

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e
Naturali



CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN:
CHIMICA

Curriculum: Inorganico-Chimico Fisico

CLASSE LM-54: (Scienze Chimiche)

Elaborato del Tirocinio

**Sintesi, caratterizzazione e proprietà ottiche di
derivati bisimmidici simmetrici ed asimmetrici del
perilene per applicazione nel campo delle celle
fotovoltaiche organiche**

Relatore Interno: Prof. Giacomo Ruggeri

Controrelatore: Prof. Lorenzo Di Bari

Candidata: **Hasina H. Ramanitra**

Anno Accademico 2011/2012

A mio fratello Hasimbola

“...all the time it all moves in the same direction
so don't let it pass you by
because It moves so fast , theres no time for perfection
so make the most of this life...”

Desidero ringraziare il Prof. Giacomo Ruggeri, relatore di questa tesi, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi, e per l'aiuto fornito durante la stesura. Un sentito ringraziamento va alla Dott.ssa Lucia Ricci, di grande sostegno accademico e morale durante il lavoro in laboratorio, indispensabile durante la stesura, al Dott. Andrea Pucci, per essersi sempre mostrato attento e disponibile, e per i consigli dati, ed ai colleghi di laboratorio, che mi hanno aiutata nella ricerca ma che sono anche sempre stati capaci di allietare le mie giornate con la loro simpatia. Ringraziamenti dovuti, ma sinceri, vanno alla Dott.ssa Tiziana Funaioli, per aver effettuato le misure di voltammetria ciclica e per il tempo dedicato e l'aiuto fornito nella interpretazione dei risultati, al Prof. Giancarlo Galli, per avermi permesso di utilizzare il microscopio ottico in dotazione al proprio gruppo di ricerca, ed alla Dott.ssa Sara Menghetti per la pazienza nel mostrarmi il funzionamento dello strumento.

Un particolare ringraziamento va al Prof. Maurizio Persico, che é stato per me un punto riferimento in questi anni accademici e che ha sempre saputo consigliarmi nel miglior modo.

Desidero inoltre ringraziare i miei genitori e mio fratello per tutto il sostegno che mi hanno dato nel corso della mia vita e per tutti i sacrifici che hanno dovuto e voluto fare per permettermi di raggiungere questo traguardo.

Ultimo ringraziamento va ai compagni di vita, di studi e di mensa, per essermi stati vicini, ognuno a proprio modo, nei momenti felici, ma soprattutto nei momenti difficili, per avermi presa in giro, soprannominata nei modi piú impensabili, fatta ridere e sentire amata, per aver viaggiato con me e condiviso con me il loro tempo, per avermi rimproverata quando era necessario ed aspettata ogni volta che ero in ritardo, insomma, per esserci.

Non me ne vogliono gli altri, ma un ringraziamento particolare va a Giulia, per aver sempre avuto fiducia in me e nelle mie capacità e per avermi sostenuta negli anni, ad Alessio, compagno di avventure, di sventure e di pettegolezzi e a Nicola, sempre silenziosamente presente e pronto ad aiutare.

Sommario

I derivati perilenici tetracarbossi-bisimmidici sono di particolare interesse nel campo delle celle fotovoltaiche organiche in quanto costituiscono materiali semiconduttori organici di tipo n con elevata mobilità di carica ed in grado di assorbire luce in un ampio intervallo dello spettro della radiazione solare.

La tendenza alla formazione di aggregati molecolari attraverso interazioni π tipica dei derivati perilenici a formare strutture supramolecolari ordinate, è auspicabile per poter migliorare il rendimento in dispositivi fotovoltaici organici dove la fase attiva è costituita da una eterogiunzione accettore-donatore a dispersione di massa.

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati derivati perilenici bisimmidici di tipo ammido-immide ed estere-immide, simmetrici ed asimmetrici. I sostituenti sugli azoti immidici sono stati scelti per favorire la formazione di aggregati molecolari e portare a composti con caratteristiche liquido-cristalline in grado, quindi, di formare strutture ordinate.

Per conferire proprietà liquido-cristalline sono stati utilizzati derivati dell'acido gallico con catene alchiliche lineari a 6 atomi di C. Attraverso microscopia a luce polarizzata e analisi calorimetrica DSC sono state valutate le proprietà liquido-cristalline dei composti sintetizzati. In particolare, il derivato estere-immide (Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6) ha mostrato un comportamento liquido-cristallino colonnare a crescita dendritica.

Sono state studiate, inoltre, le proprietà ottiche attraverso analisi UV-Vis e fluorescenza, sia in soluzione che allo stato solido, per investigare la tendenza a formare aggregati dei composti in esame. L'analisi allo stato solido del derivato estereo ha mostrato tendenza a formare aggregati di tipo H, con notevole quenching di fluorescenza ed emissione nel rosso.

La stabilità termica dei derivati è stata valutata attraverso analisi termodegradativa TGA che ha evidenziato elevata stabilità per i derivati sintetizzati.

Analisi elettrochimiche tramite voltammetria ciclica del derivato asimmetrico ammido-immide triC6OBC6-PBI-C5OH e del derivato estere-immide Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6 hanno mostrato buona reversibilità del trasferimento elettronico e proprietà elettron-accettrici (E_{LUMO}) in linea con quelle dei composti attualmente impiegati nelle celle OPV.

Glossario

- **Anid-PMI-C5OH:** N-(5-pentanol)-perilene-tetracarbossi-3,4-anidride-9,10-immide
- **BHJ:** Eterogiunzione a dispersione di massa (Bulk Hetero-Junction)
- **DSSCs:** celle solari ibride o a colorante sensibilizzatore o celle di Grätzel (Dye Sensitized Solar Cells)
- **Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6:** N,N'-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi) benzoato -3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **HOC5-PBI-C5OH:** N,N'-bis-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **HOC6-PBI-C6OH:** N,N'-bis-(6-esanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **HOMO:** orbitale molecolare a piú alta energia occupato (High Occupied Molecular Orbital)
- **LC:** Liquido-Cristallino
- **LUMO:** orbitale molecolare a piú bassa energia non occupato (Low Unoccupied Molecular Orbital)
- **OPVs:** celle solari organiche (Organic Photovoltaics)
- **PLM:** microscopia a luce polarizzata
- **PTCDA:** Perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride
- **triC6OBC2-NH2:** N-(2-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide
- **triC6OBC6-NH2:** N-(6-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide
- **triC6OB-COCl:** 3,4,5-tri(esilossi)benzoilcloruro
- **triC6OB-COOH:** Acido 3,4,5-tri(esilossi)benzoico
- **triC6OB-COOMe:** Metile 3,4,5-tri(esilossi)benzoato
- **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6:** N,N'-bis-(2-etil)-3,4,5-tri(esilossi) benzammide -3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **triC6OBC2-PBI-C5OH:** N-(2-etil)-3,4,5-tri(esilossi) benzammide-N'-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6:** N,N-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi) benzammide -3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **triC6OBC6-PBI-C5OH:** N-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi) benzammide-N'-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide
- **triHOB-COOMe:** Metile 3,4,5-triidrossibenzoato

Indice

1	Introduzione	2
1.1	Energia solare e conversione fotovoltaica	4
1.1.1	Celle solari	8
1.1.2	Celle solari di terza generazione	11
1.2	Derivati perilenici per dispositivi fotovoltaici organici	21
1.2.1	Materiali organici per dispositivi fotovoltaici	21
1.2.2	Derivati perilenici per dispositivi fotovoltaici	23
1.3	Scopo della tesi	29
2	Risultati e Discussione	31
2.1	Preparazioni	31
2.1.1	Sintesi dei derivati gallici	36
2.1.2	Sintesi dei derivati perilenici simmetrici Ammide-Immide e Estere-Immide	42
2.1.3	Sintesi dei derivati perilenici asimmetrici Ammide-Immide	43
2.2	Studio delle proprietà termodegradative dei derivati perilenici sintetizzati	48
2.3	Proprietà ottiche dei derivati perilenici	52
2.3.1	Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico HOC5-PBI-C5OH	56
2.3.2	Caratterizzazione ottica dei derivati perilenici asimmetrici <i>triC6OBC2-PBI-C5OH</i> e <i>triC6OBC6-PBI-C5OH</i>	58
2.3.3	Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6	66
2.3.4	Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6	68
2.3.5	Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico <i>Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6</i> allo stato solido	70
2.4	Analisi termica mediante calorimetria DSC dei derivati perilenici	72

2.5	Studio delle proprietà elettrochimiche dei derivati attraverso voltammetria ciclica	79
3	Conclusioni	84
4	Parte Sperimentale	86
4.1	Materiali e Strumenti	86
4.1.1	Materiali utilizzati	86
4.1.2	Tecniche e strumenti utilizzati nella caratterizzazione dei diversi derivati	87
4.2	Preparazioni	90
4.2.1	Sintesi dei derivati dell' <i>Acido-3,4,5-triidrossi-benzoico</i>	90
4.2.2	Sintesi di <i>N,N'-bis-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide</i> e <i>N,N'-bis-(6-esanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide</i>	94
4.2.3	Sintesi di <i>N-(5-pentanol)-perilene-tetracarbossi-3,4-anidride-9,10-immide</i>	95
4.2.4	Sintesi dei derivati perilenici Ammidi - Immidi	96
4.2.5	Sintesi di <i>N,N'-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzoato-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide</i>	100
	Bibliografia	101

Capitolo 1

Introduzione

La *questione energetica* occupa una posizione di primo piano nell'economia e nello sviluppo mondiale coinvolgendo sempre più, oltre ai paesi sviluppati, anche i paesi emergenti dove la richiesta di energia è in costante aumento. Una stima fatta da “*Centre for European Security Strategy (CESS)*” prevede un aumento del 55% della richiesta di energia mondiale fino al 2025/2030 [1]. Il tenore di vita di una popolazione, infatti, è in relazione diretta con l'energia che essa ha a disposizione. Vari indicatori mostrano, ad esempio, le correlazioni fra consumi energetici e prodotto nazionale lordo procapite o fra consumi energetici e tenore e qualità della vita [2]. In una realtà in cui i paesi in via di sviluppo sono alla continua ricerca di energia da sfruttare per migliorare la propria condizione e la propria economia, ed i paesi sviluppati sono alla continua ricerca di energia per mantenere ed ottimizzare il proprio tenore di sviluppo, è inevitabile cercare una soluzione condivisa alla questione energetica che porta con sé questioni di tipo politico, economico, sociale ed ambientale. Diversi sono gli aspetti che devono essere necessariamente tenuti in considerazione tra cui (i) il costo delle materie prime da cui si ricava energia fruibile, la loro distribuzione geografica, la distribuzione dell'energia tra le diverse popolazioni e tra i membri di una stessa popolazione; (ii) le diverse politiche energetiche dei governi associate ed influenzate dai rapporti tra gli stati; (iii) l'impatto ambientale dovuto ad ogni processo di estrazione ed utilizzo delle diverse fonti; (iv) l'eventuale smaltimento a fine vita degli impianti.

I governi dei diversi paesi sono orientati ad una politica finalizzata alla realizzazione di azioni a lungo termine volti ad uno “*sviluppo sostenibile*”, nozione questa apparsa per la prima volta in un rapporto delle Nazioni Unite nel 1980 e diventata di uso comune solo circa 10 anni dopo con la “Dichiarazione di Rio de Janeiro sull'ambiente e lo sviluppo” [3].

I 27 principi enunciati nel testo della dichiarazione definiscono quello che deve essere universalmente inteso come “*Sviluppo Sostenibile*”. Tra i principi si legge:

- (*Principio n.1*)- “ Gli esseri umani sono al centro delle preoccupazioni relative allo sviluppo sostenibile. Essi hanno diritto ad una vita sana e produttiva in armonia con la natura”;
- (*Principio 3 e 4*)- “Il diritto allo sviluppo deve essere realizzato in modo da soddisfare equamente le esigenze relative all’ambiente ed allo sviluppo delle generazioni presenti e future; al fine di pervenire ad uno sviluppo sostenibile, la tutela dell’ambiente costituirà parte integrante del processo di sviluppo e non potrà essere considerata separatamente da questo”.

La maggior parte dell’energia oggi utilizzata proviene da combustibili fossili quali petrolio (la fonte piú sfruttata), carbone, gas naturale. Queste fonti tradizionali non sono rinnovabili e sono in esaurimento. Per rallentare questo processo e contemporaneamente fornire energia accessibile ad un numero sempre maggiore di persone, si rende necessario affiancare allo sfruttamento di queste fonti, l’utilizzo di risorse alternative e/o complementari che siano rinnovabili: si tratta dell’energia solare, dell’energia idrica, di quella eolica, geotermica, oceanica e dei bio-combustibili.

Con “*risorse rinnovabili di energia*” si intendono quelle fonti di energia che vengono ripristinate attraverso processi naturali con un ritmo pari o maggiore al ritmo del loro consumo. Considerando l’energia solare, per esempio, la conversione della radiazione solare in una forma di energia utile per l’uomo, termica od elettrica, non altera in alcun modo il naturale flusso di questo sistema.

È in questo quadro che trova spazio la ricerca per lo sviluppo di materiali e di dispositivi fotovoltaici capaci di fornire energia “*pulita*” derivante da una fonte “*inesauribile*” quale la luce solare.

1.1 Energia solare e conversione fotovoltaica

L'energia solare è l'energia associata alla radiazione solare, arriva sotto forma di fotoni ed è una fonte primaria di energia sulla Terra indispensabile per la vita. La radiazione solare è distribuita su un ampio spettro di frequenze ed è modellizzato attraverso lo spettro di radiazione da "corpo nero" a $\sim 6000\text{ K}$. Il massimo della radiazione solare è concentrato nella banda della radiazione visibile (700 nm-400 nm).

La potenza irradiata complessivamente dal sole è pari a 60000 kW/m^2 e decresce radialmente arrivando ad un valore di poco superiore ad 1.35 kW/m^2 in prossimità dell'atmosfera terrestre. Il valore di 1.367 kW/m^2 che si assume per la *Costante solare* (quantità di energia solare che arriva subito fuori dall'atmosfera terrestre, misurata sulla superficie superiore dell'atmosfera terrestre su un piano perpendicolare ai raggi incidenti) è da considerarsi un valore medio di riferimento poichè nell'arco di un anno, la distanza della Terra dal Sole varia secondo un'orbita ellittica.

Sulla superficie terrestre si registra un valore della potenza inferiore rispetto alla costante solare. Questa differenza è dovuta a fenomeni di diffusione, riflessione e di assorbimento che la radiazione solare subisce attraversando l'atmosfera terrestre (Figura 1.1).

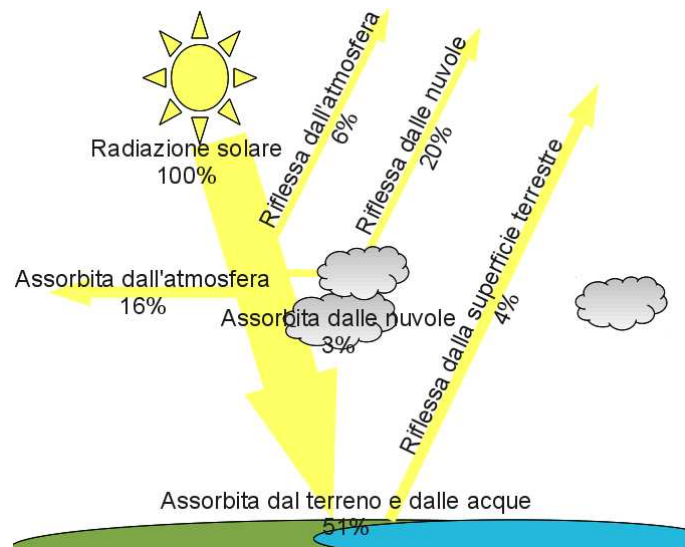


Figura 1.1: Distribuzione della radiazione solare nel sistema terrestre

L'energia solare arriva dovunque, senza costo, è rinnovabile e, su piccola scala, non è inquinante. Ha però lo svantaggio di essere diluita nello spazio, di subire variazioni con l'alternanza giorno-notte, delle stagioni e di variare con la latitudine e le condizioni atmosferiche. Occorrono pertanto grandi superfici irradiate per ottenere grandi quantità di energia.

I processi di conversione di energia associati con la radiazione solare sono di tre tipi:

- fotochimico (fotosintesi);
- fototermico (da radiazione a calore);
- fotoelettrico (da radiazione ad energia elettrica).

I primi fanno riferimento ad un numero di processi chimici promossi dall'assorbimento di luce solare e che possono avvenire in sistemi vegetali (fotosintesi) o ad esempio in composti dei metalli di transizione (fotoelettrolisi).

La conversione diretta della radiazione solare in calore (processo fototermico) può avvenire attraverso sistemi sia passivi che attivi. I sistemi passivi utilizzano termosifoni che non necessitano l'ausilio di una pompa; i sistemi attivi utilizzano equipaggiamenti addizionali, come ad esempio pompe di circolazione, che devono essere alimentati da elettricità.

La conversione diretta di energia solare in elettricità (processo fotoelettrico) sfrutta l'effetto fotovoltaico ed utilizza dispositivi basati su materiali semiconduttori.

La scoperta dell'effetto fotovoltaico è attribuito al fisico francese *Alexandre-Edmond Becquerel* il quale, nel 1839, osservò la formazione di una fotocorrente come effetto dell'illuminazione in soluzione acida di elettrodi di platino ricoperti da materiali sensibili come bromuro o cloruro di argento. Successivamente l'effetto fu osservato e studiato per diversi sistemi inorganici ed organici.

I quattro stadi necessari per la conversione fotovoltaica di energia sono:

- Processo di assorbimento di luce da parte di un materiale che comporta la transizione del materiale dal suo stato fondamentale ad uno eccitato;
- conversione dello stato eccitato in uno stato a separazione di carica;
- trasporto dei portatori di carica verso gli elettrodi;
- ricombinazione delle cariche per riportare il sistema allo stato fondamentale.

La formazione di uno stato eccitato con elettroni liberi di muoversi non è sufficiente se non sono presenti forze che guidino il flusso elettronico. Queste forze possono derivare dalla presenza di un gradiente di potenziale come quello che viene a formarsi in una *giunzione n-p* di materiali semiconduttori dopati. Una giunzione *n-p* si viene a creare quando un semiconduttore di tipo n viene posto in contatto con un semiconduttore di tipo p. Questa struttura può essere realizzata utilizzando un solo tipo di materiale semiconduttore adeguatamente drogato, ad esempio silicio drogato, o mettendo a contatto semiconduttori diversi. La diversa natura delle due zone a contatto permette un flusso di elettroni dal materiale di tipo *n* a quello di tipo *p*: la densità elettronica della banda di conduzione del materiale di tipo *n*, infatti,

è maggiore rispetto a quella della banda di conduzione del semiconduttore di tipo p e la densità di lacune nella banda di valenza del semiconduttore p è maggiore di quella nel materiale di tipo n (Figura 1.2).

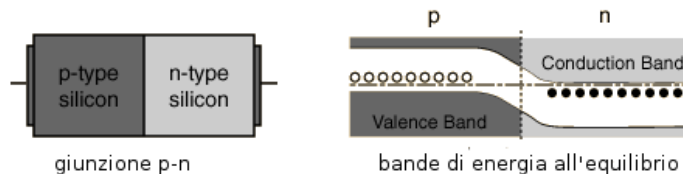


Figura 1.2: Schematizzazione di una giunzione p-n di silicio drogato e delle sue bande di energia all'equilibrio; le palline bianche rappresentano le lacune e le palline nere gli elettroni disponibili dal materiale di tipo n .

Questo iniziale flusso di elettroni, di carattere diffusivo, genera un surplus di carica positiva nel materiale di tipo n ed un surplus di carica negativa in quello di tipo p portando alla formazione, in prossimità della giunzione, di uno strato dipolare associato ad una differenza di potenziale elettrostatica che tende a contrastare ogni eventuale flusso netto di elettroni fino al raggiungimento di un equilibrio nel quale non si osserva più un trasferimento netto di questi. Una giunzione n-p determina, quindi, la presenza di un campo elettrico che costringe gli elettroni eccitati dalla radiazione a muoversi dal materiale di tipo p verso quello di tipo n , lasciando lacune che si sposteranno nel verso opposto. Se elettroni e lacune riescono ad arrivare ai rispettivi estremi del materiale semiconduttore, il dispositivo sarà in grado di rilasciare potenza elettrica verso un circuito esterno.

In questo processo il moto di elettroni e lacune è in competizione con la loro tendenza a ricombinarsi per riportare il materiale allo stato fondamentale.

I primi due stadi dei quattro elencati precedentemente per il processo di conversione fotovoltaica dell'energia possono essere distinti, se lo stato eccitato è un eccitone, od essere un unico stadio, se lo stato eccitato per il materiale irradiato è uno stato in cui si ha la formazione di una coppia elettrone-lacuna, ovvero, a seconda della natura dei semiconduttori coinvolti.

I semiconduttori possono infatti essere sia di tipo inorganico che di tipo organico. La fisica dei semiconduttori organici è differente da quella dei conduttori inorganici e le differenze si ripercuotono sui meccanismi di formazione e di trasporto delle cariche al loro interno.

La famiglia dei semiconduttori organici si divide in due grandi classi: (i) molecole a basso peso molecolare e (ii) polimeri. Queste due classi sono accomunate dalla presenza di un sistema π -coniugato.

I legami π sono più deboli dei legami σ che legano lo scheletro di queste molecole e la transizione a più bassa energia per sistemi π -coniugati è di tipo $\pi - \pi^*$ con un gap compreso tra 1.5 e 3 eV che determina un assorbimento od una emissione nel range spettrale della radiazione visibile. I materiali coniugati mostrano solitamente bande di assorbimento (i) intense, come risultato della sovrapposizione tra lo stato elettronico fondamentale ed il primo stato eccitato a più bassa energia, e (ii) slargate, come risultato del forte rilassamento di geometria che avviene nello stato eccitato. Nei solidi cristallini di tipo organico sono presenti interazioni di tipo Van der Waals che determinano legami intermolecolari più deboli rispetto al legame di tipo covalente presente nei solidi semiconduttori inorganici.

Questa sostanziale differenza ha conseguenze sia nelle proprietà meccaniche e termodinamiche dei materiali, che nelle proprietà elettroniche. In particolare, la debole interazione nei semiconduttori organici risulta in una delocalizzazione più debole della funzione d'onda elettronica tra molecole vicine, influenzando direttamente le proprietà ottiche del materiale ed i processi di trasporto di carica.

Come conseguenza della debole interazione intermolecolare si ha che, in un semiconduttore organico, l'eccitazione radiativa risulta non nella transizione ad uno stato eccitato a separazione di carica ma, nella transizione ad uno stato eccitonico in cui coppie elettrone-lacuna elettricamente neutre (*eccitoni*) si trovano solitamente localizzate su una molecola ed hanno una energia di legame considerevole (tipicamente da 0.5 a 1 eV). Per generare un flusso di cariche l'eccitone deve prima dissociarsi; l'entità dell'energia di legame dell'eccitone rappresenta la barriera da superare all'interno di un dispositivo di matrice organica per poter generare una coppia di portatori di carica negativa e positiva indipendenti.

Per generare trasportatori di carica, gli eccitoni devono migrare all'interfaccia donatore - accettore. È fondamentale che gli eccitoni raggiungano l'interfaccia donatore-accettore prima di decadere allo stato fondamentale. Poiché il moto degli eccitoni è di tipo diffusivo, lo spessore della fase organica che tali specie devono percorrere deve essere paragonabile alla lunghezza di diffusione dell'eccitone. Una volta separate, le cariche tendono a muoversi verso i rispettivi elettrodi con una efficienza che dipende fortemente dalla loro mobilità. In un semiconduttore cristallino inorganico, il carattere tridimensionale e la rigidità della struttura assicura la presenza di ampie bande di valenza e di conduzione, ed una elevata mobilità dei portatori di carica. Per questi tipi di semiconduttori la mobilità dei portatori di carica è dell'ordine di $10^2 - 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nei semiconduttori organici, la debolezza delle interazioni, la tendenza al rilassamento termico degli stati eccitati e l'effetto del disordine, determinano una mobilità più modesta dei portatori di carica. La mobilità nei semiconduttori organici dipende fortemente dalla morfologia del materiale e può

variare di diversi ordini di grandezza passando da films amorfi altamente disordinati, $10^{-6} - 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, a materiali altamente ordinati, $> 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

1.1.1 Celle solari

Come già detto nel paragrafo precedente, la scoperta dell'effetto fotovoltaico si deve al fisico Becquerel (1839). Il primo dispositivo realizzato che sfruttasse l'effetto fotovoltaico per generare corrente elettrica fruibile fu sviluppato nei Laboratori Bell nel 1954. Si trattava di un dispositivo a base di Si con una efficienza di conversione pari al 6%. Questo dispositivo fu in grado di convertire in elettricità una sufficiente quantità di energia solare per alimentare dispositivi elettrici di uso quotidiano. Negli stessi laboratori sono stati sviluppati, successivamente, dispositivi costruiti con silicio cristallino che raggiunsero un'efficienza pari al 24%. A tutt'oggi queste ultime sono ancora le più diffuse nel mercato dei dispositivi fotovoltaici ricoprendo circa l'80% del mercato.

La tecnologia fotovoltaica è in continuo sviluppo e aspira ad essere una delle alternative più valide alle tecnologie basate sulle fonti tradizionali di energia.

La componente base di un sistema di conversione fotovoltaico è la *cella solare*. Questa non viene utilizzata separatamente, ma assemblata in *moduli* che a loro volta possono essere collegati tra loro per formare strutture più complesse.

La cella fotovoltaica è composta da uno strato di materiale semiconduttore racchiuso tra due elettrodi strutturati in maniera tale da permettere alla luce solare di raggiungere lo strato fotoattivo. Uno schema generale della struttura di una cella è riportata in Figura 1.3

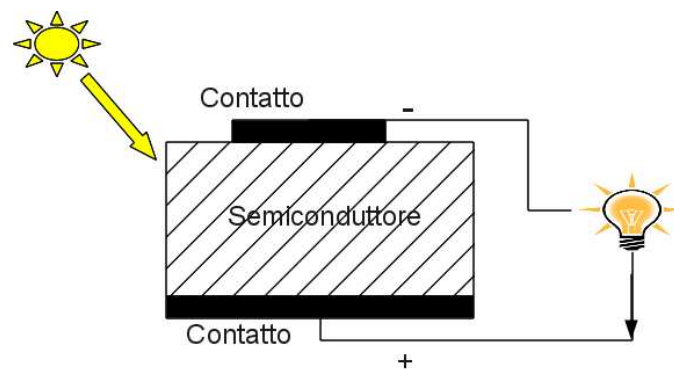


Figura 1.3: Cella fotovoltaica

Ciascuna cella funziona come un “*dispositivo quantico*” in grado di scambiare fotoni con elettroni. Teoricamente, ogni fotone di energia sufficiente ad ottenere l'effetto fotovoltaico che colpisca la cella dovrebbe determinare la fuoriuscita di un elettrone verso il circuito esterno. Nella pratica, non tutti i fotoni che arrivano alla cella

seguono il percorso fotoelettrico (Figura 1.4).

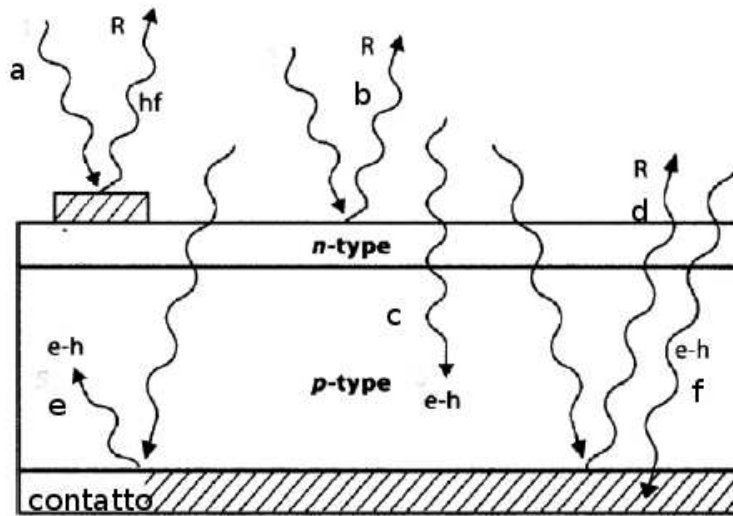


Figura 1.4: Comportamento della luce a contatto con una cella solare: (a) assorbimento e riflessione ad opera del contatto metallico superiore; (b) riflessione da parte della superficie della cella; (c) assorbimento da parte del materiale semiconduttore; (d) riflessione ad opera della parte posteriore della cella; (e) assorbimento da parte del materiale semiconduttore, dopo la riflessione; (f) Assorbimento ad opera del contatto metallico posteriore.

La morfologia della cella fa sí che alcuni dei fotoni siano assorbiti dai contatti metallici, altri ancora riflessi dalla cella. Inoltre, gli elettroni eccitati dai fotoni possono rilassare nel loro stato fondamentale prima di raggiungere gli elettrodi e quindi prima di poter essere convogliati verso il circuito esterno. Ciascuna cella, a seconda del semiconduttore utilizzato, può fornire una corrente di voltaggio da un minimo di 0 V ad un massimo di 0.5-1.0 V [4]. Da qui la necessità di collegare le celle in moduli in maniera tale da ottenere il livello di corrente e di voltaggio desiderato. Per descrivere quello che accade all'interno di una cella solare al buio o durante l'esposizione ad una sorgente luminosa si fa riferimento ad un grafico della corrente (I) in funzione del voltaggio (V). Quando una cella solare non è esposta ad alcuna sorgente luminosa, la curva $I - V$ passa dall'origine. In condizioni di buio, quindi, se non vi è un voltaggio applicato, non vi è circolazione di corrente. Quando il dispositivo è esposto alla luce, la curva $I - V$ trasla verticalmente verso il basso come mostrato in Figura 1.5 [5]. È possibile identificare nel grafico:

- *Open-Circuit Voltage (V_{oc})*- È il voltaggio massimo attraverso la cella solare; è la differenza di potenziale della cella esposta alla radiazione solare quando non si ha passaggio di corrente;
- *Short-Circuit Current (I_{sc})*- È la corrente che attraversa una cella solare illuminata quando i due elettrodi sono collegati tra loro senza la frapposizione di

una resistenza esterna. È la corrente massima che la cella solare è in grado di produrre;

- *Maximum Power Point*- È il punto (V_{mpp}, I_{mpp}) della curva $I - V$ che corrisponde alla massima potenza prodotta.

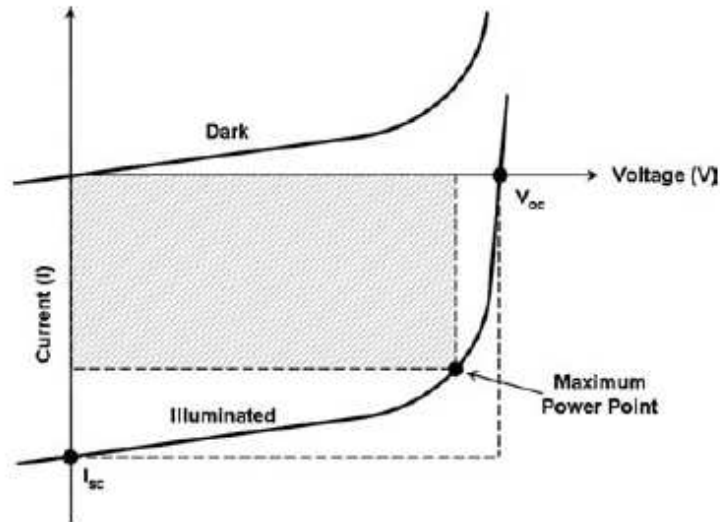


Figura 1.5: Grafico corrente vs voltaggio per un dispositivo fotovoltaico.

Altri parametri che identificano una cella solare sono:

- *Air Mass (AM)*- È una misura dello spessore di atmosfera attraversata dalla luce solare per raggiungere la superficie terrestre; quantifica la riduzione della potenza della luce dopo che ha attraversato l'atmosfera;
- *Fill Factor (FF)*- È un parametro utilizzato per misurare la performance della cella; è il rapporto tra la potenza massima effettiva della cella e la potenza teorica della stessa se si considerano al loro valore massimo la corrente (I_{SC}) ed il voltaggio (V_{OC}) attraverso la cella

$$FF = \frac{I_{mpp}V_{mpp}}{I_{SC}V_{oc}}$$

- *Power Conversion Efficiency (PCE o η_e)*- È la misura della potenza ottenuta dalla cella solare in relazione alla potenza disponibile dalla radiazione solare incidente (P_{in})

$$\eta_e = \frac{I_{mpp}V_{mpp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}}$$

- *Quantum Efficiency (QE)*- È l'efficienza di un dispositivo in funzione della energia o della lunghezza d'onda della luce incidente.

