



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sintesi di nuovi polimeri semiconduttori a bassa gap per celle fotovoltaiche organiche

A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti, R. Diana, P. Morvillo

UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA



Report RdS/2012/215

SINTESI DI NUOVI POLIMERI SEMICONDUTTORI A BASSA GAP PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti (Università di Modena e Reggio Emilia)
P. Morvillo, R. Diana (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri



Indice

| | |
|--|-----------|
| Sommario | 4 |
| Introduzione | 5 |
| Descrizione delle attività svolte e risultati | 6 |
| <i>Sintesi e caratterizzazione dei polimeri</i> | <i>6</i> |
| <i>Realizzazione delle celle fotovoltaiche polimeriche</i> | <i>18</i> |
| Conclusioni | 21 |
| Riferimenti bibliografici | 22 |
| Appendice | 23 |

Sommario

Il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si è occupato della sintesi e della caratterizzazione di nuovi materiali polimerici da utilizzarsi come substrati attivi in prototipi di celle fotovoltaiche organiche al fine di valutarne l'efficienza.

Sono stati sintetizzati tre nuovi polimeri, solubili in cloroformio, formati da unità tienotiofeniche o bitiofeniche alternate a unità benzobitiofeniche da assemblare in celle del tipo BHJ (Bulk HeteroJunction) con unità di [60] e [70]PCMB (rispettivamente l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₆₁-butirrico e l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₇₁-butirrico).

Sono stati messi a punto i diversi step sintetici necessari all'ottenimento dei comonomeri. Successivamente i polimeri sono stati ottenuti tramite accoppiamento di Stille tra un dibromoderivato e un distannil derivato dei comonomeri sintetizzati.

La caratterizzazione, atta a valutare la struttura e la lunghezza delle catene polimeriche, è stata eseguita tramite tecniche di risonanza magnetica nucleare mono- e bi-dimensionali omo- ed etero-nucleari, tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier e ultravioletta-visibile-vicino infrarosso e tramite cromatografia a permeazione di gel. Le caratteristiche di assorbimento nel visibile e nel vicino infrarosso indicano che l'approccio seguito per la pianificazione dei comonomeri e dei polimeri ha effettivamente portato il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia a sintetizzare polimeri a basso gap HOMO-LUMO.

Parallelamente l'ENEA si è occupata di testare i polimeri semiconduttori, sintetizzati dall'università durante la precedente annualità dell'accordo di programma MSE-ENEA, come materiali attivi in celle fotovoltaiche polimeriche aventi la struttura Substrato/ITO/PEDOT:PSS/Polimero:Fullerene/Ca/Al. Sono state condotte numerose prove al fine di ottimizzare il processo di realizzazione: infatti è noto dalla letteratura che ogni polimero necessita di ricette di deposizione personalizzate al fine di massimizzare le prestazioni del dispositivo finale. Le migliori efficienze raggiunte, ottenute utilizzando un copolimero delle unità benzoditiofene e bitiofene, sono state del 2.3%, valore interessante considerato il numero limitato di prove che si può fare su questi materiali che vengono sintetizzati su scala di laboratorio e quindi in quantità esigue.

Introduzione

All'interno dell'accordo di collaborazione con ENEA, il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si è occupato della sintesi e della caratterizzazione di nuovi materiali polimerici da utilizzarsi come substrati attivi in prototipi di celle fotovoltaiche organiche al fine di valutarne l'efficienza. La ricerca scientifica nel campo delle celle solari a base organica è in fase di espansione in quanto, rispetto alla tecnologia esistente basata sul silicio, questi dispositivi sono caratterizzati da [1]:

-**costi inferiori** attribuibili a:

- ✓ facilità e versatilità di sintesi
- ✓ utilizzo di film di substrato attivo molto sottili (anche fino a 1000 volte inferiori a quelli richiesti dalla tecnologia al silicio)
- ✓ tecniche di produzione veloci ed economiche (stampaggio roll-to-roll)
- ✓ ridotti consumi energetici di produzione

-**maggior flessibilità** che permette di utilizzare le celle organiche nelle più svariate applicazioni (vestiti, imballaggi, dispositivi portatili...)

-**possibilità di modulare le proprietà del materiale attivo** andando ad agire direttamente sulla sua struttura molecolare attraverso la sintesi organica

In questa ricerca si è puntata l'attenzione su copolimeri recanti unità tienotiofeniche o bitiofeniche alternate a unità benzobitiofeniche (**Figura 1**) da assemblare in celle del tipo BHJ (Bulk HeteroJunction) con unità di [60]- e [70]PCMB (rispettivamente l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₆₁-butirrico e l'estere metilico dell'acido [6,6]-phenyl-C₇₁-butirrico).

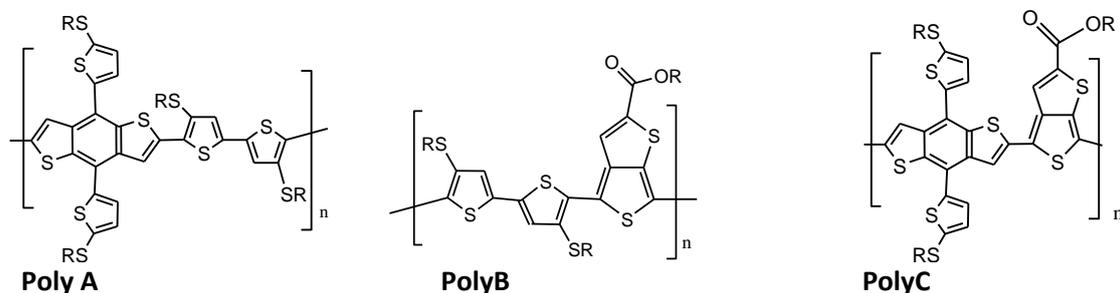


Figura 1 I polimeri a base tiofenica sintetizzati dall'unità di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia, brevemente indicati con PolyA, PolyB e PolyC. Per tutti i polimeri R= C₈H₁₇

La scelta è suggerita dal fatto che polimeri contenenti unità benzoditiofeniche, tienotiofeniche e tiofeniche [2-4] hanno dimostrato possedere alti valori di PCE (Power Conversion Efficiency) grazie all'ottimale rapporto nel quale si trovano gli orbitali HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) della specie elettrone donatrice (il copolimero a base tiofenica) e LUMO (lowest Unoccupied Molecular Orbital) della specie elettrone accettrice (il PCBM).

Descrizione delle attività svolte e risultati

Sintesi e caratterizzazione dei polimeri

Il copolimero **PolyA** (Figura 1) è stato ottenuto attraverso polimerizzazione di Stille tra il comonomero stannilato **1** e il comonomero bromurato **2** seguendo lo schema retrosintetico riportato in Figura 2

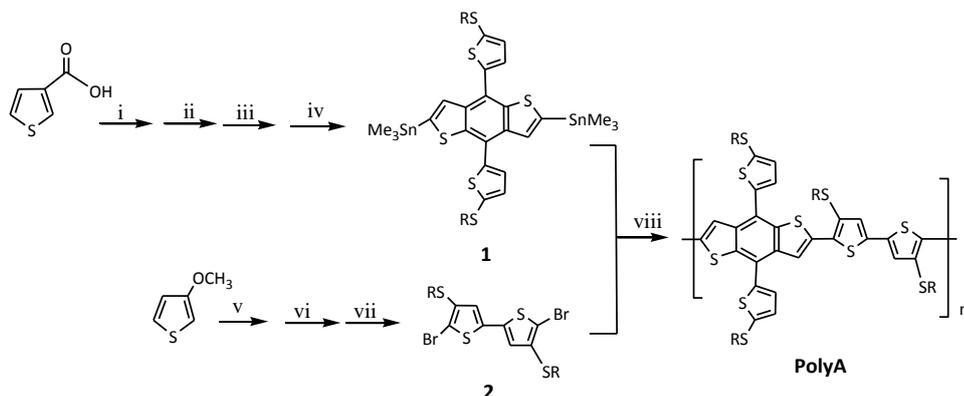


Figura 2 Cammino sintetico seguito per l'ottenimento di PolyA. i) DCC, DMAP, NMe₂HCl ii) n-BuLi, THF 30' RT iii) n-BuLi, 2-ottilsulfaniltiofene iv) n-BuLi, TMSnCl v) ottantiolo, p-TosOH, toluene vi) NBS vii) AgNO₃/KF PdCl₂(PhCN)₂ DMSO viii) THF:DMF, Pd(PPh₃)₄, 56h

Il comonomero stannilato **1** è stato a sua volta ottenuto a partire dall'acido 3-tiofenacetico commerciale, il quale è stato convertito nella corrispondente N,N-dimetilammide previa attivazione del gruppo carbossilico per trattamento con cicloesilcarbodiimide (DCC) e successiva sostituzione nucleofila da parte di dimetilammina idrocloruro. L'ammide è stata poi dimerizzata ed in seguito ciclizzata al corrispondente composto a struttura chinonica per trattamento con butillitio (BuLi). Per convertire il chinone nel composto a struttura benzenica condensata 4,8-disostituita lo si è trattato con BuLi e successivamente con 2-ottilsulfaniltiofene (ottenuto a partire da 2-metossitiofene con ottantiolo). Dal composto a struttura benzenica condensata è stato possibile ottenere il comonomero **1** attraverso una semplice reazione di stannilazione con BuLi e trimetil stagnochloruro (TMSnCl).

Il comonomero **2** è stato sintetizzato per omoaccoppiamento di 2-bromo-3-ottilsulfaniltiofene, precedentemente ottenuto per sostituzione nucleofila con ottantiolo e successiva bromurazione con N-bromosuccinimide (NBS) a partire dal 3-metossitiofene commerciale.

