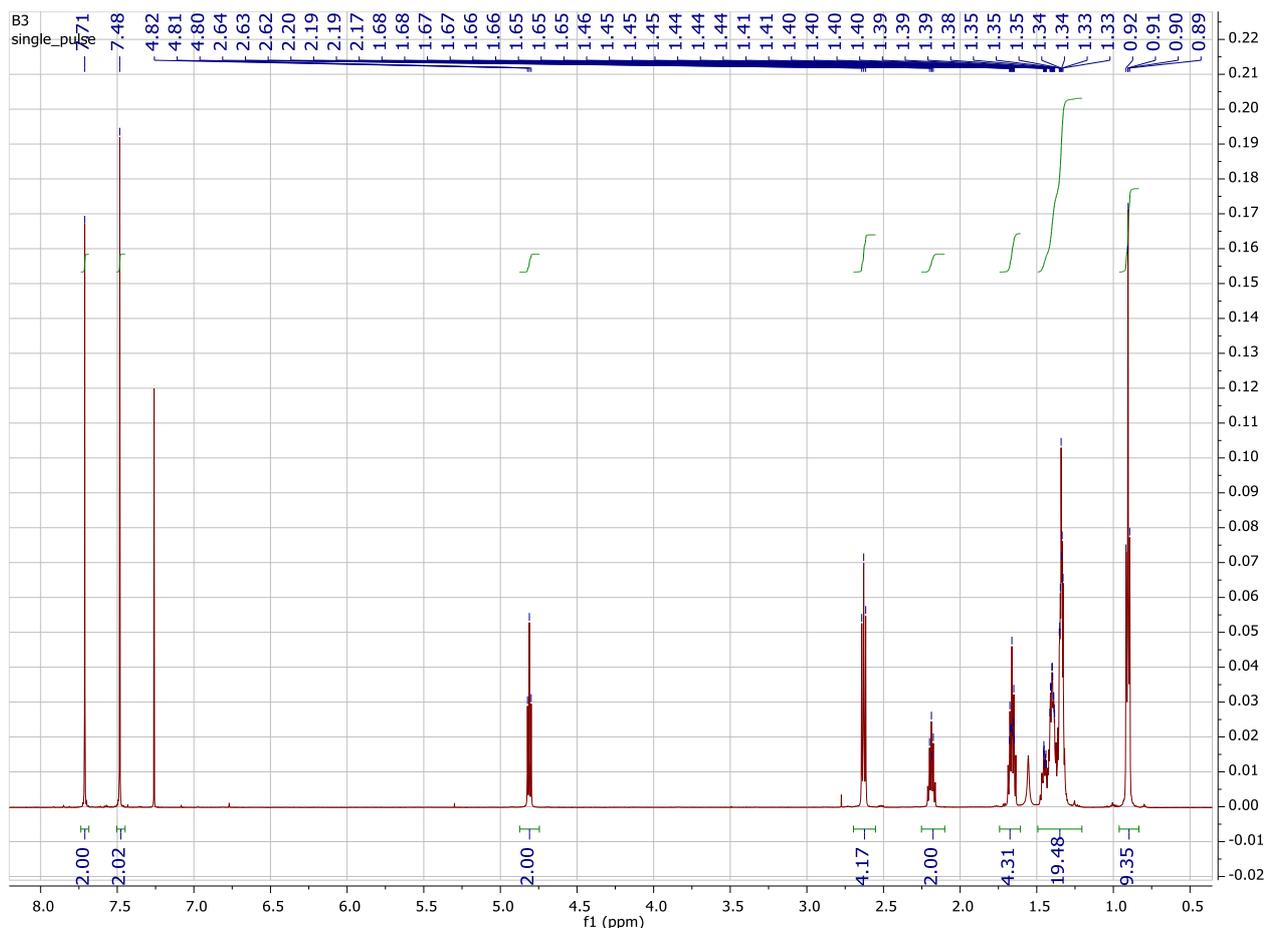


Figura 15. $^1\text{H-NMR}$ del Composto 10.

4.2.8 Composto 11 (4,5-dibromo-benzotiadiazolo)[9]

Il benzotiadiazolo (5 g., 36.72 mmol) è stato introdotto in un pallone da 250 ml e disciolto in 75 ml di HBr (soluzione al 48% in acqua). Il pallone è stato collegato ad un refrigerante e la soluzione è stata scaldata ed agitata a 100 °C per 1h. E' stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di bromo (17.6 g, 271.6 mmol, 5.65 ml, 7.4 eq.) in HBr (55.0 ml, rapporto molare 1: 2.7) e la reazione è stata mantenuta a 135°C per 12 h. La reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente e una soluzione di NaHCO_3 satura è stata lentamente aggiunta sotto agitazione. Il prodotto è stato estratto con cloroformio. Dopo anidrifcazione con Na_2SO_4 e filtrazione il solvente è stato rimosso sotto vuoto e il prodotto è stato purificato mediante flash cromatografia su silice con etere di petrolio /diclorometano 2:1 fornendo un solido giallo pallido (8.0 g, 27.21 mmol, 74 %). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.73 (s, H_{ar} , 2H).