Le celle fotovoltaiche si possono suddividere in famiglie secondo i materiali che le costituiscono e le tecnologie utilizzate per la loro realizzazione [6]:

Celle di prima generazione: appartengono a questa famiglia le celle fotovoltaiche che sfruttano le proprietà del silicio cristallino per ottenere l'effetto fotovoltaico. Il silicio utilizzato può essere mono- o poli-cristallino e viene dopato in maniera opportuna per realizzare una giunzione p-n. La loro efficienza varia tra 12 e 17%. Sono costituite da celle grandi, di alta qualità, a singola giunzione.

Queste celle fotovoltaiche sono le prime ad essere state sviluppate e costituiscono ancora la maggior parte delle celle prodotte ed utilizzate a livello mondiale. Questa predominanza sul mercato è dovuta proprio all'utilizzo del silicio, semiconduttore inorganico con un gap ottico di circa 1,1 eV, materiale per eccellenza nell'elettronica per il quale sono ormai consolidate tecnologie di produzione e lavorazione efficienti;

Celle di seconda generazione: appartengono a questa famiglia le celle fotovoltaiche basate sull'utilizzo di "film sottile". L'utilizzo di film sottile permette l'uso di una minore quantità di silicio e l'ottenimento di moduli con spessori inferiori rispetto a quelli delle celle di prima generazione e quindi più flessibili. I moduli sono ottenuti attraverso la deposizione di sottili strati di materiale semiconduttore su supporti costituiti da diseleniuro di rame-indio-gallio (CIGS), da tellururo di cadmio (CdTe) o da silicio amorfo (a-Si). Lo sviluppo di questa tecnologia ha permesso una sostanziale riduzione nei costi di produzione dei moduli fotovoltaici oltre che la possibilità di ricoprire ampie superfici grazie alla relativa flessibilità dei moduli stessi. Il rapporto costo/efficienza non è comunque sufficiente da rendere predominante sul mercato questo tipo di celle.

Se i materiali utilizzati per le prime due generazioni di celle fotovoltaiche sono il risultato di processi consolidati ed efficienti, la natura organica dei semiconduttori utilizzati per le *Celle di terza generazione* fanno di questa classe di dispositivi un campo di ricerca ancora in via di sviluppo. Le celle fotovoltaiche di terza generazione suscitano molto interesse nel mondo della ricerca e dell'industria poichè rappresentano una possibile soluzione a diverse problematiche inerenti sia alla produzione, alla commercializzazione ed all'uso, che all'impatto ambientale delle tecnologie fotovoltaiche.

1.1.2 Celle solari di terza generazione

Appartengono a questa famiglia due tipi di celle: celle solari **ibride** o *a colorante sensibilizzatore* (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs), dette anche celle *fotoelettrochimiche*,

composte da un semiconduttore organico combinato con uno inorganico, e celle solari **organiche** (Organic Photovoltaics, OPVs).

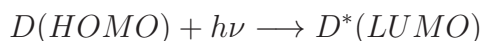
L'elevato costo di produzione dei dispositivi fotovoltaici attualmente in uso ha impedito alle tecnologie fotovoltaiche di avere un impatto significativo sulla produzione mondiale di energia, ma molti sforzi sono stati fatti negli ultimi decenni al fine di renderle competitive. L'utilizzo di materiale di matrice organica può ridurre considerevolmente i costi di produzione dei dispositivi fotovoltaici.

Celle solari ibride (DSSCs) o celle di Grätzel

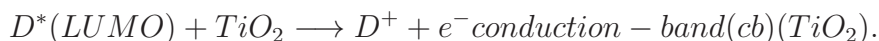
Lo sviluppo delle celle solari ibride a colorante organico sensibilizzatore (DSSCs) si deve principalmente allo scienziato Michael Grätzel, da cui prendono il nome. Il loro principio di funzionamento cerca di imitare i processi naturali di fotosintesi per la conversione di luce solare in energia.

La cella di Grätzel presenta una struttura a sandwich nella quale i due elettrodi, che devono essere caratterizzati da una buona conducibilità, trasparenza ed efficienza, sono separati da uno strato di biossido di titanio, TiO_2 (semiconduttore cristallino), dal materiale fotosensibile (il colorante) e da una soluzione elettrolitica. L'elettrolita (può essere solido, liquido o gel) è composto da un solvente, normalmente organico, una coppia redox e da additivi per incrementare l'efficienza della conversione fotoelettrica. Il biossido di titanio utilizzato come semiconduttore per il trasporto e la raccolta delle cariche è in forma cristallina ed è lavorato in modo tale da ottenere una porosità del cristallo che permetta l'inserimento del materiale fotosensibile. Una volta ottenuta la sensibilizzazione i cristalli vengono compattati a formare uno strato spesso pochi micron.

La Figura 1.6 mostra uno schema dei meccanismi che avvengono all'interno di una cella solare ibrida una volta irradiata dalla luce solare. Quando la cella fotovoltaica viene irradiata dalla luce solare, un fotone di energia $h\nu$ eccita un elettrone del sensibilizzatore (D), inizialmente nell'orbitale molecolare a più alta energia occupato (D(HOMO)), verso l'orbitale non occupato a più bassa energia (D(LUMO)).



Da questo stato eccitato $D^*(LUMO)$ l'elettrone può seguire due vie: diseccitarsi tornando nell'orbitale molecolare D(HOMO), meccanismo questo che contribuisce ad una perdita in efficienza della cella, oppure trasferirsi nel semiconduttore TiO_2 secondo il processo



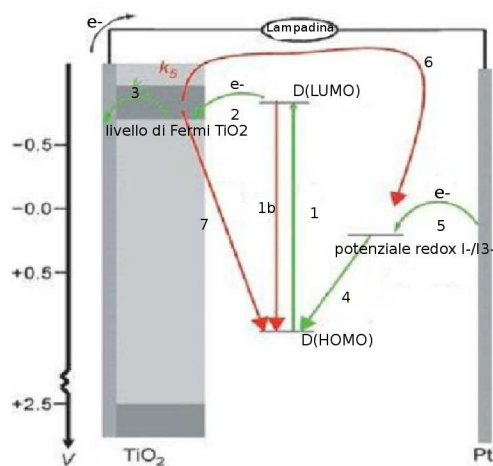


Figura 1.6: Meccanismo di funzionamento di una cella DSSC: 1-eccitazione del colorante; 1b-diseccitazione del colorante; 2,3-iniezione e diffusione di elettroni nella banda di conduzione del semiconduttore; 4-riduzione del colorante; 5-rigenerazione dell'elettrolita; 6,7-principali meccanismi per la ricombinazione degli elettroni.

Le transizioni indicate in verde nella Figura 1.6 rappresentano processi favorevoli alla conversione di energia solare in energia elettrica.

Il biossido di titanio è un buon semiconduttore ad alto “band gap” (3.2 eV) con pochissimi elettroni nella banda di conduzione in condizioni termiche normali. Gli elettroni che passano dal colorante alla banda di conduzione del TiO_2 , lasciando una lacuna di carica sul colorante, possono attraversare lo strato del semiconduttore, per giungere all'elettrodo, secondo un processo diffusivo senza andare incontro a ricombinazione. Gli elettroni raggiungono quindi il contatto anteriore (anodo) e, sotto l'azione imposta dalla differenza di potenziale tra l'anodo e il catodo, circolano nel circuito esterno che collega i due elettrodi. Una volta raggiunto il catodo, le cariche sono neutralizzate dalla reazione elettrochimica permessa dal contatto tra l'elettrodo, l'elettrolita ed il colorante. La soluzione elettrolitica contiene tipicamente la coppia redox ioduro/triioduro in acetonitrile. Gli elettroni fotogenerati (che dopo aver attraversato il circuito esterno raggiungono il catodo) sono neutralizzati mediante la riduzione del triioduro a ioduro; l'efficienza di intercettazione e ricombinazione con l'elettron donatore della soluzione elettrolitica è determinante per una buona resa e durata del colorante.

I tradizionali coloranti per le celle DSSCs sono basati su complessi polipiridinici di rutenio con gruppi carbossilici che permettono un facile ancoraggio della molecola sul TiO_2 . Alcuni esempi di questi complessi sono riportati in Figura 1.7 [7].

Lo schema riportato in Figura 1.8 mostra i processi che avvengono sulla superficie delle particelle di ossido durante la conversione fotovoltaica.

Il voltaggio generato dalla cella in condizioni di illuminazione è pari alla differenza

in energia tra il livello di Fermi dell'elettrone nel solido e il potenziale redox dell'elettrolita.

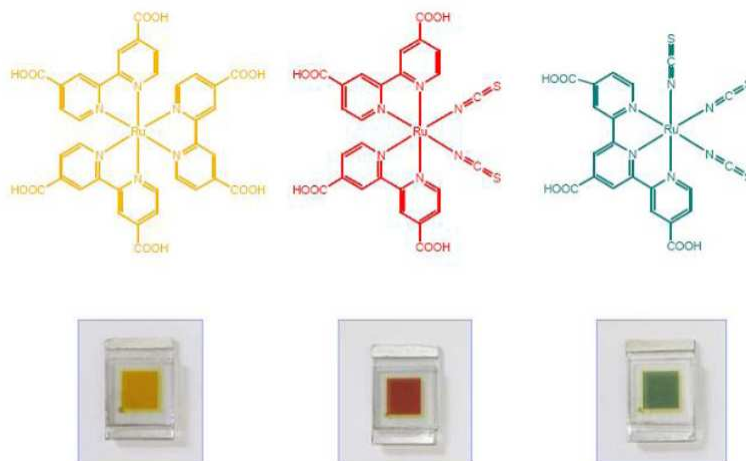


Figura 1.7: Esempi di coloranti utilizzati nelle celle Grätzel.

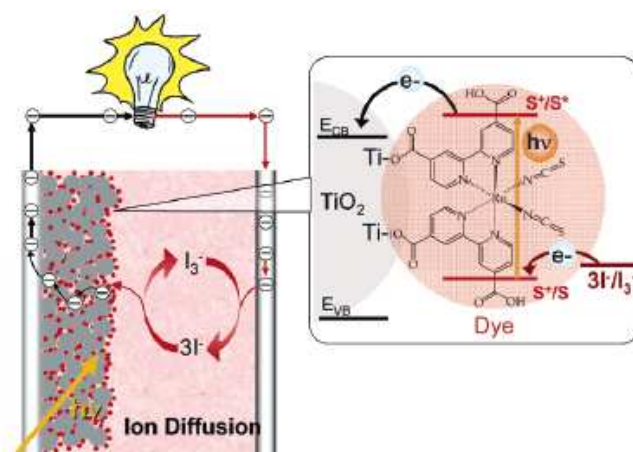


Figura 1.8: Processi interni a una cella tipo Grätzel. colorante: *cis*-Ru(SCN)₂L₂, L≡2,2'-bipiridil-4,4'-dicarbossilato; coppia redox: ioduro/triioduro.

Rispetto agli svantaggi legati alle celle fotovoltaiche tradizionali inorganiche, caratterizzate principalmente dall'*alto costo di produzione*, dalle *limitate efficienze di conversione*, dalla *limitata durata di esercizio* e dalla *difficoltà di smaltimento delle componenti* a fine vita, con le celle solari ibride si ha solo una parziale risoluzione. Si ha, infatti, una sostanziale riduzione dei costi, la capacità di sfruttare una porzione maggiore dello spettro della radiazione solare (ciò permette alle celle di lavorare in un ampio range delle condizioni di luce e dell'orientazione dei raggi solari) ed

una maggiore attrattiva dal punto di vista commerciale grazie alle caratteristiche di flessibilità e di trasparenza proprie di questi sistemi. In questi indubbi vantaggi sono comunque affiancati da aspetti che ancora non permettono a questa tecnologia di soppiantare le celle solari tradizionali basate su materiali inorganici: l'efficienza di conversione raggiunta nei moduli commerciali è inferiore rispetto a quella dei dispositivi inorganici e non è stabile nel tempo a causa di fenomeni di degradazione della cella che ne determinano una graduale riduzione; un problema legato all'utilizzo di un elettrolita liquido, inoltre, limita l'utilizzo delle celle su supporti flessibili.

Celle solari organiche (OPVs)

Le celle solari organiche (OPVs), ad eccezione degli elettrodi, sono basate interamente su semiconduttori organici. Lo sviluppo di questi sistemi si pone come obiettivo quello di superare le problematiche legate ai sistemi fotovoltaici ma tutto ciò è complicato da aspetti intrinseci alla natura stessa dei materiali.

Infatti, nella progettazione di materiali OPV occorre cercare soluzioni ai problemi relativi alla "separazione e al trasporto di carica" che avvengono con meccanismi diversi nei semiconduttori organici rispetto ai corrispondenti fenomeni dei semiconduttori inorganici.

Nell'ideare la morfologia dello strato attivo è necessario trovare un compromesso tra il permettere un'efficiente diffusione dell'eccitone verso l'eterogiunzione (strati sottili) ed un efficiente assorbimento della luce solare (strati spessi).

Nei semiconduttori organici l'assorbimento fotonico non coincide con l'automatica generazione di cariche libere che possono fluire verso gli elettrodi ma generalmente si forma un eccitone. Se l'elettrone non viene trasferito su di un'altra molecola alla fine si ha una ricombinazione e l'eccitone torna allo stato fondamentale e l'energia prima assorbita dal fotone viene rilasciata sotto forma di energia termica. In questi sistemi il trasporto di cariche, oltre che attraverso processi di trasporto intramolecolare, deve avvenire anche attraverso processi di "hopping" elettronici intermolecolare. Nella Figura 1.9 sono riportati gli schemi di una cella solare convenzionale, ad eterogiunzione n-p, e di una cella solare di tipo organica [5].

In dispositivi fotovoltaici di tipo organico si può osservare generazione di corrente anche per sistemi simmetrici, ovvero per dispositivi nei quali lo strato organico attivo, costituito da un solo materiale, è inserito tra due elettrodi identici. In questo tipo di dispositivi l'eccitone che si viene a formare per assorbimento di luce solare può non rilassare per un periodo sufficiente al raggiungimento di un elettrodo al contatto con il quale l'eccitone stesso dissocia dando origine ad un flusso di cariche.

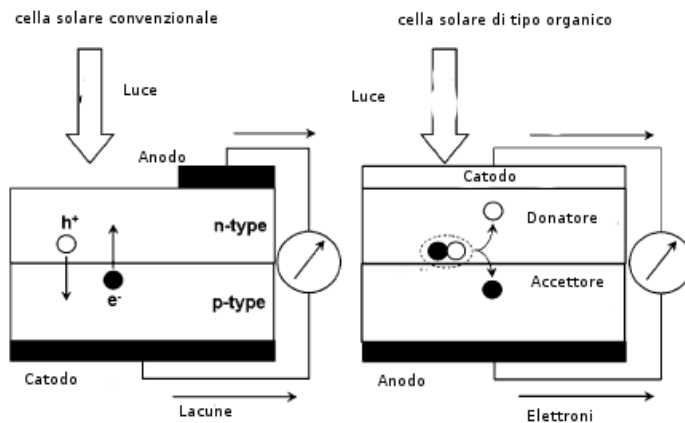


Figura 1.9: Schemi di una cella solare convenzionale, ad eterogiunzione n-p (sinistra), e di una cella solare di tipo organica (destra.)

Dal momento che, in uno stato eccitonico, lacuna ed elettrone sono strettamente legati, solo gli eccitoni che riescono a raggiungere gli elettrodi contribuiscono alla generazione di un flusso di cariche. Questo determina una bassa efficienza del dispositivo stesso. Nei dispositivi in cui lo strato attivo è formato da due tipi diversi di materiale attivo, invece, uno con carattere di donatore ed uno con carattere di accettore, l'efficienza è superiore. La dissociazione dell'eccitone può, infatti, avvenire all'interfaccia dell'eterogiunzione costituita dai due materiali; la frazione di eccitoni che possono raggiungere l'interfaccia dell'eterogiunzione è evidentemente maggiore rispetto a quella degli eccitoni che riescono a raggiungere gli elettrodi prima del rilassamento e, quindi, con l'utilizzo di due diversi materiali si ha un aumento della frazione degli eccitoni che vanno a contribuire alla formazione di corrente elettronica e, di conseguenza, un aumento dell'efficienza del dispositivo fotovoltaico.

Nella ipotesi che si sia ottenuta una efficienza teorica paragonabile con le efficienze raggiunte nei dispositivi basati su semiconduttori convenzionali, i materiali fotovoltaici di matrice organica presentano caratteristiche che li rendono più appetibili rispetto a quest'ultimi. Infatti, materiali fotovoltaici di tipo organico:

- possono avere coefficienti di assorbimento molto grandi
- sono potenzialmente realizzabili attraverso processi continui di printing
- sono potenzialmente utilizzabili per ricoprire vaste aree
- sono compatibili con substrati di tipo plastico
- sono facilmente integrabili in un'ampia varietà di dispositivi
- presentano sostanziali vantaggi dal punto di vista ecologico

- sono potenzialmente flessibili e semitrasparenti.

Nella produzione di OPVs è inoltre possibile variare le molecole in maniera tale da modulare diverse proprietà (massa molecolare, livelli di energia degli orbitali molecolari, proprietà strutturali, tipo di drogaggio etc.).

Sebbene queste caratteristiche siano tutte degne di nota, i fattori che effettivamente determinano la competitività delle tecnologie fotovoltaiche sono sicuramente *efficienza, stabilità e costo*.

Oltre quindi alla necessità di migliorare l'efficienza dei dispositivi, è necessario cercare una soluzione anche per la stabilità di questi. Per risultare competitivo rispetto ai dispositivi commerciali basati su materiali inorganici, un dispositivo fotovoltaico dovrebbe essere in grado di subire l'esposizione alla radiazione solare, senza incorrere in fenomeni di degradazione, per un periodo superiore ai 10 anni [8]. Le attuali celle solari organiche non raggiungono tale longevità, ma presentano, invece, una bassa stabilità attribuibile a diversi fattori [9, 10]:

- *degradazione fotochimica*: sotto l'esposizione simultanea all'illuminazione e ad ossigeno o vapor d'acqua, subiscono un rapido processo di fotoossidazione e degradazione;
- *degradazione elettrochimica*: impurezze ioniche o acqua possono promuovere reazioni redox agli elettrodi;
- *degradazione strutturale*: materiali con bassa T_g possono avere la tendenza a riorganizzarsi, ricristallizzare od a diffondere uno nell'altro a causa dei ripetuti riscaldamenti e raffreddamenti inevitabili all'aperto;
- *degradazione degli elettrodi*

Per ottenere dispositivi con lunghi tempi di vita si rende necessario scegliere materiali che, oltre ad essere stabili in condizione di illuminazione e rispetto a condizioni ossidanti o riducenti, siano stabili anche rispetto alle variazioni di temperatura dovute all'ambiente esterno. Occorre, inoltre, proteggere i dispositivi dall'aria e dalla umidità [11].

Una cella fotovoltaica organica è solitamente costituita da quattro diversi strati supportati su vetro o materiale polimerico flessibile e trasparente [5]. Il primo strato è il catodo, generalmente ossido di indio (Indium-Thin Oxide, ITO). Il secondo strato è costituito da una miscela polimerica, con proprietà di conduttore, poli(3,4-etilendioossitiofene)/poli(stirenesolfonato) (PEDOT-PSS). Questo strato ha la funzione sia di trasportare le lacune che di rendere più omogenea la superficie catodica, proteggere il materiale attivo dall'esposizione all'aria ed impedire la diffusione del materiale catodico verso lo strato organico. Il terzo strato, responsabile dell'assorbimento della luce incidente, della generazione e della dissociazione degli eccitoni e

della diffusione dei portatori di carica, è lo strato organico attivo. Sullo strato attivo è quindi depositato lo strato anodico. L'anodo è costituito tipicamente da alluminio e separato dallo strato attivo da uno strato sottile di fluoruro di litio (5-10 Å) che serve da semplice strato protettivo tra anodo e materiale attivo. Come materiali anodici si trovano utilizzati anche calcio, argento ed oro. La Figura 1.10 mostra schematicamente la struttura tipica di una cella fotovoltaica organica (a) e le due diverse strutture che può presentare lo strato organico attivo all'interno di questa (b).

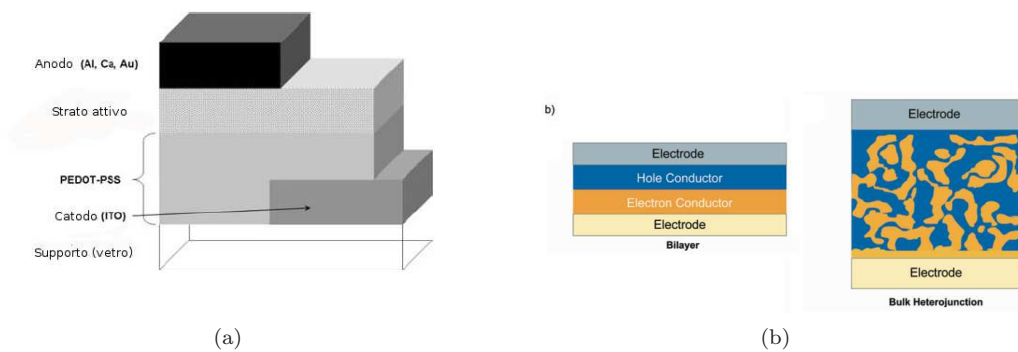


Figura 1.10: Schema di una cella fotovoltaica OPV (a) struttura della fase attiva (b)

Morfologia dello strato organico attivo

L'efficienza di conversione di una cella solare organica è strettamente connessa con la struttura dello strato organico attivo [11, 12]. La morfologia ideale dei materiali organici per questi dispositivi non è ancora stata raggiunta ed è attualmente oggetto di studio. Sono comunque ben chiare alcune linee guida generali per ottenere una morfologia ottimizzata [13]:

- (i) il dominio spaziale del materiale donatore e di quello accettore deve essere inferiore rispetto alla lunghezza di diffusione dell'eccitone;
- (ii) la differenza di potenziale elettrochimico che si viene a formare all'interfaccia tra le due componenti deve essere di entità tale da superare l'energia di legame dell'eccitone e permetterne quindi la dissociazione;
- (iii) la mobilità dei trasportatori di carica nei due materiali deve essere elevata.

A seconda della struttura dello strato organico, le celle solari organiche sono divise in due tipi: celle solari a doppio strato (*Bilayer Cell*) (Figura 1.10 b), dove due strati di semiconduttori organici (donatore-accettore) sono sovrapposti all'interno del dispositivo, e celle solari a giunzione di massa (*Bulk Heterojunction Cells*, BHJ) (Figura 1.10 b) in cui i due semiconduttori sono intimamente mescolati nello strato

attivo del dispositivo.

Una eterogiunzione di massa può essere ottenuta attraverso diversi approcci: deposizione simultanea di composto a carattere elettrone-accettore (tipo n) e di composto a carattere elettrone-donatore (tipo p) su un supporto; mediante filmatura da soluzione di miscele donatore-accettore di tipo polimero/polimero o polimero/molecola o molecola/molecola. Le celle ad eterogiunzione planare (*Bilayer Cells*), sono le prime ad essere state sviluppate, tra il 1980 ed il 1987 da C.W.Tang [14]. Lo stesso Tang, realizzò un dispositivo a matrice organica con un'efficienza di conversione superiore all'1%. Questa cella era costituita da Me-PTCDI (N,N'-dimetilperilene-3,4,9,10-dicarbossimide)/ZnPc (zinco-ftalocianina). Successivamente le eterogiunzioni planari sono state realizzate con l'utilizzo di diversi materiali raggiungendo un'efficienza di conversione pari al 3,5% [15]. La limitata efficienza di questi dispositivi è dovuta al fatto che solo gli eccitoni che si vengono a formare ad una distanza di 10-20 nm dall'interfaccia possono raggiungere l'eterogiunzione e dissociare. La lunghezza di diffusione degli eccitoni in un semiconduttore organico è, infatti, molto corta, generalmente inferiore ai 20 nm.

Un grande passo in avanti nell'aumentare l'efficienza di conversione fotovoltaica di una cella organica è stata compiuta grazie alla realizzazione di reti compenstrate di materiale a carattere elettrone-donatore e di materiale a carattere elettrone-accettore, cioè nella realizzazione di eterogiunzioni a dispersione di massa (BHJ).

In un dispositivo con eterogiunzione a dispersione di massa, la separazione delle fasi accettore-donatore è dell'ordine dei 10-20 nm. In questo tipo di struttura, quindi, la distanza che un eccitone, fotogenerato in un qualsiasi punto del materiale, deve percorrere per raggiungere una interfaccia donatore-accettore è sempre inferiore alla lunghezza di diffusione dell'eccitone stesso.

La natura morfologia dell'eterogiunzione a dispersione di massa comporta però una minore efficienza nel trasporto delle cariche verso gli elettrodi una volta che queste vengano generate dalla dissociazione dell'eccitone, in quanto il percorso risulta a dir poco "intricato". La mancanza di ordine all'interno dell'eterogiunzione, infatti, fa sì che non ci sia una direzione preferenziale per i campi elettrici delle cariche separate. Elettroni e lacune non si muovono generando un flusso netto ed unidirezionale all'interno del materiale verso gli elettrodi.

In questo tipo di dispositivo si rende necessario imporre una condizione di simmetria che permetta la generazione di una direzione preferenziale per il movimento delle cariche. Questa condizione può essere chiaramente realizzata utilizzando due elettrodi di diversa natura, per catodo ed anodo, che impongano una differenza di potenziale all'interno dell'intero strato attivo, ma gli attuali studi sono indirizzati alla realizzazione di reti compenstrate, bicontinue ed ordinate a livello nanostrut-

turale. I dispositivi a dispersione di massa sono quindi molto sensibili alla morfologia, a livello nanometrico, dei materiali ed, in particolare, architetture con elevata cristallinità ed ordine, con elevata compenetrazione tra le fasi di donatore ed di accettore, sono richieste per ottenere un miglioramento dell'efficienza del dispositivo. Il controllo della morfologia su scala nanometrica delle eterogiunzioni organiche può essere realizzato combinando diverse classi di materiali come polimeri π -coniugati con carattere accettore o donatore, polimeri coniugati e fullerene, cromofori molecolari solubili e fullerene, o attraverso una deposizione simultanea di materiali donatori ed accettori non solubili, quali copolimeri a blocchi od ad innesto con unità donatore ed accettore, miscele donatore-accettore basate su molecole liquido-cristalline con fasi nematiche stabili a temperature relativamente basse, fasi nanostrutturate di ossidi metallici (nanorods di TiO_2 , ZnO_2), nanofibre donatore-accettore. In Figura 1.11 è riportato un esempio delle strategie per lo sviluppo industriale di celle OPV ad alta efficienza.

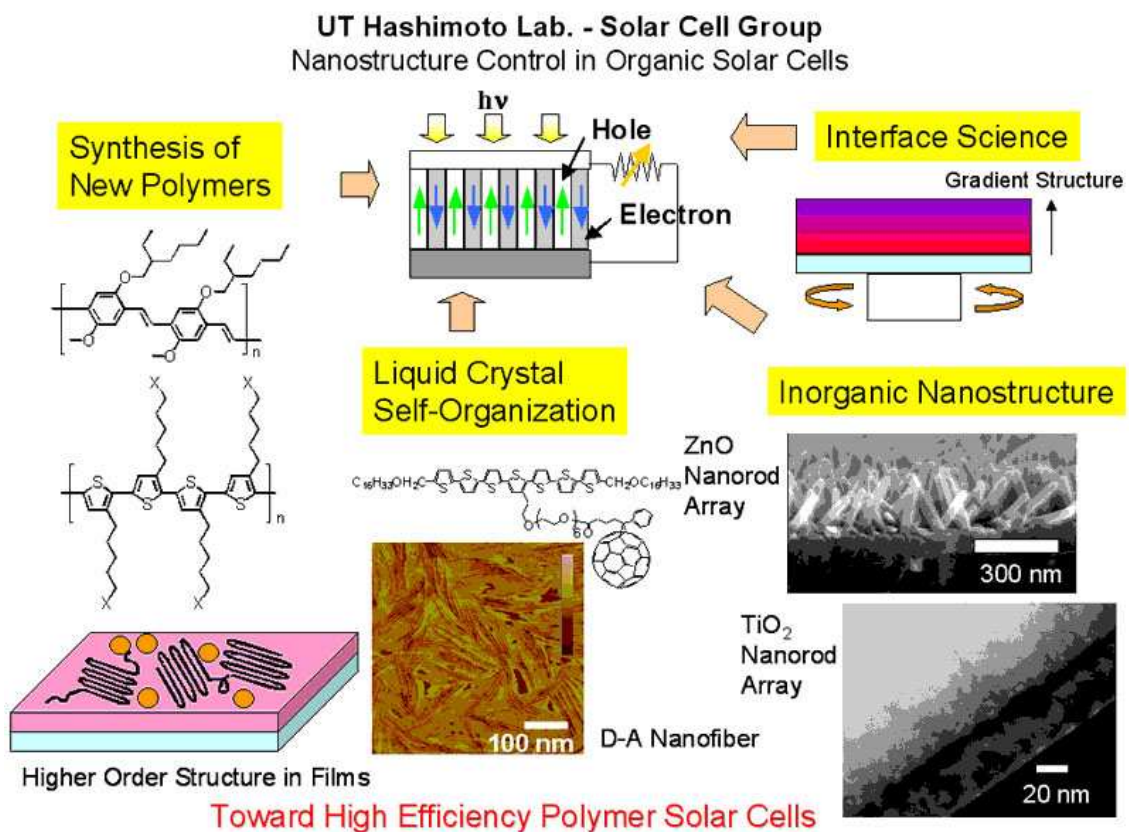


Figura 1.11: Esempio di strategie per lo sviluppo industriale di celle OPV

1.2 Derivati perilenici per dispositivi fotovoltaici organici

1.2.1 Materiali organici per dispositivi fotovoltaici

Materiali che presentano una sistema π delocalizzato sono in grado di assorbire radiazione, originare portatori di carica attraverso processi di fotogenerazione e trasportare le cariche formate attraverso l'intero sistema. Queste caratteristiche rendono tali materiali di grande interesse nel campo delle applicazioni fotovoltaiche. I materiali organici a sistema π delocalizzato, interessanti per applicazioni in celle solari, si possono dividere in polimeri e molecole a basso peso molecolare.

I semiconduttori organici presentano generalmente un gap di banda piuttosto elevati tra HOMO e LUMO, ma la relativa facilitá nell'operare modifiche a livello molecolare su questi materiali, permette la modulazione dei gap di banda. Questa possibilitá di modulazione dei livelli energetici è uno degli elementi che spingono i ricercatori verso lo studio e l'applicazione di materiali organici per ottenere celle solari ad alto rendimento.

L'impiego di materiali organici è attualmente sfruttato per realizzare sistemi fotovoltaici ad eterogiunzione in cui il ruolo fondamentale nella conversione fotovoltaica è affidato all'interfaccia tra un materiale con carattere elettrone-donatore ed un materiale con carattere elettrone-accettore. Nella costruzione di celle solari donatore-accettore, si possono sfruttare le combinazioni di diversi materiali: polimeri π -coniugati con carattere accettore o donatore, polimeri coniugati e fullerene, cromofori molecolari solubili e fullerene, deposizione simultanea di materiali donatori ed accettori non solubili [16].

Come materiali elettrone donatori da inserire all'interno delle celle solari organiche sono stati testati, sviluppati ed utilizzati diversi sistemi. I politiofeni ed i loro derivati sono materiali donatori piuttosto comuni nelle applicazioni fotovoltaiche. Tre importanti rappresentanti di polimeri donatori sono mostrati in Figura 1.12

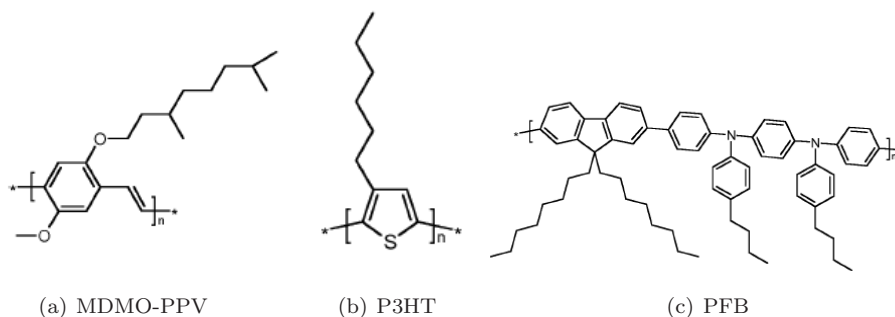


Figura 1.12: Esempi di polimeri conduttori con carattere di elettrone-donatore: (a)MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylene), (b) P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)), (c) PFB (poly(9,9'-dioctylfluorene)-co-bis-*N,N'*-(4-butylphenyl)-bis-*N,N'*-phenyl-1,4-phenylenediamine)

Negli ultimi anni molti sforzi sono comunque finalizzati ad individuare una valida alternativa ai polimeri π -coniugati come materiali elettron-donatori all'interno di BHJ. A causa della loro unidimensionalità, sistemi polimerici π -coniugati come P3HT presentano un trasporto di carica anisotropo. Nonostante l'anisotropia sia in parte annullata dal grande numero di microdomini che si vengono a formare nel bulk, non è affatto certo che sistemi π -coniugati unidimensionale rappresentino la migliore architettura molecolare per assicurare un trasporto nelle tre dimensioni delle lacune all'interno di una cella BHJ. Una possibile alternativa è attualmente ricercata in molecole coniugate solubili ed a basso peso molecolare [17].