Il copolimero **PolyB** è stato sintetizzato secondo lo schema riportato in Figura 3

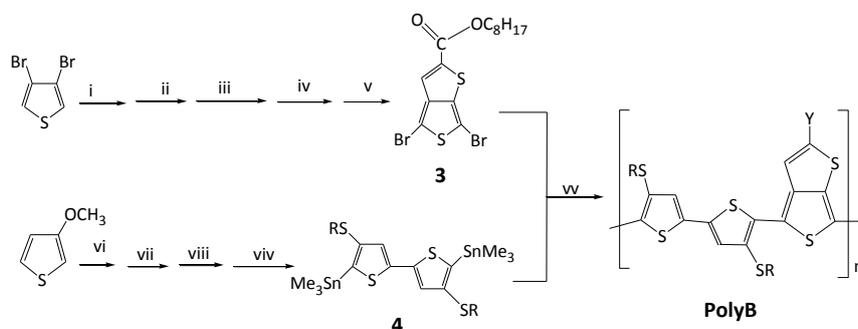


Figura 3 Cammino sintetico seguito per l'ottenimento di PolyB. i)n Bu-Li Et₂O DMF -78°C ii)HSCH₂COOEt CuO DMF iii)NBS iv) LiOH/H₂O 1M v) DCC, DMAP, ottanolo vi) ottantiolo, p-TosOH, toluene vii)NBS viii) AgNO₃/KF, PdCl₂(PhCN)₂ DMSO viv)n-BuLi, TMSnCl vv) THF:DMF, Pd(PPh₃)₄ 56h

Il comonomero **3** è stato ottenuto a partire dal 3,4-dibromotiofene commerciale dal quale si ricava la corrispondente bromoaldeide che per successiva ciclizzazione con etiltioglicolato ha permesso di ottenere l'estere etilico del tienotiofene. Per idrolisi del gruppo estereo e nuova esterificazione con DCC e ottanolo è stato possibile ottenere il prodotto desiderato (**3**). Il comonomero **4** è stato ottenuto per stannilazione con BuLi e TMSnCl del comonomero **2** (vedi Figura 2).

Il copolimero **PolyC** è stato ottenuto tramite polimerizzazione di Stille tra il comonomero **1** (vedi Figura 2) e il comonomero **3** (vedi Figura 3) come riportato in Figura 4

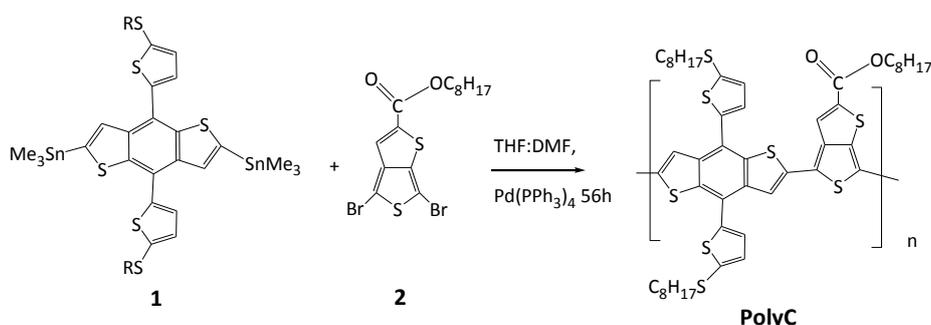


Figura 4 Accoppiamento dei comonomeri **1** e **2** per l'ottenimento di PolyC

Tutti i polimeri sono stati sottoposti a un processo di purificazione-frazionamento in Soxhlet. Mentre per il **PolyA** questo ha portato all'isolamento di un'unica frazione solubile in cloroformio, a fronte di una quantità trascurabile di frazione estratta da *n*-esano, nel caso di **PolyB** e **PolyC** le frazioni estratte con *n*-esano sono state più consistenti.

Di seguito vengono riportati i dettagli sperimentali delle sintesi.

1. Sintesi del copolimero PolyA

a) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 1

***N,N*-dimetil-3-tiofencarbossammide** In un pallone da 1 L si introducono acido 3-tiofencarbossilico (10 g, 78 mmol) in DCM (600 mL) sotto agitazione. Successivamente si introducono nel seguente ordine DCC (16 g, 78 mmol), DMAP (9,52 g, 78 mmol) e dimetilammina*HCL (6,36 g, 78 mmol). Si lascia procedere la reazione per 2 h a temperatura ambiente. Si filtra una prima volta la miscela, lavandola con una soluzione satura di acido citrico. La fase organica viene anidrificata su MgSO₄. Si evapora il solvente a pressione ridotta e si esegue una prima purificazione in Kugelrohr. Il prodotto ottenuto viene successivamente separato per cromatografia flash eluendo in gradiente da etere di petrolio (100) a etere di petrolio/acetato di etile (90:10). Si ottengono 6,95 g di prodotto, che si presenta come un solido bianco basso fondente. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.05 (6H, s), 7.21 (1H, dd, J= 1.3, 5.0 Hz), 7.31 (1H, dd, J= 2.9, 5.0 Hz), 7.52 (1H, dd, J= 1.3, 2.9 Hz).

benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiofene-4,8-dione In un pallone a 2 colli da 100 mL, munito di imbuto gorgogliatore e raccordo con rubinetto per l'ingresso dell'argon si aggiungono *N,N*-dimetil-3-tiofencarbossammide (6,95 g, 44,8 mmol) e THF anidro (35 mL), sotto agitazione. Si raffredda con un bagno di acqua e ghiaccio e si sgocciola lentamente butillitio (28 mL) impiegando circa 15'. Si lascia sotto agitazione per 30' a temperatura ambiente, si versa in acqua e ghiaccio e si lascia sotto agitazione per una notte. Il precipitato che si forma viene filtrato e lavato con acqua (2 x 20 mL), metanolo (2 x 20 mL) e *n*-esano (3 x 15 mL). Si ottengono 4,1 g di solido verde brillante (m.p. 269-271 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.64 (1H, d, J= 4.9 Hz), 7.68 (1H, d, J= 4.9 Hz).

2-ottilsulfaniltiofene In uno schlenk da 50 ml in atmosfera inerte di argon, si caricano 3 g (26.3 mmoli) di 2-metossitiofene commerciale (Aldrich), 24 ml di toluene anidro, 0.25 g (1.3 mmoli) di acido p-toluensolfonico, 2.84 g (31.5 mmoli) di ottantiolo. La miscela viene agitata per 18 ore a 90°C, poi viene raffreddata e diluita con 100 ml di etere dietilico e successivamente lavata con NaOH 1N (2x50ml) e poi con acqua. Le fasi organiche vengono riunite e anidificate su MgSO₄ ed il grezzo ottenuto dopo aver rimosso il

solvente in vuoto viene cromatografato su silice (eluente etere di petrolio). Ottenuti 3.04 g di prodotto desiderato (resa= 50%), ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.33 (dd, J₂₅=3.0 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-5), 7.13 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₂₅=3.0 Hz, H-2), 7.04 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-4), , 2.86 (t, α-CH₂), 1.64 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.29 (m, δεφη-CH₂), 0.90 (t, J= 6.9 Hz, CH₃).

5-bromo-2-ottilsulfaniltiofene Ad una soluzione di 37 ml di dimetilformammide vengono aggiunti 2.3 g (10 mmol) di 2-ottilsulfaniltiofene e 1.79 g (10mmol) di N-bromosuccinimide. La soluzione viene sonicata per 12' a 25°C e dopo rimozione del solvente il grezzo di reazione viene cromatografato su silice (eluente etere di petrolio 100%) fornendo 2.82 g di un olio bruno (resa 92%).

4,8-Bis-(2-tienil-5-ottilsulfanil)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufene Il prodotto è stato ottenuto in analogia a quanto riportato in letteratura.[5] Da 0.5 g (2.3 mmol) di benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufene-4,8-dione si ottengono 1.2 g (resa 82%) di un solido giallo pallido.

Il comonomero **1** è stato ottenuto per stannilazione in analogia a quanto riportato in letteratura.[6] Da 0.58 g (0.9 mmol) di 4,8-Bis-(2-tienil-5-ottilsulfanil)benzo[1,2-b:4,5-b'] si ottengono 0.67 g di un solido giallo-arancione (resa 76%).

b) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 2

3-ottilsulfaniltiofene In un pallone a tre colli da 250 ml munito di refrigerante, ingresso per Ar e gorgogliatore, si caricano 12.8 g (0.11 moli) di 3-metossitiofene commerciale (Aldrich), 100 ml di toluene anidro, 0.95 g (5.0 10⁻³ moli) di acido p-toluensolfonico, 20.9 g (0.14 moli) di ottantiolo. La miscela viene agitata per 18 ore a 90°C, poi viene raffreddata e diluita con 100 ml di etere dietilico e successivamente lavata con NaOH 1N (2x50ml) e poi con acqua. Dalle fasi organiche riunite e anidificate su MgSO₄, dopo rimozione del solvente e distillazione dell'eccesso di ottantiolo, si ottiene un olio giallo paglierino che viene distillato in vuoto (120°C, 0.5 mmHg) fornendo 17.7 g (70%) di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**). B.p. 115°C/0.5 mmHg, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.33 (dd, J₂₅=3.0 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-5), 7.13 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₂₅=3.0 Hz, H-2), 7.04 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-4), , 2.86 (t, α-CH₂), 1.64 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.29 (m, δεφη-CH₂), 0.90 (t, J= 6.9 Hz, CH₃).