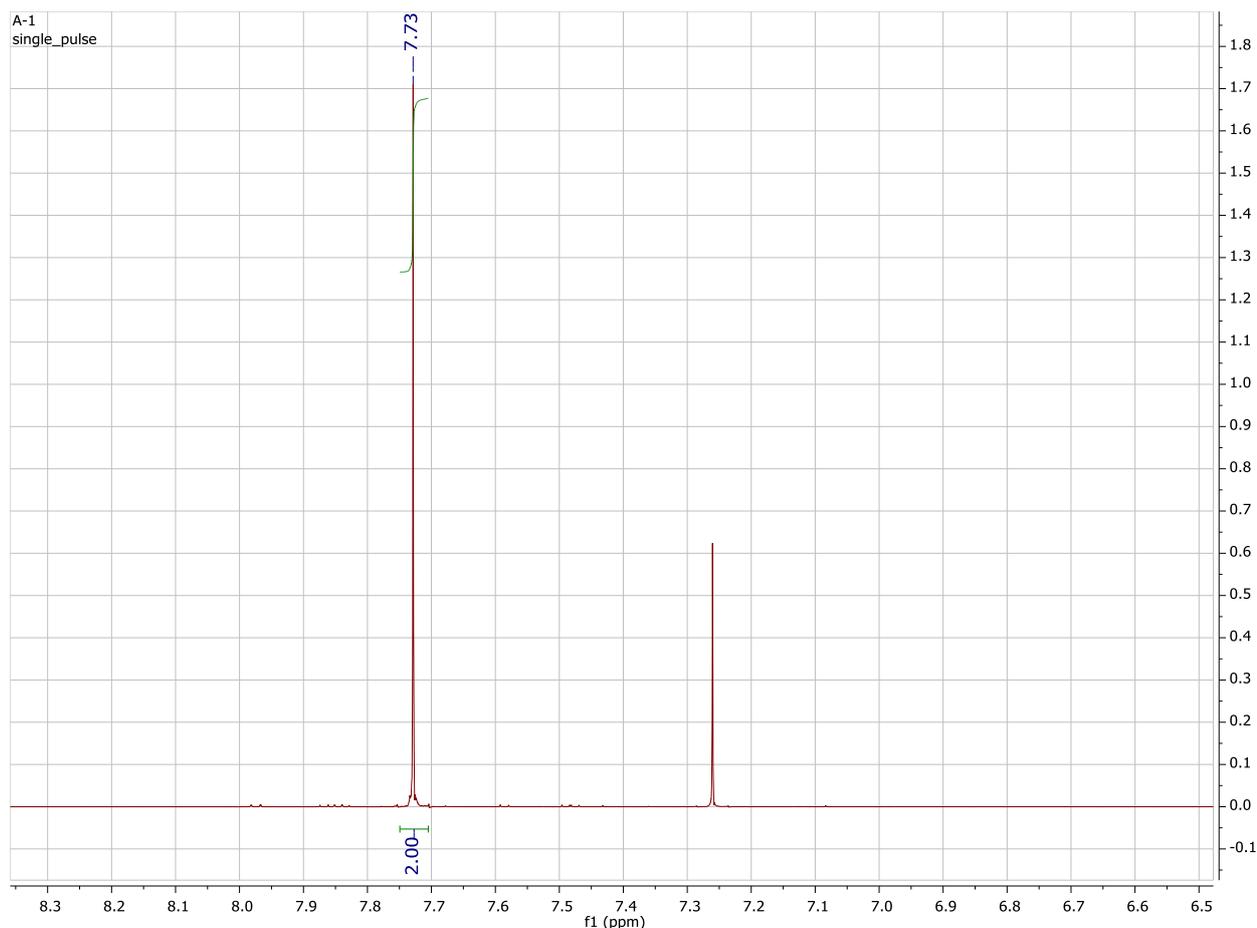


Figura 16. ¹H-NMR del Composto 11.

4.2.9 Composto 12 (4,7-bis(4-esil-2-tienil)-benzotriadiazolo)[9]

In un pallone a tre colli da 50 ml sono stati introdotti il composto 11 (1.000 g, 3.4 mmol, 1 eq.), il 2-(4-esil-2-tienil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano (2.97 g, 9.5 mmol, 2.8 eq.), Pd(PPh₃)₄ (79 mg, 0.068 mmol, 0.02 eq.) e Aliquat 336 (0.2748 g, 0.68 mmol, 0.2 eq.). I prodotti sono stati disciolti in toluene (15 ml) e K₂CO₃ 2M (5 ml). La soluzione è stata degasata con Argon per 10 minuti e successivamente scaldata a 110°C per 24 h. La miscela di reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente, lavata con acqua ed estratta con cloroformio (3 x 100 ml). La fase organica è stata anidrificata con Na₂SO₄ e filtrata. Il solvente è stato evaporato sotto vuoto ottenendo un olio scuro che è stato purificato mediante flash cromatografia su silice, dapprima con esano e poi con un gradiente esano / cloroformio, fino al 20% di cloroformio. E' stato ottenuto un solido arancio (1.33 g, mmol, eq.) con una resa dell'82.4%.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.98 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 2.80 – 2.52 (m, 4H), 1.70 (p, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.45 – 1.37 (m, 4H), 1.34 (dt, *J* = 6.1, 3.2 Hz, 8H), 0.92 – 0.87 (t, 6H).