Tra i materiali maggiormente sfruttati ed investigati per la realizzazione di celle solari organiche, un ruolo di rilievo è ricoperto dal fullerene e dai suoi derivati. Il fullerene C_{60} (*buckminsterfullerene*) è un eccellente elettrone accettore. Il C_{60} presenta, infatti, una elevata affinità e mobilità elettronica [18, 19].

La forma sferica del fullerene, inoltre, comporta diversi benefici come, ad esempio, la possibilità di trasporto di carica nelle tre dimensioni o la possibilità di inserire facilmente il fullerene negli spazi vuoti del film polimerico donatore [20].

Uno dei maggiori problemi che si incontra nell'utilizzo del fullerene è la sua limitata solubilità. La sintesi di nuovi derivati ha in parte permesso di superare questo ostacolo. La maggior parte delle celle solari organiche ad oggi realizzate sono basate su eterogiunzioni polimero/fullerene ed il derivato fullerenico maggiormente impiegato è il PCBM ([6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester), Figura 1.13.

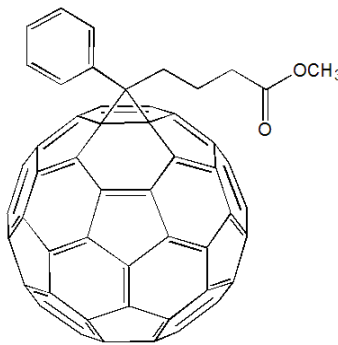


Figura 1.13: [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)

Altri esempi di materiali organici con carattere elettrone accettore sono CN-ME-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene) e F8TB (poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)), Figura 1.14 [21].

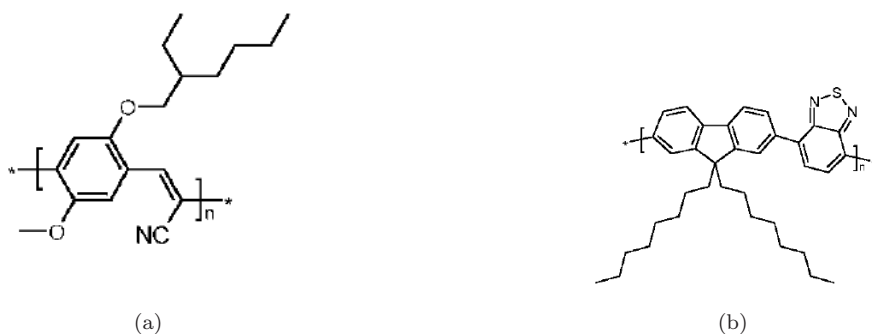


Figura 1.14: Esempi di polimeri conduttori con carattere di elettrone-accettore: (a)CN-ME-PPV(poly-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)]-1,4-(1-cyanovinylene)-phenylene),(b)F8TB (poly(9,9'-dioctylfluorene-cobenzothiadiazole)).

Negli ultimi anni, parte della ricerca nel campo delle celle solari organiche si è concentrata nello studio di accettori non fullerenici. Lo scopo è quello di riuscire ad ampliare la versatilità nella scelta delle coppie di materiali donatore/accettore per poter, ad esempio, sfruttare polimeri con livelli energetici non compatibili con quelli dei sistemi fullerenici, oppure, massimizzare l'assorbimento rispetto ad una porzione maggiore dello spettro solare.

Diverse molecole a basso peso molecolare sono attualmente oggetto di studio da parte di diversi gruppi di ricerca per realizzare questo scopo [22].

Oltre ad essere fotostabili e a permettere riduzioni reversibili, gli accettori in sistemi donatore/accettore, devono anche presentare livelli energetici tali da permettere, quando combinati ai sistemi donatori adatti, una buona separazione delle cariche. In particolare, il livello LUMO, comparato con il livello HOMO del materiale donatore, deve determinare una differenza di potenziale sufficiente alla dissociazione eccitonica e deve essere sufficientemente più basso in energia rispetto al livello LUMO del materiale donatore per poter permettere un efficiente trasferimento dell'elettrone.

1.2.2 Derivati perilenici per dispositivi fotovoltaici

Una classe di materiali di grande interesse in questo ambito è quella costituita dal perilene e dai suoi derivati, in particolare, dai derivati immidici della sua anidride. I derivati perilenici immidici, infatti, oltre a presentare una elevata stabilità chimica, termica e fotonica, hanno elevata mobilità dei portatori di carica, sono stabili all'aria e permettono una modulazione relativamente semplice dei livelli HOMO e LUMO.

Tra i materiali organici, i perileni immidici sono tra i derivati più stabili [23]. Sono noti da quasi 100 anni, da quando agli inizi del 1910 Kardos trovò una via per sinte-

tizzare derivati perileni bisimmidici [24]. Molti decenni più tardi i derivati perilenici furono utilizzati come prodotti commerciali e, ad oggi, sono ancora riconosciuti come una importante classe di pigmenti ad elevata prestazione. Lo studio di derivati perilenici immidici per applicazioni fotovoltaiche ha interessato gli ultimi 25 anni della ricerca nel settore ed è in continuo sviluppo.

Il centro perilenico, mostrato in Figura 1.15, ha 12 posizioni funzionalizzabili:

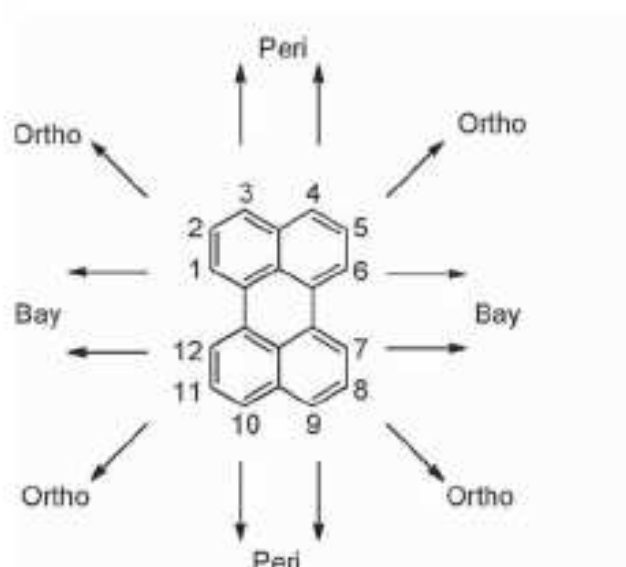


Figura 1.15: Posizioni di funzionalizzazione del centro perilenico

- le posizioni 3,4,9,10 sono note come “*posizioni peri-*”;
- le posizioni 1,6,7,12 sono note come “*posizioni bay-*”;
- le posizioni 2,5,8,11 sono note come “*posizioni orto-*”.

Ad oggi si possono considerare 3 diverse classi di derivati perilenici immidici che si differenziano per la posizione di funzionalizzazione del core perilenico: (i) perileni immidici di 1^a generazione (variazione immidica), (ii) perileni immidici di 2^a generazione (sostituzione in posizione *bay* e asimmetrizzazione), (iii) perileni immidici di 3^a generazione (funzionalizzazione in posizione *orto*) [23].

Chiaramente, la combinazione delle diverse funzionalizzazioni è possibile e questo apre ad un'ampia varietà di derivati investigabili.

Per la sintesi di derivati perilenici bisimmidici viene utilizzata la perilene dianidride (PTCDA) commerciale come materiale di partenza. Dalla reazione di imidazione tra PTCDA ed ammine alifatiche od aromatiche si possono ottenere, infatti, diversi

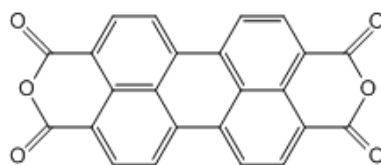


Figura 1.16: Perilene dianidride (PTCDA)

derivati bisimmidici con rese elevate, Figura 1.16.

La solubilità dei derivati ottenuti varia molto in funzione del sostituente sull'azoto immidico.

La natura del gruppo sostituente possono influenzare, anche le proprietà ottiche dei materiali perilenici; i coloranti perilenici ottenuti per imidazione di PTCDA, in soluzione, mostrano spettri di assorbimento molto simili, tranne quando è favorita la loro aggregazione attraverso gli elettroni π a formare dimeri, trimeri, etc.

Le caratteristiche ottiche ed elettroniche del perilene, e la relativa facilità di funzionalizzazione, lascia ben sperare nella riuscita della ricerca di nuovi materiali con elevate prestazioni da applicare nel campo fotovoltaico, anche se l'efficienza quantica dei dispositivi fotovoltaici basati sull'uso dei suoi derivati, ad oggi, non supera il 30% [25]. Nel corso degli anni i derivati perilenici sono stati studiati per (i) celle solari ad eterogiunzione planare (**FHJ**), che utilizzano pigmenti sublimabili, (ii) celle solari ad eterogiunzione di massa (**BHJ**), che necessitano di derivati perilenici solubili *peri-* o *bay-* sostituiti e (iii) celle solari a colorante sensibilizzatore (*Dye-Sensitized solar cell*, **DSSCs**), che utilizzato per lo più derivati monoimmidici. Un nuovo campo di ricerca prevede la funzionalizzazione in posizione *orto-* del perilene per ottenere la modulazione del gap HOMO/LUMO senza indurre torsione al centro perilenico [23].

Studi di caratterizzazione fotofisica hanno mostrato che il trasferimento degli eccitoni tra le molecole di perilene è molto veloce [26] per derivati perilenici dispersi in una matrice a stato solido e che derivati perilenici, in fase cristallina, mostrano effettivamente una elevata mobilità elettronica [27]. Rispetto alle caratteristiche di assorbimento e di mobilità delle cariche, i derivati perilenici superano le prestazioni dei derivati fullerenici; le affinità elettroniche dei due tipi di sistemi risultano inoltre essere nello stesso range di entità. Nonostante queste caratteristiche, i derivati perilenici sembrano essere meno efficaci nelle applicazioni fotovoltaiche, in sistemi sia di tipo FHJ che di tipo BHJ, rispetto a materiali fullerenici come C_{60} o PCBM. Il vantaggio nell'utilizzo di un sistema perilenico piuttosto che un sistema fullerenico può essere visto però in sistemi in cui il materiale donatore abbia una scarsa capacità di assorbimento dello spettro solare; in questo caso l'utilizzo del perilene (o di un suo

derivato), come controparte accettrice, risulta piú vantaggioso poichè esso è in grado di contribuire anche all'intercettazione della radiazione solare, e alla generazione di lacune e al conseguente trasferimento di queste verso il materiale donatore [28]. In sistemi analoghi, l'utilizzo di PCBM, per esempio, non porterebbe allo stesso livello di prestazioni della cella. Ad esempio, celle solari con P3HT:PCBM (le strutture sono mostrate in Figura 1.12 ed in Figura 1.13), come materiale fotoattivo mostrano una efficienza di conversione che raggiunge il 5% mentre i corrispondenti dispositivi basati su P3HT:PDI (derivato perilenico bisimmidico), raggiungono una efficienza non superiore al 0.19%.

Le cause di questo drastico abbassamento nella efficienza di conversione sono state individuate in diversi studi successivi ed, in particolare, Howard et al. [29], attraverso uno studio sulla generazione e ricombinazione di carica in dispositivi fotovoltaici basati su perilene tetracarbossidiimmide (PDI) come elettrone-accettore, stabilirono che a determinare tale comportamento concorrevano due diversi elementi:

1. formazione di stati intermolecolari stabili e neutri sulle molecole di PDI;
2. veloce ricombinazione bimolecolare nella miscela.

È quindi necessario, concludono gli autori, rallentare la velocità di formazione degli stati intermolecolari sui PDI distruggendo lo stacking $\pi-\pi$ dei composti PDI affinché questi possano adempiere efficacemente il loro ruolo di elettrone-accettore all'interno di una cella fotovoltaica.

Oltre ai problemi dovuti allo stacking $\pi-\pi$, a complicare l'utilizzo di sistemi perilenici in celle solari entrano in gioco anche altri fattori. In particolare, la natura disordinata a livello nanometrico e la discontinuità nelle fasi all'interno dello strato fotoattivo rendono difficoltoso sia il trasporto che la raccolta delle cariche. Una soluzione a questo disordine è stato cercato nella formazione di legami covalenti tra le molecole accettrici e i materiali (molecole o polimeri) donatori. A tale scopo i derivati perilenici sono stati legati a diversi sistemi elettrone donatori; alcuni esempi dei sistemi così formati sono mostrati in Figura 1.17 [23].

Il primo dei materiali mostrati in Figura 1.17 (struttura in alto), è stato studiato da Neuteboom et al. [30] all'interno di un dispositivo fotovoltaico. I risultati delle caratterizzazioni fotofisiche su questi tipi di sistemi hanno permesso di indicare alcune linee guida nella realizzazione di copolimeri alternati donatore-accettore per applicazioni fotovoltaiche. Anzitutto, per evitare la tendenza dei diversi segmenti di auto-aggregarsi, è necessario introdurre all'interno di questi sistemi delle interazioni forti che siano in grado di controllare la micro-morfologia del materiale. Questo può essere realizzato, ad esempio, attraverso, l'utilizzo di segmenti che differiscano molto in lunghezza o bloccando le posizioni relative del donatore e dell'accettore attraverso la formazione di legami ad idrogeno. Inoltre, poichè le diverse conformazioni degli

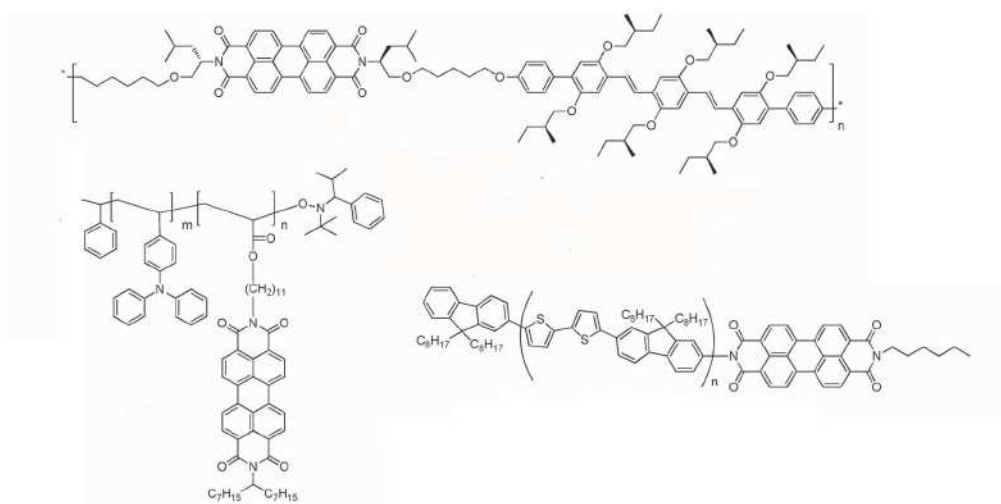


Figura 1.17: Esempi di materiali donatore-derivato perilenico legati con legame covalente

aggregati (face-to-face o head-to-tail) comportano una diversa velocità di separazione di carica, è necessario assicurare che la velocità del trasferimento di carica, sia sempre tale da permettere una elevata efficienza di generazione di carica. Trovare un equilibrio tra la tendenza dei sistemi perilenici a dare aggregati molecolari ed una morfologia tale da permettere di avere buon assorbimento della luce solare, buona separazione delle cariche e buon trasporto di queste all'interno dello strato fotoattivo verso gli elettrodi è la sfida principale nello sviluppo di celle solari organiche basate su questa classe di molecole.

Un altro approccio perseguito di recente è quello che impiega derivati perilenici a basso peso molecolare con caratteristiche liquido-cristalline [31–34]. In materiali di questo genere si è osservata la formazione di mesofasi di tipo colonnare attraverso l'impilamento π delle unità perileniche che si traduce in un aumento della lunghezza di diffusione dell'eccitone e stabilizza gli stati, a carica separata, rallentando in questo modo la ricombinazione di carica [35]. Un altro esempio in cui vengono impiegati derivati liquido-cristallini (LC) è riportato da Schmidt-Mende e coll. [25], che hanno depositato direttamente da soluzione, film sottili con strutture ottimizzate per l'uso in fotodiodi e celle OPV utilizzando la auto-organizzazione tra materiali liquido-cristallini e materiali coniugati cristallini quali il composto liquido cristallino esa-peri-esabenzocoronene ed una perilene bisimmide (Figura 1.18). In tal modo sono stati prodotti film sottili, con un'ampia superficie interfacciale, in cui il perilene e l'esabenzocoronene, sono segregati verticalmente. Quando sono introdotti nei dispositivi, questi film mostrano risposta fotovoltaica con efficienza quantica esterna di oltre il 34% nei pressi di 490 nm.

Questi risultati derivano da un efficiente trasferimento di carica fotoindotto tra l'

esabenzocoronene ed il perilene, così come dal trasporto efficace di carica attraverso il sistema perilene esabenzocoronene verticalmente segregato rispetto agli elettrodi.

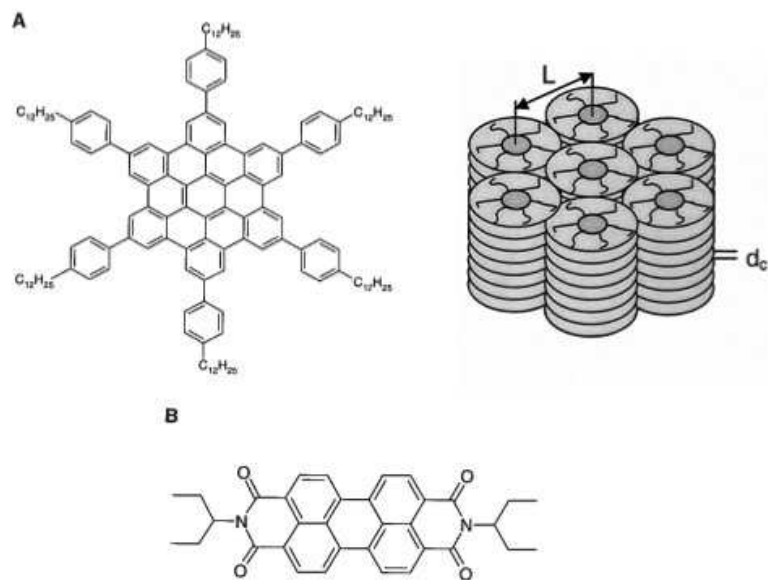


Figura 1.18: Composto liquido cristallino esa-peri-esabenzocoronene (A) ed una perilene bisimmide (B), e lo schema della loro auto-organizzazione

1.3 Scopo della tesi

Lo scopo di questo lavoro di tesi è la sintesi, caratterizzazione e studio delle proprietà ottiche di derivati perilenici bisimmidici, con proprietà semiconduttrici di tipo n, idealmente capaci di formare fasi ordinate. Tali derivati potrebbero, una volta accoppiati a sistemi elettron donatori, trovare applicazione in celle foto-voltaiche di terza generazione (*organic/polymer-based solar cells*) migliorandone potenzialmente l'efficienza. In particolare, una soluzione elegante al problema del disordine intrinseco delle eterogiunzioni a dispersione di massa basati su sistemi polimerici, può essere quello di realizzare nuovi derivati del perilene (perilene tetracarbone bisimmidici asimmetrici) liquido-cristallini polimerizzabili (mediante gruppi acrilici). Tali derivati possono essere impiegati insieme ad analoghi composti LC (ma di tipo donatore) per la formazione di eterogiunzioni di massa ordinate come quelle mostrate in Figura 1.19, sfruttando la formazione di strutture interdigitate tridimensionali orientate rispetto alla superficie degli elettrodi, le quali, dopo la deposizione della fase attiva, possano essere stabilizzate mediante reticolazione via polimerizzazione fotoiniziata dei doppi legami acrilici.

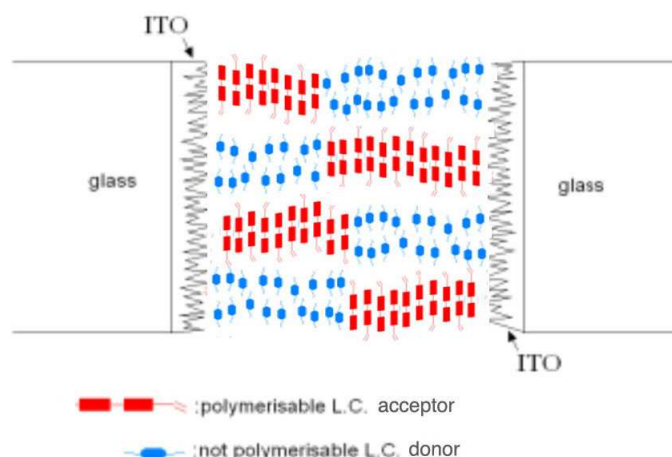


Figura 1.19: Rappresentazione schematica di una eterogiunzione di massa caratterizzata da fasi con strutture ordinate ed orientate dei semiconduttori p ed n

L'efficienza del trasporto di carica ad opera di derivati perilenici colonnari nelle celle OPVs è uno dei fattori chiave per la buona performance del dispositivo. L'efficienza è legata al grado di ordine e alla stabilità della fase colonnare. Per far ciò, una possibile via di stabilizzazione è la formazione di aggregati di tipo H.

A tale scopo, in questo lavoro di tesi, verranno sintetizzati e caratterizzati derivati perilenici la cui struttura è schematizzata in Figura 1.20.

La loro struttura è rivolta alla formazione di fasi ordinate allo stato solido grazie alla formazione di aggregati molecolari di tipo H, alla formazione di fasi liquido

crystalline at relatively low temperatures, to a high thermal stability and to the maintenance of the properties of n-type semiconductor of typical derivatives of perylene for use as acceptors in OPV-type photovoltaic cells.

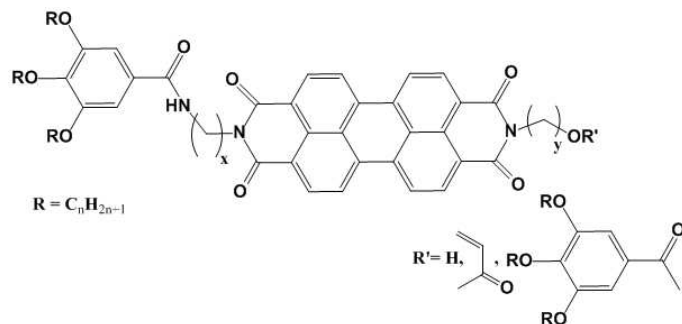


Figure 1.20: Derivative of perylene tetracarboxylic bisimide with potential liquid crystalline characteristics and auxiliary functional group.

Capitolo 2

Risultati e Discussione

2.1 Preparazioni

A partire da perilene tetracarbossidianidride (PTCDA), sono stati preparati diversi derivati perilenici con l'intento di ottenere materiali di tipo n (accettori) con caratteristiche fotofisiche utili per applicazioni nel campo fotovoltaico e con potenziale predisposizione alla formazione di sistemi ordinati, tali quindi da permettere l'ottenimento, quando mescolati con un materiale di tipo p (donatori), di eterogiunzioni a dispersione di massa con morfologia controllata.

In particolare, derivati perilenici bisimmidici, simmetrici ed asimmetrici, sono stati preparati al fine di ottenere materiali con proprietà liquido-cristalline.

I materiali con proprietà liquido-cristalline presentano l'abilità di organizzarsi spontaneamente in strutture altamente ordinate che, se disturbate, si riformano a dare la struttura originale. È evidente quindi il motivo del grande interesse che negli ultimi anni ha suscitato la possibilità di unire le caratteristiche liquido-cristalline di un materiale a sistemi con elevate potenzialità fotovoltaiche come il perilene.

Fra i requisiti essenziali per l'impiego di tali materiali in una cella fotovoltaica abbiamo che:

1. il cristallo liquido si formi a temperature relativamente basse;
2. che la struttura sia di tipo nematico o colonnare in dipendenza dal tipo di assemblaggio della cella;
3. che sia possibile una stabilizzazione delle strutture ordinate delle eterogiunzioni realizzate attraverso una reazione successiva di reticolazione per mezzo di opportune funzionalità polimerizzabili presenti nella molecola.

In letteratura, derivati perilenici con carattere liquido-cristallino sono stati preparati attraverso diversi approcci. Cormier e Gregg [36], ad esempio, prepararono diversi derivati, mostrati in Figura 2.1, dei quali molti presentavano carattere liquido-

cristallino in un ampio spettro di temperature.

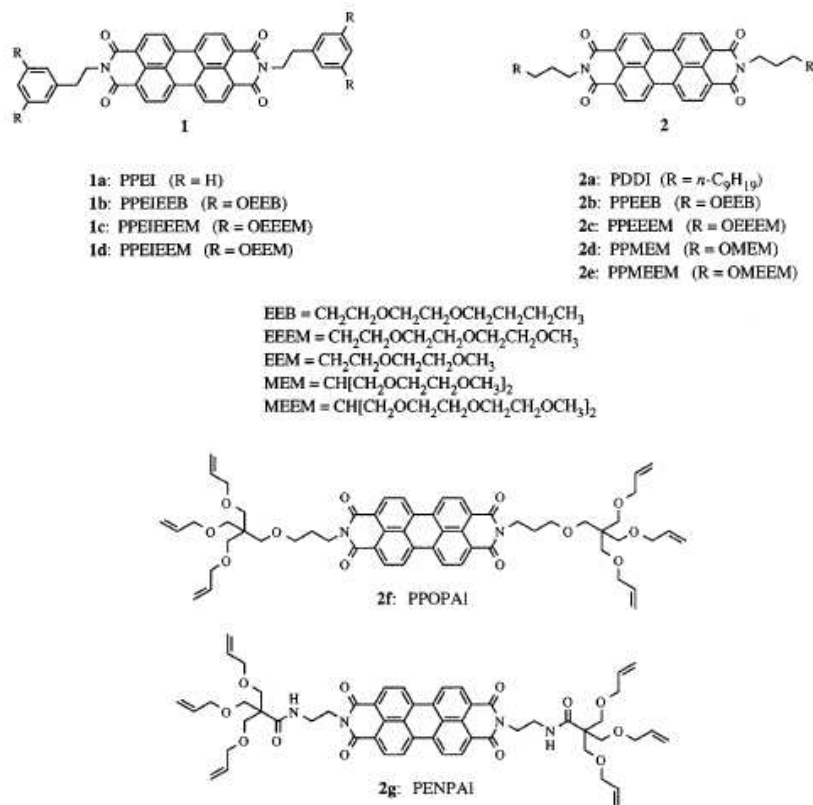


Figura 2.1: Strutture dei derivati perilenici proposte da Cormier e Gregg [36]

Questo studio non permise la determinazione di una caratteristica strutturale univoca richiesta per realizzare composti con fasi liquido-cristalline, ma permise di trarre alcune linee guida. Per esempio, è stato possibile determinare che:

- la sostituzione di gruppi polieterei a gruppi eterici insaturi; determina una diminuzione nelle temperature di transizione delle fasi dovuta ad una maggiore mobilità dei sostituenti.
- in funzione del grado di ramificazione del sostituente sull'azoto immidico perilenico sono state osservate differenze nel carattere liquido-cristallino: sostituenti ramificati possono interferire infatti con la stretta e regolare aggregazione molecolare richiesta per l'ottenimento della fase liquido-cristallina;
- l'abilità di formare legami ad idrogeno intermolecolari, determina l'aumento delle temperature di fusione.

Una struttura in accordo con le suddette osservazioni è quella mostrata in Figura 2.2.

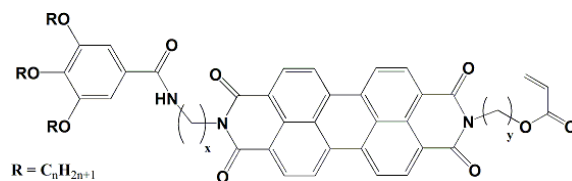
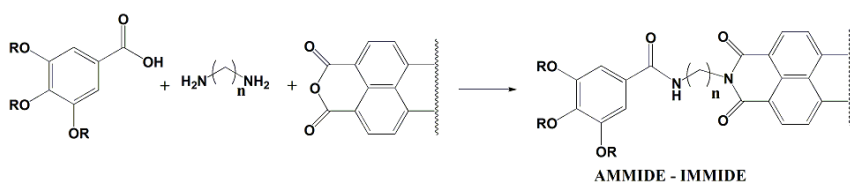


Figura 2.2: Derivati perilenici con potenziale carattere cristallo-liquido e polimerizzabili

La scelta di un derivato dell'acido gallico, presente come sostituente nella molecola, è dettata dal fatto di poter agevolare la formazione di aggregati ordinati, via stacking $\pi - \pi$ che coinvolgono sia il core perilenico che l'anello benzenico del sostituente immidico. I sostituenti -OR sull'anello benzenico sono stati scelti con catene alchiliche lineari in dipendenza del tipo di cristallo che si vuole ottenere, così come la lunghezza dello spaziatore metilenico tra i due sistemi aromatici.

In questo lavoro di tesi, è stata seguita una strategia sintetica finalizzata ad ottenere derivati perilenici con struttura del tipo di quella mostrata in Figura 2.2. Sono state seguite due strategie di sintesi (Figura 2.3) per ottenere derivati perilenici di tipo:

1. Ammide - Immide



2. Estere - Immide

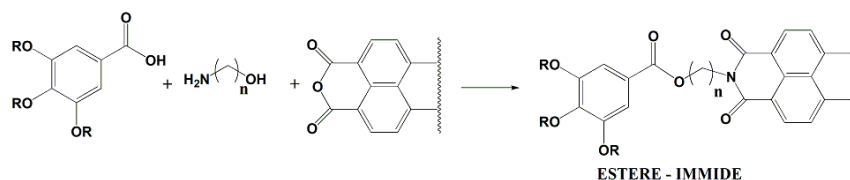


Figura 2.3: Schema generale di sintesi derivati Ammide-Immide (in alto) e Estere-Immide (in basso)

Con riferimento alla Figura 2.3 sono stati pertanto preparati i derivati gallici **1b-f** riportati in Figura 2.4. I derivati gallici sono stati utilizzati per la sintesi di derivati immidici perilenici sia simmetrici che asimmetrici. In particolare, per la sintesi dei composti perilenici simmetrici, i derivati gallici **1e-f** sono stati fatti reagire con *Perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride* (PTCDA) per ottenere quelli simmetrici Ammide-Immide (Figura 2.5), mentre il cloruro acilico **1d** è stato utilizzato per la sintesi del perilene simmetrico Estere-Immide.

Per la sintesi dei prodotti asimmetrici, invece, è stato adottato lo schema riportato in Figura 2.7. I derivati bisimmidici asimmetrici sono entrambi di tipo Ammide-

Immide, con diversa lunghezza di catena spaziatrice e con un gruppo ossidrilico al termine di una catena di cinque gruppi metilenici. I composti con i gruppi polimerizzabili acrilici riportati in Figura 2.7 verranno sintetizzati in un successivo lavoro di tesi e di ricerca.