2-bromo-3-ottilsulfaniltiofene In un pallone da 250 ml a 2 colli munito di termometro, viene caricata una soluzione di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**) (19.9 g, 1 moli) in CH₃COOH glaciale (170 ml). Dopo aver raffreddato la miscela con un bagno di ghiaccio, si inizia ad aggiungere a piccole porzioni e sotto agitazione, N-bromosuccinimide (NBS) (15.2 g, 1.1 mmoli), controllando che la temperatura della miscela non superi i 17 °C. Si lascia reagire per 4 h e poi si diluisce con H₂O (150 ml) e si estrae con Et₂O (3 x 60ml). L'estratto etero viene più volte lavato con una soluzione satura di NaHCO₃ fino a cessazione dell'effervescenza, poi con H₂O e successivamente anidificato su MgSO₄. Dopo eliminazione del solvente, si ottiene un olio bruno che viene distillato fornendo 20.0 g (83%) di un olio giallo paglierino. B. p. 123 °C/0.05 mmHg, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.27 (d, J= 5.4 Hz, H-5) 6.94 (d, J= 5.4 Hz, H-4), 2.86 (t, J= 7.2 Hz, α-CH₂), 1.60 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.29 (m, δεφη-CH₂), 0.89 (t, J= 6.9 Hz, CH₃).

5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (2**)** Una soluzione di 2-bromo-3-ottilsulfaniltiofene (**4**) (10.0 g, 32.5 mmoli) in 130 ml DMSO viene posta in un pallone a 2 colli da 250 ml munito di ingresso per Ar e gorgogliatore. Dopo aver effettuato sulla miscela 3 cicli di congelamento/scongelamento sotto vuoto in modo da eliminare completamente l'ossigeno disciolto, si aggiungono 3.77 g (65 mmoli) di KF e 0.12 g (0.32 mmoli) di catalizzatore PdCl₂(PhCN)₂. La miscela viene scaldata per 1 ora a 60°C sotto agitazione, poi si aggiunge una prima aliquota di AgNO₃ (2.75 g, 16.18 mmoli) e si lascia reagire 1h alla medesima temperatura. Si aggiungono nello stesso modo, lasciando reagire per 1 ora tra un'aggiunta e l'altra, ancora tre aliquote di AgNO₃ identiche alla prima, quindi si lascia sotto agitazione a 60°C per 17 ore. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, si filtra su celite lavando bene con diclorometano. Quindi si trasferisce il tutto in imbuto separatore e si lava bene con acqua (2x200ml) riprendendo con diclorometano. La fase organica, anidificata e concentrata al rotavapor, fornisce un solido marrone che viene estratto in soxhlet con etere dietilico. L'estratto viene rotavaporato e ricristallizzato da acetone, filtrato, asciugato e nuovamente disciolto in diclorometano (150 ml) e messo sotto agitazione per 2 o 3 ore con una soluzione acquosa 6 N di ammoniaca (150ml). Nuovamente si trasferisce il tutto in imbuto



separatore, si elimina la fase ammoniacale, si lava bene con acqua (2x100ml) e si rotavapora la fase organica. Dopo ricristallizzazione da acetone si ottengono 3.8 g (38%) di un solido beige scuro. M.p 77°C, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 6.91 (s, H-3, H3'), 2.86 (t, α-CH₂), 1.61 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.27 (m, δεφη-CH₂) 0.88 (t, CH₃).

c) Descrizione della procedura di polimerizzazione utilizzata per ottenere PolyA

In uno Schlenk da 50 mL ed in atmosfera di argon vengono caricati il comonomero **1** (0.67 g, 0.7 mmol) e il comonomero **2** (0.42 g, 0.7 mmol) in 30 mL di toluene e 3 mL di DMF. Per degasare la soluzione viene fatto gorgogliare argon per 10 min quindi si aggiungono 0.11 g (0.09 mmol) di Pd(PPh₃)₄. Nella soluzione viene lasciato gorgogliare argon ancora per 20 min quindi la temperatura viene portata lentamente a 110 °C e la miscela viene agitata a questa temperatura ancora per 56 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, il polimero viene fatto precipitare per aggiunta di 100 mL di metanolo, filtrato attraverso un ditale Soxhlet ed estratto con metanolo, n-esano e cloroformio. Per evaporazione della soluzione cloroformica si ottiene un solido che viene seccato in vuoto per 1 giorno fornendo 0.7 g di prodotto (90% resa).

2. Sintesi del copolimero PolyB

a) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 3

4-bromo3-tiofencarbossaldeide In uno Schlenk da 100 ml sotto atmosfera inerte vengono caricati 5.0 g (20.7 mmol) di 3,4-dibromotiofene in 50 ml di etere etilico anidro e la soluzione viene portata a -78°C. A questa temperatura si sgocciolano 12.9 ml (20.7 mmol) di una soluzione 1.6 M di n-BuLi in esano e si mantiene sotto agitazione per 30'. Si sgocciolano quindi 1.6 ml (20.7 mmol) di DMF anidra e si mantiene l'agitazione a -70°C per 30' e, dopo aver spento il criostato, ancora per 2 h, infine per 30' a temperatura ambiente. Si aggiunge quindi una soluzione satura di NH₄Cl (50 ml) e si estrae con etere (2x70ml). Dopo aver separato e anidrificato le fasi organiche si ottiene un residuo che viene purificato tramite distillazione in Kugherrohr a 90°C e 3x10⁻¹ mbar fornendo 3 g (resa 76%) di un olio incolore.

Etil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato Il prodotto è stato ottenuto in analogia a quanto riportato in letteratura.[7] Da 3.0 g di 4-bromotiofene-3-carbossaldeide (15.70 mmol), si sono ottenuti 2.16 g di un solido giallino (65% di resa). δH (400 MHz, CDCl₃): δ 7.70 (1H, d, J = 1.0 Hz, 3-H), 7.60 (1H, d, J = 2.7 Hz, 4-H), 7.29 (1H, dd, J = 1.0, 2.7 Hz, 6-H), 4.38 (2H, q, J = 7.1 Hz, OCH₂), 1.39 (3H, t, J = 7.1 Hz, CH₃). δC (CDCl₃, 100 MHz): 163.0, 145.7, 145.6, 139.7, 123.4, 116.5, 111.1, 61.4, 14.1

Il derivato 4,6-dibromurato è stato ottenuto trattando in un pallone da 25 ml 1.24 g (4 mmol) di etil tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato con 1.79 g (10 mmol) di N-bromosuccinimide in 10 ml di cloroformio anidro. (0.942 g, resa 64%).

Acido 4,6-dibromo-tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilico Il prodotto è stato ottenuto in analogia a quanto riportato in letteratura.[8] Da 1.70 g (4.54 mmol) di estere si ottengono 1.2 g, resa 74%) di acido.

Ottio 4,6-dibromo-tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilato In uno Schlenk da 25 ml in cui è stata precedentemente creata un'atmosfera di argon vengono caricati 0.98 g (2.86 mmol) di acido 4,6-dibromo-tieno[3,4-b]tiofene-2-carbossilico, 0.71 g (3.4 mmol) di dicloesilcarbodiimmide e 0.12 g (1 mmol) di dimetilamminopiridina in 15 ml di diclorometano anidro. A temperatura ambiente e sotto agitazione vengono sgocciolati 2.26 ml (14.3 mmol) di 1-ottanolo ed una volta terminate le aggiunte l'agitazione viene prolungata per 20 h a temperatura ambiente. Si versa quindi la miscela di reazione in 20 ml di H₂O e si estrae con diclorometano (2x20 ml). Le fasi organiche riunite vengono lavate con una soluzione di HCl 2N (1x15 ml), una soluzione satura di NaHCO₃ (1x15ml), una soluzione satura di NaCl (1x15ml) ed infine con acqua (2x15ml). Dopo aver anidrificato su MgSO₄ ed eliminato il solvente in vuoto si aggiungono 15ml di metanolo caldo e si filtra a caldo eliminando la porzione solida che rimane sul filtro. Dopo evaporazione del metanolo il residuo viene purificato in Kugherrohr (90°C, 4.3x10⁻⁴ mbar) per eliminare l'eccesso di ottanolo.

Il residuo viene cristallizzato da metanolo fornendo un solido cristallino dal colore rosso brillante. (0.41 g, resa 32%).

b) Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 4

5,5'-bis(trimetilstannil)-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene Una soluzione di n-BuLi (1.6 M in esano; 2.2 mL, 3.6 mmol) viene aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di 5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (0.88 g, 1.4 mmol) in 20 mL THF a -78 °C. terminate le aggiunte, la soluzione viene agitata a -78 °C per 1 h dopodichè una soluzione 1.0 M di trimetilstagnocloruro in THF (1.4 mL, 1.4 mmol) viene aggiunta goccia a goccia. L'agitazione viene prolungata per 4 h a -78°C e, una volta spento il criostato, per una notte, lasciando andare lentamente a temperatura ambiente. Si aggiungono quindi 20 ml di una soluzione tampone pH=7 e 20ml di acetato di etile. Gli estratti organici vengono quindi lavati con una soluzione satura di NaCl (2x20ml) e con H₂O (2x20ml) quindi anidrificati ed il solvente rimosso in vuoto. Il prodotto viene utilizzato tal quale per lo step successivo senza ulteriori purificazioni. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.13 (s, 2H), 2.85 (4H, t, J = 7.3 Hz), 1.60 (4H, m), 1.39 (4H, m), 1.28(16H, m), 0.89 (6H, t, J=7.0 Hz), 0.38 (18H, s).

c) Descrizione della procedura di polimerizzazione utilizzata per ottenere PolyB

PolyB è stato ottenuto in analogia a quanto sopra riportato per PolyA ottenendo due frazioni una solubile in n-esano (115mg) e una in cloroformio (326 mg) (resa complessiva 92%)

3. Sintesi del copolimero PolyC

Per sintetizzare il polimero PolyC si sono utilizzati i comonomeri **1** e **3**. La sintesi dei suddetti comonomeri è stata appena descritta nella procedura per l'ottenimento di PolyA e PolyB, rispettivamente.

a) Descrizione della procedura di polimerizzazione utilizzata per ottenere PolyC

PolyC è stato ottenuto in analogia a quanto sopra riportato per PolyA ottenendo due frazioni una solubile in n-esano (260 mg) e una in cloroformio (150 mg) (resa complessiva 71%)

Sui polimeri vengono normalmente effettuate diverse analisi al fine di investigarne struttura, e regioregolarità, determinarne purezza e peso molecolare. In questo caso si sono utilizzate: Risonanza Magnetica Nucleare (indispensabile anche per caratterizzare gli intermedi di reazione), Gel Permeation Chromatography (GPC), Spettroscopia Infrarossa (IR), Spettroscopia UV-Visibile (UV-Vis). Di seguito vengono brevemente descritte le principali caratteristiche di ciascuna delle tecniche elencate.