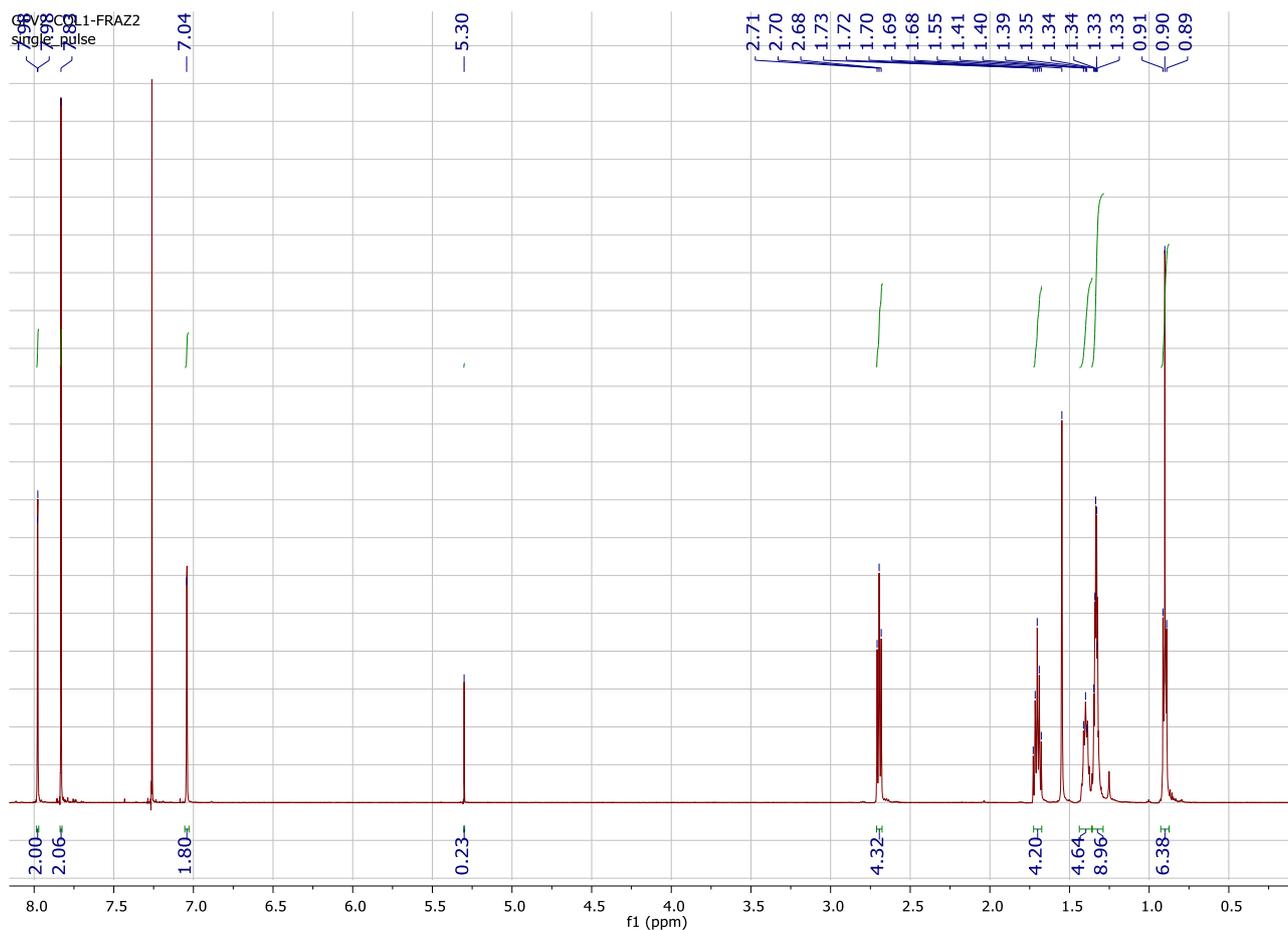


Figura 17. $^1\text{H-NMR}$ del Composto **12**.

4.2.10 Composto **13** (4,7-bis(5-bromo-4-esil-2-tienil)benzotriadiazolo)[9]

In un reattore da 20 ml, precedentemente scaldato in stufa a 150°C per una notte e degasato con argon, è stato introdotto il composto **12**, (1.00 g, 2.1 mmol, 1 eq), che è stato disciolto con THF anidro (2.2 ml). La soluzione è stata raffreddata a 0°C sono stati aggiunti altri 8 ml di DMF. Il composto tende a precipitare. Una soluzione di NBS (0.80 g, 4.5 mmol, 2.14 eq.) in DMF (5 ml) è stata aggiunta lentamente, goccia a goccia. Si nota intorbidimento, che prelude alla separazione del prodotto solido. Al termine delle aggiunte, è stato rimosso il bagno di ghiaccio e la reazione è stata lasciata continuare per 2 h a temperatura ambiente. Dopo un controllo mediante TLC, la reazione è completa ed è stata lasciata riposare per 30 minuti a 0°C per aumentare la quantità di prodotto precipitato. Il prodotto è stato filtrato sotto vuoto su filtro di vetro sinterizzato e lavato con DMF (2 x 2 ml) e acqua (5 x 2 ml). Il solido ottenuto è stato seccato in stufa a 40°C sotto vuoto per 16h. E' stato ottenuto un solido rosso (0.863 g, 1.38 mmol, eq.) con una resa del 66%. Per estrazione con etere etilico della soluzione filtrata, dopo anidrifcazione, filtrazione ed eliminazione del solvente si ottengono ulteriori 0.488 g. la resa finale è di 1.118 g, (1.78 mol) pari all'88.6%.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d) δ 7.77 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 2.70 – 2.55 (m, 4H), 1.72 – 1.63 (m, 4H), 1.43 – 1.37 (m, 4H), 1.34 (q, $J = 3.7$ Hz, 8H), 1.04 – 0.81 (t, 6H).