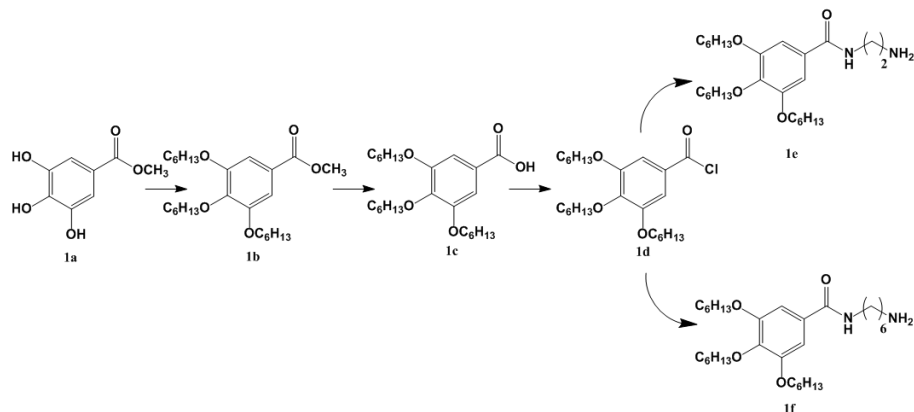


Figura 2.4: Schema di sintesi dei derivati gallici 1b-f

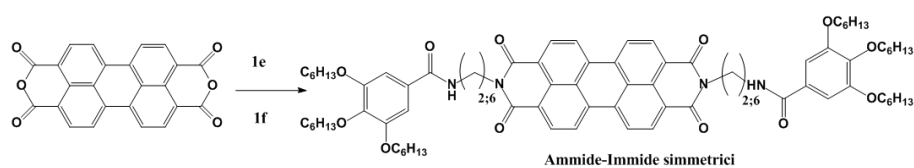


Figura 2.5: Schema di sintesi dei derivati simmetrici perilenici Ammide - Immide

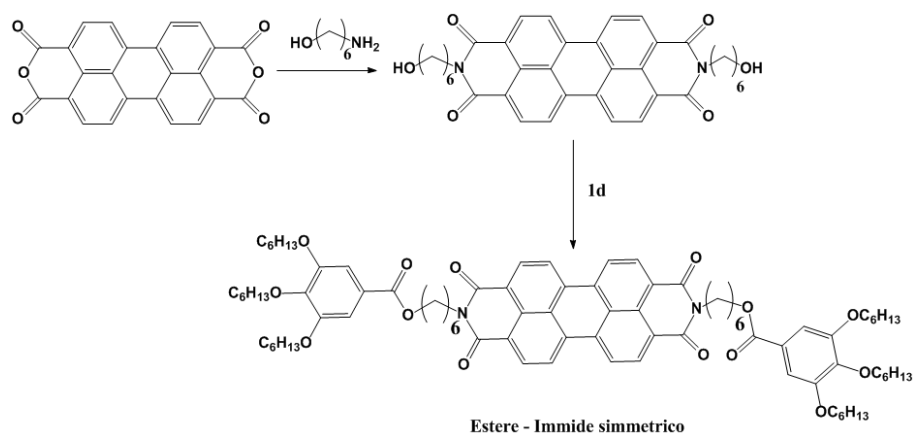


Figura 2.6: Schema di sintesi del derivato simmetrico perilenico Estere - Immide

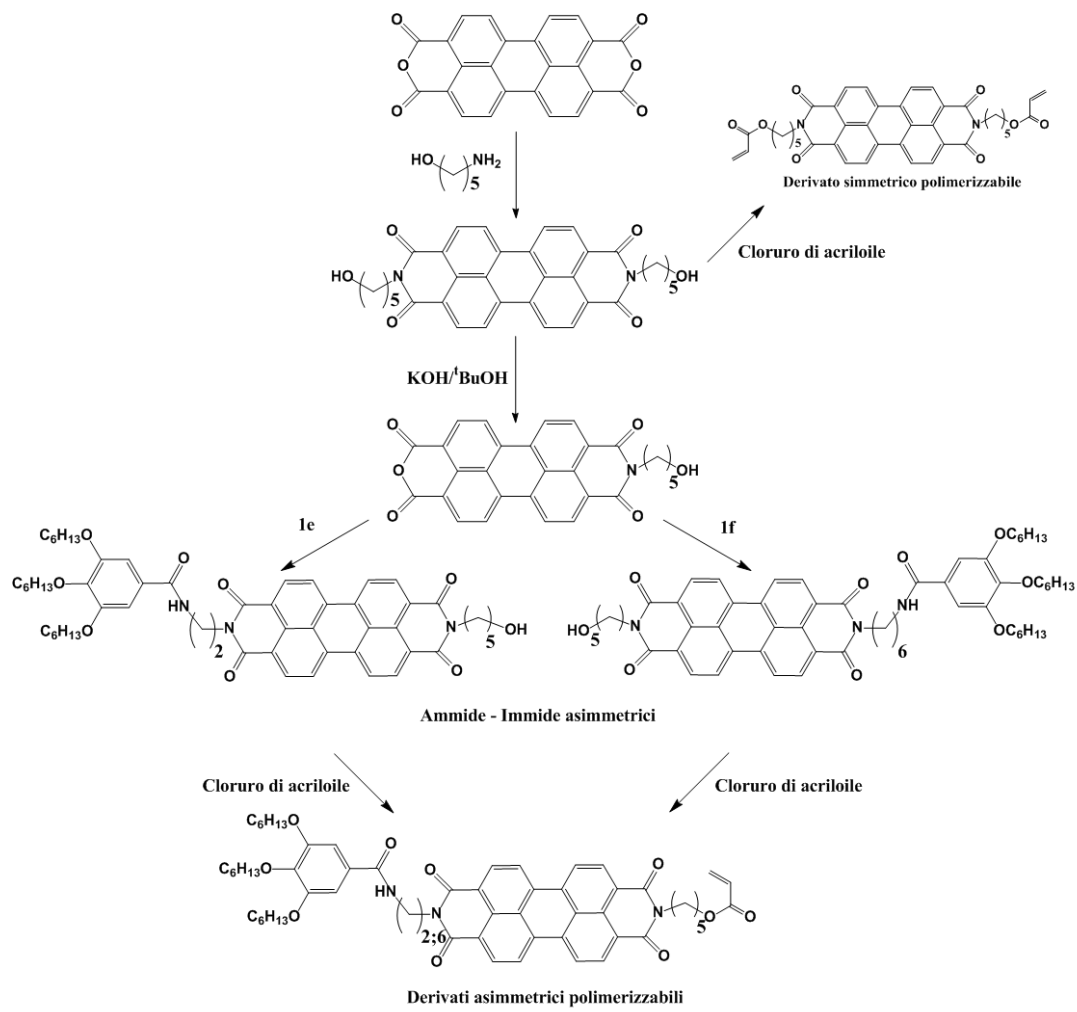


Figura 2.7: Schema di sintesi dei derivati asimmetrici perilenici Ammide - Immide

2.1.1 Sintesi dei derivati gallici

L'introduzione di sistemi tri-alchilossi-fenilici (derivati gallici) su un sistema perilenico può potenzialmente indurre caratteristiche cristallo-liquide al materiale [35,37]. Le sintesi dei derivati gallici sono state effettuate a partire dal prodotto commerciale *Metile-3,4,5-triidrossibenzoato* seguendo tre diversi passaggi come indicati in letteratura [38].

La sintesi del primo derivato *Metile-3,4,5-tri(esilossi)benzoato* (1b, **triC6OB-COOMe**) è avvenuta per reazione di alchilazione tra i gruppi ossidrilici e l'1-bromoesano. Il derivato si presenta come un olio di colore giallo per la presenza nel derivato delle tre catene alchiliche ciascuna con 6 gruppi metilenici. L'*Acido 3,4,5-tri(esilossi)benzoico* (1c, **triC6OB-COOH**), ottenuto per reazione di saponificazione con una miscela alcolica KOH/EtOH di 1b, si presenta come un solido di colore bianco.

Il trattamento sotto condizioni di riflusso dell'acido **triC6OB-COOH** con cloruro di tionile (SOCl₂), ha portato alla formazione del *3,4,5-tri(esilossi)benzoilcloruro* (**triC6OB-COCl**, 1d), che si presenta come un olio di colore giallo.

La caratterizzazione dei tre derivati sintetizzati ha riguardato innanzitutto misure spettroscopiche di tipo FT-IR (Figura 2.8) e NMR in soluzione (sia al protone che al carbonio, Figura 2.9 a-b).

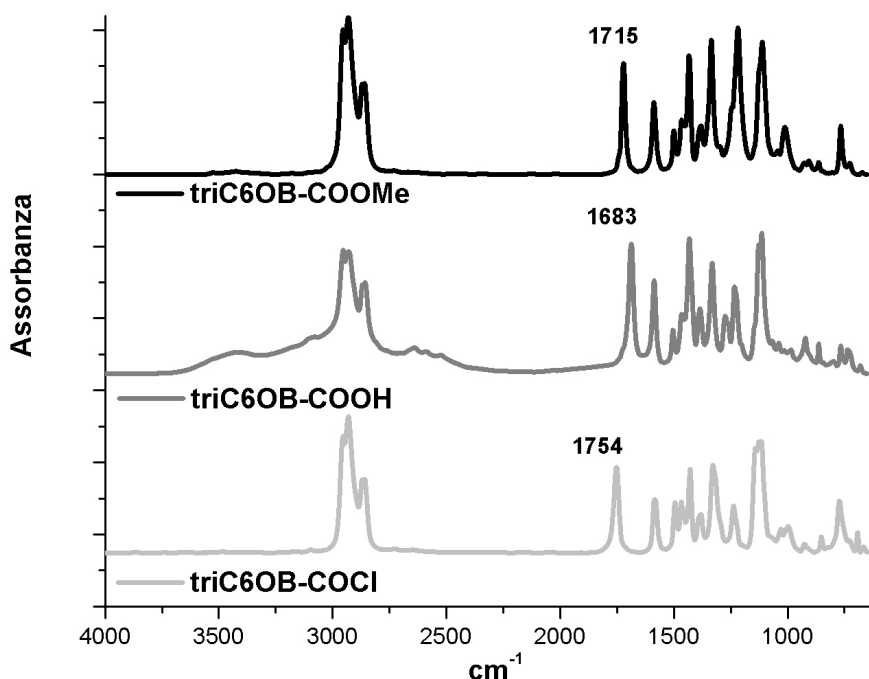
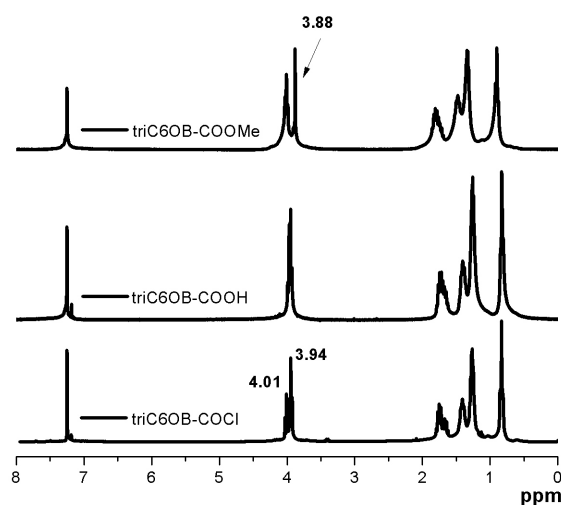


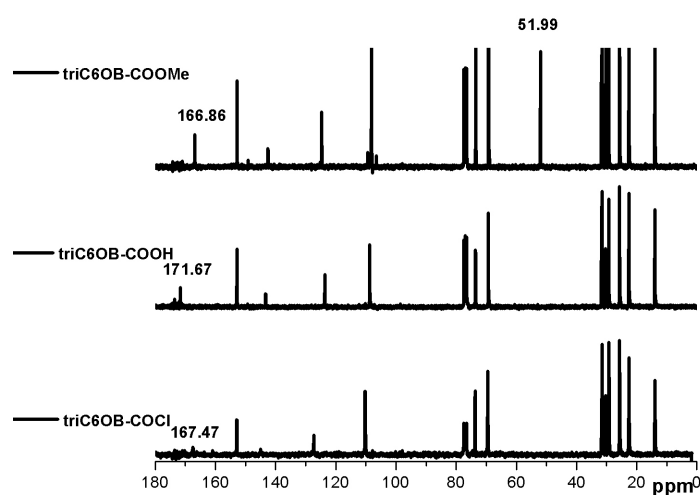
Figura 2.8: Spettri FT-IR di **triC6OB-COOMe**, **triC6OB-COOH** e **triC6OB-COCl**.

Negli spettri FT-IR (Figura 2.8) si può osservare lo shift della banda attribuita al moto di stretching del legame C=O dell'estere **triC6OB-COOMe** (1715 cm^{-1}) a 1683 cm^{-1} per l'acido **triC6OB-COOH**, ed a 1754 cm^{-1} del cloruro acilico **triC6OB-COCl**. Questi spostamenti sono indice dell'avvenuta reazione nei diversi passaggi. Inoltre, l'assenza in ogni spettro di assorbimenti residui del composto precedente permette di affermare che i campioni ottenuti sono puri.

Gli spettri di risonanza magnetica $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ dei tre derivati gallici **1b**, **1c** ed **1d** sono riportati in Figura 2.9.



(a) $^1\text{H-NMR}$



(b) $^{13}\text{C-NMR}$

Figura 2.9: Spettri (a) $^1\text{H-NMR}$ e (b) $^{13}\text{C-NMR}$ dei derivati gallici **triC6OB-COOMe**, **triC6OB-COOH** e **triC6OB-COCl** in CDCl_3

In Figura 2.9 (a) sono mostrati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei tre composti. Nello spettro del **triC6OB-COOMe** (in alto) si osserva la presenza di un segnale a 3.88 ppm relativa alla risonanza dei protoni del gruppo metilico estereo. Questo segnale é assente nello spettro di risonanza di **triC6OB-COOH** (spettro centrale nella figura) ed in quello di **triC6OB-COCl** (in basso). In questo ultimo spettro sono invece presenti i segnali a 4.01 ppm, relativo alla risonanza dei protoni del gruppo CH_2 legato all'ossigeno etereo in posizione *para* rispetto al carbonile, ed il segnale a 3.94 ppm, relativo alla risonanza dei due gruppi CH_2 legati agli ossigeni eterei in posizione *meta* al carbonile. Questo sdoppiamento del segnale dei protoni dei gruppi O-CH_2 , presente come unico segnale negli spettri $^1\text{H-NMR}$ di **triC6OB-COOMe** e di **triC6OB-COOH** é un effetto dovuto allo spin del cloro.

L'analisi di risonanza magnetica del carbonio ^{13}C (Figura 2.9 (b)) conferma quanto detto. In particolare, nello spettro mostrato per **triC6OB-COOMe** (in alto) é presente un segnale a 51.99 ppm relativo al carbonio del gruppo CH_3 legato all'ossigeno estereo ed il segnale di risonanza del carbonio carbonilico a 166.86 ppm. Insieme alla scomparsa del segnale relativo al carbonio metilico si osserva lo shift dei segnali relativi al carbonio del gruppo carbonilico C=O a 171.67 ppm per **triC6OB-COOH** (spettro centrale). L'ulteriore shift del segnale per il C=O a 167.47 ppm nello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di **triC6OB-COCl**, conferma la formazione del cloruro acilico.

Per quanto riguarda invece i due derivati gallici *N*-(2-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide (**triC6OBC2-NH2**, **1e**) ed *N*-(6-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide (**triC6OBC6-NH2**, **1f**) (Figura 2.4), sono stati ottenuti per ammidazione del cloruro acilico **1d** con diammine lineari con diversa quantità di gruppi metilenici (2 o 6).

Per confermare l'avvenuta reazione di ammidazione, viene mostrato lo spettro FT-IR di **triC6OBC2-NH2** (quello di **triC6OBC6-NH2** presenta bande di assorbimento del tutto simili a questo) riportato a confronto con quello del cloruro acilico di partenza (Figura 2.10).

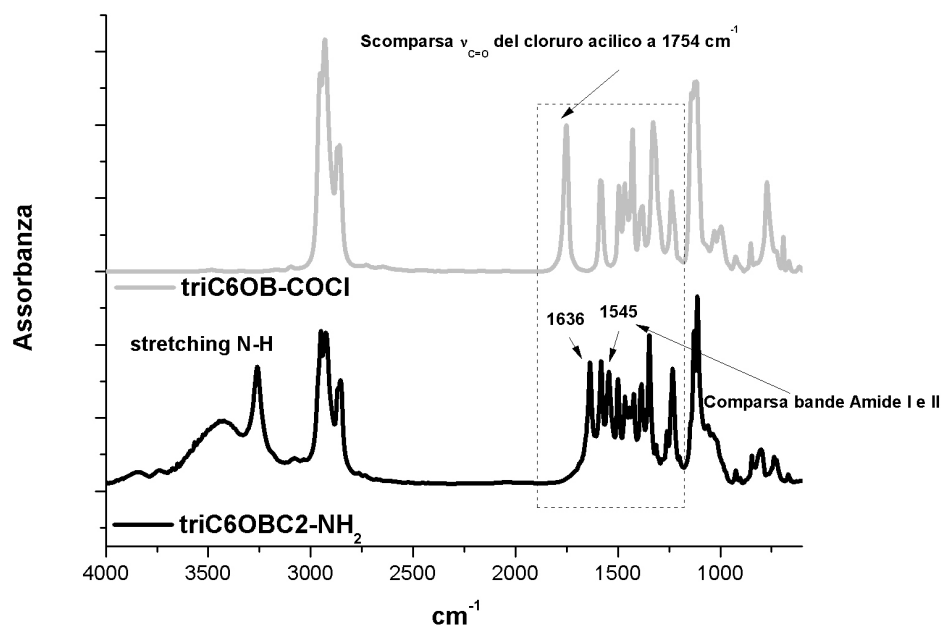
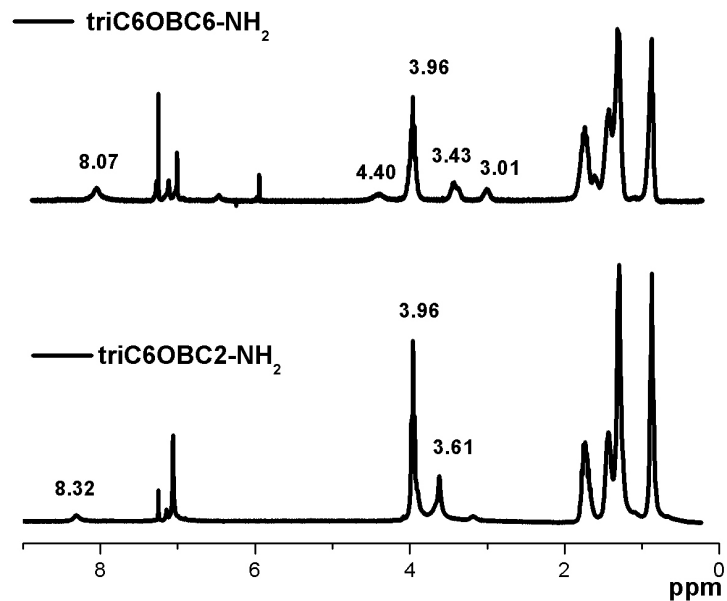
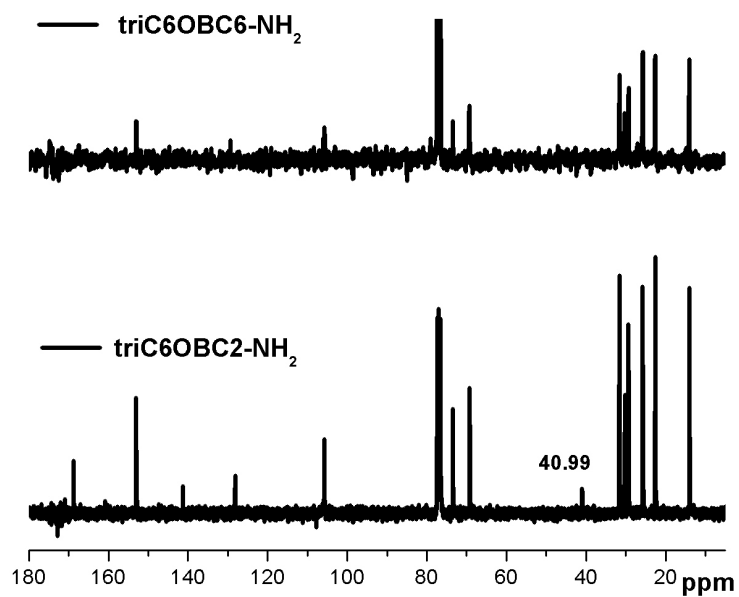


Figura 2.10: Confronto tra spettro FTIR di **triC6OB-COCl** (in alto) e **triC6OBC2-NH2** (in basso).

Dagli spettri si osserva la scomparsa della banda dello stretching del gruppo carbonilico (C=O) del cloruro acilico a 1754 cm^{-1} e la comparsa, in vece, di bande relative ai moti vibrazionali del legame N-H ammidico ovvero: (i) stretching N-H tra $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ e (ii) bande dell'amide I a 1636 cm^{-1} e amide II a 1545 cm^{-1} . L'analisi NMR effettuata sulle due ammine ha confermato le strutture ottenute. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ di **triC6OBC6-NH2**, in alto in Figura 2.11(a), si osservano i segnali a 8.07 ppm, dovuto alla risonanza del protone legato all'azoto ammidico (N-H amide), a 4.40 ppm dovuto ai protoni CH_2 del gruppo metilenico legato all'azoto ammidico, a 3.96 ppm dovuto ai protoni dei gruppi metilenici legati agli ossigeni eteri O-CH_2 , a 3.43 ppm dovuti ai protoni del gruppo CH_2 legato all'azoto amminico, ed a 3.01 ppm attribuibile alla risonanza dei protoni del gruppo amminico NH_2 .



(a) Spettri ¹H-NMR (CDCl₃)



(b) Spettri ¹³C-NMR (CDCl₃)

Figura 2.11: Spettri (a)¹H-NMR e (b)¹³C-NMR dei derivati gallici triC6OBC6-NH₂ e triC6OBC2-NH₂ in CDCl₃.

Alcuni dei segnali osservati per il primo sistema ammido-amminico (spaziatore piú lungo) risultano spostati una volta diminuita la lunghezza della catena alchilica che separa le due funzionalit  azotate. Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ di **triC6OBC2-NH2**, riportato in basso nella Figura 2.11 (b), si osserva come il segnale dovuto al protone legato all'azoto imidico venga a cadere a ppm piú elevati (8.32 ppm) rispetto al corrispondente segnale visto per il sistema con spaziatore ammido/ammina formato da 6 unit  metileniche. Non sono influenzati, invece, dalla lunghezza della catena separatrice, i segnali dei protoni legati agli ossigeni eteri (O-CH_2) delle ramificazioni sull'anello benzoico; il segnale per questi protoni   presente, infatti, a 3.96 ppm come nel caso precedentemente descritto. Il segnale dei protoni del gruppo metilenico legato all'azoto ammidico si ritrova a chemical shift piú basso (3.62 ppm) rispetto al corrispondente segnale per **triC6OBC6-NH2**; questi protoni risultano quindi piú schermati a causa della vicinanza del sistema amminico. Il segnale attribuito alla risonanza dei protoni amminici, a 3.08 ppm   poco evidente.

  evidente dagli spettri $^{13}\text{C-NMR}$ mostrati in Figura 2.11 (b), che i due composti sintetizzati presentano le stesse funzionalit . Nello spettro di **triC6OBC2-NH2** (in basso nella figura), si pu  notare la presenza di un segnale a 40.99 ppm assente nel primo composto; questo segnale si attribuisce alla risonanza di CH_2 legato all'azoto ammidico per effetto della presenza dell' NH_2 vicinale.

Le rese ottenute sono in accordo con la letteratura ($\sim 70\%$). Questi derivati gallici sono stati utilizzati successivamente per la sintesi delle bis-immidi perileniche simmetriche ed asimmetriche.

2.1.2 Sintesi dei derivati perilenici simmetrici Ammide-Immide e Estere-Immide

I tre derivati perilenici bisimmidici preparati sono stati, con riferimento alle Figure 2.5 e 2.6:

- **4a**, N,N'-bis-(2-etil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6**);
- **4b**, N,N'-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**);
- **6**, N,N'-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzoato-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**).

I tre derivati sono stati ottenuti a partire da perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride (PTCDA) disponibile commercialmente, secondo le procedure indicate da Jancy e Asha [35].

Il prodotto ammidico **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** ed il prodotto ammidico **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** sono il risultato di una reazione di ammidazione del PTCDA ad opera del gruppo amminico dei derivati gallici **1e** e **1f** (Figura 2.4).

Per la preparazione dell' **Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**, è stato prima sintetizzato, attraverso reazione di ammidazione di PTCDA con 6-ammino-1-esanolo, il derivato bisimmidico simmetrico N,N'-bis(6-esanolo)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**HOC6-PBI-C6OH**) (Figura 2.6) [39]. Il diolo così preparato è stato fatto reagire con il cloruro acilico **triC6OB-COCl** per avere il derivato simmetrico Estere-Immide.

In Figura 2.12 sono riportati gli spettri FT-IR dei tre derivati bisimmidici simmetrici preparati. Dal confronto degli spettri si nota la presenza, nei due derivati ammidici **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** e **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**, delle bande attribuite ai moti di stretching N-H nella regione dello spettro $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ (queste bande non sono presenti nel derivato estereo); per contro, nel derivato estereo **Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** è presente la banda del gruppo C=O estereo intorno a 1780 cm^{-1} che affianca quelle dello stretching C=O bisimmidico del derivato perilenico.

La caratterizzazione NMR ha permesso di osservare l'avvenuta reazione di ammidazione che ha portato alla formazione di **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**. Dagli spettri in Figura 2.13 si osserva, appunto, la scomparsa del segnale a 3.01 ppm dei protoni legati all'azoto amminico ed il relativo spostamento del segnale attribuito ai protoni del gruppo CH₂ legato, a denunciare la presenza di un legame immidico. Le rese ottenute sono in accordo con la letteratura ($\sim 55\%$).

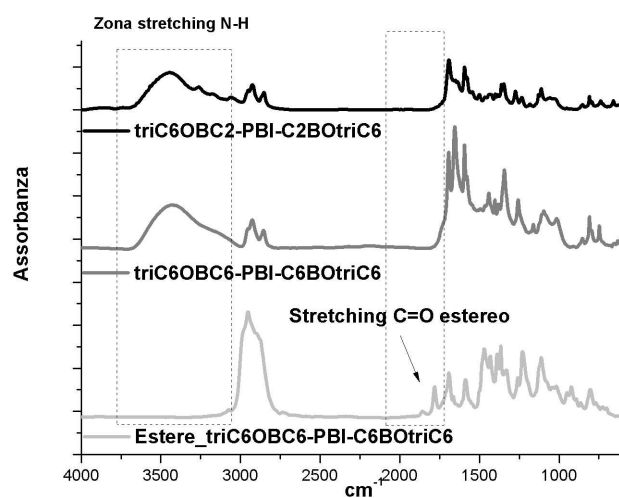


Figura 2.12: Confronto degli spettri FTIR dei derivati simmetrici ammidici **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** (in alto), **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** (al centro), ed il derivato simmetrico estereo **Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** (in basso).

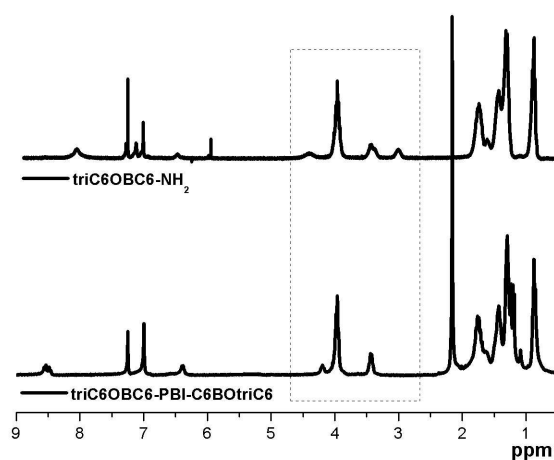


Figura 2.13: Confronto degli spettri $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) dell'ammina **triC6OBC6-NH₂** (in alto) e del corrispondente derivato perilenico bisimmidico **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** (in basso).

2.1.3 Sintesi dei derivati perilenici asimmetrici Ammide-Immide

In questo lavoro di tesi, la preparazione di sistemi bisimmidici asimmetrici é senza dubbio un punto di fondamentale importanza. La possibilitá di indurre su di un sistema perilenico planare proprietá cristallo-liquide e contemporaneamente permettere la presenza di un doppio legame di tipo acrilico che possa essere polimerizzato,

porta alla necessità di preparare derivati asimmetrici del perilene.

Lo schema di reazioni scelto ed utilizzato per realizzare composti bisimmidici asimmetrici é riportato in Figura 2.14.

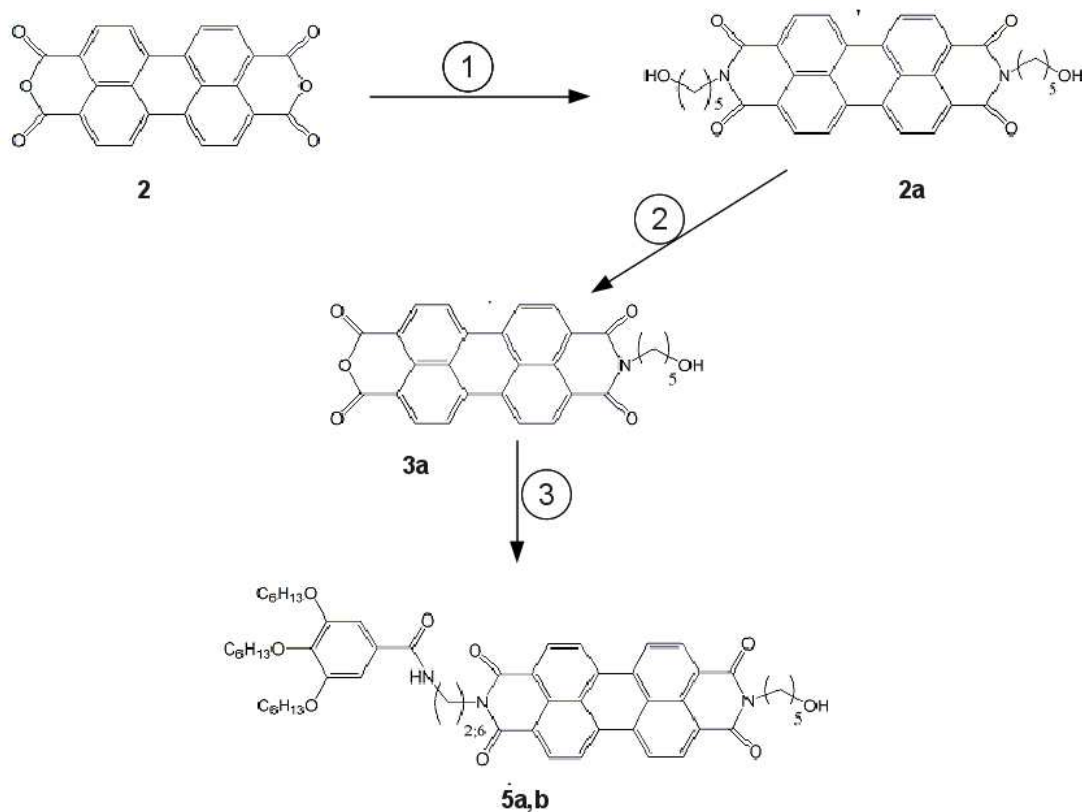


Figura 2.14: Schema delle reazioni per la sintesi dei derivati asimmetrici **triC6OBC2-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C5OH** (**5a,b**), a partire da PTCDA.

La sintesi indicata in Figura 2.14 come numero 1, per ottenere l'intermedio N,N-bis-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-teracarbossi-diimide (**HOC5-PBI-C5OH**) **2a**, é la stessa indicata per la sintesi del composto **HOC6-PBI-C6OH** (**2b**, Figura 2.6) che si differenzia dal primo solo per il numero di unità CH_2 sulle catene lineari.

Dal derivato bisimmidico, per trattamento con una soluzione di KOH in *ter*-butil alcol é stato ottenuto il derivato anidridico-immidico N-(5-pentanol)-3,4-anidride-9,10-immide (**Anid-PMI-C5OH**, **3a**) in Figura 2.14, che si presenta come solido di colore rosso scuro.

Il terzo ed ultimo passaggio della sintesi é una reazione di ammidazione sulla monoanidride rispettivamente con l'ammina **triC6OBC2-NH2**, per la sintesi del composto **5a**, o l'ammina **triC6OBC6-NH2**, per la sintesi del composto **5b**.

Le spettroscopie FT-IR ed $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ confermano la riuscita dei passaggi svolti per ottenere i derivati asimmetrici desiderati. Con riferimento agli spettri FT-IR mostrati in Figura 2.15 per il diolo **HOC5-PBI-C5OH** e per l'anidride-immide

Anid-PMI-C5OH (primi due spettri mostrati in alto) si può concludere che:

- la presenza di bande per lo stretching del legame O-H intorno a 3400 cm^{-1} , la presenza delle bande bisimmetriche, unite all'assenza di bande di sistemi anidridici sono segno del successo della reazione di immidazione del PTCDA;
- la presenza contemporanea di assorbimenti del legame carbonilico in un sistema anidridico (bande di stretching a valori superiori a 1700 cm^{-1}) e del legame carbonilico in sistemi immidici (bande di stretching a valori inferiori a 1700 cm^{-1}).