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica che permette di caratterizzare in maniera non ambigua le molecole organiche, ottenendo segnali da vari isotopi degli elementi in esse presenti, ad esempio ¹H, ¹³C, ¹⁹F e ³¹P, con spin ≠ 0. Lo studio delle coerenze di spin permette di distinguere i nuclei non equivalenti chimicamente e, dalla posizione (chemical shift) e dalla forma (molteplicità) dei segnali, di ricavare informazioni sull'intorno chimico dei nuclei osservati e sugli spin vicini ad essi nello scheletro molecolare, Non sempre dagli spettri ¹H e del ¹³C è possibile ricavare i chemical shift di tutti i nuclei magneticamente attivi presenti nella molecola, perché i segnali di interesse si sovrappongono ad altri, perché sono di bassa intensità o perché hanno dei tempi di rilassamento molto lunghi o molto brevi. Per questo spesso si ricorre a tecniche NMR bidimensionali (2D) omo- o etero-correlate. Le tecniche utilizzate per caratterizzare i comonomeri e i polimeri sono state ¹H, ¹³C NMR, gHSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence correlation spectroscopy), gTOCSY (T=tal Correlation Spectroscopy) e gNOESY (Nuclear Overhauser Effect correlation Spectroscopy).



La GPC è una tecnica cromatografica, nota anche col nome di Size Exclusion Chromatography (SEC), che sfruttando il volume idrodinamico come criterio di separazione degli analiti, permette di stimare il peso molecolare medio di un polimero. La fase fissa della colonna cromatografica è costituita da un materiale che può essere un gel semirigido (generalmente polimerico come: stirene-divinilbenzene) che ha la caratteristica di attuare una selezione sterica delle molecole escludendo quelle di dimensioni superiori a un certo volume limite che vengono eluite per prime. Le molecole di minori dimensioni riescono invece a penetrare nei pori del gel e vengono trattenute in misura maggiore quante più piccole sono le loro dimensioni e dunque i loro pesi molecolari. Dall'analisi GPC dei polimeri si ottengono i valori di Peso Molecolare Medio Numerale M_n cioè la media aritmetica dei pesi delle catene polimeriche ed il Peso Molecolare Medio Ponderale M_w ovvero la media ponderata calcolata rispetto alle quantità in peso di ciascuna catena polimerica (questa quantità risulta maggiormente influenzata dalle catene più lunghe). Interessante è il rapporto $D = M_w/M_n$ detto indice di polidispersità che rappresenta quanto ampio sia il range di pesi molecolari presenti nella miscela polimerica ($D=1$ rappresenta il caso ideale di un polimero formato da catene tutte della stessa lunghezza). Nelle analisi GPC effettuate sui campioni di politiofene si è utilizzata una colonna di polistirene e THF come eluente.

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica strumentale semplice e rapida che fornisce utili informazioni sulla struttura molecolare, permettendo in molti casi l'identificazione dei vari gruppi funzionali presenti all'interno di una molecola. Si fonda sulla misura dell'interazione di una molecola con radiazione elettromagnetica di frequenza (espressa in termini di numeri d'onda) compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , in particolare l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale della molecola. I modi fondamentali di vibrazione di una molecola sono:

-vibrazioni di stretching: corrispondono a stiramenti lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica

-vibrazioni di bending: corrispondono a deformazioni della molecola con variazione degli angoli di legame. Possono essere nel piano o fuori dal piano.

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva poichè la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Nella spettroscopia UV-Visibile UV-Vis il campione, in seguito ad interazione con radiazione ultravioletto-visibile assorbe energia e la utilizza per promuovere elettroni di valenza dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato. L'insieme degli assorbimenti di radiazione al variare della lunghezza d'onda costituisce lo spettro di assorbimento che è funzione della struttura elettronica globale della molecola stessa, nell'ambiente in cui si trova. In uno spettro UV-Vis viene riportata in ascissa la lunghezza d'onda in nm e in ordinata l'assorbanza ovvero il \log_{10} del rapporto tra l'intensità della luce incidente e della luce trasmessa.

Tipicamente assorbono radiazioni UV-Vis molecole con doppi legami coniugati e la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento è tanto più spostata verso il rosso tanto maggiore è la coniugazione. Nel caso dei polimeri coniugati lo studio dello spettro UV-Vis in solventi diversi, in miscele di solventi, su film sottile o a diverse temperature, permette di ricavare informazioni sulla conformazione adottata dal polimero in soluzione o allo stato solido.

1. Caratterizzazione del polimero PolyA

A titolo d'esempio riportiamo più diffusamente la caratterizzazione del polimero **PolyA** sul quale sono state effettuate l'analisi NMR, IR, UV-Vis in soluzione e su film e le misure GPC.

Nello spettro ^1H NMR registrato in CDCl_3 (Figura 5) è possibile osservare che i segnali del polimero son molto larghi, come normalmente osservato per i polimeri, in relazione sia al moto molecolare piuttosto lento che a fenomeni di aggregazione già osservati in polimeri sintetizzati in precedenza dal gruppo di

ricerca.[6] Si osserva anche una forte sovrapposizione per cui l'assegnazione è stata effettuata sulla base di esperimenti di correlazione gTOCSY, gNOESY e gHSQC. I segnali della zona aromatica sono dovuti ai contributi dell'H-3 in beta delle unità bitiofeniche a 7.14 ppm, agli H-3' delle unità benzoditiofeniche a 7.95 ppm a agli H-3'' (7.40 ppm) e H-4'' (7.26 ppm) degli anelli tienilici che sostituiscono il benzoditiofene. Anche nella zona alifatica si osserva una forte sovrapposizione fra i segnali delle due tipologie di catene alchilsulfaniliche che vengono distinte bene con gli spettri di correlazione H,C gHSQC (Figura 6) e H,H gTOCSY (Figura 7), almeno per quanto riguarda i gruppi metilenici in α -, β - e γ - allo zolfo che si trovano più schermati nei sostituenti delle unità bitiofeniche che in quelli di quelle benzoditiofeniche. Per esempio SCH₂ cade rispettivamente a 2.92 ppm (C a 36.4 ppm) e a 2.97 ppm (C a 39.1 ppm).

Lo spettro gHSQC è dominato dalle correlazioni H,C degli H della parte alifatica mentre risultano più deboli le correlazioni relative ai segnali aromatici, che evidentemente hanno dei tempi di rilassamento trasversali piuttosto brevi e tali da consentire solo un parziale trasferimento di coerenza H,C. Infine dallo spettro di correlazione H,H gNOESY (Figura 8), che ci permette di indagare le relazioni spaziali tra i diversi tipi di idrogeni, è possibile avere una conferma dell'assegnazione dei segnali degli idrogeni della zona aromatica: il picco di correlazione più diagnostico è quello tra gli idrogeni dei gruppi SCH₂ e quelli in β - dell'unità bitiofenica che si trovano in unità π -stacked (quindi schermati e molto allargati).

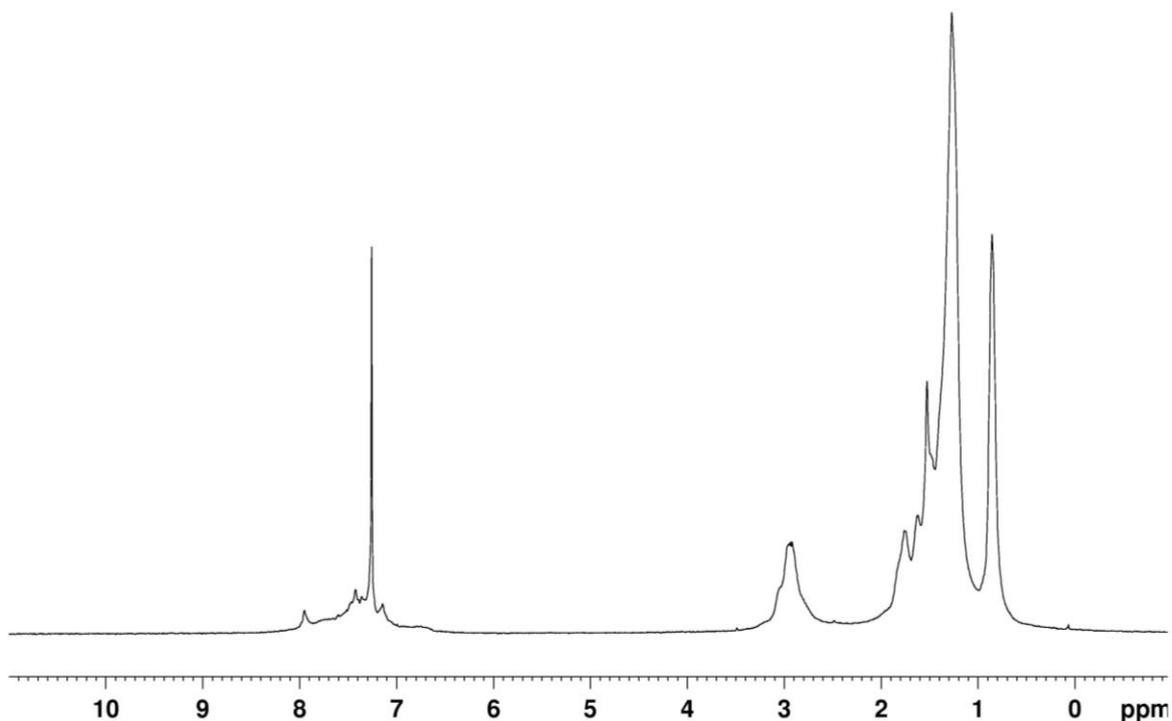


Figura 5. Spettro ¹H NMR di PolyA in CDCl₃.