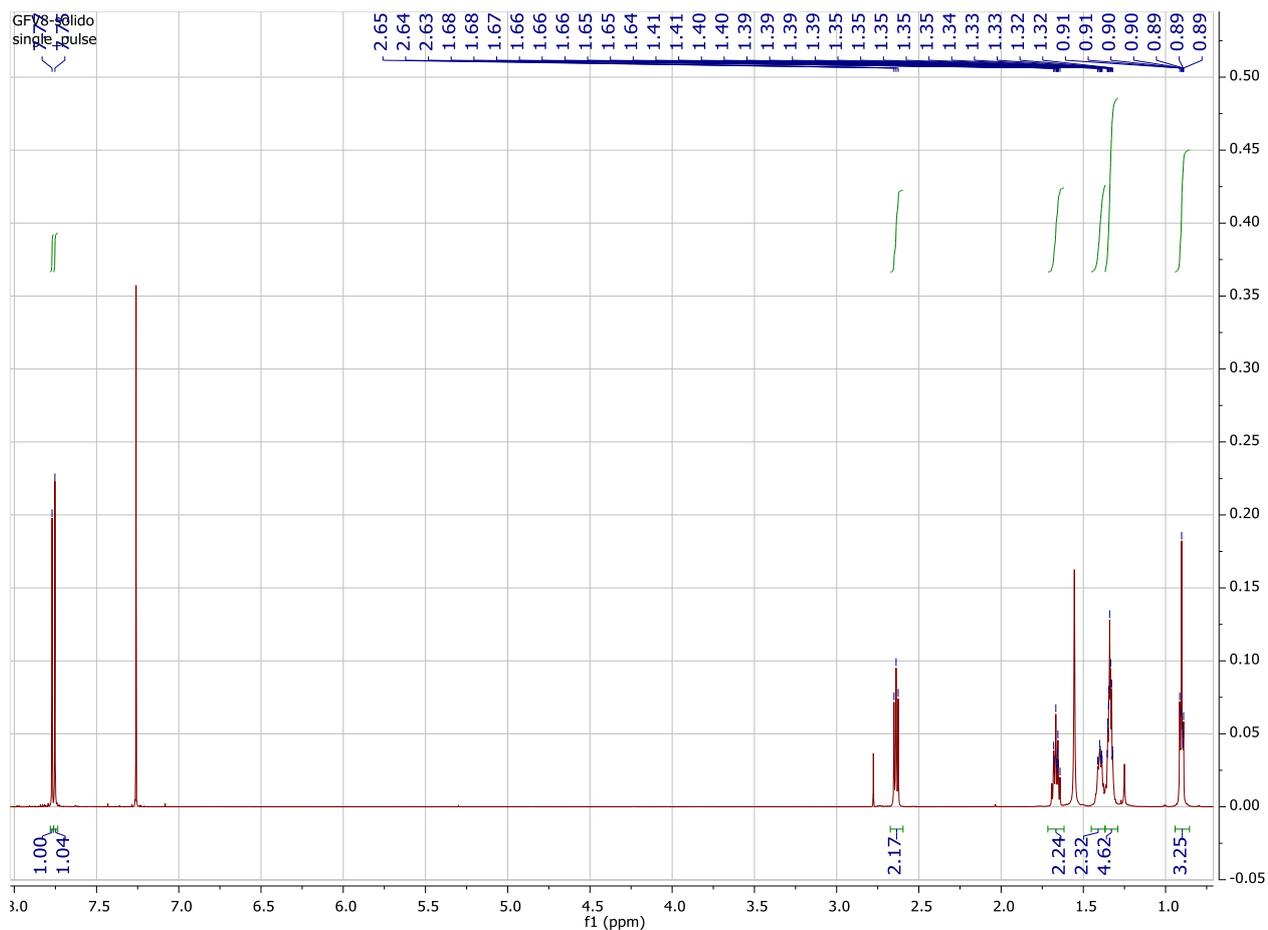


Figura 18. ¹H-NMR del Composto 13.

4.2.11 Polimero 2a

La vetreria è stata mantenuta in stufa a 150°C per una notte. L'apparecchiatura, costituita da un pallone a tre colli, un refrigerante, tappi in vetro e setti di gomma è stata montata calda e sottoposta a flusso di argon per eliminare l'ossigeno. In un pallone a tre colli da 50 ml sono stati introdotti l'intermedio accettore **8** (1.00 g, 2.77 mmol, 1 eq.), l'estere boronico **6** (1.488 g, 2.77 mmol, 1 eq.), Pd(PPh₃)₄ (64 mg, 0,055 mmol, 0.02 eq.) ed Aliquat 336 (7 mg). Il pallone è stato collegato ad un refrigerante e il sistema è stato chiuso e l'aria (ossigeno) è stata eliminata con flusso di argon per 10 minuti. Ai solidi sono stati aggiunti 20 ml di toluene e 5 ml di una soluzione acquosa di K₂CO₃ (2M). La soluzione è stata degasata con argon per almeno 10 minuti. La reazione è stata poi condotta a 110°C per 2 giorni. Successivamente è stata effettuata la procedura di "capping" aggiungendo dapprima acido fenilboronico (70 mg, 0.42 mmol, 0.15 eq) e lasciando reagire per 1h e infine bromobenzene (0.745 g, 0.5 ml, 4.74 mmol, 1.7 eq.) lasciando reagire per 1 h. Al termine la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente e precipitata in abbondante quantità di metanolo (100-150 ml). Il polimero ottenuto è stato filtrato su imbuto Hirsch sotto vuoto ed è stato estratto mediante Soxhlet in successione con etanolo, acetone, esano e cloroformio. La fase cloroformica contiene il prodotto finale ed è stata pertanto concentrata e precipitata con metanolo. Sono stati ottenuti 1.14 g (resa: 85%) di un polimero come solido giallo scuro.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.91 (m, 4H), 7.57 (m, 2H), 7.00 (m, 2H), 4.79 (m, 2H), 3.95 (m, 2H), 2.17 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.46 (m, 12H), 0.90 (m, 6H).