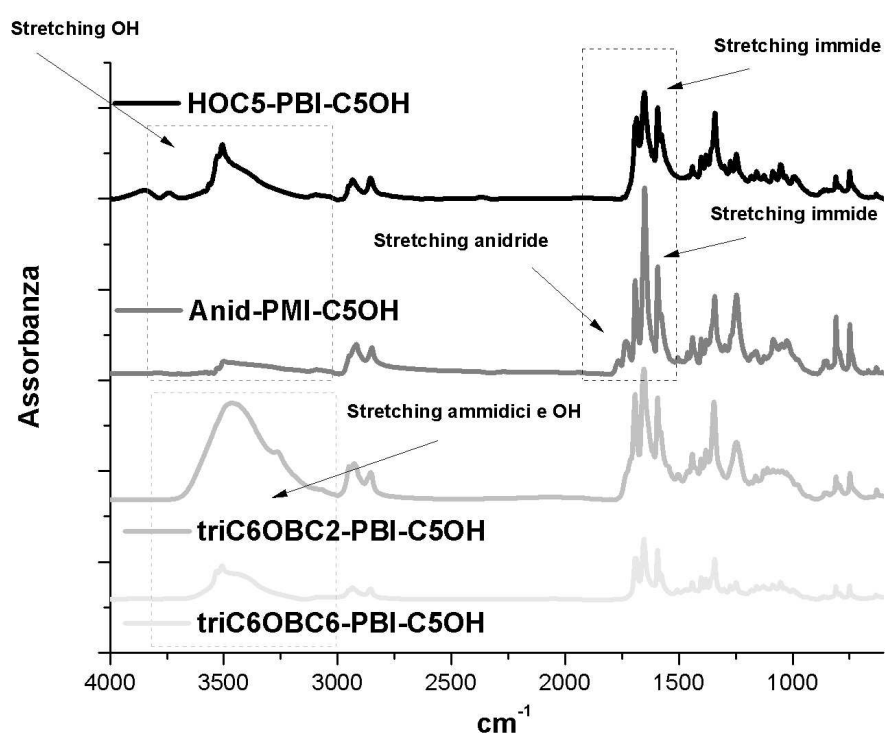


Figura 2.15: Schema delle reazioni per la sintesi dei derivati asimmetrici **triC6OBC2-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C5OH** (5a,b), a partire da PTCDA.

Negli spettri FT-IR dei derivati asimmetrici **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** e **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** si osservano sia le bande di stretching dei legami N-H ammidici che dei legami O-H ossidrilici. Le bande relative alla vibrazione del sistema anidridico sono scomparse. Questi dati confermano che il nuovo derivato è di tipo bisimmidico, ma asimmetrico.

La Figura 2.16 riporta un confronto degli spettri $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$) ottenuti dai campioni dei due composti asimmetrici (Figura 2.16(a), in basso) ed i due intermedi di reazione, il diolo **HOC5-PBI-C5OH** (Figura 2.16(a), in alto) e la monoanidride

Anid-PMI-C5OH. Nell'ingrandimento della zona dello spettro dove si hanno i segnali di risonanza dei protoni di sistemi aromatici (Figura 2.16(b)) si nota lo shift dei segnali nel passaggio dalla bisimmide alla monoanidride-immide.

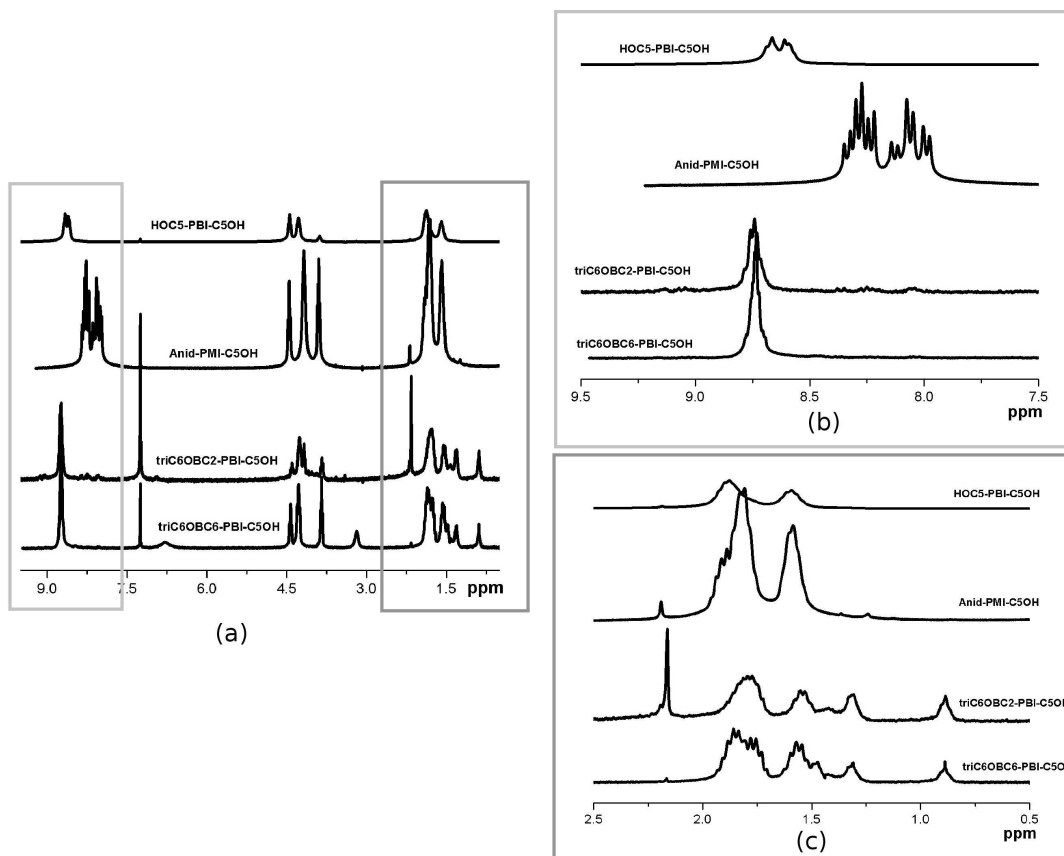


Figura 2.16: Spettro ¹H-NMR dei composti **HOC5-PBI-C5OH**, **Anid-PMI-C5OH**, **triC6OBC2-PBI-C5OH**, **triC6OBC6-PBI-C5OH** (a); ingrandimento della zona spettrale dei segnali di protoni aromatici (b); ingrandimento della zona spettrale dei segnali di protoni di sistemi alchilici (c).

La scarsa solubilità dei prodotti non ha permesso di ottenere soluzioni a concentrazioni adatte per una buona risoluzione degli spettri NMR anche se l'asimmetria dei sistemi anidridico-immidici è comunque qualitativamente evidenziata dallo sdoppiamento, piuttosto chiaro, di questi segnali.

Nella zona dello spettro in cui si ritrovano i segnali dovuti alla risonanza dei protoni presenti sulle catene alchiliche (Figura 2.16(c)), invece, si possono osservare i segnali dovuti alle catene alchiliche dei sostituenti eteri sul derivato gallico; in particolare, è evidente il segnale dei protoni del gruppo metilico CH₃ terminale delle catene -OC₆H₁₃.

Per caratterizzare i prodotti ottenuti, sono state realizzate anche delle spettroscopie di risonanza magnetica del carbonio ¹³C in soluzione di CDCl₃/TFA-d. La scarsa solubilità dei composti non ha permesso di avere soluzioni a concentrazioni utili per

uno spettro risolto dei campioni anche operando lunghi tempi di accumulo delle scansioni.

In Figura 2.17 sono riportati gli spettri registrati per i diversi campioni (a). Nell'ingrandimento della zona spettrale in cui si possono osservare i segnali dei gruppi carbonilici (b) si può notare un doppio segnale carbonilico, immidico ed anidridico, nello spettro di **Anid-PMI-C5OH** e la presenza dei segnali C=O ammidici dei derivati asimmetrici. Nella zona dei carboni alifatici (c), si osserva un aumento del numero dei segnali per i sistemi contenenti i derivati gallici (dovute ai metileni interni delle catene alchiliche dei gruppi eterei).

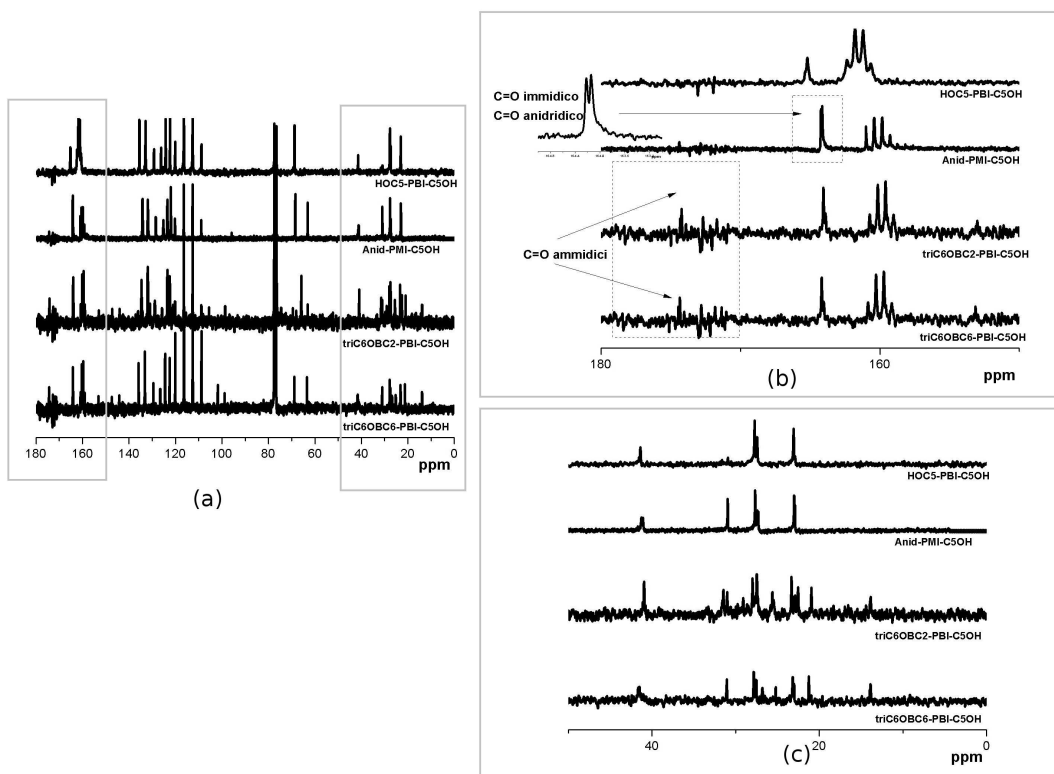


Figura 2.17: Spettro ^{13}C -NMR dei composti **HOC5-PBI-C5OH**, **Anid-PMI-C5OH**, **triC6OBC2-PBI-C5OH**, **triC6OBC6-PBI-C5OH** (a); ingrandimento della zona spettrale dei segnali di carboni carbonilici (b); ingrandimento della zona spettrale dei segnali di carboni alifatici (c).

Per quanto riguardano le rese dei derivati asimmetrici, lo step piú critico é quello della sintesi dell'anidride-immide che fa abbassare notevolmente la resa ($\sim 40\%$).

2.2 Studio delle proprietà termodegradative dei derivati perilenici sintetizzati

Per valutare la stabilità termica dei derivati perilenici sintetizzati, sono state effettuate analisi termogravimetriche TGA in aria condotte con una velocità di riscaldamento di 5 °C/min che risulta essere una velocità di scansione piuttosto lenta per gli standard TGA che in genere vengono, invece, effettuate con una velocità pari a 10°C al minuto. La scelta di una velocità più lenta di scansione è stata fatta per poter meglio analizzare le perdite di peso, data la complessità della struttura chimica dei derivati perilenici sintetizzati; più lenta è la scansione di temperatura, meglio sono evidenziate le degradazioni delle singole componenti.

Tutti i derivati perilenici analizzati mostrano temperature di degradazione piuttosto elevate, superiori a 250 °C come evidenziato in letteratura [40–44]; Sono state analizzate, in particolare, le temperature di “inlection point” (calcolate dai minimi delle derivate dei termogrammi) ovvero quelle temperature alle quali si ha la massima pendenza delle curve termogravimetriche.

Le curve TGA presentano più steps degradativi che sono attribuibili alla degradazione dei vari gruppi del derivato perilenico. In particolare, analizzando le curve dei campioni preparati per la sintesi del derivato asimmetrico con spaziatore a sei atomi di carbonio **HOC5-PBI-C5OH** (Figura 2.18), **Anid-PMI-C5OH** (Figura 2.19) e **triC6OBC6-PBI-C5OH** (Figura 2.20), è possibile osservare per tutti i campioni uno step di

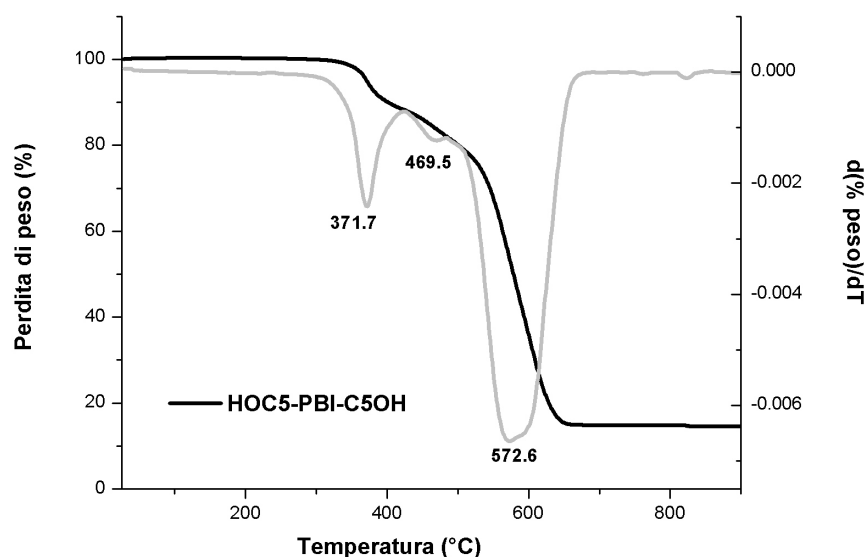


Figura 2.18: Curva TGA e sua derivata del derivato perilenico simmetrico **HOC5-PBI-C5OH**

degradazione con T_{infl} di circa 375 °C, attribuibile alla perdita della catena laterale immidica $-C_5H_{10}OH$, ed uno step di degradazione a temperature superiori ai 500 °C, dovuto alla degradazione degli anelli condensati perilenici.

Nel termogramma del diolo e dell'anidride-immide (Figure 2.18 e 2.19) è, invece, possibile evidenziare un'ulteriore degradazione a circa 470-475 °C. Questo step degradativo si attribuisce a successive degradazioni della catena laterale persa precedentemente.

Nel termogramma del composto **Anid-PMI-C5OH**, si osserva inoltre uno sdoppiamento della derivata a temperature superiori a 500 °C dovute probabilmente alla presenza nella molecola sia del gruppo anidridico che immidico.

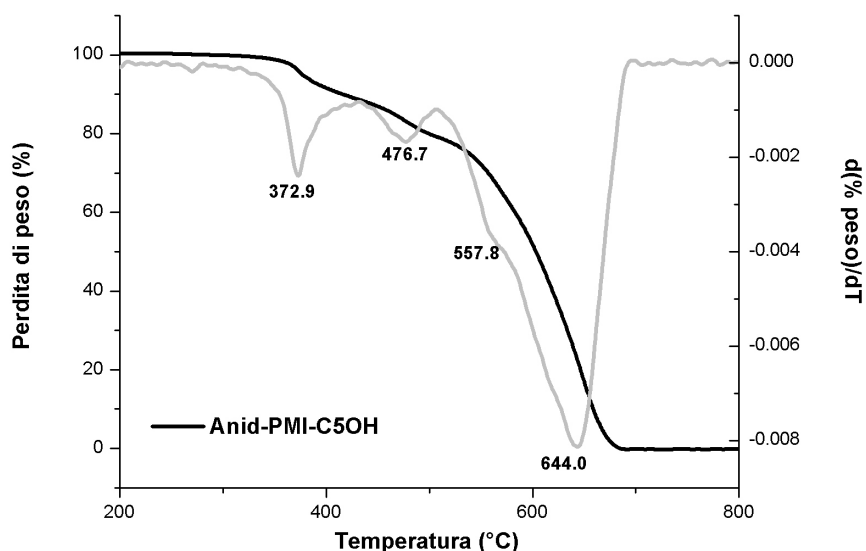


Figura 2.19: Curva TGA e sua derivata del derivato perilenico **Anid-PMI-C5OH**

Nel termogramma del derivato asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH**, mostrato in Figura 2.20, sono osservabili steps corrispondenti alle molteplici degradazioni a cui va incontro la molecola all'aumentare della complessità della struttura e quindi della presenza di diversi gruppi funzionali al suo interno. Sono presenti, infatti:

- il gruppo ammidico della catena spaziatrice tra il derivato gallico e il gruppo perilenico;
- il gruppo gallico;
- il gruppo ossidrilico (nell'altra catena laterale);
- i gruppi bisimmidici del derivato perilenico;

- il gruppo perilenico.

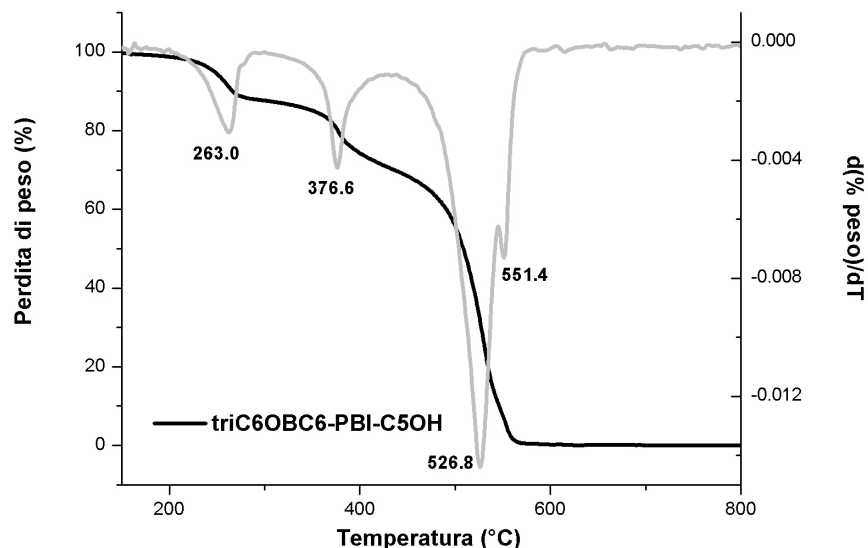


Figura 2.20: Curva TGA e sua derivata del derivato perilenico asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH**

Oltre agli steps già esaminati in precedenza, nel derivato asimmetrico è presente uno step a temperatura inferiore (circa 263 °C) attribuibile alla degradazione del derivato gallico. La degradazione degli altri gruppi è evidenziabile ad alte temperature dove è presente un nuovo minimo della derivata.

La stabilità termica, invece, del derivato simmetrico **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** (Figura 2.21), corrispondente dell'asimmetrico prima analizzato, mostra due steps degradativi attribuibili appunto alla degradazione del gruppo laterale gallico (357 °C) e al gruppo perilenico (531 °C). Dal confronto tra la curva TGA del derivato simmetrico (Figura 2.21) e quella del derivato asimmetrico (Figura 2.20) si può evidenziare una temperatura di inizio degradazione del derivato asimmetrico nettamente inferiore di quello simmetrico (la prima perdita in peso si ha, infatti, a circa 100 °C al di sotto di quella del simmetrico). Questa stabilità termica è maggiore proprio in virtù della simmetria della molecola [40, 42].

La maggiore affinità tra i derivati simmetrici rispetto agli asimmetrici si può evidenziare dalla presenza di un residuo carbonioso finale attribuibile a sistemi più complessi formati dalle interazioni dei derivati più forti tra i derivati simmetrici. In entrambi i casi il residuo corrisponde a circa il 10% in peso della quantità iniziale. Ben diversa, data la natura stessa del derivato perilenico, è la curva TGA del composto **Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** mostrata in Figura 2.22. Come si nota, la

perdita di peso del derivato avviene in un unico step. Questo comportamento può essere attribuito sia alla presenza del gruppo estereo.

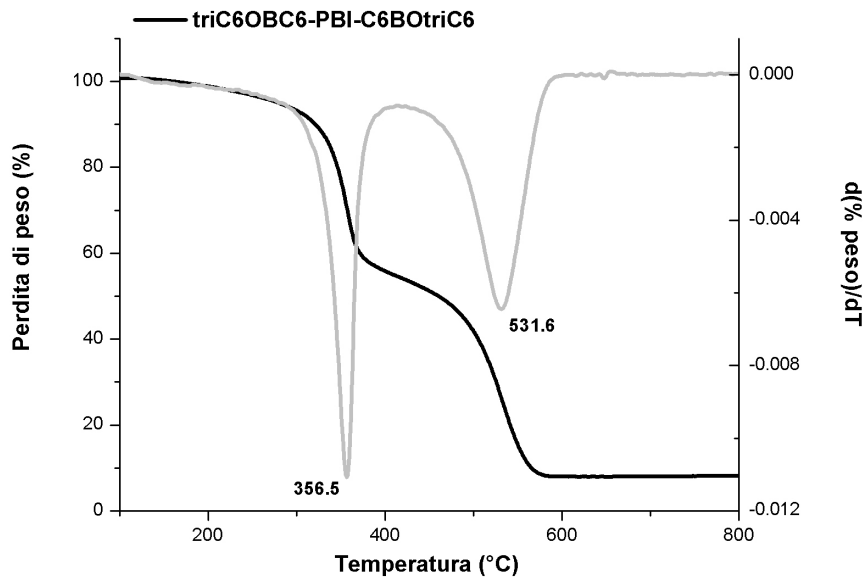


Figura 2.21: Curva TGA e sua derivata del derivato perilenico triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6

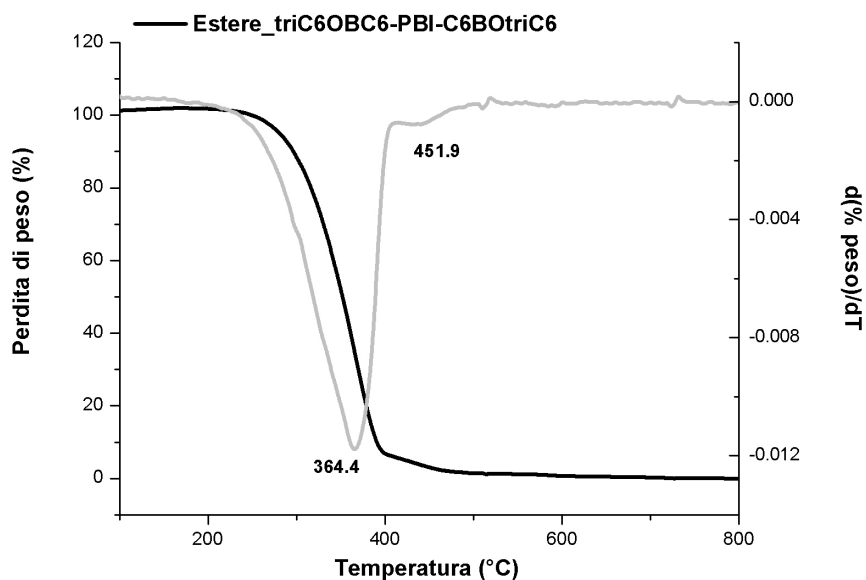


Figura 2.22: Curva TGA e sua derivata del derivato perilenico Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6

2.3 Proprietá ottiche dei derivati perilenici

I derivati perilenici bisimmidici sono di grande interesse nel campo delle celle fotovoltaiche organiche. Come detto nel capitolo introduttivo a questa tesi (paragrafo 1.2.2), i derivati perilenici bisimmidici sono ottimi candidati come materiale elettron-accettore all'interno dello strato fotoattivo di celle solari organiche, in alternativa all'utilizzo di derivati del fullerene. I derivati perilenici bisimmidici, infatti, oltre ad essere ottimi materiali elettron-accettori con una buona mobilità di carica, sono in grado di assorbire la luce in un ampio range dello spettro solare (la porzione di luce solare sfruttata attraverso l'utilizzo di derivati fullerenici é relativamente piccola) e la possibilità di inserire un cromoforo in grado di assorbire in un ampio spettro della luce solare nello strato attivo di celle solari organiche, permette di sfruttare una porzione maggiore della luce e quindi migliora l'efficienza di assorbimento dell'intero dispositivo.

Oltre alle succitate caratteristiche ottiche in assorbimento i derivati perilenici sono anche degli efficienti fluorofori.

Sotto questo aspetto, in Figura 2.23, a titolo di esempio, sono mostrate soluzioni a diversa concentrazione di *HOC6-PBI-C6OH* in CHCl_3/TFA sottoposte ad irraggiamento con lampada UV a $\lambda = 366 \text{ nm}$, che mostrano una spiccata emissione di fluorescenza.



Figura 2.23: Soluzioni di *N,N'*-bis-(6-essanolo)-3,4,9,10-perilene tetracarbossi-diimmide a diverse concentrazioni in CHCl_3/TFA , sotto la luce di una lampada UV a $\lambda = 366 \text{ nm}$.

Nei perileni, come in altri composti aromatici ed eteroaromatici condensati, si possono, inoltre, avere fenomeni di aggregazione dovuti ad interazioni intermolecolari. In particolare, in questi composti, alla base della formazione degli *aggregati molecolari* sono le interazioni di *stacking* $\pi - \pi$, che sono determinanti, ad esempio, per la stabilità delle strutture supramolecolari di RNA e DNA, in cui i gruppi aromatici delle basi azotate sono disposti in modo tale da favorire la sovrapposizione degli orbitali π .

Nel caso dei semiconduttori organici, la formazione di aggregati determina un mag-

giore grado di ordine a livello supramolecolare che permette una maggiore efficienza nel trasporto di cariche all'interno del materiale. La capacità di formare aggregati attraverso interazione π , può influenzare le caratteristiche della eventuale fase liquido-cristallina (LC) del composto; nel caso dei derivati perilenici tetracarbossi bisimmidici, ad esempio, l'aggregazione π delle molecole attraverso il nucleo perilenico planare, porta alla formazione di strutture LC colonnari che possono dar luogo ad una mobilità di carica anisotropa unidimensionale [47]. Nei cristalli-liquidi colonnari, infatti, il trasporto di carica lungo l'asse della struttura colonnare risulta essere molto più efficace rispetto a quello in direzione perpendicolare all'asse [48, 49].

Le molecole in grado di dare tali strutture presentano, in genere, un nucleo π - coniugato aromatico rigido discoidale e sostituenti laterali flessibili, come nel caso dei derivati perilenici bisimmidici N-sostituiti. Nella fase liquido-cristallina i nuclei aromatici rigidi si organizzano in colonne costituite grazie alla aggregazione cofacciale e le catene flessibili formano un intorno semidisordinato [30]. L'equilibrio tra queste due strutture determina le caratteristiche liquido-cristalline del sistema; Jancy e Asha [37] mostrano l'importanza della flessibilità di sostituenti laterali su derivati perilenici tetracarbossi bisimmidici attraverso caratterizzazioni termiche di una serie di composti di natura ammidica. In particolare, mostrano come l'aumento della catena spaziatrice (da 6 a 12 unità CH_2) tra in centro perilenico ed un sostituyente benzammidico permetta la formazione di una fase liquido-cristallina stabile, che rimane tale anche a temperatura ambiente quando raffreddata dalla fase viscosa, e come la sostituzione di tali spaziatori con altri di tipo cicloalifatico non permetta, invece, la formazione di alcuna fase liquido-cristallina a causa della elevata rigidità della struttura.

Lo stacking colonnare permette maggiori interazioni tra gli orbitali elettronici delle molecole comportando un abbassamento del gap di energia HOMO-LUMO delle molecole stesse. È questo effetto che facilita la mobilità dei portatori di carica lungo la direzione dello stacking.

L'interazione π nei derivati perilenici bisimmidici è importante anche perchè può determinare la morfologia dei film sottili, preparati attraverso processi da soluzione, utilizzati nella fabbricazione di dispositivi fotosensibili [50, 51]. Liu ed i suoi collaboratori [52] hanno mostrato che l'utilizzo di molecole in grado di autoaggregazione in strutture altamente ordinate, nella realizzazione di film sottili, minimizza i fattori che ne limitano la riproducibilità associati al metodo utilizzato per la preparazione stessa dei film. Essi hanno quindi dimostrato che attraverso i fenomeni di aggregazione è possibile ottenere deposizione di strutture altamente organizzate sia attraverso spin coating che attraverso "vacuum deposition", senza causare una modifica significativa delle proprietà dei film ottenuti.

In generale, nei composti aromatici policondensati, la mutua posizione e l'orientazione delle molecole interagenti determina il tipo di aggregato che si viene a formare.

La geometria degli aggregati $\pi - \pi$ é influenzata da diversi fattori come, ad esempio, la struttura e la natura elettronica del nucleo π -coniugato delle molecole od il numero e la posizione dei sostituenti elettron attrattori od elettron donatori sul nucleo stesso. I sostituenti possono, inoltre, influenzare la geometria degli aggregati attraverso effetti sterici.

Nel caso dei sistemi perilenici si possono realizzare due diversi tipi di aggregati: *aggregati di tipo H* ed *aggregati di tipo J*.

Gli *aggregati H* sono detti faccia-faccia (face-to-face) [53] e sono strutture in cui le molecole interagenti si dispongono parallelamente tra loro, formando una pila definita, come riportato in Figura 2.24 (a). Gli *aggregati J* sono, invece, strutture testa-coda (head-to-tail), in cui le molecole assumono disposizioni sfalsate in una struttura come quella mostrata nello schema in Figura 2.24 (b).

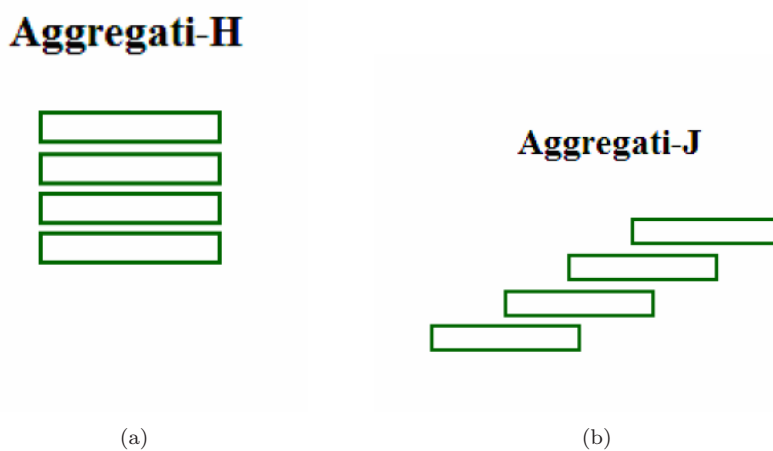


Figura 2.24: Struttura schematica degli aggregati H (a) e degli aggregati J (b).

Le analisi spettroscopiche di assorbimento UV-Vis e di emissione di fluorescenza sono strumenti molto utili per lo studio dei fenomeni di aggregazione molecolare. Quando un composto aggrega, la forma dello spettro di assorbimento UV-vis e di emissione del sistema cambiano. Gli aggregati di tipo H presentano una energia caratteristica maggiore rispetto a quella della molecola isolata mentre l'energia caratteristica degli aggregati J é minore di quella della specie isolata (i diagrammi delle energie dei due diversi tipi di aggregato, in confronto con il diagramma dei

livelli energetici della molecola isolata, sono mostrati in Figura 2.25) e quindi, in genere, la formazione di aggregati porta alla presenza di nuove bande di assorbimento a piú basse lunghezze d'onda, (aggregati di tipo H) o a lunghezze d'onda piú grandi (aggregati di tipo J) e ad una perdita della struttura vibronica dello spettro in favore di uno slargamento delle bande.

In fluorescenza, in presenza di aggregazione, si puó osservare l'insorgere di nuove bande di emissione, dovute agli aggregati, ed il quenching dell'emissione del monomero, dovuto alla possibilitá di spendere energia nell'interazione tra gli aggregati piuttosto che attraverso il percorso radiativo.

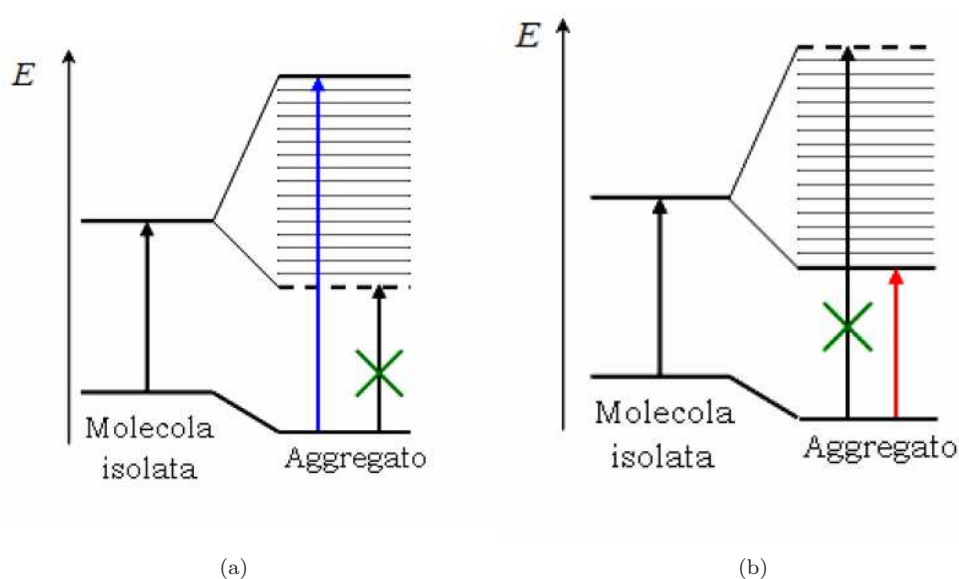


Figura 2.25: Diagramma dell'energia degli aggregati H (a), e degli aggregati J (b).