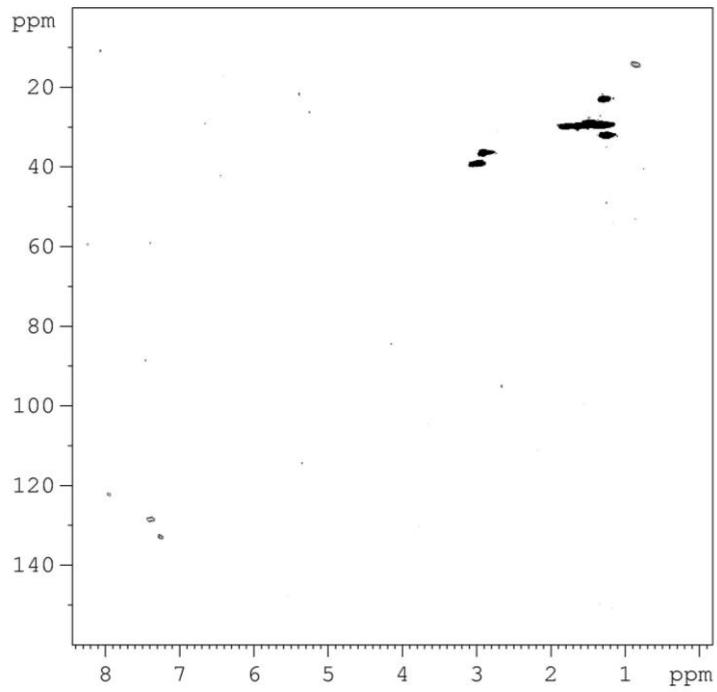


Figura 6. Spettro gHSQC di PolyA in CDCl_3 .

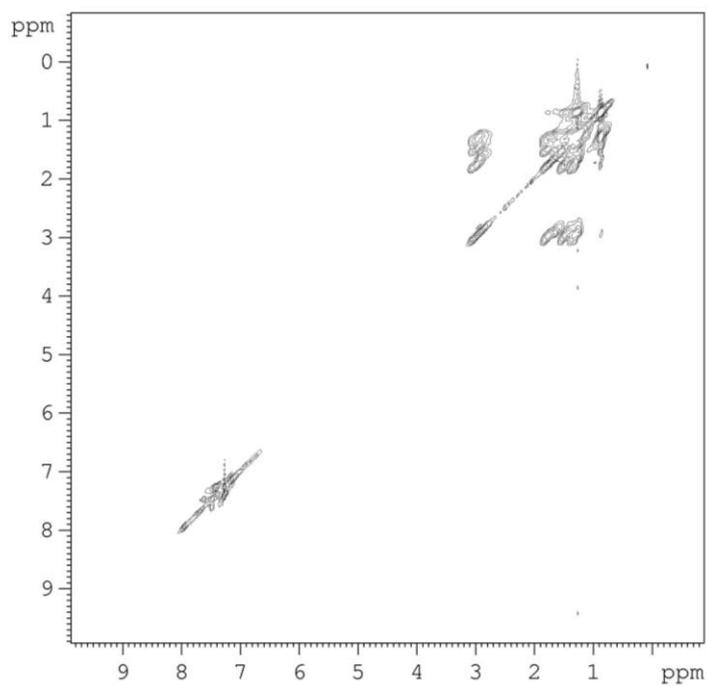


Figura 7. Spettro gTOCSY di PolyA in CDCl_3 .

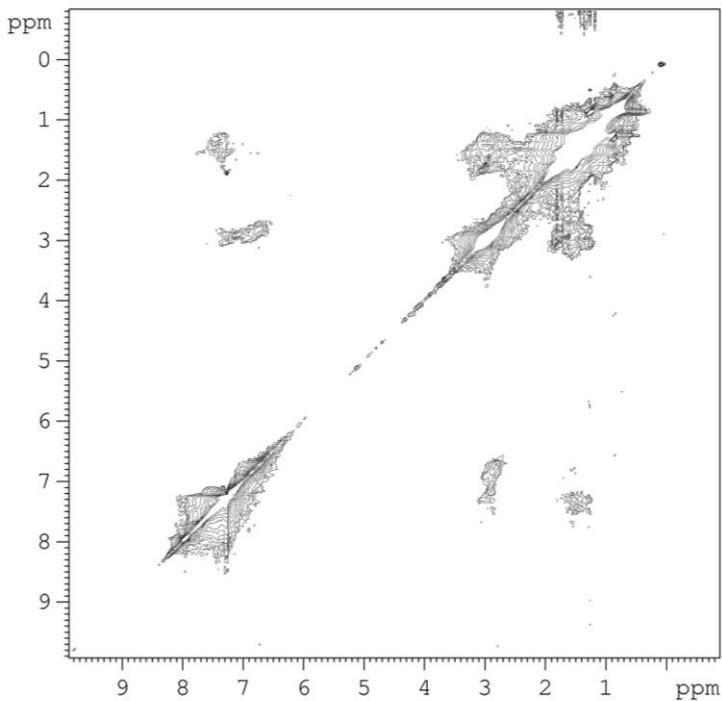


Figura 8. Spettro gNOESY di **PolyA** in CDCl_3 .

Lo spettro IR di **PolyA** (Figura 9) mostra a 3076 cm^{-1} gli stretching dei CH delle unità tiofeniche, sotto i 3000 cm^{-1} gli stretching dei CH alifatici, a 1529 cm^{-1} un modo di vibrazione degli anelli aromatici, tra 1484 e 1315 cm^{-1} le deformazioni dei gruppi alifatici sovrapposte a quelle delle unità eteroaromatiche. Non si osserva il modo di wag dei gruppi SCH_2 che dovrebbe essere abbastanza evidente attorno ai 1250 cm^{-1} , mentre ha probabilmente più contributi l'assorbimento a 805 cm^{-1} che deriva dai wag dei CH degli anelli tiofenici.

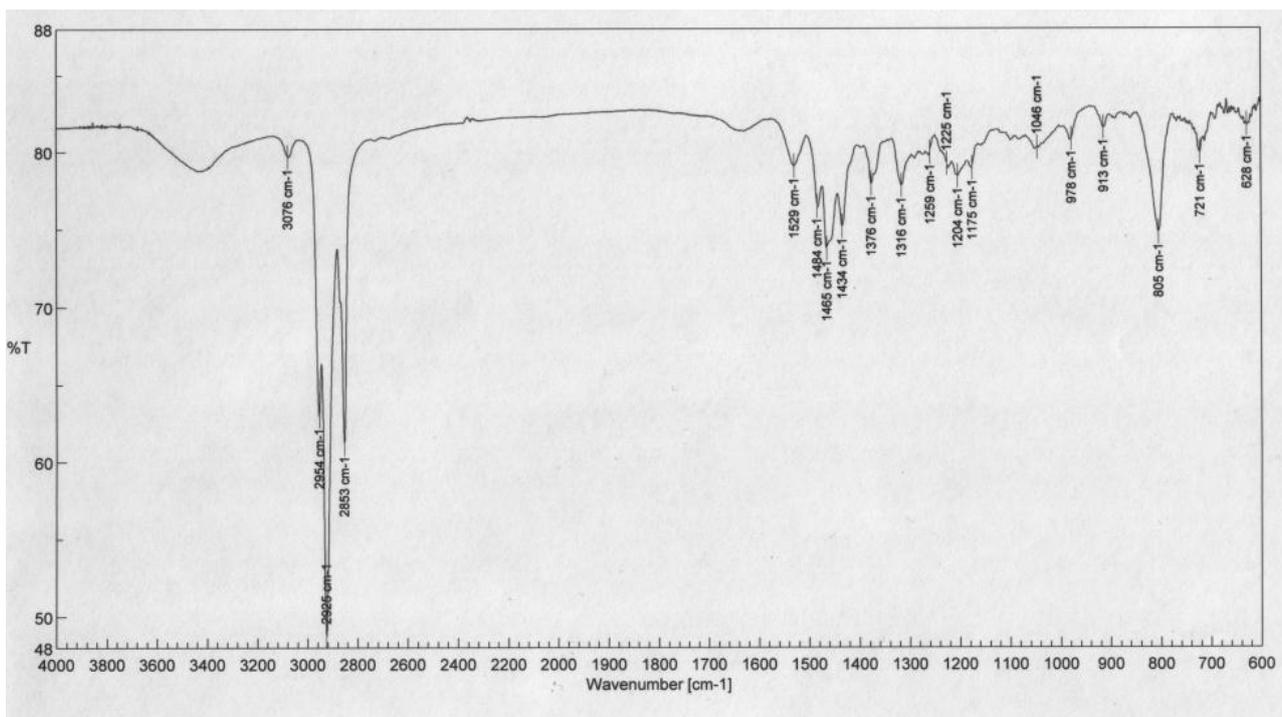


Figura 9. Spettro FT-IR di un film **PolyA** su KBr.

Lo spettro UV-Vis registrato in soluzione di CHCl_3 (Figura 10) evidenzia un massimo di assorbimento a 532 nm con una spalla a lunghezze d'onda maggiori. Il polimero mostra un certo solvatocromismo per aggiunta di quantità consistenti di metanolo. In particolare la banda a 532 nm si sposta a 551 nm in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:2 e a 553 nm nel film ottenuto per deposizione da cloroformio. Dal profilo di assorbimento del film su vetro si può stimare per **PolyA** un band gap di 1.85 eV.