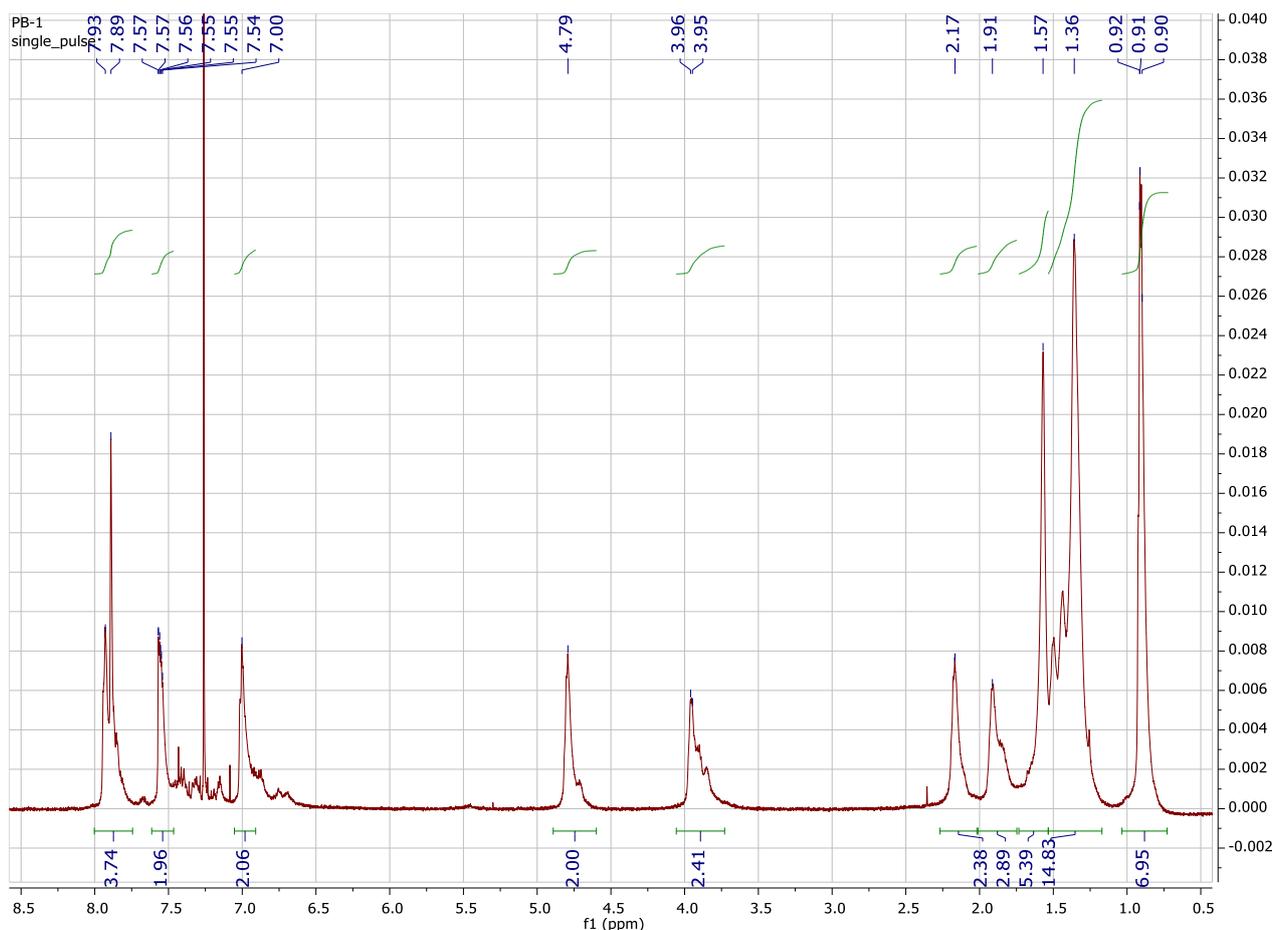


Figura 19. $^1\text{H-NMR}$ del Polimero **2a**.

4.2.12 Polimero **2b**

Il polimero **2b** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **2a**, utilizzando il composto **6** (0.649 g, 1.21 mmol, 1 eq) e l'intermedio accettore **10** (0.845 g, 1.21 mmol, 1 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (72 mg, 0.062 mmol, 0.05 eq.) ed Aliquat 336 (3 mg). Dopo 48h di reazione sono stati aggiunti l'acido fenilboronico (70 mg, 0.42 mmol, 0.34 eq) lasciando reagire per 1h e infine bromobenzene (0.745 g, 0.5 ml, 4.74 mmol, 3.9 eq.) lasciando reagire ancora per 1 h. Al termine della purificazione sono stati ottenuti 0.81 g (0.994 mmol) di prodotto solido arancione (resa: 82%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.93 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.30 (s, 4H), 6.91 (s, 2H), 4.84 (s, 2H), 3.92 (s, 2H), 2.72 (s, 4H), 2.27 – 2.15 (m, 4H), 1.89 (s, 4H), 1.74 – 1.63 (m, 4H), 1.44 – 1.17 (m, 24H), 0.90 (t, 12H).

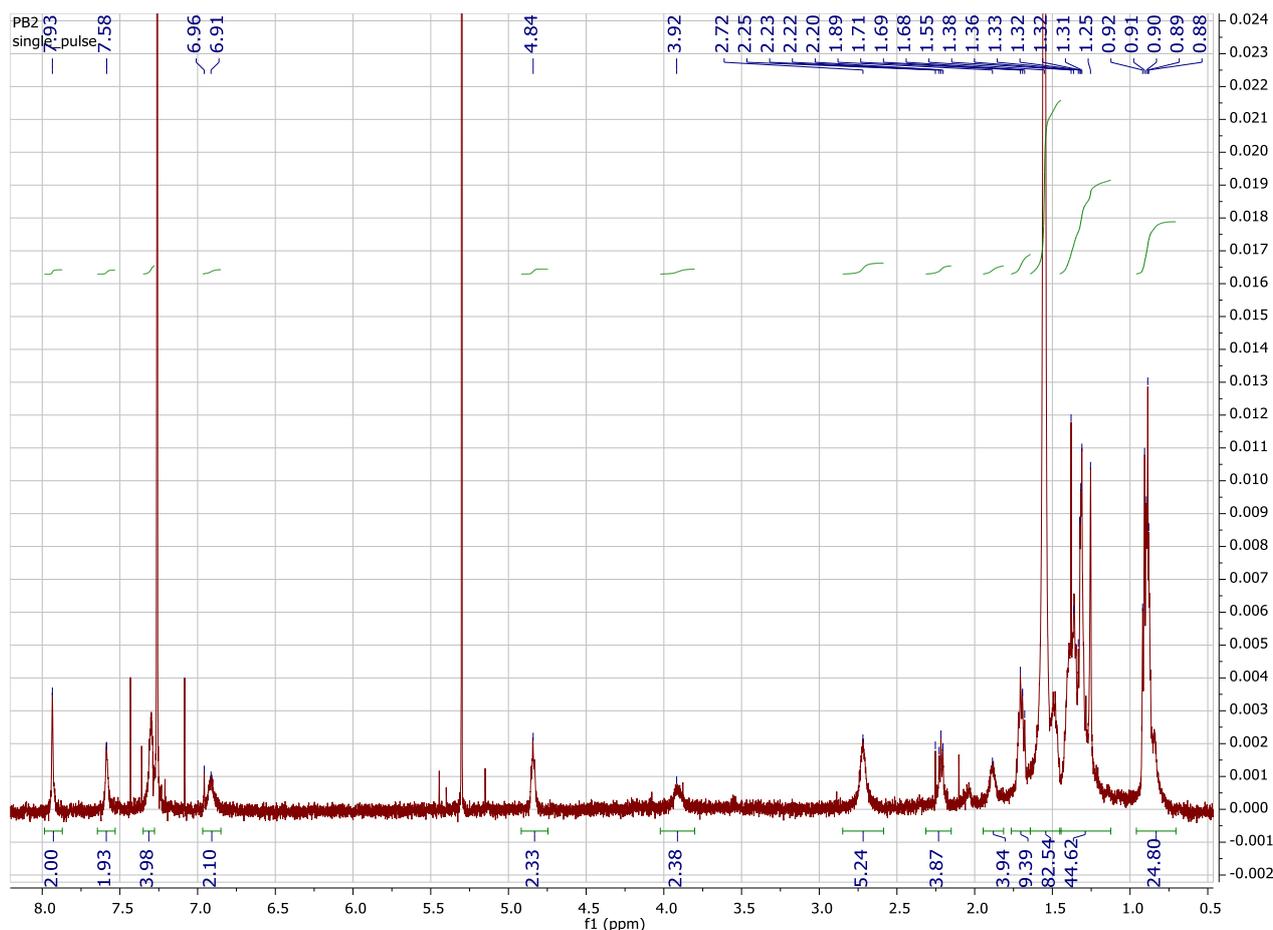


Figura 20. ¹H-NMR del Polimero 2b.