In questo lavoro di tesi, sono stati quindi effettuati studi in assorbimento ed emissione dei derivati perilenici sia in soluzione, con solventi a diversa polaritá, che allo stato solido. In particolare gli studi hanno riguardato i derivati simmetrici **HOC5-PBI-C5OH**, **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** e **Estere_triC6OB6-PBI-C6BOtriC6** ed i derivati asimmetrici **triC6OBC2-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C5OH**.

2.3.1 Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico HOC5-PBI-C5OH

Per lo studio delle proprietà ottiche del derivato perilenico bisimmidico simmetrico **HOC5-PBI-C5OH** sono state preparate soluzioni a diversa concentrazione in dimetilsolfossido (DMSO).

Gli spettri di assorbimento registrati (Figura 2.26) mostrano la forma tipica per derivati perilenici bisimmidici [35, 54] con quattro diverse bande nella regione spettrale compresa tra 400 e 550 nm (in letteratura l'intervallo tipico di emissione è riportato essere 450-525 nm), che corrispondono rispettivamente alle transizioni (da lunghezze d'onda maggiori a lunghezze d'onda minori) 0-0 (528 nm), 0-1 (491 nm), 0-2 (461 nm) e 0-3 (~ 430 nm).

In generale negli spettri si osserva un aumento dell'assorbanza all'aumentare della concentrazione dei campioni.

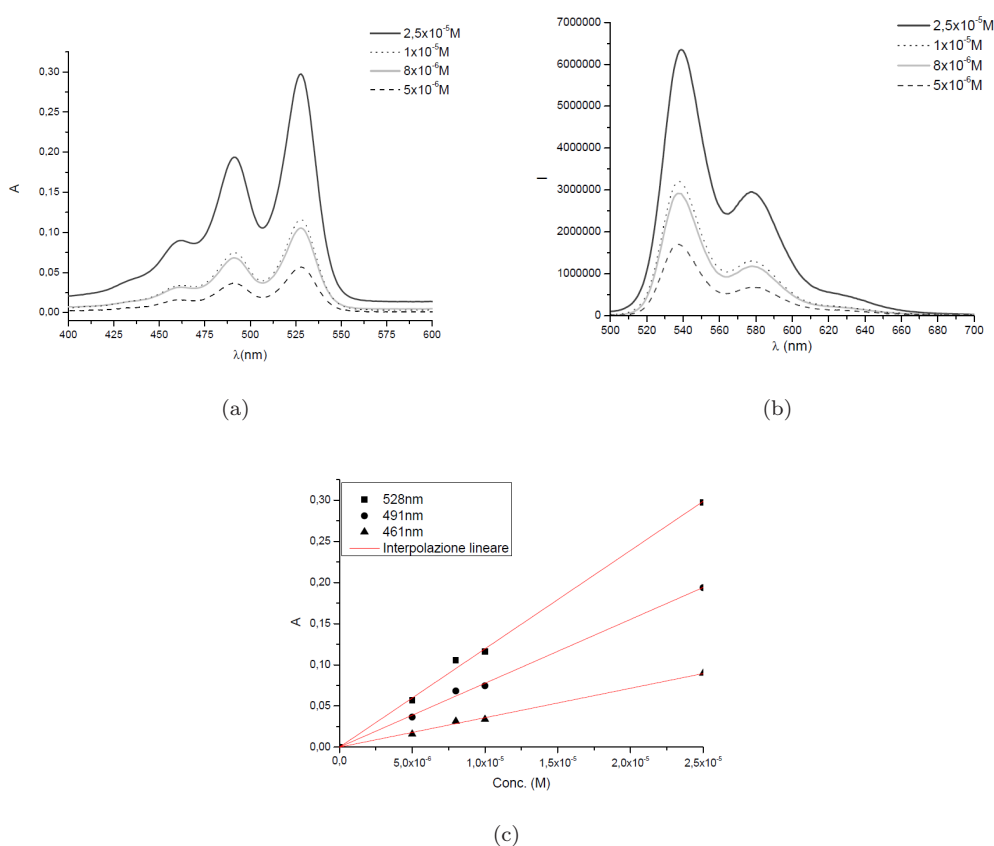


Figura 2.26: Spettri di assorbimento UV-Vis (a), di emissione di fluorescenza (b) di **HOC5-PBI-C5OH** in DMSO e andamento dell'assorbanza in funzione della concentrazione alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento (c).

All'aumentare della concentrazione non si osserva la formazione di nuove bande che possano denunciare la formazione di aggregati stabili di tipo J o di tipo H tra le

molecole.

L'andamento dell'assorbanza in funzione della concentrazione, per i tre massimi di assorbimento a 528nm, 491nm e 461nm è mostrato in Figura 2.26 (c) (non é stato riportato quello dovuto alla transizione 0-3 ricade a circa 430 nm, che si presenta come una spalla negli spettri).

L'andamento dell'assorbanza in funzione della concentrazione delle soluzioni segue la legge di Lambert-Beer, indicando che in DMSO non si ha la formazione di aggregati in soluzione. I coefficienti di estinzione molare ($\epsilon_{\lambda_{max}}$ sono riportati in Tabella 2.1. In accordo, anche negli spettri in emissione di fluorescenza (in Figura 2.26 (b)),

Tabella 2.1: Lunghezze d'onda di massimo assorbimento e ϵ_{λ} per HOC5-PBI-C5OH in DMSO

λ_{max} nm	ϵ_{λ} L cm ⁻¹ mol ⁻¹
528	11,6x10 ³
491	7,8x10 ³
461	3,6x10 ³

registrati per **HOC5-PBI-C5OH** a diverse concentrazioni ($\lambda_{ecc.} = 483nm$), comunque, non si hanno evidenze di formazione di nuove bande dovute ad aggregati. L'intensità di emissione aumenta all'aumentare della concentrazione delle soluzioni.

Si osserva, invece, uno spostamento della lunghezza d'onda di massima emissione per la transizione 0-0 verso λ maggiori all'aumentare della concentrazione. Questo fenomeno non si registra per le bande delle altre transizioni ed é un effetto che si può attribuire al fenomeno di autoassorbimento. A concentrazioni più alte, l'emissione a lunghezze d'onda minori, quella cioè vicina alla zona di assorbimento della molecola, viene assorbita dal sistema; questo effetto aumenta con l'aumentare della concentrazione.

2.3.2 Caratterizzazione ottica dei derivati perilenici asimmetrici *triC6OBC2-PBI-C5OH* e *triC6OBC6-PBI-C5OH*

I derivati asimmetrici *triC6OBC2-PBI-C5OH* e *triC6OBC6-PBI-C5OH* mostrano proprietà paragonabili a quelle appena descritte per il derivato diolico nel paragrafo 2.3.1. Gli spettri di assorbimento di entrambi questi composti, registrati a diverse concentrazioni in DMSO, mostrano le quattro bande vibroniche tipiche del sistema perilenico tra 420 e 550 nm (Figura 2.28 a, 2.29 a).

Per il composto *triC6OBC2-PBI-C5OH* l'assorbanza ha un andamento lineare rispetto alla concentrazione alle tre diverse lunghezze d'onda di massimo assorbimento (Figura 2.29 c).

La scarsa solubilità del composto *triC6OBC6-PBI-C5OH* non ha permesso di preparare una soluzione a titolo noto che potesse permettere di operare caratterizzazioni quantitative; per questo composto sono quindi stati possibili solo caratterizzazioni di tipo qualitative. La solubilità dei sistemi perilenici è uno dei limiti per l'applicazione di questi composti, ma diversi studi hanno dimostrato che essa può essere modificata attraverso la variazione dei sostituenti sull'azoto immidico. Ad esempio, l'introduzione di lunghe catene alchiliche o di catene alchiliche ramificate, così come l'introduzione di sostituenti idrofili e flessibili porta ad un incremento della solubilità dei derivati [41, 56, 57].

Una soluzione madre in DMSO è stata preparata e filtrata su carta da filtro per allontanare il residuo in sospensione. Soluzioni a diverso rapporto di diluizione sono stati poi preparati a partire da tale soluzione. Le immagini in Figura 2.27 mostrano l'emissione di fluorescenza delle soluzioni analizzate sotto la luce di una lampada UV a $\lambda = 366$ nm.

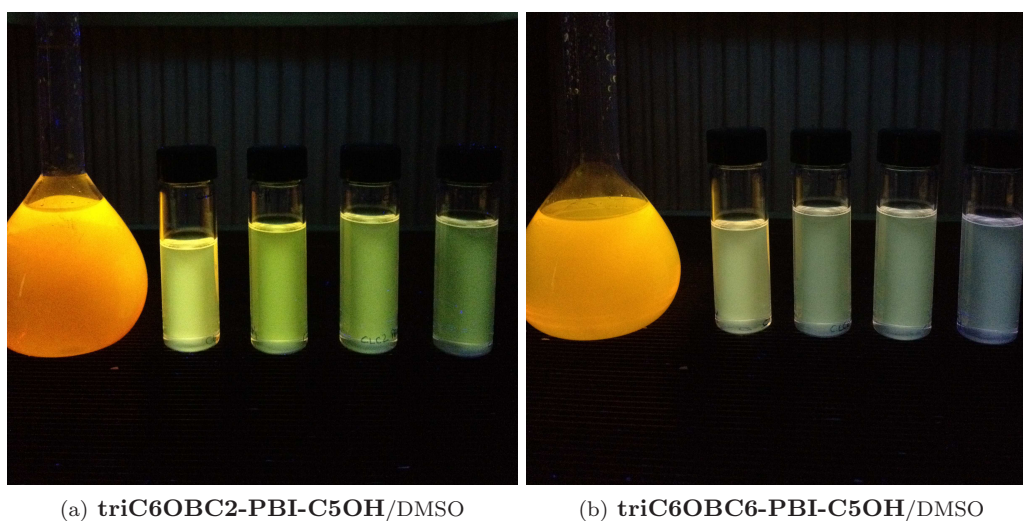
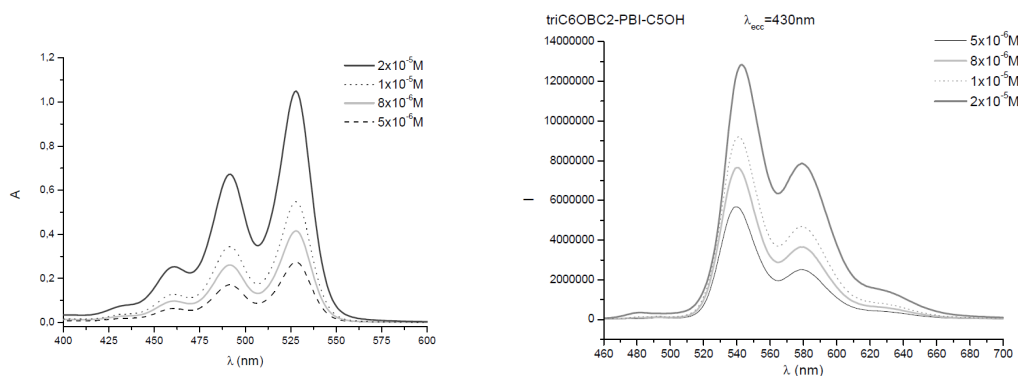


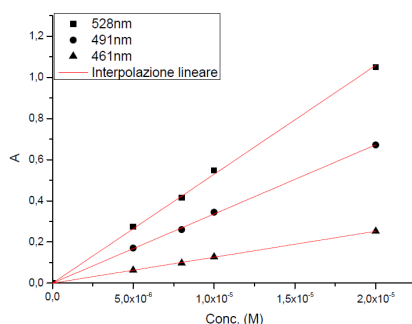
Figura 2.27: Soluzioni a diverse concentrazioni di (a) *triC6OBC2-PBI-C5OH*/DMSO e di (b) *triC6OBC6-PBI-C5OH*/DMSO sotto lampada UV a 366nm

Per i due composti asimmetrici si registrano le bande tipiche dei sistemi perilenici bisimmidici; le lunghezze d'onda di massimo assorbimento si presentano a 528 nm (transizione 0-0), 492 nm (transizione 0-1), 461 nm (transizione 0-2) e a circa 430 nm (transizione 0-3).



(a) Spettri di assorbimento UV/Vis

(b) Spettri di emissione di fluorescenza

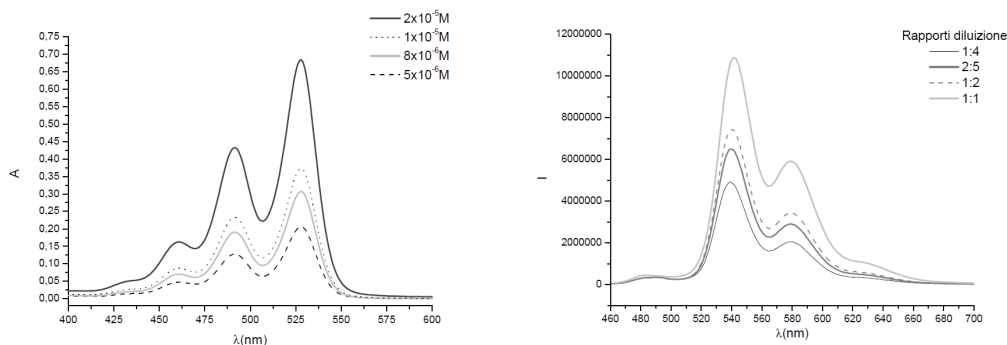


(c) A Vs. Conc.

Figura 2.28: Spettri di assorbimento UV/Vis (a), di emissione di fluorescenza (b) ed andamento dell'assorbanza alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento rispetto alla concentrazione delle soluzioni (c), per soluzioni del derivato perilenico asimmetrico **triC6OBC2-PBI-C5OH** in DMSO.

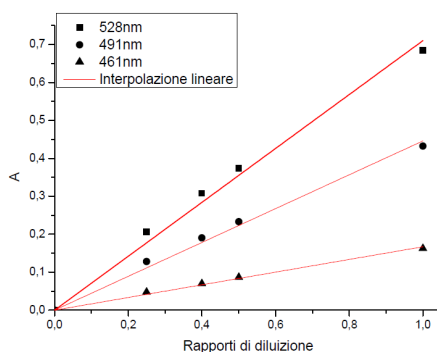
In Figura 2.28 sono mostrati gli spettri di assorbimento (a) delle soluzioni di **triC6OBC2-PBI-C5OH** in DMSO a diverse concentrazioni, gli spettri di emissione di fluorescenza (b) registrati con una lunghezza d'onda di eccitazione pari a $\lambda = 430$ nm delle stesse soluzioni, e gli andamenti delle assorbanze in funzione della concentrazione (c) alle diverse lunghezze d'onda di massimo assorbimento. Negli spettri di emissione del composto **triC6OBC2-PBI-C5OH** (Figura 2.28, b) si osserva il graduale spostamento del massimo di emissione della transizione 0-0 verso lunghezze d'onda maggiori all'aumentare della concentrazione delle soluzioni negli spettri di emissione dovuto al fenomeno di autoassorbimento. Questo fenomeno si osserva anche per il composto **triC6OBC6-PBI-C5OH** (Figura 2.29, b).

In Figura 2.29 sono riportati gli spettri di assorbimento UV/Vis (a), di emissione di fluorescenza (b) del composto **triC6OBC6-PBI-C5OH** studiato a concentrazioni crescenti. Il comportamento dei due composti rispetto all'assorbimento di luce UV-Vis é lo stesso.



(a) Spettri di assorbimento UV/Vis

(b) Spettri di emissione di fluorescenza



(c) A Vs. Rapporto di diluizione

Figura 2.29: Spettri di assorbimento UV/Vis (a), di emissione di fluorescenza (b) e andamento della assorbanza alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento rispetto al rapporto di diluizione (c), per soluzioni del derivato perilenico asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH** in DMSO.

Mettendo a confronto lo spettro di assorbimento, normalizzato all'unitá, di due soluzioni dei due composti, infatti, si puó osservare come questi siano quasi completamente sovrapponibili (Figura 2.30). Dalle figure 2.28c e 2.29c si osserva che l'andamento dell'assorbanza alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento, é di tipo lineare. Da questi dati si evince quindi che il DMSO é un buon solvente per il composto **triC6OBC2-PBI-C5OH** che quindi non mostra fenomeni di aggregazione in soluzione anche a concentrazioni relativamente elevate.

In Tabella 2.3.2 sono riportate le lunghezze d'onda di massimo assorbimento registrate per ogni transizione ed i coefficienti di estinzione molare (ϵ_λ) corrispondente ad ogni λ_{max} per il solo **triC6OBC2-PBI-C5OH**.

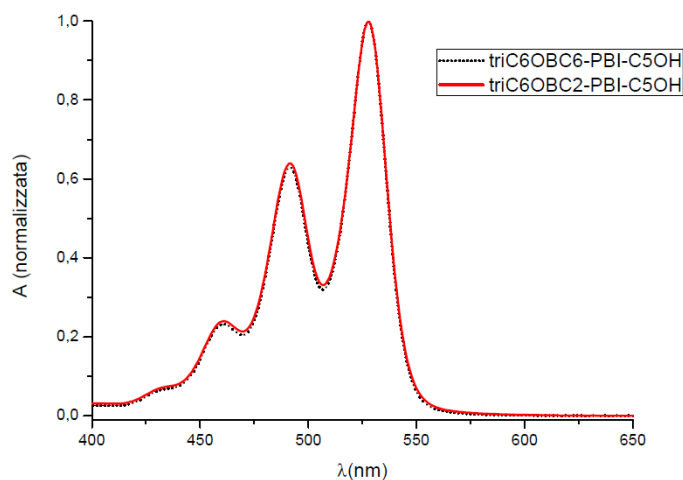


Figura 2.30: Sovrapposizione di due spettri di assorbimento UV/Vis, normalizzati all'unitá, dei composti **triC6OBC2-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C5OH** in DMSO.

Tabella 2.2: Lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento per **triC6OBC2-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C5OH**

Derivato	λ_{0-0}	$\epsilon_{\lambda(0-0)}$ $L\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$	λ_{0-1}	$\epsilon_{\lambda(0-1)}$ $L\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$	λ_{0-2}	$\epsilon_{\lambda(0-2)}$ $L\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
triC6OBC2-PBI-C5OH	528	$5,30 \times 10^4$	492	$3,40 \times 10^4$	461	$1,30 \times 10^4$
triC6OBC6-PBI-C5OH	528	-	492	-	461	

Per investigare il ruolo della natura del solvente sulla formazione di aggregati molecolari, il composto **triC6OBC2-PBI-C5OH** é stato studiato in soluzioni di *1-1,2-2-tetracloro etano* (TCE) a diversa concentrazione. La diversa polaritá del solvente, puó, infatti, determinare un diverso comportamento nel processo di aggregazione. A tale proposito, Chen ed i suoi collaboratori [55] hanno analizzato tre differenti derivati perilenici tetracarbossi-bisimidici in 17 solventi a diversa dipolaritá, polarizzabilitá e capacitá di donare od accettare legami ad idrogeno. Dagli studi risulta una forte dipendenza della forza delle interazioni $\pi - \pi$ tra le molecole dalla natura del solvente. In particolare, é stato notato che la minore tendenza ad aggregare si ha per soluzioni in solventi clorurati altamente polarizzabili o di intermedia polaritá come, ad esempio, CH_2Cl_2 e CHCl_3 .

Gli spettri di assorbimento UV-Vis registrati sono mostrati in Figura 2.31(a) dove,

in accordo con i sistemi perilenici bisimmidici, si osservano le quattro bande di assorbimento corrispondenti alle transizioni 0-0 (531 nm), 0-1 (494 nm), 0-2 (463 nm) e 0-3 (436 nm).

Anche in questo solvente, l'assorbanza mostra una dipendenza lineare rispetto alla concentrazione delle soluzioni (Figura 2.31, c). I coefficienti di estinzione molare risultano maggiori rispetto a quelli registrati per lo stesso composto in DMSO.

I valori sono riportati in Tabella 2.3.

Tabella 2.3: Lunghezze d'onda di massimo assorbimento e ϵ_λ per **triC6OBC2-PBI-C5OH**/TCE.

λ_{max} (nm)	ϵ_λ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
531	8,30x10 ⁴
494	5,10x10 ⁴
463	1,90x10 ⁴

Come si può notare, la variazione del solvente porta ad un lieve red-shift delle (~ 2 nm) delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento.

Negli spettri di emissione (Figura 2.31(b)), registrati con una lunghezza d'onda di eccitazione di 483 nm, si osserva che la lunghezza d'onda di massimo di assorbimento per la transizione 0-0 subisce uno shift a lunghezze d'onda maggiori all'aumentare della concentrazione delle soluzioni (Tabella 2.4) dovuto a fenomeni di autoassorbimento (questo spostamento non interessa, infatti, la seconda banda di emissione).

Tabella 2.4: Lunghezza d'onda di massima emissione di **triC6OBC2-PBI-C5OH**/TCE a diverse concentrazioni.

Concentrazione (M)	λ_{0-0} (nm)	λ_{0-1} (nm)
2x10 ⁻⁶	540	581
4x10 ⁻⁶	542	581
2x10 ⁻⁵	549	581
1x10 ⁻⁴	556	581

In generale si osserva poi una tendenza iniziale all'aumento dell'intensità di emissione all'aumentare della concentrazione, ma per la soluzione più concentrata (1x10⁻⁴ M) si osserva un pronunciato quenching dell'emissione e la banda per la transizione 0-0 risulta meno intensa della banda corrispondente alla transizione 0-1.

Questo comportamento dell'emissione è indicazione della tendenza del composto **triC6OBC2-PBI-C5OH** ad aggregare, in strutture di tipo H [35], in soluzione di TCE.

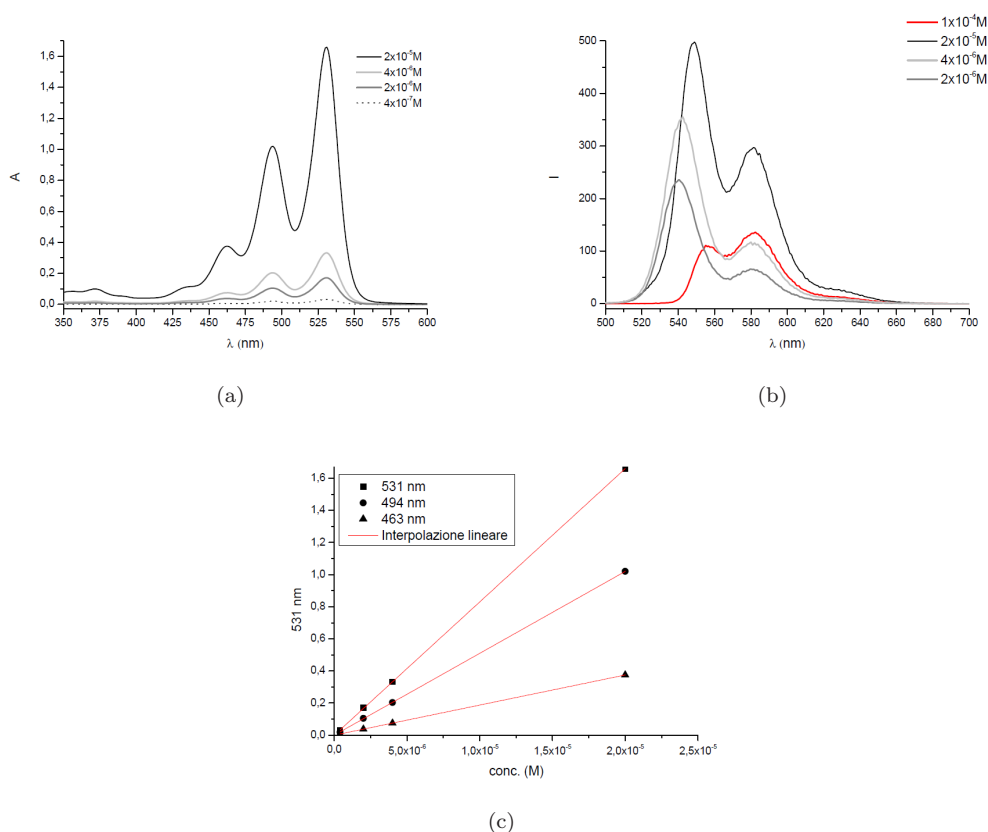


Figura 2.31: Spettri di assorbimento UV-Vis (a), di emissione (b) di **triC6OBC2-PBI-C5OH** in TCE ed andamento dell'assorbanza rispetto alla concentrazione alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento (c).

Il composto **triC6OBC2-PBI-C5OH** é stato studiato anche in un sistema solvente non-solvente per osservare il ruolo di un non-solvente nel favorire la formazione di aggregati. Come solvente é stato scelto TCE e come non-solvente é stato scelto l'esano. Diverse soluzioni alla stessa concentrazione ($2 \times 10^{-6} \text{ M}$) di **triC6OBC2-PBI-C5OH** sono state preparate in TCE con una diversa percentuale di esano (percentuale crescente da 0% a 90%).

Come si vede dagli spettri registrati (Figura 2.32), all'aumentare della percentuale di non solvente nelle soluzioni, si ha uno spostamento delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento a lunghezze d'onda minori (blue-shift) ed un progressivo abbassamento delle intensità di assorbimento.

Quando nella soluzione é presente il 90% di non-solvente, si osserva lo slargamento dello spettro di assorbimento ed una perdita della struttura vibronica dello stesso. Si osserva inoltre una nuova banda di assorbimento molto slargata a lunghezze d'onda superiori a 550nm.

Sia lo slargamento delle bande di assorbimento, che la perdita di struttura vibronica, che l'insorgere di una nuova banda, indicano la presenza in soluzione di strutture

stabili di aggregati di tipo H [35].

La Tabella 2.5 riassume i valori delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento registrati per le diverse soluzioni.

Tabella 2.5: Lunghezze d'onda di massimo assorbimento per **triC6OBC2-PBI-C5OH** in TCE con percentuali crescenti di esano.

% ESANO	λ_{0-0}	λ_{0-1}	λ_{0-2}	λ_{0-3}	$\lambda_{aggr.}$
0	531	494	463	434	-
20	529	492	461	432	-
40	528	491	460	431	-
60	524	488	457	429	-
80	522	486	455	427	-
90	519	484	454	-	670

Negli spettri di emissione di fluorescenza delle soluzioni preparate (Figura 2.33) si osserva uno spostamento delle lunghezze d'onda di massima emissione verso valori piú bassi (blu-shift) all'aumentare della percentuale di non solvente nella soluzione. Questo spostamento é accompagnato da un aumento progressivo dell'intensitá di emissione. Come giá visto dagli spettri di assorbimento, questa tendenza si inverte quando la percentuale di non solvente raggiunge il 90%. A questa percentuale di non-solvente, infatti, si osserva un forte quenching della emissione. Anche gli spettri di emissione mostrano quindi la forte tendenza del composto **triC6OBC2-PBI-C5OH**

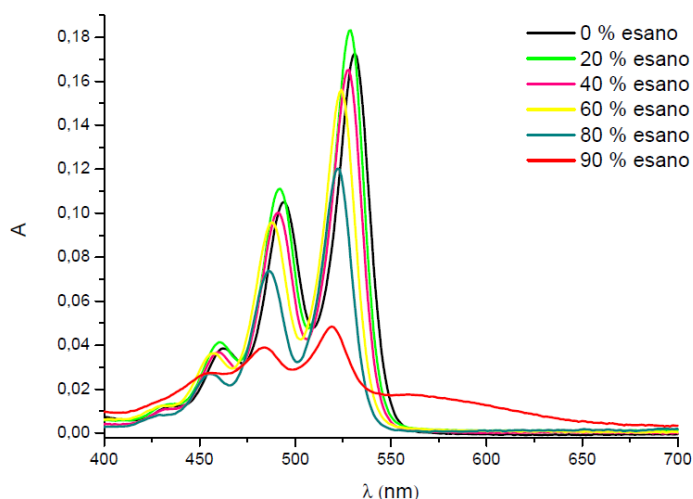


Figura 2.32: Spettri di assorbimento UV-Vis di **triC6OBC2-PBI-C5OH** in TCE con percentuali crescenti di esano.

a dar luogo ad aggregazione molecolare in presenza di elevate percentuali di non-solvente. Il tipo di aggregato stabile che si viene a formare, aggregato H , é quello atteso, secondo letteratura [35], per derivati perilenici bisimmidici di natura amidica.

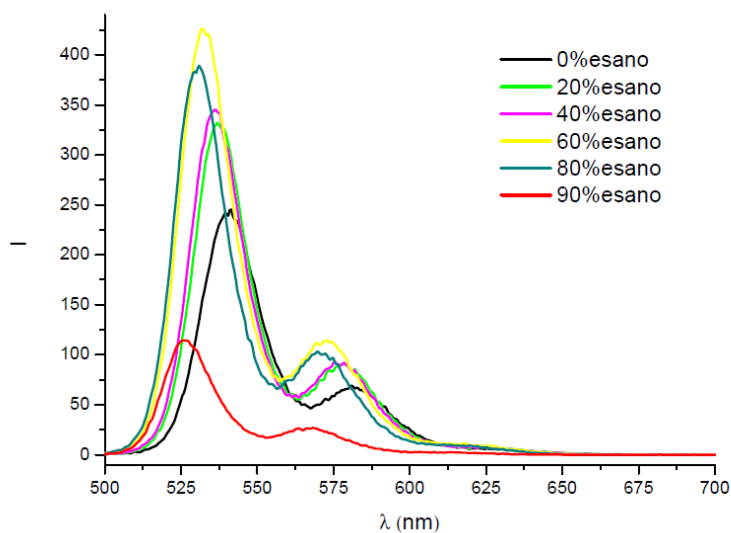


Figura 2.33: Spettri di emissione di fluorescenza di **triC6OBC2-PBI-C5OH** in TCE con percentuali crescenti di esano

L'effetto aggregante di un non-solvente puó essere sfruttato nella fase di deposizione di uno strato sottile di questi derivati perilenivi in modo da favorire una morfologia con strutture impilate all'interno della fase attiva di dispositivi OPV.

2.3.3 Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6**

Soluzioni a diverse concentrazioni, in CH_2Cl_2 , sono state analizzate in spettroscopia di assorbimento UV-Vis e di emissione di fluorescenza per il derivato simmetrico ammidico **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**.

Gli spettri di assorbimento ottenuti (Figura 2.34 a) si accordano con gli spettri ottenuti riportati in letteratura [35]. I massimi delle bande di assorbimento per le transizioni 0-0, 0-1, 0-2 e 0-3 si trovano rispettivamente a 526, 490, 459, ~ 430 nm. Questi valori sono coincidenti, o molto vicini, a quelli riscontrati per i sistemi asimmetrici studiati (paragrafo 2.3.2), mentre diversa é l'entità dell'assorbanza registrata. A parità di concentrazione delle soluzioni, il derivato **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6** mostra valori di assorbanza maggiori rispetto al derivato asimmetrico **triC6OBC2-PBI-C5OH** ed al diolo **HOC5-PBI-C5OH**.

L'andamento dell'assorbanza rispetto alla concentrazione, osservato alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento, é lineare (Figura 2.34, c).

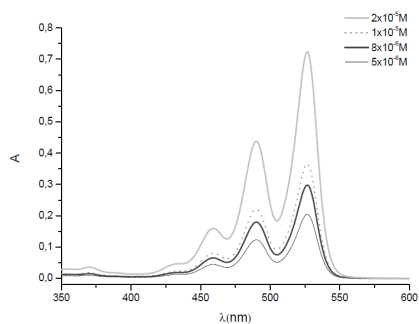
In Tabella 2.6 sono riportati i valori delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento per le diverse transizioni ed i valori dei coefficienti di estinzione molare corrispondenti.

Tabella 2.6: Lunghezze d'onda di massimo assorbimento e ϵ_λ per **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6**/ CH_2Cl_2 .