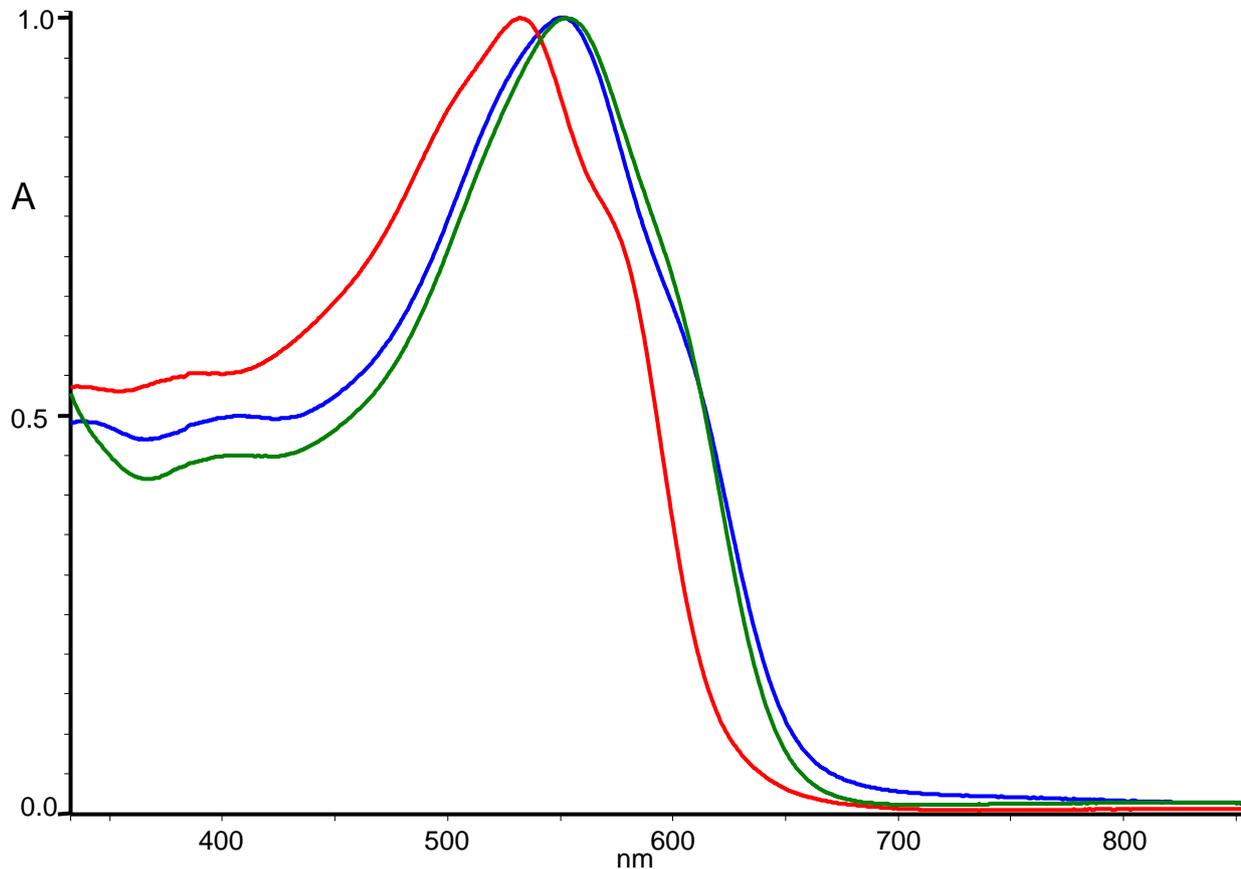


Figura 10. Spettro UV-Vis di **PolyA** in soluzione di CHCl_3 (rosso), in soluzione $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:2 (blu), come film (evaporato da CHCl_3) su vetro (verde).

L'analisi GPC (Figura 11) mostra che la distribuzione dei pesi molecolari di **PolyA** è polimodale, con un peso molecolare medio numerale M_n di 10 kDa, un peso molecolare medio ponderale M_w di 22 kDa e una polidispersità di 2.22.

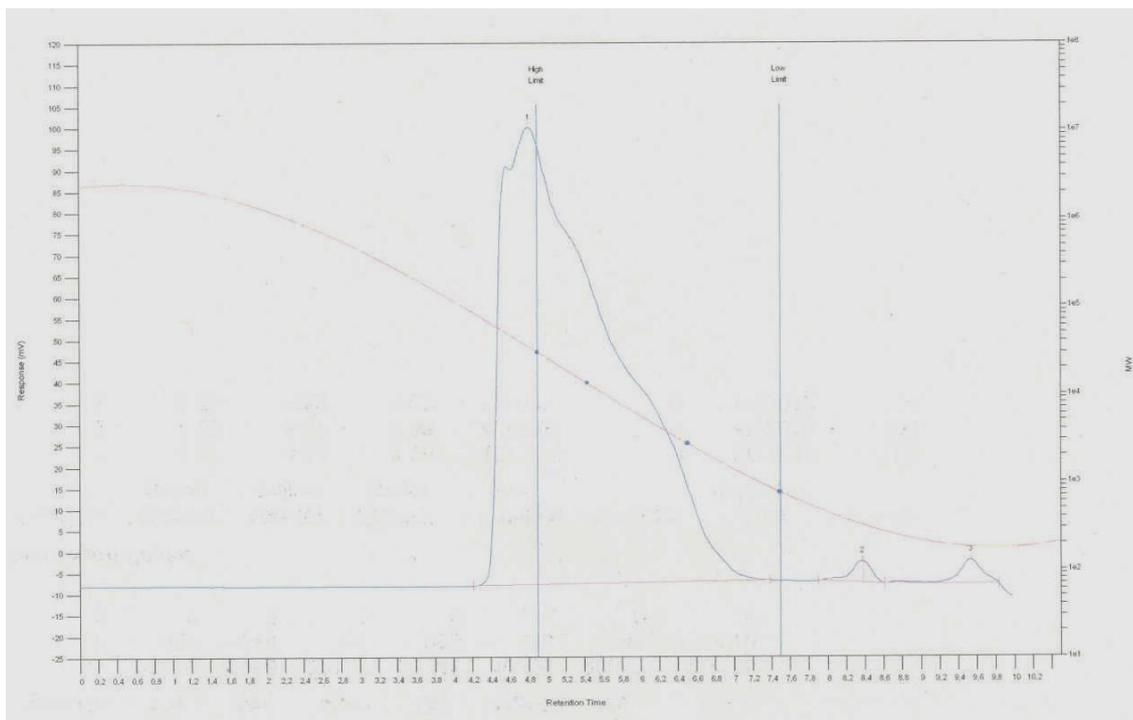


Figura 11: Cromatogramma GPC di PolyA in THF.

2. Caratterizzazione di PolyB e PolyC

Anche su questi polimeri è stata condotta un'indagine tramite risonanza magnetica nucleare che ha permesso di evidenziare, in analogia a quanto già esposto per PolyA, che dagli spettri è possibile identificare i segnali delle due unità base costituenti ciascun polimero e che queste sono tra loro in rapporto 1:1. La larghezza dei segnali indica la presenza di fenomeni di aggregazione importanti. Gli spettri delle frazioni estratte con n-esano sono caratteristiche di specie a peso molecolare più basso.

Gli studi tramite spettroscopia UV-Vis-NIR sono tuttora in corso e i dati preliminari indicano che questi due polimeri assorbono a lunghezze d'onda maggiori rispetto a PolyA e sono quindi caratterizzati da un band gap più basso, soprattutto per quanto riguarda PolyB.

Gli spettri FT-IR sono riportati in Figura 12, 13, 14 e 15 e mostrano segnali compatibili con le rispettive strutture.

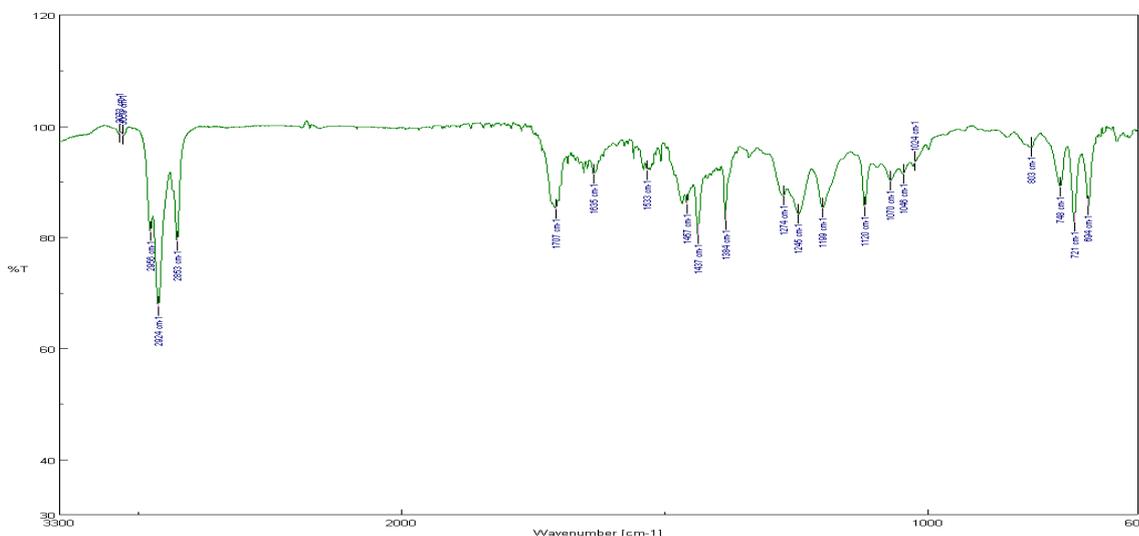


Figura 12. Spettro FT-IR di un film della frazione di PolyB solubile in n-esano su KBr.