4.2.13 Polimero 3a

Il polimero **3a** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **2a**, utilizzando il composto **6** (1.82 g, 3.4 mmol, 1 eq) e l'intermedio accettore **11** (1.00 g, 3.4 mmol, 1 eq), Pd(PPh₃)₄ (78 mg, 0.067 mmol, 0.02 eq.) ed Aliquat 336 (7 mg). Dopo 48h di reazione sono stati aggiunti l'acido fenilboronico (70 mg, 0.42 mmol, 0.12 eq) lasciando reagire per 1h e infine bromobenzene (0.745 g, 0.5 ml, 4.74 mmol, 1.39 eq.) lasciando reagire ancora per 1 h. Al termine della purificazione sono stati ottenuti 1.34 g (3.2 mmol) di prodotto solido arancio/rosso (resa: 94%).

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 8.08 – 7.52 (m, 5H), 7.32 (m, 1H), 7.10 – 6.77 (m, 2H), 3.95 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.33 (m, 4H), 0.91 (m, 3H).

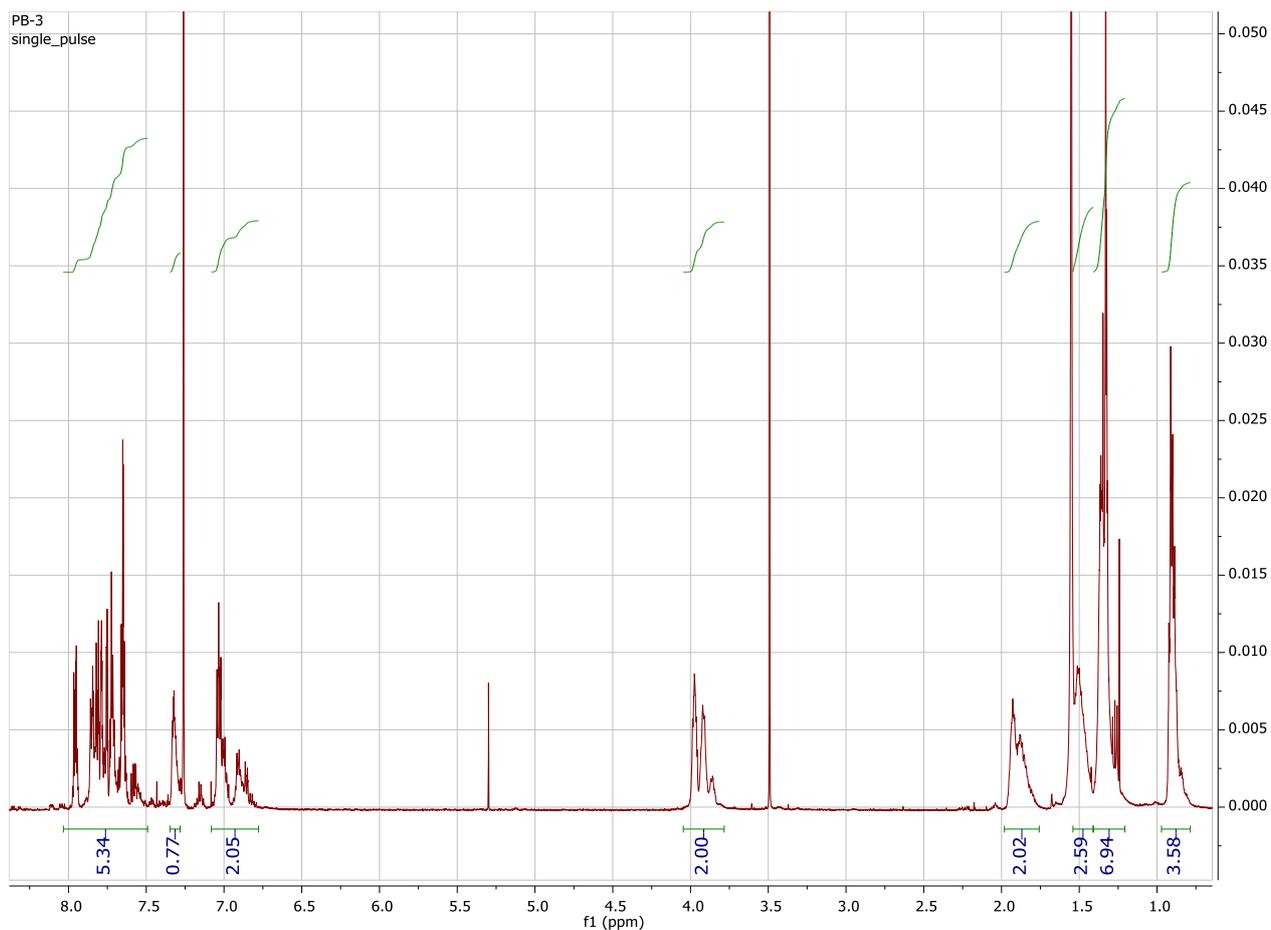


Figura 21. $^1\text{H-NMR}$ del Polimero **3a**.

4.2.14 Polimero **3b**

Il polimero **3b** è stato preparato con la medesima procedura utilizzata per il polimero **2a**, utilizzando il composto **6** (0.85 g, 1.6 mmol, 1 eq) e l'intermedio accettore **13** (1.00 g, 1.6 mmol, 1 eq), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (64 mg, 0.055 mmol, 0.034 eq.) ed Aliquat 336 (7 mg). Dopo 48h di reazione sono stati aggiunti l'acido fenilboronico (70 mg, 0.42 mmol, 0.26 eq) lasciando reagire per 1h e infine bromobenzene (0.745 g, 0.5 ml, 4.74 mmol, 2.96 eq.) lasciando reagire ancora per 1 h. Al termine della purificazione sono stati ottenuti 1.20 g (1.59 mmol) di prodotto solido arancio/rosso (resa: 99%).

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.99 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.31 (s, 4H), 6.92 (s, 2H), 3.90 (s, 2H), 2.72 (s, 4H), 1.88 (s, 2H), 1.71 (s, 4H), 1.49 (s, 2H), 1.41 – 1.19 (m, 32H), 0.88 (s, 6H).