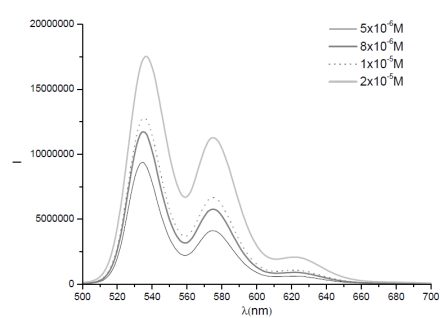
Transizione	λ_{max} (nm)	ϵ_λ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
0-0	527	$3,66 \times 10^4$
0-1	489	$2,21 \times 10^4$
0-2	459	$8,10 \times 10^3$
0-3	430	-

Gli spettri di emissione di fluorescenza sono stati registrati con una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 480 nm (Figura 2.34 b). Anche in questo caso si osserva uno spostamento a lunghezze d'onda maggiori della banda 0-0 all'aumentare della concentrazione, dovuto al fenomeno di autoassorbimento, che non interessa le altre bande di emissione.

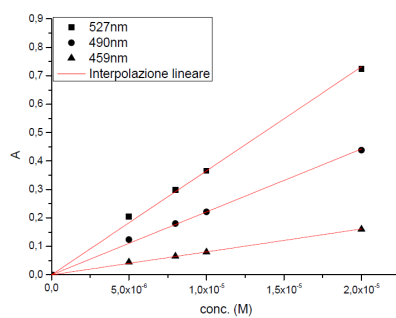
L'aumento dell'emissione a $\lambda = 650\text{nm}$ ad alte concentrazioni può essere indice di fenomeni di aggregazioni.



(a) Assorbimento UV-Vis



(b) Emissione di fluorescenza



(c) Ass. vs. Conc

Figura 2.34: Spettri di assorbimento UV-Vis (a), spettri di emissione di fluorescenza (b) di soluzioni a diverse concentrazioni di **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6/CH₂Cl₂**, ed andamento dell'assorbanza rispetto alla concentrazione alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento (c).

2.3.4 Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico *Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*

Il derivato estereo *Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6* presenta caratteristiche fisiche e di solubilità differenti dagli altri derivati perilenici presi in considerazione in questo lavoro di tesi. Questo derivato si presenta, infatti, come un composto gelatinoso molto denso ed è estremamente solubile in CH_2Cl_2 .

Per la caratterizzazione in soluzione sono state preparate soluzioni in CH_2Cl_2 , partendo da una concentrazione di $5 \times 10^{-6} \text{M}$, fino ad una concentrazione di $6 \times 10^{-5} \text{M}$. Nella foto in Figura 2.35 è mostrato come si presentano le soluzioni sotto la luce di una lampada a 366 nm dalla soluzione più concentrata (sinistra) alla più diluita (destra).

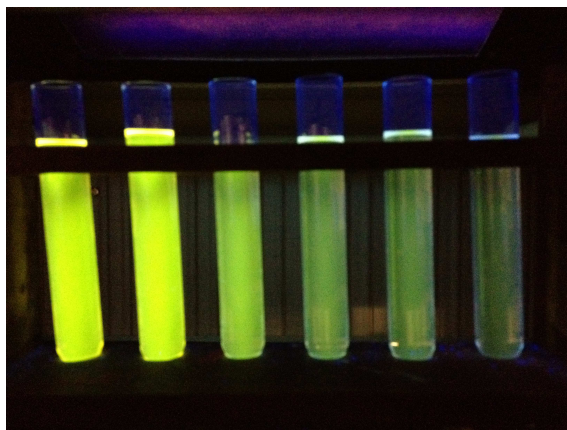


Figura 2.35: Soluzioni di *Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*/ CH_2Cl_2 a diluizioni crescenti da sinistra verso destra esposti alla luce di una lampada UV a $\lambda = 366 \text{ nm}$.

Negli spettri di assorbimento UV-Vis del derivato *Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6* (Figura 2.36, a) sono presenti le quattro bande di assorbimento tipiche per derivati perilenici bisimmidici a 526 nm (transizione 0-0), 489 nm (transizione 0-1), 459 nm (transizione 0-2) e 430 nm (transizione 0-3). Alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento, l'assorbanza mostra, anche per questo composto, una dipendenza lineare rispetto alla concentrazione delle soluzioni, come mostrato in Figura 2.36 (c). Non si hanno quindi evidenze della formazione di aggregati molecolari in soluzione. La Tabella 2.7 riassuntiva delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento e delle ϵ_λ corrispondenti.

I coefficienti di estinzione molare risultano molto più bassi rispetto a quelli visti per gli altri composti del perilene studiati in questo lavoro.

Gli spettri di emissione di fluorescenza (Figura 2.36, b), se pure con intensità di emissione nettamente inferiori rispetto a tutti gli altri derivati perilenici studiati, mantengono la stessa struttura caratteristica già discussa precedentemente. Si os-

Tabella 2.7: Lunghezze d'onda di massimo assorbimento e ε_λ per **Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6/CH₂Cl₂**.

Transizione	λ_{max} (nm)	ε_λ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
0-0	526	$6,44 \times 10^3$
0-1	489	$3,90 \times 10^3$
0-2	459	$1,40 \times 10^3$
0-3	430	-

serva anche qui il fenomeno di autoassorbimento (già descritto per gli altri sistemi studiati); la struttura delle bande, per questo composto, risulta essere piú definita e si osserva un maggior pronunciamento della banda di emissione a 625 nm.

Gli spettri di assorbimento e di emissione registrati, insieme all'andamento dell'assorbanza rispetto alla concentrazione alle lunghezze d'onda di massimo assorbimento, sono riportati in Figura 2.36.

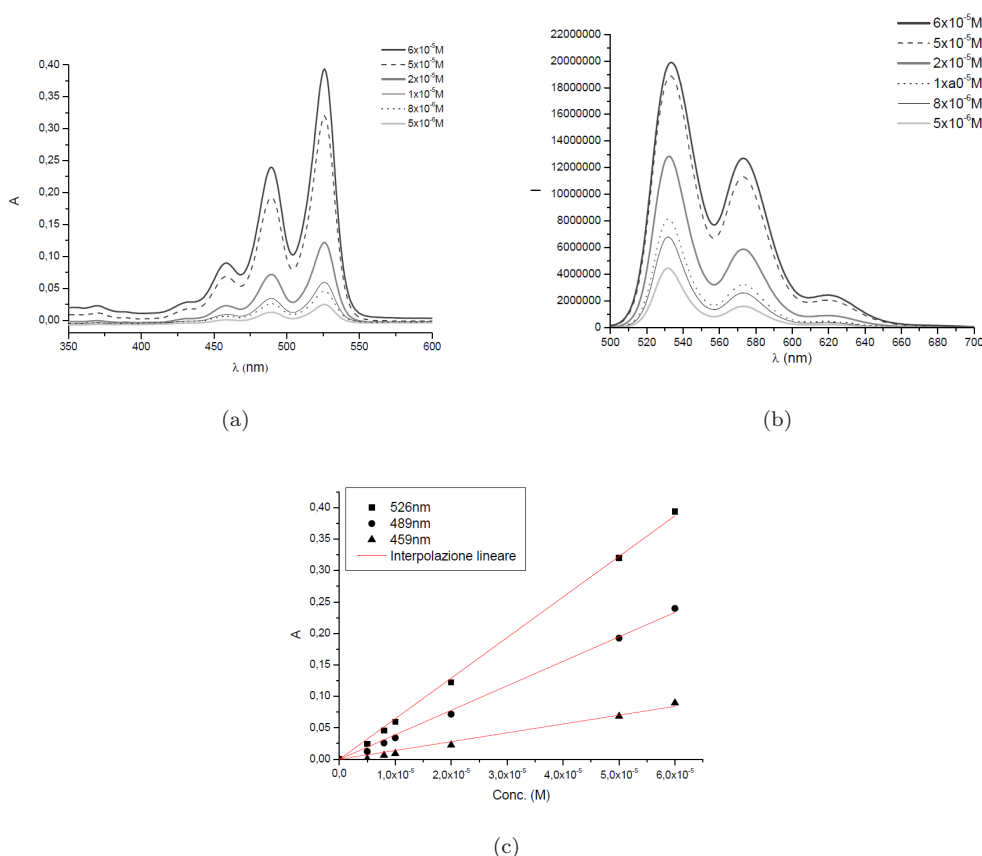


Figura 2.36: Spettri di assorbimento UV-Vis di **Estere_triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6** (a) e spettri di emissione di fluorescenza (b) in CH₂Cl₂.

2.3.5 Caratterizzazione ottica del derivato perilenico simmetrico *Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6* allo stato solido

La Figura 2.37 mostra il confronto tra lo spettro di assorbimento e quello di emissione di una soluzione del derivato *Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6* in cloroformio, mentre la Figura 2.38 il confronto tra gli spettri in assorbimento e emissione di un film ottenuto da soluzione in cloroformio su di un vetrino di quarzo.

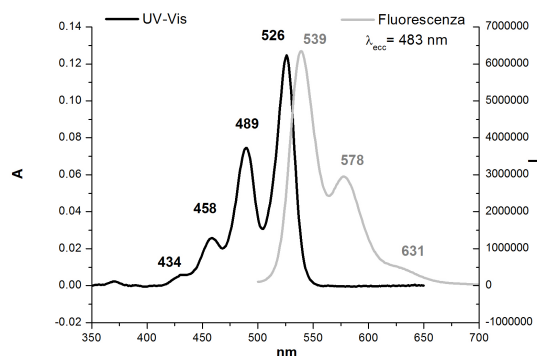


Figura 2.37: Confronto tra gli spettri in assorbimento UV-Vis ed emissione ($\lambda_{ecc} = 483$ nm) di *Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6* in soluzione di CHCl_3 .

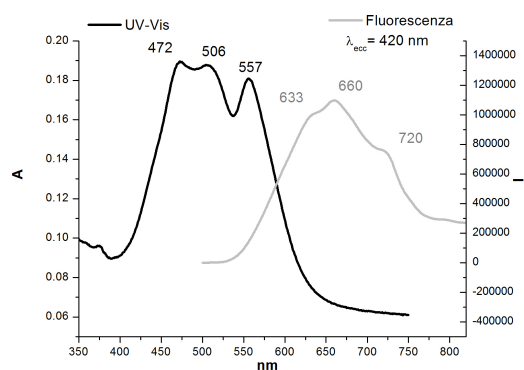


Figura 2.38: Confronto tra gli spettri in assorbimento UV-Vis ed emissione ($\lambda_{ecc} = 420$ nm) di *Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6* allo stato solido.

Gli spettri di assorbimento ed emissione in soluzione sono ben strutturati ed è ben risolta la struttura vibronica (526, 489, 458 e la spalla a 434 nm per l'assorbimento, 539, 578 e 631 nm per l'emissione). Per quanto riguarda invece lo spettro in assorbimento del film allo stato solido, la forma spettrale è simile a quella in soluzione ma risulta essere poco strutturata rispetto alle forme degli spettri in soluzione.

Si osserva un red-shift delle bande di assorbimento da 526, 489 e 458 nm in soluzione

a 557, 506 e 472 nm nel film. Queste tre bande presenti allo stato solido sono dovute agli aggregati π che si originano allo stato solido. Si osserva, inoltre, che in soluzione, il massimo di assorbimento corrisponde alla banda a 526 nm (transizione 0-0) mentre, allo stato solido, il massimo di assorbimento si ha a 472 nm (corrispondente alla banda 0-2) [65].

Lo spettro in emissione allo stato solido presenta una forma non strutturata con un massimo a 660 nm. Non si osserva la struttura vibronica tipica dei derivati perilenici in soluzione (visto nei paragrafi precedenti) ed un netto quenching della fluorescenza (rispetto alla soluzione). Sul tipo di aggregato possiamo affermare che è di tipo H [44,66–68] per l'aumento delle bande 0-1 e 0-2 insieme al red-shift del massimo di assorbimento, tipico di tali aggregati.

L'immagine mostrata in Figura 2.39 evidenzia maggiormente le differenze tra il comportamento del derivato in soluzione e quello allo stato solido. Si tratta di una immagine della soluzione dell'estere in cloroformio (sinistra) e dopo deposizione sul vetro di quarzo da soluzione (destra) osservati alla radiazione di una lampada con $\lambda_{ecc} = 366$ nm. Lo spessore del film corrisponde alla concentrazione di colorante all'interno della soluzione nella provetta.

È ben visibile la fluorescenza nel rosso allo stato solido ed il quenching di fluorescenza passando dalla soluzione allo stato solido.

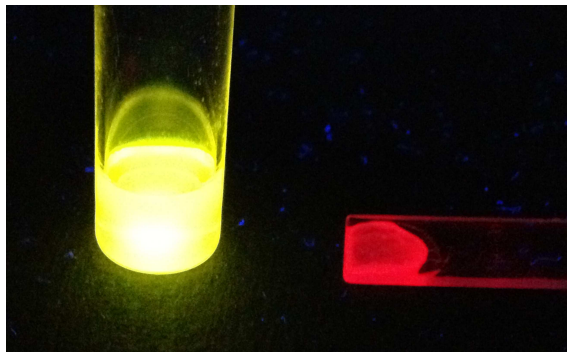


Figura 2.39: Immagine della soluzione di Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6 in CHCl_3 (sinistra) e su vetrino allo stato solido (destra), illuminati dalla radiazione a $\lambda_{ecc} = 366$ nm.

Un'analisi qualitativa dell'effetto della temperatura sull'emissione del campione allo stato solido, effettuata riscaldando fino a 120 °C e raffreddando successivamente fino a temperatura ambiente il vetrino sul quale era depositato il film, non ha mostrato cambiamenti sostanziali dell'emissione del campione, almeno ad una analisi ad occhio nudo.

2.4 Analisi termica mediante calorimetria DSC dei derivati perilenici

Le proprietà termiche dei derivati perilenici sintetizzati, sono state valutate tramite analisi DSC. I risultati ottenuti sono stati comparati con le immagini al microscopio a luce polarizzata (PLM) dei campioni al variare della temperatura, per valutare le proprietà liquido-cristalline dei derivati. I fattori che influenzano le proprietà dei derivati sono molteplici, dalla lunghezza degli spaziatori metilenici tra il derivato gallico e il perilene, la lunghezza delle catene -OR del derivato gallico, il tipo di gruppo funzionale.

In questo lavoro di tesi, il gruppo -OR è rimasto lo stesso per tutti i derivati ovvero -OC₆H₁₃, mentre è stata variata la lunghezza dello spaziatore (da C2 a C6) e la natura dei gruppi funzionali (da ammidico a estereo). Le analisi DSC sono state condotte in azoto effettuando un primo ed un secondo riscaldamento da 0 °C a 300 °C a 10 °C/min (in alcuni casi la temperatura massima è stata inferiore in quanto la temperatura di inizio degradazione -valutata dalle analisi TGA - non permetteva di arrivare a questa temperatura). I due riscaldamenti sono intervallati da un raffreddamento alla stessa velocità di scansione. Si rendono necessari questi tre passaggi -1 ° riscaldamento, raffreddamento e 2 ° riscaldamento -per far sí che la storia termica (necessariamente differente tra i campioni) sia azzerata dal primo riscaldamento. In genere, infatti, molteplici transizioni sono presenti nel primo riscaldamento a causa dei processi che ha subito il campione e proprio per questo motivo le curve non vengono riportate perché poco significative al fine di valutare le caratteristiche termiche. Sono state analizzate, quindi, le curve calorimetriche relative al secondo riscaldamento e al raffreddamento per valutare le transizioni termiche in fusione (T_m e relativo ΔH_m) e in cristallizzazione (T_c e relativo ΔH_c).

La Tabella 2.8 mostra i risultati ottenuti dalle curve riportate nelle Figure 2.40-2.42 (a sinistra gli andamenti in raffreddamento e a destra in riscaldamento).

Se osserviamo le curve calorimetriche dei due derivati simmetrici **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** e **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** riportate in Figura 2.40 (in alto) possiamo osservare differenze sostanziali tra i due composti in questione.

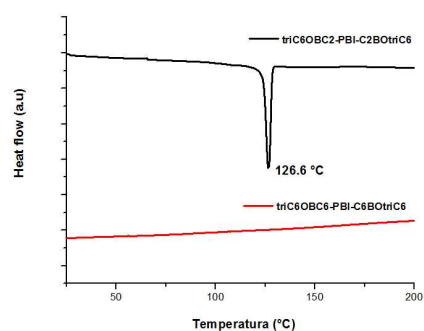
Il derivato con spaziatore piú corto (curva nera) presenta in raffreddamento un picco di cristallizzazione a circa 127 °C (con ΔH_c di 10,35 J/g) e, in riscaldamento, uno di fusione a 137 °C (con ΔH_m di 11,44 J/g).

Tabella 2.8: Risultati ottenuti curve calorimetriche DSC

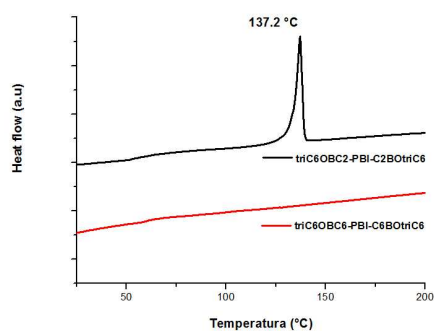
Campione	T _m * C-LC (°C)	ΔH _m * C-LC (J/g)	T _m * LC-I (°C)	ΔH _m * LC-I (J/g)	T _c ** I-LC (°C)	ΔH _c ** I-LC (J/g)	T _c ** LC-C (°C)	ΔH _c ** LC-C (J/g)
triC6OBC2-PBI-C2OtriC6	137.2	11.44	-	-	-	-	126.6	10.35
triC6OBC2-PBI-C5OH	134.8	3.69	-	-	-	-	120.1	3.98
triC6OBC6-PBI-C6OtriC6	~64.1	n.v.	-	-	-	-	-	-
triC6OBC6-PBI-C5OH	67.9	4.26	-	-	-	-	-	-
Estere_triC6OBC6-PBI-C6OtriC6	94.5	4.95	158.2	0.86	140.9	0.98	80.6	4.89
HOC5-PBI-C5OH	~164.7	n.v.	-	-	-	-	-	-

* calcolato dal secondo riscaldamento

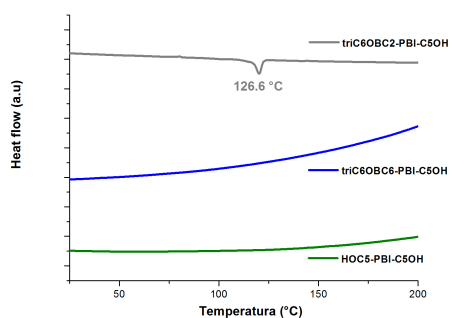
** calcolato dal raffreddamento



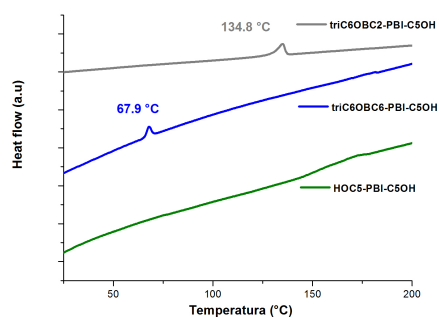
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.40: Sovrapposizioni delle curve DSC dei derivati simmetrici (in alto) e asimmetrici (in basso) confrontati con il diolo di partenza.

Nel caso di derivato simmetrico **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6** con spaziatore piú lungo (curva rossa), invece, nel range di temperatura in questione, é presente solo una debole transizione a circa 64 °C. Questa differenza di comportamento puó essere attribuita alla maggiore mobilità delle catene alchiliche (oppure al maggiore disordine nella fase LC) del derivato con spaziatore piú lungo [35–37].

Nel caso dei derivati asimmetrici (Figura 2.40, in basso), i termogrammi sono ben diversi sia rispetto ai corrispettivi derivati simmetrici, che se confrontati tra di loro. Il derivato asimmetrico con spaziatore corto **triC6OBC2-PBI-C5OH** presenta transizioni di fase sia in riscaldamento che in raffreddamento a temperature paragonabili al simmetrico. Quello che varia molto é la variazione di entalpia che diminuisce notevolmente (da 10,35 a 3,98 J/g per ΔH_c e da 11,44 a 3,69 J/g per ΔH_m). Questa differenza di entalpia puó essere attribuita ad un ordine maggiore dovuta alla simmetria del derivato **triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6** rispetto a quello asimmetrico (le interazioni ad idrogeno tra i gruppi ammidici del derivato asimmetrico sono piú deboli per il maggior disordine causato dalla presenza della lunga catena idrossiterminata).

Nel caso invece del derivato asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH** questo presenta differenze sia con il corrispondente simmetrico che con l'altro asimmetrico **triC6OBC2-PBI-C5OH**. É possibile osservare la presenza di una transizione nel riscaldamento ma non nel raffreddamento. La temperatura a cui avviene questa transizione é assai piú bassa rispetto a quella con spaziatore corto (circa 68 °C). Questo comportamento é dovuto alla maggiore mobilità indotta dalla catena spaziatrice che contribuisce ad un innalzamento del contributo entropico nella fase cristallina. In raffreddamento, invece, non si osserva alcuna transizione [42]. Per confronto viene riportato anche il termogramma del diolo di partenza per la sintesi degli asimmetrici, **HOC5-PBI-C5OH**, che presenta solo una piccola transizione a circa 165 °C in riscaldamento ma non in raffreddamento.

Analizzando la curva calorimetrica del derivato estere-immide simmetrico, (curva verde della Figura 2.41) rispetto a quella del corrispondente derivato simmetrico ammido-immide (curva rossa della Figura 2.41- già analizzata in precedenza), possiamo evidenziare termogrammi con andamenti assai differenti. Per il derivato estere-immide, é presente in raffreddamento una transizione a circa 141 °C seguita da una con un massimo a 80,6 °C. La transizione a 141 °C é dovuta ad una transizione tra le fasi liquido-isotropo a liquido-cristallino - T_c (I-LC) - mentre quella a 80,6 °C alla transizione dalla fase liquido-cristallina alla cristallina T_c (LC-C). In riscaldamento, invece, é presente una transizione a 94,5 °C (transizione C-LC) seguita da una a 158 °C (transizione LC-I).

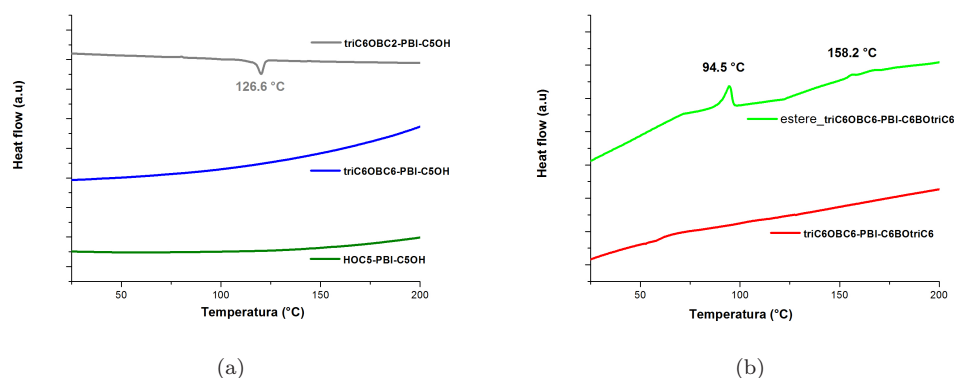


Figura 2.41: Sovrapposizioni delle curve DSC dei derivato simmetrici ammidico (curva rossa) e estereo (curva verde).

Per meglio studiare quindi il carattere liquido-cristallino dei derivati preparati, alla luce dei risultati ottenuti dalle analisi DSC, sono state effettuate micrografie a luce polarizzata (PLM) sia dei derivati perilenici che dei derivati gallici (sono questi composti imputati a conferire il carattere liquido-cristallino al perilene).

I risultati piú interessanti sono stati quelli dell'ammina **triC6OBC6-NH2** (quella con spaziatore piú lungo) e del derivato perilenico estere-immide. La Figura 2.42 mostra il termogramma DSC del derivato gallico **triC6OBC6-NH2** (con spaziatore lungo), mentre in Tabella 2.9 sono riportati risultati ottenuti da queste curve.

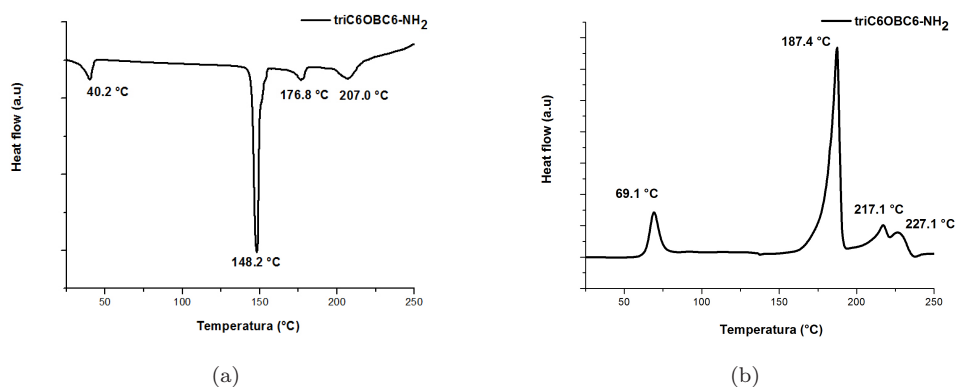


Figura 2.42: Curve DSC dell'ammina **triC6OBC6-NH2**

L'analisi al microscopio é stata condotta sui campioni eseguendo quattro scansioni di temperatura: primo e secondo riscaldamento, da temperatura ambiente a 300 °C a 5 °C al minuto, seguiti rispettivamente da un primo e secondo raffreddamento. Il primo riscaldamento (come nel caso delle analisi DSC) non é stato considerato per il nostro studio.

Tabella 2.9: Risultati ottenuti curve calorimetriche DSC di **triC6OBC6-NH2**

Campioni	Tm * (°C)	ΔHm * J/g	Tc ** (°C)	ΔHc ** J/g
	69.1	6.22	40.2	5.59
triC6OBC6-NH2	187.4	31.47	48.2	31.04
	217.1		176.8	2.97
	227.1	9.95	207.0	7.40

* calcolato dal secondo riscaldamento

** calcolato dal raffreddamento

La Figura 2.43 mostra le immagini al microscopio a luce polarizzata durante le scansioni in raffreddamento (sia primo che secondo) che in riscaldamento (secondo) del derivato gallico **triC6OBC6-NH2**.

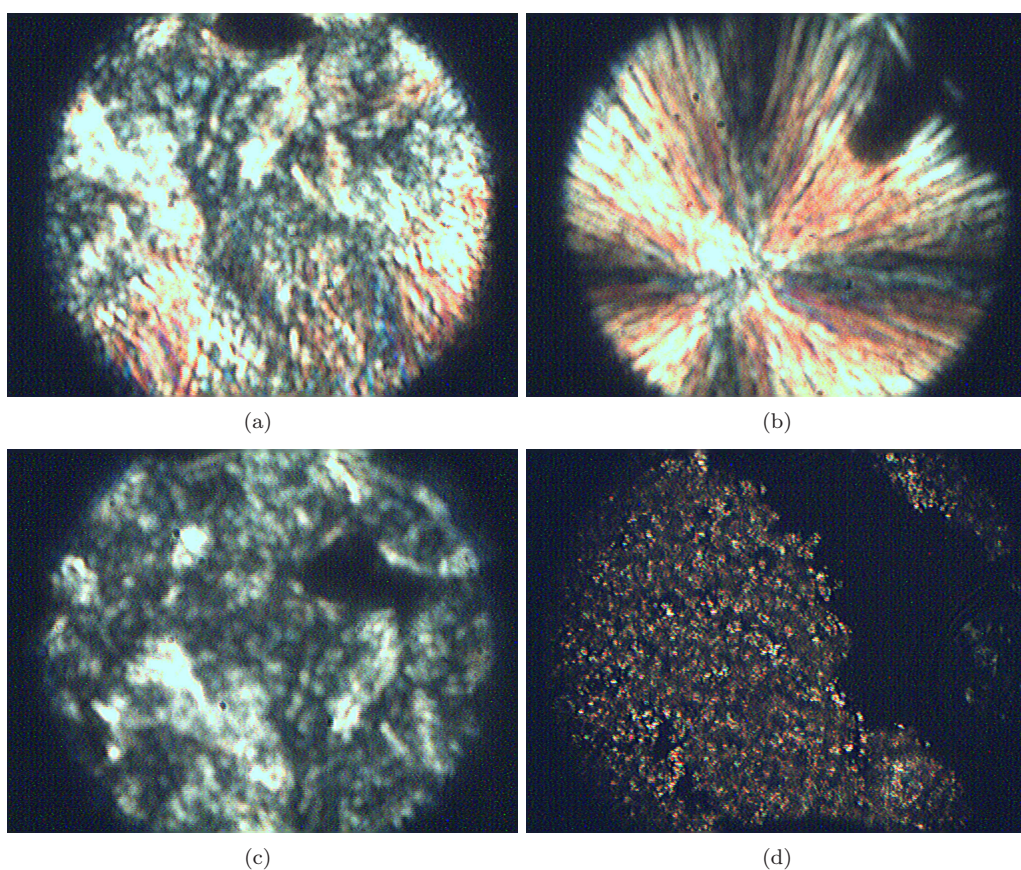


Figura 2.43: Immagini PLM dell'ammina **triC6OBC6-NH2**. 1 ° raffreddamento a 125 °C (a) e 2 ° raffreddamento a 126 °C (b), 2 ° riscaldamento a 135 °C (c) e a 239 °C (d).

É possibile osservare un comportamento associabile ad una tessitura in fase colonnare di tipo sferulitica, ben osservabile in fase di raffreddamento a circa 125 °C (sia nel primo che nel secondo - Figura 2.43 a, b) [45]. In riscaldamento, invece, si può osservare delle fasi colonnari omogenee (Figura 2.43 c, d) [46]. Una volta che il derivato

ammide-amminico **triC6OBC6-NH2** é legato al perilene per formare il derivato simmetrico o asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH** e **triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**, le proprietà di fase dei perileni formati sono assai differenti da quello dell'ammina iniziale. In entrambi i casi non si osserva alcun cambiamento al microscopio a luce polarizzata in tutto il range di temperatura. Questo fatto può essere attribuito principalmente a due fattori concomitanti tra di loro:

1. l'interazione tra i gruppi ammidici della catena laterale che tendono a irrigidire ancor più la struttura per la formazione dei legami ad idrogeno;
2. la lunghezza della catena alchilica in -OR troppo corta per conferire al nucleo perilenico il carattere liquido cristallino, compensando l'effetto precedente.

Il derivato estereo simmetrico é stato quindi preparato per poter conferire al derivato perilenico proprietà liquido-cristalline, per eliminare le interazioni ad idrogeno dovute al gruppo ammidico.

La Figura 2.44 mostra le immagini PLM del derivato **Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**.

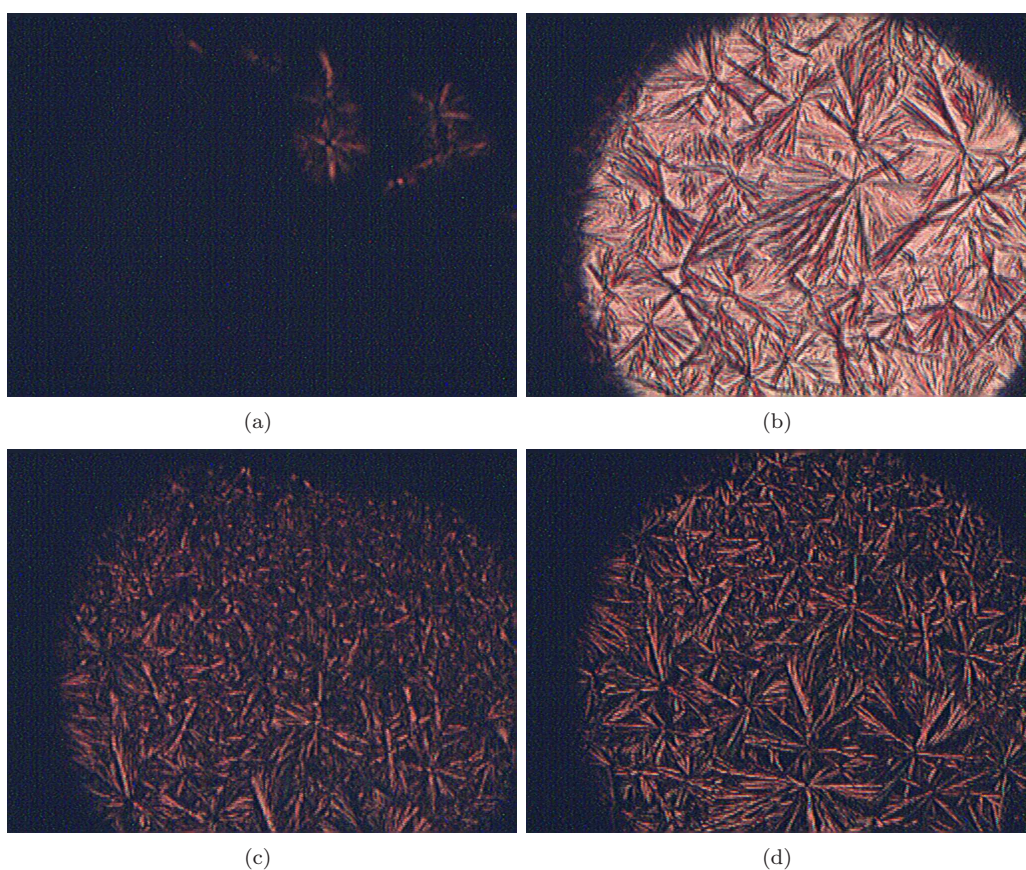


Figura 2.44: Immagini PLM di **Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**. 1^o raffreddamento a 125 °C (a) e 80 °C (b). 2^o riscaldamento a 75 °C (c) e a 97 °C (d)

Il comportamento dell'estere può essere associato a quello di un liquido cristallino colonnare con crescita dendritica [45,47]. La sua formazione inizia durante il primo raffreddamento a circa 125 °C (Figura 2.44 a) per poi culminare a 80 °C (Figura 2.44 b). Nel secondo riscaldamento comincia a 75 °C (Figura 2.44 c) per culminare a 97 °C (Figura 2.44 d). Questo comportamento è in linea con i tracciati DSC riportati in Figura 2.42 dove avevamo, nel raffreddamento, una transizione slargata con massimo a circa 81 °C e a circa 95 °C in riscaldamento.