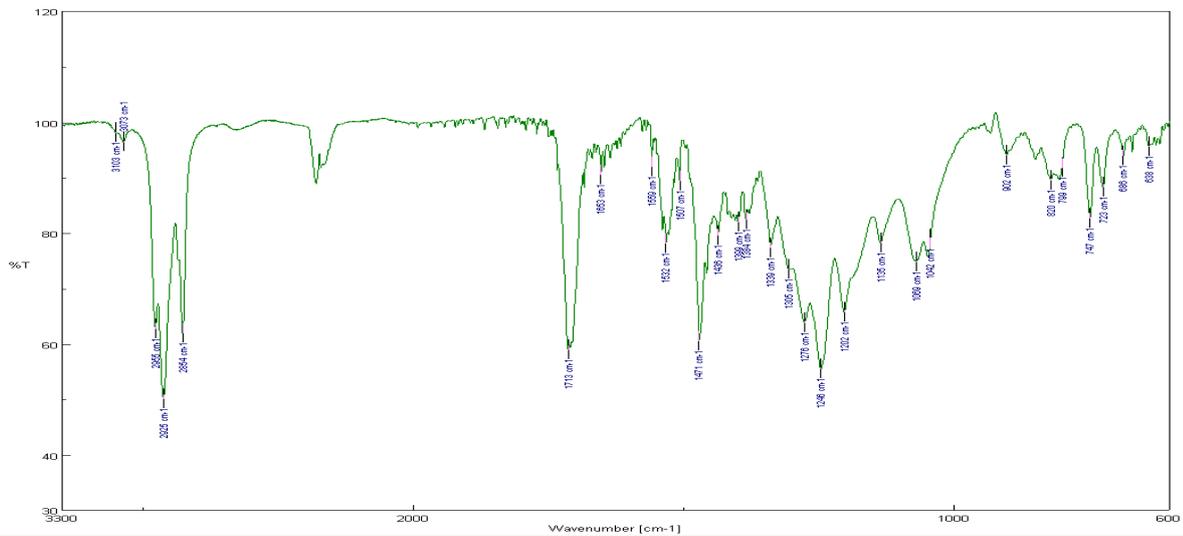


Figura 13. Spettro FT-IR di un film della frazione di **PolyB** solubile in cloroformio su KBr.

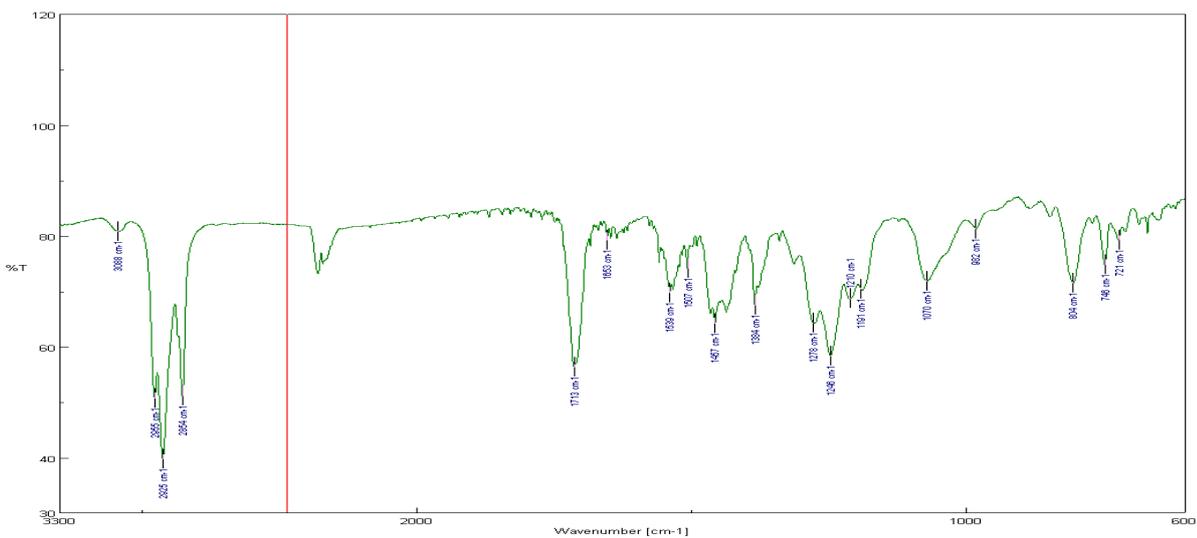


Figura 14. Spettro FT-IR di un film della frazione di **PolyC** solubile in *n*-esano su KBr.

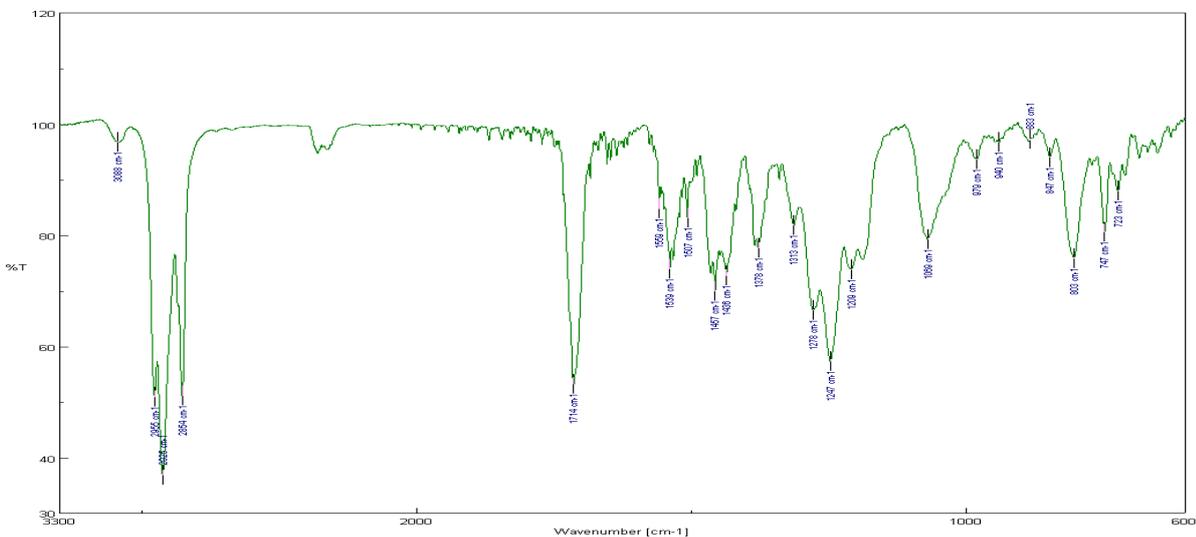


Figura 15. Spettro FT-IR di un film della frazione di **PolyC** solubile in cloroformio su KBr.

L'analisi GPC conferma le differenze di peso molecolare per le due frazioni di ciascun copolimero:

Tabella 1. Analisi GPC delle frazioni ottenute per **PolyB** e **PolyC**

| copolimero | M _n (kDa) | M _w (kDa) | PD |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|-----|
| PolyB da n-esano | 2.4 | 3.9 | 1.6 |
| PolyB da cloroformio | 8.0 | 17 | 2.4 |
| PolyC da n-esano | 2.2 | 4.2 | 1.9 |
| PolyC da cloroformio | 15 | 19 | 1.3 |

Realizzazione delle celle fotovoltaiche polimeriche

Tra i diversi polimeri che sono stati sintetizzati durante l'annualità precedente dell'accordo, quello che ha dato prestazioni migliori è il copolimero tra le unità benzoditiofene e bitiofene. Gli altri polimeri testati, sebbene diano luogo a dispositivi funzionanti, necessitano di un'ulteriore raffinamento del processo di realizzazione dei dispositivi al fine di ottenere efficienze di interesse pratico.

Il polimero in oggetto (**PolyS**) è stato sintetizzato tramite coupling di Stille tra il 2,6-bis(trimethyltin)-4,8-bis(2-ethyl-1-hexyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene e il 5,5'-dibromo-4,4'-bis(octylsulfanyl)-2,2'-bithiophene in presenza di palladio catalitico. Lo schema della sintesi viene riportato in figura 16.

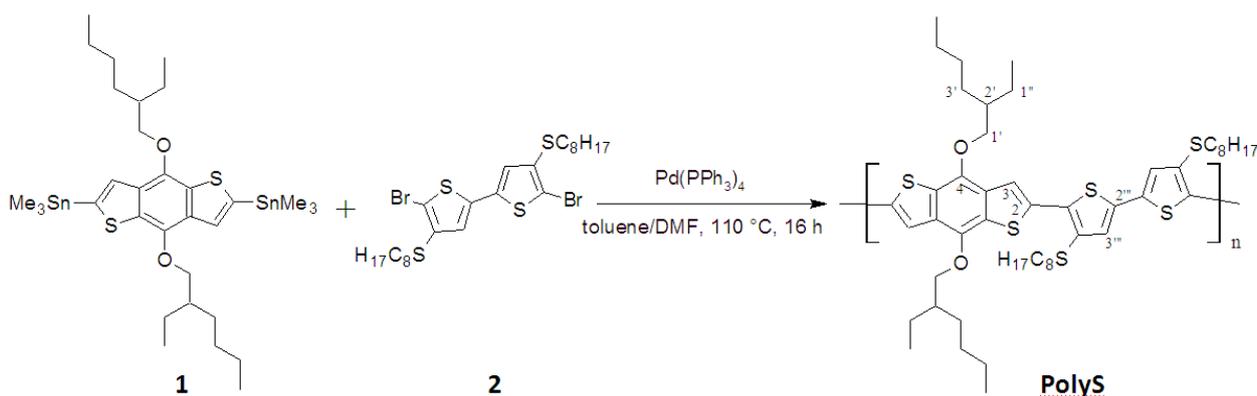


Figura 16. Schema della sintesi del **PolyS**.