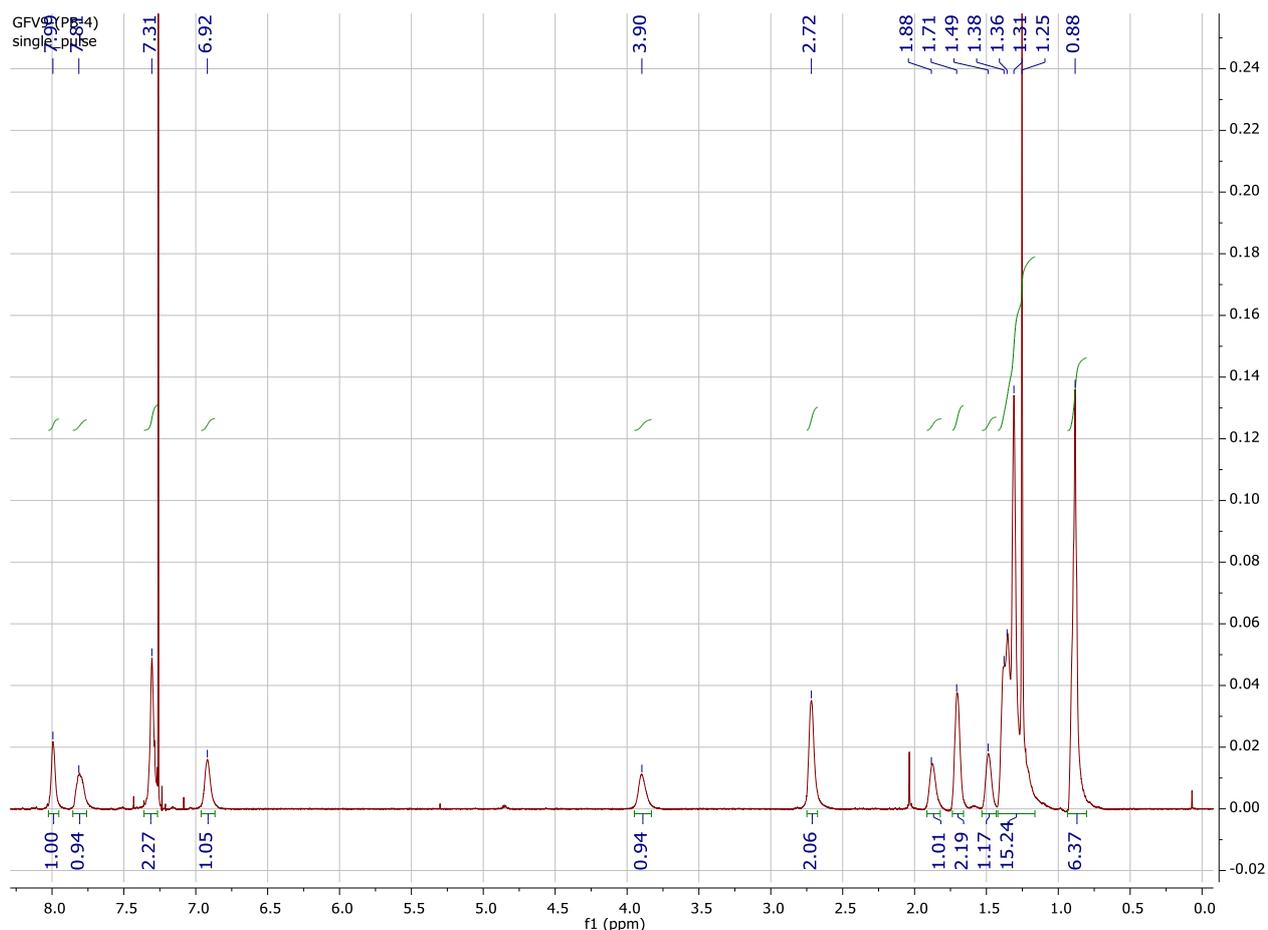


Figura 22. ¹H-NMR del Polimero 3b.

5 Conclusioni

La linea di attività ha avuto la finalità di preparar 4 polimeri di tipo donatore-accettore, contenenti un linker fenotiazinico e due tipi di accettore, benzotriazolo e benzotiadiazolo, inseriti tal quali o funzionalizzati lateralmente da due gruppi 3-esiltiofenici. Tali polimeri sono stati preparati mediante reazioni di Suzuki, che sono state messe a punto accuratamente ed hanno fornito eccellenti rese di polimero.

I polimeri sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche ed hanno mostrato assorbimento nel visibile con un limite di assorbimento nel range tra 495-601 nm (2.06-2.50 eV). Essi sono dotati di ottima stabilità termica fino ad almeno 343°C in aria e 355°C in azoto. I pesi molecolari sono compresi tra 10.3 e 24.7 kDa per **2a**, **2b** e **3a** mentre **3b** mostra un peso elevatissimo (1265 kDa).

Queste caratteristiche mostrano la loro piena aderenza alle caratteristiche richieste per i materiali trasportatori di buche, sfruttabili per costruire celle solari PSC. I polimeri sono stati inviati all'unità operativa dell'Università di Tor Vergata per la preparazione delle celle PSC e l'esecuzione dei test fotovoltaici.

6 Riferimenti bibliografici

1. NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
2. Zhou, W.; Wen, Z.; Gao, P., Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702512.

3. Chen, H.; Fu, W.; Huang, C.; Zhang, Z.; Li, S.; Ding, F.; Shi, M.; Li, C.-Z.; Jen, A. K.-Y.; Chen, H., Molecular Engineered Hole-Extraction Materials to Enable Dopant-Free, Efficient p-i-n Perovskite Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700012.
4. Rakstys, K.; Paek, S.; Grancini, G.; Gao, P.; Jankauskas, V.; Asiri, A. M.; Nazeeruddin, M. K., Low-Cost Perovskite Solar Cells Employing Dimethoxydiphenylamine-Substituted Bistricyclic Aromatic Enes as Hole Transport Materials. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3825-3832.
5. Liu, X.; Tan, X.; Chen, Q.; Shan, H.; Liu, C.; Xu, J.; Chen, Z.-K.; Huang, W.; Xu, Z.-X., Facile synthesis of a dopant-free hole transporting material with a phenothiazine core for planar perovskite solar cells. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 53604-53610.
6. Park, J.-H.; Cho, N. S.; Jung, Y. K.; Cho, H.-J.; Shim, H.-K.; Kim, H.; Lee, Y. S., Polymeric light emitting properties and structural relationships of fluorene-based conjugated copolymers containing various hole transporting derivatives. *Org. Electr.* **2007**, *8*, 272-285.
7. Elkassih, S. A.; Sista, P.; Magurudeniya, H. D.; Papadimitratos, A.; Zakhidov, A. A.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C., Phenothiazine Semiconducting Polymer for Light-Emitting Diodes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 572-577.
8. Zhang, F.; Wang, S.; Zhu, H.; Liu, X.; Liu, H.; Li, X.; Xiao, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M., Impact of Peripheral Groups on Phenothiazine-Based Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1145-1152.
9. Tanimoto, A.; Yamamoto, T., Synthesis of n-Type Poly(benzotriazole)s Having p-Conducting and Polymerizable Carbazole Pendants. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3546-3552.
10. Mitchell, V. D.; Wong, W. W. H.; Thelakkat, M.; Jones, D. J., The synthesis and purification of amphiphilic conjugated donor-acceptor block copolymers. *Polym. J.* **2016**, *49*, 155-161.

7 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.

HT	3-esiltiofene
BTAZ	Benzotriazolo
BTZ	Benzotriadiazolo
CV	Cyclic Voltammetry
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HTM	Hole Transporting Material
NMR	Risonanza Magnetica Nucleare
PCE	Power Conversion Efficiency
PSC	Perovskite Solar Cell
PTAA	Politriarilamina
SEC	Size Exclusion Chromatography
TGA	Thermogravimetric Analysis
UV-Vis	Spettroscopia UV - Visibile

Curriculum del gruppo di lavoro MOF

Il gruppo Materiali Organici Funzionali (MOF) dell'Università di Torino è costituito da:

Prof. Guido Viscardi (Professore Ordinario di Chimica Organica) – Group Leader

Prof. Claudia Barolo (Professore Associato di Chimica Industriale)

Dott. Pierluigi Quagliotto (Professore Associato di Chimica Organica)

Il gruppo ha esperienza di lunga data sulla sintesi di composti eterociclici per svariate applicazioni, quali i tensioattivi, i trasportatori di geni (gene delivery), i coloranti per la tintura di tessuti, il bioimaging, la marcatura di proteine e DNA, le celle solari a colorante (DSC), i polimeri conduttivi, i leganti di metalli per applicazioni analitiche e la riduzione elettrochimica e fotoelettrochimica dell'anidride carbonica.

Nell'ambito di queste tematiche, il gruppo MOF ha stretto diverse collaborazioni, con i gruppi del Prof. M. Grätzel (EPFL – Losanna – Svizzera), del Prof. R. Costa (Università di Valencia – Spagna), del Prof. C. Gerbaldi (Politecnico di Torino - Torino), del Prof. F. Sauvage (Università di Amiens – Francia). Il gruppo svolge attività di ricerca sulla sintesi e la caratterizzazione dei materiali organici e ibridi organici-inorganici anche all'interno del Centro Interdipartimentale NIS “Nanostructured Surface and Interfaces”, dell'Università di Torino.

Si riportano di seguito i brevi curriculum dei partecipanti al progetto, per evidenziare il loro apporto scientifico al gruppo di ricerca e la loro qualificazione a svolgere le attività richieste dal progetto.

Guido Viscardi si è laureato in Chimica Industriale nel 1981 all'Università di Torino. Come Professore Ordinario di Chimica Organica lavora presso il Dipartimento di Chimica ed il Centro Interdipartimentale NIS (Nanostructured Interfaces and Surfaces) dell'Università di Torino, ove coordina il gruppo di ricerca sui Materiali Organici Funzionali (MOF). Il Prof. Viscardi insegna Chimica Organica e Chimica Organica Applicata. Negli anni recenti la sua attività di ricerca si è focalizzata sulla sintesi e sulla caratterizzazione di materiali funzionali completamente organici per applicazioni nei settori della conversione dell'energia e del biomedico. Il Prof. Viscardi ha pubblicato 173 articoli scientifici su riviste internazionali recensite ISI, 2 brevetti, e due monografie. Nel 2011 ha ricevuto il premio Ravani-Pellati dall'Accademia delle Scienze di Torino, come riconoscimento del suo contributo scientifico nel settore dei coloranti funzionali.

Claudia Barolo si è laureata in Chimica Industriale nel 1997 ed ha ottenuto il dottorato di ricerca dall'Università di Torino nel 2001. Dal 2006 è diventata Ricercatrice di Chimica Industriale e dal 2014 è Professore Associato di Chimica Industriale all'Università di Torino. La sua attività di ricerca si incentra principalmente sulla sintesi e caratterizzazione di materiali funzionali totalmente organici e ibridi per applicazioni tecnologiche non convenzionali (fotonica, nanotecnologie, biotecnologie). La Prof. Barolo ha ricevuto diversi finanziamenti di ricerca europei, gestisce collaborazioni industriali, ed è stata invitata diverse volte come academic visitor nel laboratorio del Prof. M. Grätzel. Ha pubblicato circa 110 articoli su riviste internazionali recensite ISI.

Pierluigi Quagliotto si è laureato nel 1990 all'Università di Torino dove ha ottenuto anche il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche nel 1995 sotto la supervisione del Prof. E. Barni. Dopo alcuni anni di attività post-dottorato, dal 1999 è diventato Ricercatore in Chimica Organica presso l'Università di Torino e dal 2018 ricopre il ruolo di Professore Associato in Chimica Organica. Il Prof. Quagliotto ha

trascorso periodi come visiting researcher all'EPFL presso il laboratorio del Prof. M. Grätzel. I principali interessi scientifici del Prof. Quagliotto sono incentrati su:

- 1) sintesi e caratterizzazione di tensioattivi e più in generale di molecole anfifiliche per applicazioni tecnologiche, anche grazie alle loro proprietà di autoorganizzazione supramolecolare;
- 2) sintesi di leganti e complessi per sistemi celle solari sensibilizzate a colorante di tipo DSC;
- 3) sintesi ed utilizzo di tensioattivi per condurre reazioni organiche in mezzo acquoso, come le reazioni di accoppiamento incrociato (cross-coupling) catalizzate da Palladio, spesso usate per costruire molecole per il fotovoltaico organico OPV.
- 4) sintesi di polimeri conduttivi, con metodi tradizionali ed innovativi.

Ha pubblicato 82 articoli su riviste internazionali recensite ISI.