Il **PolyS** è stato testato come materiale elettrone donore in celle fotovoltaiche polimeriche con la struttura: glass/ITO/PEDOT:PSS/**PolyS**: $[X]$ PCBM/Ca/Al ($X=60$ or 70). Come materiale elettrone accettore sono stati utilizzati 2 derivati fullerenici, il [60]PCBM e il [70]PCBM. Poiché il PolyS ha un limitato assorbimento al di sotto di 540 nm (figura 17), l'utilizzo del [70]PCBM, che ha un assorbimento più slargato rispetto al [60]PCBM, può contribuire a migliorare le prestazioni del dispositivo nella zona visibile dello spettro solare.

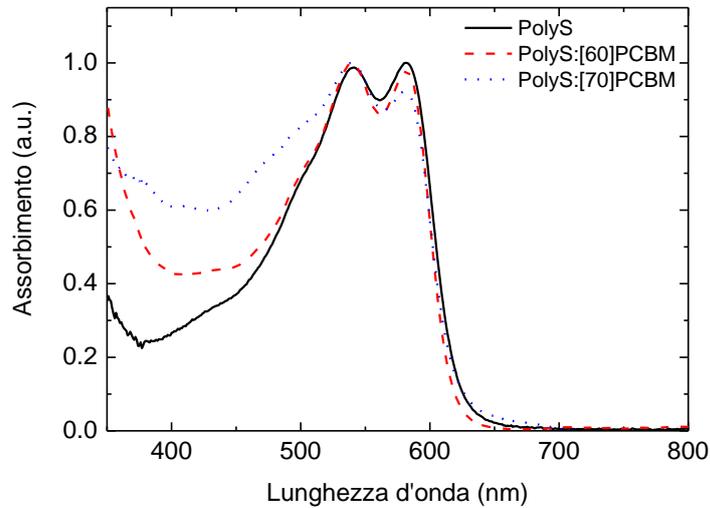


Figura 17. Spettri di assorbimento di film depositati su vetro di **PolyS** e blend di **PolyS:[60]PCBM** e **PolyS:[70]PCBM**.

Lo strato fotoattivo è stato preparato per spin coating partendo da una miscela 1:1 polimero:fullerene sciolta in 1,2-diclorobenzene. Lo spessore ottimale è risultato essere di circa 80nm. I dispositivi sono stati preparati in atmosfera inerte (glove box) e caratterizzati tramite misure di efficienza quantica esterna e corrente-tensione (IV) sotto simulatore solare (AM1.5G, 100 mW/cm²). La figura 18 mostra le curve IV dei migliori dispositivi realizzati; i parametri fotovoltaici estratti vengono riassunti nella tabella 2.

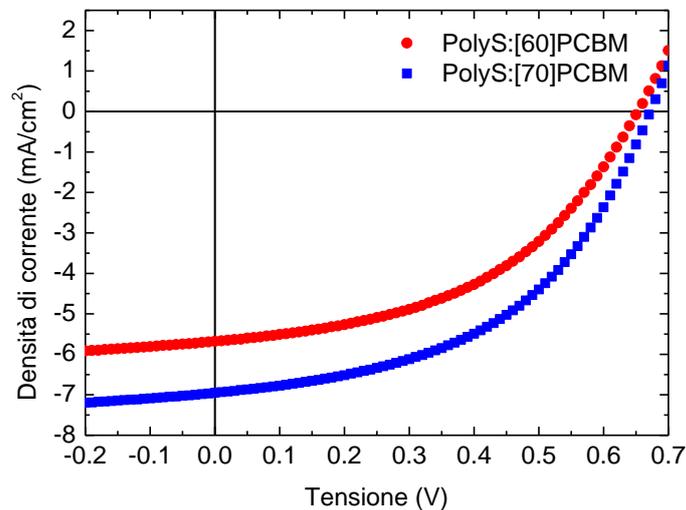


Figura 18. Curve IV sotto luce simulata (AM1.5G, 100 mW/cm²) delle celle realizzate con blend di **PolyS:[60]PCBM** e **PolyS:[70]PCBM**.

Tabella 2. Parametri fotovoltaici delle celle realizzate con blend di **PolyS:[60]PCBM** e **PolyS:[70]PCBM**

| Blend (1:1) | V _{oc} (mV) | J _{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | PCE (%) |
|-----------------------|----------------------|---------------------------------------|--------|---------|
| PolyS:[60]PCBM | 653 | 5.7 | 47 | 1.7 |
| PolyS:[70]PCBM | 672 | 7.0 | 48 | 2.3 |

Le celle realizzate con il blend di **PolyS:[70]PCBM** raggiungono un'efficienza del 2.3% che è superiore a quella delle celle realizzate con il blend di **PolyS:[60]PCBM** (1.7%). Tale differenza è principalmente dovuta alla corrente di corto circuito migliore delle prime. Ciò è dovuto principalmente all'utilizzo del [70]PCBM che come sperato migliora l'assorbimento del blend e quindi anche la corrente del dispositivo. C'è da notare che i valori della tensione di circuito aperto sono migliori di quelli che generalmente si ottengono con il polimero commerciale poli-3-esiltiofene (P3HT).

In figura 19 viene riportata la misura di efficienza quantica esterna sui due tipi di dispositivo. Le celle mostrano una risposta tra 350 e 750 nm. Il picco di EQE è di 45% alla lunghezza d'onda in cui l'assorbimento del PolyS è massimo. Dalle curve si nota che al di sotto di 530 nm, il contributo del [70]PCBM risulta significativo giustificando ulteriormente il valore migliore di corrente che si è ottenuto dalla curva IV.

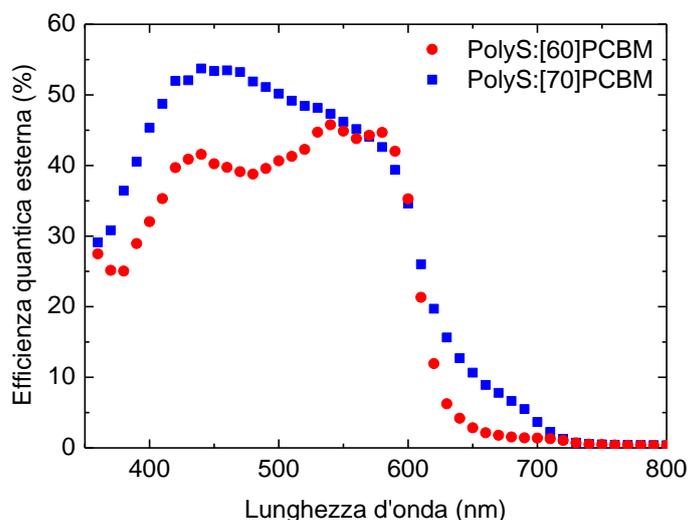


Figura 19. Efficienza quantica esterna delle celle realizzate con blend di **PolyS:[60]PCBM** e **PolyS:[70]PCBM**.

Conclusioni

La presente attività di ricerca ha portato alla sintesi di tre nuovi copolimeri coniugati alternati appartenenti alla classe dei semiconduttori organici a basso band gap. Questi tre copolimeri sono costituiti dall'alternanza di unità benzoditiofeniche e bitiofeniche, bitiofeniche e tienotiofeniche e benzoditiofeniche e tienotiofeniche. Queste unità base recano sostituenti a lunga catena di tipo alchilsulfaniltienilico, alchilsulfanilico o estereo che impartiscono ai materiali ottenuti buone caratteristiche di solubilità nei solventi organici e quindi buona processabilità. Questi inoltre mostrano la tendenza a dare strutture aggregate del tipo π -stack come già osservato in precedenza per altri polimeri sintetizzati dal gruppo di ricerca. Lo spettro di assorbimento UV-Vis-Nir è diverso per ciascun polimero e si sposta verso il Nir nella serie **PolyA** \rightarrow **PolyC** \rightarrow **PolyB**.

Contemporaneamente sono stati testati i polimeri sintetizzati durante la precedente annualità dell'accordo come materiali attivi in celle fotovoltaiche polimeriche. I migliori risultati hanno portato ad efficienze del 2.3%.

Riferimenti bibliografici

1. F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009), 394–412.
2. L. Huo, J. Hou, S. Zhang, H.-Y. Chen, Y. Yang, "A Polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Derivative with Deep HOMO Level and Its Application in High-Performance Polymer Solar Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010), 1500–1503.
3. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, "For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%", *Adv. Mater.* 22 (2010), E135–E138.
4. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. H. Lee, A. J. Heeger, "Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology", *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617-1622.
5. L. Huo, S. Zhang, X. Guo, F. Xu, Y. Li, J. Hou, "Replacing Alkoxy Groups with Alkylthienyl Groups: A Feasible Approach To Improve the Properties of Photovoltaic Polymers", *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011), 9697-9702.
6. P. Morvillo, F. Parenti, R. Diana, C. Fontanesi, A. Mucci, F. Tassinari, L. Schenetti, "A novel copolymer from benzodithiophene and alkylsulfanyl-bithiophene: Synthesis, characterization and application in polymer solar cells ", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104 (2012), 45–522.
7. J. H. Park, Y. G. Seo, D. H. Yoon, Y.-S. Lee, S.-H. Lee, M. Pyo, K. Zong, "A concise synthesis and electrochemical behavior of functionalized poly(thieno[3,4-b]thiophenes): New conjugated polymers with low bandgap ", *Eur. Pol. J.*, 46 (2010), 1790-1795.
8. M.-J. Baek, S.-H. Lee, K. Zong, Y.-S. Lee, "Low band gap conjugated polymers consisting of alternating dodecyl thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylate and one or two thiophene rings: Synthesis and photovoltaic property", *Synth. Met.*, 160 (2010), 1197-1203.

Appendice

Il gruppo di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia si occupa di sintesi e caratterizzazione di polimeri semiconduttori organici a base tiofenica dal 1995. I polimeri sintetizzati hanno buone caratteristiche di solubilità, filmabilità e assorbimento grazie all'introduzione di sostituenti alchilsulfanilici di sufficiente lunghezza sul backbone polimerico. Nel gruppo sono presenti componenti con competenze sia nel campo della sintesi organica che in quello della caratterizzazione spettroscopica.