Alla luce di questi risultati, è possibile dedurre che per raggiungere lo scopo finale di un derivato perilenico asimmetrico polimerizzabile, la struttura migliore è quella di tipo Estere-Immide.

2.5 Studio delle proprietà elettrochimiche dei derivati attraverso voltammetria ciclica

Le proprietà elettrochimiche del composto **triC6OBC6-PBI-C6B0triC6** sono state investigate attraverso misure di voltammetria ciclica. Le misure sono state eseguite utilizzando due elettrodi di platino quali elettrodo di lavoro e pseudo riferimento rispettivamente, in una soluzione 0,2 M di tetrabuttilammonio-esaffluoro-fosfato ($[N^{\text{n}}\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$) in CH_2Cl_2 sotto atmosfera inerte di argon a temperatura ambiente. Le misure sono state calibrate aggiungendo il sistema redox ferrocenio/ferrocene ($\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$) come standard interno.

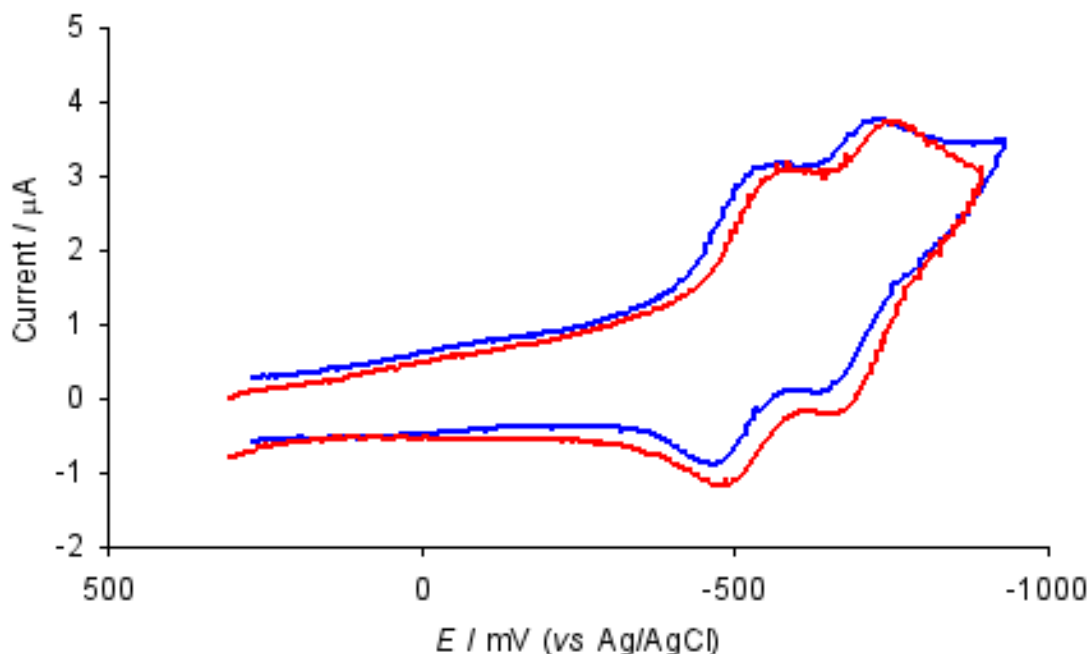


Figura 2.45: Voltammetrie cicliche di *triC6OBC6-PBI-C5OOCF3* (rosso) e di *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6* (blu) registrate ad un elettrodo di platino in una soluzione di CH_2Cl_2 con $[N^{\text{n}}\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M quale elettrolita di supporto. Velocità di scansione = 100 mV s^{-1} .

Al fine di realizzare un confronto tra il composto simmetrico **triC6OBC6-PBI-C6B0triC6** ed il composto asimmetrico **triC6OBC6-PBI-C5OH**, prove di misure di voltammetria ciclica di questo secondo composto sono state effettuate nelle stesse condizioni. La scarsa solubilità di **triC6OBC6-PBI-C5OH** in CH_2Cl_2 , non ha permesso di registrare voltammogrammi con valori significativi. Il composto **triC6OBC6-PBI-C5OH** è stato quindi derivatizzato nell'estere *triC6OBC6-PBI-C5OOCF3* (ottenuto per reazione tra **triC6OBC6-PBI-C5OH** ed acido trifluoroacetico, TFA, in CH_2Cl_2 a temperatura ambiente); la scelta di questo composto è stata determinata dalla possibilità di effet-

tuare una derivatizzazione in modo semplice e che risultasse in un prodotto solubile in CH_2Cl_2 , senza alterare il nucleo perilenico.

Misure di voltammetria ciclica sono quindi state effettuate su **triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃** nelle stesse condizioni sperimentali riportate per **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6**. I voltammogrammi registrati sono mostrati in Figura 2.45. Entrambi i composti mostrano due processi di riduzione reversibili corrispondenti alla formazione del radicale monoanione e del dianione, secondo il meccanismo riportato in Figura 2.46, [57]rispettivamente a -0,53 e -0,71 V (*vs* Ag/AgCl) per *triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃* ed a -0,51 e -0,68 V (*vs* Ag/AgCl) per *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*. La separazione fra i potenziali dei picchi catodico ed anodico per tali processi risulta, infatti, attorno ai 70 mV e questo mostra che i due sistemi garantiscono una buona reversibilità del trasferimento elettronico [41, 58]

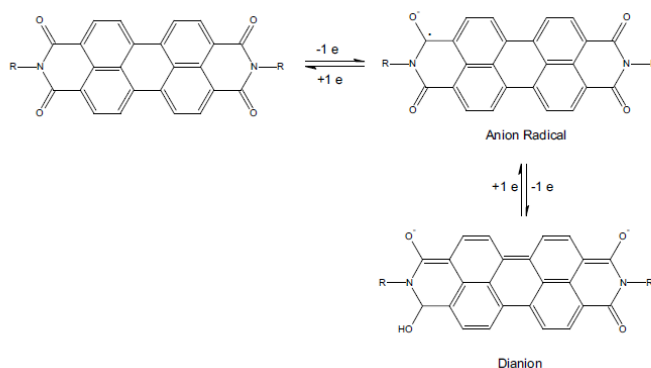


Figura 2.46: Formazione di radicale anione e dianione per derivati perilenici tetracarbossi-bisimmidici.

I potenziali di riduzione dei due composti sono riportati in Tabella 2.5 rispetto ad Ag/AgCl e rispetto a FeCp_2 ; i valori di E° dei composti rispetto ad Ag/AgCl, sono stati determinati sapendo che, nelle nostre condizioni sperimentali, l'ossidazione mono-elettronica del ferrocene è situata a $E^\circ = +0,49$ V. I valori ottenuti sono molto

Tabella 2.10: Potenziali di elettrodo formali (V *vs* Ag/AgCl e *vs* $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$)

composto	E_1' <i>vs.</i> Ag/AgCl	E_1' <i>vs.</i> FeCp ₂	E_2' <i>vs.</i> Ag/AgCl	E_1' <i>vs.</i> FeCp ₂
<i>triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃</i>	-0,53 V	-1,02 V	-0,71 V	-1,20 V
<i>triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6</i>	-0,51 V	-1,00 V	-0,68 V	-1,17 V

Potenziali di elettrodo formali (V *vs* Ag/AgCl e *vs* $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$) per i due processi di riduzione di *triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃* e di *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6* in CH_2Cl_2 con $[\text{N}^{\text{n}}\text{Bu}_4][\text{PF}_6]$ 0,2 M quale elettrolita di supporto.

vicini a quelli riportati in letteratura per diversi derivati tetracarbossi-bisimmidici del perilene ([35, 36, 57, 59]). Per calcolare le energie assolute dei livelli energetici LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) dei due composti rispetto al livello del vuoto, i dati di potenziale redox sono stati standardizzati (Relazione 2.1) rispetto alla coppia ferrocenio/ferrocene il cui valore assoluto di energia é calcolato essere -4,8 eV [60, 61] rispetto al livello zero nel vuoto.

$$E_{LUMO,x}(eV) = -4,8 - E_x^{0'}(vsFeCp_2)(eV). \quad (2.1)$$

I livello del LUMO risulta quindi essere -3,78 eV per **triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃** e -3,80 eV per **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6**.

Dagli spettri ottici di assorbimento UV-Vis (paragrafo 2.3), è possibile calcolare il band-gap per i due composti, considerando le lunghezze d'onda del massimo di assorbimento, la relazione [41]:

$$E_g(eV) = \frac{hc}{\lambda}; \quad (2.2)$$

dove $h = 6,626 \times 10^{-34} J s$, $c = 3 \times 10^{17} nms^{-1}$ e $1eV = 1,602 \times 10^{-19} J$.

I valori ottenuti (2,35 eV per *triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃* e 2,36 eV per *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*) sono stati utilizzati per stimare le energie dei livelli HOMO (High Occupied Molecular Orbital) dei composti attraverso la relazione:

$$E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_g; \quad (2.3)$$

dove E_{LUMO} é stato calcolato dai valori dei potenziali di riduzione ed E_g é stato calcolato attraverso la relazione 2.2.

I livelli degli HOMO calcolati sono rispettivamente -6,13 eV e -6,16 eV per *triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃* e per *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*.

La Tabella 2.5 riassume i dati ottenuti dai voltammogrammi e le stime eseguite secondo le relazioni 2.2 ed 2.3 per il valore del band gap ottico di ciascun composto ed il livello HOMO degli stessi.

Dai risultati ottenuti si puó affermare che i composti studiati hanno delle caratteristiche elettrochimiche tali da renderli buoni candidati come semiconduttori di tipo n per applicazioni in campo fotovoltaico. Sia **triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6** che **triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃**, infatti, hanno il livello di energia del LUMO tale da permettere un efficiente trasferimento di elettrone, ad esempio da un semiconduttore di tipo p in una eterogiunzione, al composto stesso. É noto infatti che, nella pratica, i livelli di LUMO (considerabili come approssimazione per l'affinitá elettronica) delle molecole di semiconduttori di tipo n, dove il trasferimento di carica avviene principalmente attraverso il processo di hopping attraverso i livelli di LUMO delle

Tabella 2.11: Dati elettrochimici per i composti *triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃* e *triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6*

Composto	$E^{o'}$	$E^{o'}$	LUMO ^c	E_g^d	HOMO ^e
	<i>vs.</i> Ag/AgCl ^a (V)	<i>vs.</i> FeCp ₂ ^b (V)	(eV)	(eV)	(eV)
<i>triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃</i>	-0,53	-1,02	-3,78	2,35	-6,13
<i>triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6</i>	-0,51	-1,00	-3,8	2,36	-6,16

^a potenziale di riduzione rispetto alla coppia di riferimento Ag/AgCl;

^b potenziale di riduzione rispetto alla coppia di riferimento FeCp₂⁺/FeCp₂;

^c livelli LUMO calcolati dalle misure dei potenziali di riduzione considerando il livello dell'energia del ferrocene pari a -4,8 eV;

^d calcolato dagli spettri di assorbimento UV-Vis dei due composti in soluzione;

^e livelli HOMO stimati dalla differenza tra i livelli LUMO e gli E_g .

molecole, devono essere < -3 eV rispetto al livello del vuoto per il trasferimento elettronico [62].

Oltre ad essere soddisfacenti dal punto di vista del trasferimento di carica, i valori delle energie dei LUMO ottenuti lasciano anche ben sperare in una buona stabilità dei composti rispetto alle condizioni ambiente (O₂ ed H₂O in particolare). Semiconduttori organici di tipo n con livelli di LUMO < -4 eV sono, infatti, instabili all'aria [63, 69] e quindi poco interessanti per applicazioni in celle solari.

Per il funzionamento di una cella solare é importante l'allineamento dei livelli LUMO e HOMO del materiale di tipo n con quelli LUMO e HOMO del materiale di tipo p.

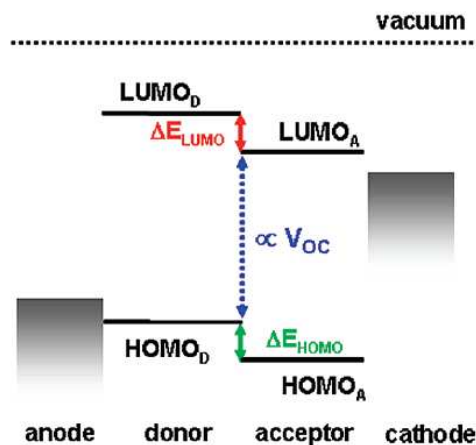


Figura 2.47: Allineamento dei livelli energetici HOMO-LUMO di un materiale accettore e di un materiale donatore per OPV

L'*open-circuit voltage* (V_{oc}) (paragrafo 1.1.1) di una cella solare, infatti, che é un fattore determinante per l'efficienza del dispositivo, é direttamente proporzionale alla

differenza di energia tra il LUMO dell'accettore ed il HOMO del donatore e dipende quindi dalla natura di entrambi i componenti. Sebbene i dati raccolti per i due composti li indicano come buoni candidati quali materiali di tipo elettrone-accettore in celle solari organiche, l'efficienza del dispositivo dipenderá pertanto fortemente dal materiale scelto come elettrone-donatore e future ricerche potranno essere indirizzate proprio verso l'identificazione di tale composto (a tale scopo un ulteriore elemento da tenere a mente é che, per meglio sfruttare la porzione dello spettro solare verso il rosso e l'infrarosso, é auspicabile avere un band gap HOMO-LUMO relativamente piccolo per i composti).

Uno schema dell'allineamento necessario é mostrato in Figura 2.47.

Po ed i suoi coll. [19] riportano alcuni esempi della variazione del V_{oc} in funzione di coppie D/A in celle solari organiche nelle quali il materiale donatore é di tipo tiopenico ed il materiale accettore di tipo fullerenico. Essi sono riusciti ad ottenere un incremento del valore di (V_{OC}) utilizzando due diversi donatori per lo stesso materiale accettore (PCBM), passando da P3HT ad un opportuno oligotiofene.

Capitolo 3

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati alcuni derivati perilenici bisimmidici di diversa struttura: derivati ammido-immide ed estere-immide simmetrici ed asimmetrici.

Le caratterizzazioni spettroscopiche FT-IR e NMR al protone ed al carbonio hanno confermato la struttura dei composti preparati con un grado di purezza elevato per quanto rilevabile con l'NMR. Le rese ottenute sono in accordo con quelle riportate in letteratura per questi tipi di derivati (tra il 50-60% per i simmetrici e minori per quelli asimmetrici, a causa della bassa resa della sintesi dell'intermedio anidride-immide).

Dal punto di vista delle proprietà chimico-fisiche, i derivati asimmetrici preparati sono risultati meno solubili di quelli simmetrici in solventi in cui i derivati perilenici bisimmidici solitamente mostrano una buona solubilità, quali solventi clorurati come cloroformio e diclorometano. La presenza di gruppi idrossilici nel derivato inibisce ulteriormente la loro solubilità.

Confrontando i derivati ammido-immide con gli estere-immide si osservano differenze sostanziali: i primi, per la presenza dei gruppi ammidici, tendono a formare legami idrogeno intermolecolari tra questi gruppi; nei secondi, la presenza del gruppo estereo non comporta tali interazioni. Questo fa sì che, tra quelli preparati, l'unico derivato solubile in cloroformio, anche ad elevate concentrazioni, risulti essere l'Estere_{triC6}OBC₆-PBI-C₆BO_{triC6}.

Dal punto di vista della stabilità termica, valutata attraverso analisi TGA, i derivati perilenici preparati risultano essere stabili fino a temperature ben al di sopra di quelle di esercizio in dispositivi fotovoltaici OPV.

L'analisi ottica UV-Vis in assorbimento ed emissione in soluzione dei derivati in DMSO ha mostrato che i derivati non formano aggregati al variare della concentrazione. Cambiando la polarità del solvente utilizzando il meno polare 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE), in assorbimento non si osservano grandi differenze rispetto

agli spettri in DMSO.

Differenze sostanziali si osservano, invece, in emissione per la formazione di aggregati di tipo H (fenomeno evidenziato maggiormente da misure effettuate in soluzione di miscele solvente-non solvente (TCE-esano) a percentuali crescenti di esano).

Studi ottici allo stato solido del derivato Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6 evidenziano la presenza preponderante di aggregati di tipo H, con notevole abbattimento di fluorescenza ed emissione nel rosso.

Le analisi DSC e di microscopia ottica in temperatura hanno mostrato la formazione di fasi liquido-cristalline (LC) per il derivato dell'acido gallico triC6OBC6-NH₂ (tessitura colonnare sferulitica) e per l'Estere_triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6 (tessitura colonnare a crescita dendritica con una temperatura di formazione della fase LC moderatamente bassa). Non è stato osservato comportamento liquido cristallino per i derivati perilenici ammido-immide; questo è attribuibile all'interazione tra i gruppi amidici della catena laterale che tendono ad irrigidire ancor più la struttura per la formazione dei legami ad idrogeno od alla lunghezza della catena alchilica in -OR, troppo corta per compensare l'effetto precedente.

L'analisi elettrochimica, attraverso voltammetria ciclica, ha permesso di determinare un valore del livello energetico LUMO di -3,78 eV per triC6OBC6-PBI-C5OOCF₃ e di -3,80 eV per triC6OBC6-PBI-C6OBtriC6 rispetto al livello del vuoto. Questi valori sono in accordo con quelli ottimali per semiconduttori di tipo n e permettono un efficiente trasferimento di elettrone da un semiconduttore di tipo p, ad esempio, in una eterogiunzione in dispositivi OPV.

In conclusione si può dire che i composti studiati in questo lavoro di tesi hanno caratteristiche chimico-fisiche ed elettroniche tali da considerarli buoni candidati per prove future come accettori in celle fotovoltaiche organiche e che, indipendentemente dal risultato di tali prove, si sono ottenute indicazioni sufficienti sulle relazioni struttura-proprietà da poter impiegare nella progettazione e sviluppo di ulteriori nuove molecole perileniche più efficaci.

Capitolo 4

Parte Sperimentale

4.1 Materiali e Strumenti

4.1.1 Materiali utilizzati

I prodotti commerciali, dove non specificato, sono stati utilizzati senza alcuna purificazione preliminare.

- Metile-3,4,5-triidrossi benzoato: prodotto commerciale Aldrich, 98%;
- 1-Bromo esano: prodotto commerciale Aldrich, 98%, distillato a pressione ridotta (20 mmHg);
- Cloruro di Tionile: prodotto commerciale Aldrich, ReagentPlus[®], $\geq 99\%$, distillato a pressione atmosferica;
- 1,2-Etilendiammina: prodotto commerciale Aldrich, ReagentPlus[®], $\geq 99\%$;
- 1,6-Esametilendiammina: prodotto commerciale Aldrich, 98%;
- Perilene-3,4,9,10-tetracarbossi-dianidride: prodotto commerciale Aldrich, 99%;
- 5-ammino-1-pentanololo: prodotto commerciale Aldrich, 95%;
- 6-ammino-1-esanololo: prodotto commerciale Aldrich, 97%;
- Chinolina: prodotto commerciale Aldrich, 98%;
- Acetato di zinco: prodotto commerciale Aldrich, 99%;
- Idrossido di Potassio, pellets: prodotto commerciale Carlo Erba;
- Ter-butanolo: prodotto commerciale Carlo Erba;
- Imidazolo: prodotto commerciale Aldrich, 99%;

- Piridina: prodotto commerciale J.T. Baker, anidrificata con CaH_2 e conservata su setacci molecolari;
- Dimetil formammide: prodotto commerciale J.T. Baker, distillato a pressione ridotta con pompa ad acqua su CaH_2 e conservato su setacci molecolari;
- Diclorometano: prodotto commerciale J.T. Baker, è stato trattato su CaCl_2 per 24 ore, distillato a pressione atmosferica su CaH_2 e conservato su setacci molecolari;
- Diclorometano: prodotto commerciale Aldrich, grado spettrofotometrico;
- Dimetilsolfossido: prodotto commerciale Aldrich, grado HPLC;
- Esano: prodotto commerciale Aldrich, grado spettrofotometrico;
- Tetracloroetano: prodotto commerciale Aldrich, grado reagente, $\geq 98\%$;
- Cloroformio: prodotto commerciale Aldrich, grado RPE;
- Acetone: prodotto commerciale J.T. Baker, grado RPE;
- Etere dietilico: prodotto commerciale J.T. Baker;
- Etanolo: prodotto commerciale J.T. Baker;
- Gel di Silice: prodotto commerciale Aldrich, 60Å;
- Sabbia: prodotto commerciale Aldrich, 50-70 mesh.

4.1.2 Tecniche e strumenti utilizzati nella caratterizzazione dei diversi derivati

1. **Spettrofotometria FT-IR:** Per l'acquisizione degli spettri FT-IR è stato impiegato lo spettrofotometro Perkin-Elmer modello 1760 equipaggiato di software "Spectrum". Gli spettri FT-IR sono stati acquisiti sui prodotti macinati finemente insieme a KBr in polvere e pressati in una pasticca o puri tra due KBr.
2. **Spettroscopia di risonanza magnetica $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$:** Per l'acquisizione degli spettri NMR è stato impiegato lo spettroscopio Varian Unity VXR 300, 300 MHz, collegato a Personal Computer. Le analisi sono state effettuate su campioni disciolti in cloroformio deuterato (CDCl_3) Euriso-Top (99,8 % D) o in CDCl_3 con acido trifluoroacetico deuterato Aldrich (99,5 %D).
3. **Spettroscopia UV-Vis di assorbimento:** Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati tra 700 nm e 350 nm a temperatura ambiente, mediante lo spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 650 collegato a Personal Computer.

4. **Spettroscopia in emissione** Gli spettri in emissione sono stati registrati in celle di quarzo con 1 cm di cammino ottico, per i campioni in soluzione, e su vetrino di quarzo, per il campione a stato solido, mediante lo spettrofluorimetro Horiba Jobin Yvon FluoroLog[®]-3, interfacciato ad un Personal Computer equipaggiato di software Origin 8.
Gli spettri del campione a stato solido sono stati registrati su vetro di quarzo con accessorio in modalità *front-face*.
5. **Analisi qualitativa della fluorescenza** Per una valutazione qualitativa della fluorescenza delle soluzioni è stata utilizzata una Lampada UV Cabinet II con emissione a 366 nm prodotta dalla Camag (USA).
6. **Analisi termogravimetrica, TGA**: Le analisi termogravimetriche TGA sono state effettuate sui derivati perilenici tramite uno strumento METTLER-TOLEDO modello TGA/STDA851 ad una velocità di 5°C/min da 25°C a 900°C, sotto flusso di aria di 60 mL/min. I campioni sono stati inseriti all'interno di una capsula di allumina di volume 70 μ L.
7. **Analisi a scansione termica differenziata, DSC** : Le analisi calorimetriche DSC sono state effettuate tramite uno strumento METTLER-TOLEDO modello 822, equipaggiato di software STARE. I vari campioni esaminati (8-10 mg), posti in una capsula di alluminio, sono stati riscaldati da 0° a 300°C, raffreddati e sottoposti ad un secondo riscaldamento da 0° a 300 °C tutti a 10°C al minuto (con flusso di N₂ = 80 mL/min). In alcuni casi la temperatura massima di riscaldamento è stata di 220°C.
8. **Microscopia ottica**: Le analisi di microscopia ottica sono state eseguite con un microscopio a luce polarizzata Reichert - Jung Polyvar equipaggiato con un sistema di riscaldamento programmabile Mettler FP 52 ad una velocità di scansione di 5 °C/min. L'analisi dei campioni comprendeva due scansioni in riscaldamento e due in raffreddamento. Il primo riscaldamento non è stato utilizzato per valutare le proprietà di transizione di fase dei campioni, ma per eliminare la storia termica dei campioni stessi.
9. **Analisi elettrochimica attraverso voltammetria ciclica**: Le misure di voltammetria ciclica sono state eseguite con un Princeton Applied Research (PAR) 273 Potentiostat/Galvanostat, interfacciato ad un personal computer che impiega il PAR M270 Electrochemical Software. Le misure sono state eseguite a temperatura ambiente in una cella a tre elettrodi. Un disco di platino ed una spirale di platino, entrambi saldati in un tubo di vetro, sono stati utilizzati, rispettivamente, come elettrodo di lavoro e come contro elettrodo; un elettrodo di platino è stato usato come pseudo riferimento. La cella è stata anidrificata

per prolungato riscaldamento sotto vuoto ed è stata, successivamente, riempita con argon. Le misure sono state effettuate sciogliendo i composti in una soluzione 0.2 M di $[\text{NnBu}_4][\text{PF}_6]$ in CH_2Cl_2 sotto argon. Prima di effettuare le misure sono stati fatti dei cicli fra il limite di interesse anodico e quello catodico fino a che l'elettrodo di lavoro non dava cambiamenti nella corrente di carica. Quindi il substrato è stato introdotto ed è stato registrato il voltammogramma ad una velocità di scansione di 100 mV s^{-1} . Dopo aver registrato i voltammogrammi necessari per la caratterizzazione del composto, è stata introdotta una piccola quantità di ferrocene ed è stato registrato un ulteriore voltammogramma. I valori degli E° dei composti sono stati determinati sapendo che nelle nostre condizioni sperimentali l'ossidazione monoelettronica del ferrocene è a $E^\circ = + 0.49 \text{ V vs Ag/AgCl}$ [E° calcolato come $(E_{pc} + E_{pa})/2$]. $[\text{NnBu}_4][\text{PF}_6]$ (Fluka, puriss. Electrochemical grade) è stato usato senza ulteriore purificazione. Diclorometano (Sigma-Aldrich, HPLC grade) è stato mantenuto sotto argon su setacci molecolari (3-Å).

4.2 Preparazioni

4.2.1 Sintesi dei derivati dell' *Acido-3,4,5-triidrossi-benzoico*

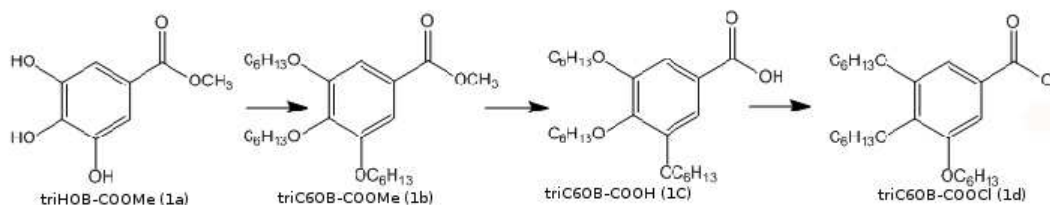


Figura 4.1: Schema di sintesi dei derivati gallici a partire da *Metil-3,4,5-triidrossi-benzoato*

Sintesi di *Metil-3,4,5-triesilossi-benzoato*

In un pallone a due colli da 250 mL munito di refrigerante, sono stati posti 5,0 g (27,15 mmol) di *Metil-3,4,5-triidrossi-benzoato* (**triHOB-COOMe**, 1a in Figura 4.1), assieme a 12,3 mL (87,58 mmol) di 1-bromoesano e 20 g di K_2CO_3 anidro, in *dimetilformammide*, DMF (100 mL), precedentemente distillato.

La miscela è stata mantenuta in agitazione ad una temperatura di 75 °C ed in atmosfera inerte di N_2 per 6 h. Lasciata raffreddare a temperatura ambiente, la miscela è stata poi riprecipitata in H_2O distillata e la componente organica è stata estratta in esano (2x150 mL). La fase organica è stata quindi trattata in successione con HCl (1M, 100 mL) ed una soluzione satura di $NaHCO_3$ (100 mL), anidrificata su $MgSO_4$, ed infine filtrata. Dopo evaporazione del solvente, l'olio giallo risultante è stato purificato attraverso colonna cromatografica su SiO_2 . Sono prima eluite le impurezze (eluente: esano) ed a seguire il prodotto **triC6OB-COOMe** (1b in Figura 4.1) (eluente: Esano/EtOAc 85:15) [38]. Resa: 69,6%.

Caratterizzazione del prodotto **triC6OB-COOMe**

- **IR (KBr):** 2959, 2934, 2872 ($\nu_{CH\text{alif}}$); 1715 ($\nu_{C=O}$); 1112 (ν_{C-O}) cm^{-1} .
- **1H -NMR ($CDCl_3$):** 7,26 (s, 2H, *orto-CH_{ar}*); 4,01 (m, 6H, OCH_2); 3,88 (s, 3H, OCH_3); 1,81 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1,38 (q, 6H, $OCH_2CH_2CH_2$); 1,33 (m, 12H, CH_2CH_2); 0,89 (t, 9H, $CH_2CH_2CH_3$) ppm.
- **^{13}C -NMR ($CDCl_3$):** 166,86 ($C=O$); 152,82 (*meta-C_{ar}O*); 142,55 (*para-C_{ar}O*); 124,66 ($C_{ar}-C=O$); 108,18 (*orto-C_{ar}H*); 73, [NⁿBu₄][PF₆] (*para-OCH₂*); 69,25 (*meta-OCH₂*); 51,99 (OCH_3); 31,71 (*para-OCH₂CH₂*); 31,54 (*meta-OCH₂CH₂*);

30,28 (*para*-OCH₂CH₂CH₂); 29,29 (*meta*-OCH₂CH₂CH₂); 25,73 (CH₂CH₂CH₃); 22,58 (CH₂CH₂CH₃); 13,94 (CH₂CH₂CH₃) ppm.

Sintesi di *Acido-3,4,5-triesilossi-benzoico*

In un pallone a due colli da 250 mL munito di refrigerante, sono stati posti 8,24 g (18,9 mmol) di *Metil-3,4,5-triesilossi-benzoato* (**triC6OB-COOMe**, 1b in Figura 4.1), assieme a KOH (2,25 g, 39,96 mmol) in EtOH (96%, 150 mL). La miscela è stata portata e lasciata in condizioni di riflusso per 4 h. Alla soluzione ancora calda è stato aggiunto HCl concentrato (6 mL).

Il prodotto **triC6OB-COOH** (1c in Figura 4.1) è stato poi estratto con dietil-etero (3x 200 mL). Dopo evaporazione del solvente, si ottiene un solido bianco [38].

Resa: 89,4%.

Caratterizzazione del prodotto **triC6OB-COCl**

- **IR (*KBr*)**: 2959, 2934, 2872 (ν CH alif); 2500-3400 (ν O-H); 1683 (ν C=O); 1112 (ν C-O) cm⁻¹.
- **¹H-NMR (CDCl₃)**: 7,18 (s, 2H, *orto*-CH_{ar}); 3,97(t, 6H, OCH₂); 1,79 (m, 6H, OCH₂CH₂); 1,40 (q, 6H, OCH₂CH₂CH₂); 1,31 (m, 12H, CH₂-CH₂); 0,82 (t, 9H, CH₂CH₂CH₃) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃)**: 171,66 (C=O); 152,86 (*meta*-C_{ar}O); 143,34 (*para*-C_{ar}O); 123,67 (C_{ar}-C=O); 108,77 (*orto*-C_{ar}H); 73,57 (*para*-OCH₂); 69,30 (*meta*-OCH₂); 31,55 (*meta*-OCH₂CH₂); 30,29 (*para*-OCH₂CH₂CH₂); 29,28 (*meta*-OCH₂CH₂CH₂); 25,74 (CH₂CH₂CH₃); 22,60 (CH₂CH₂CH₃); 13,97 (CH₂CH₂CH₃) ppm.

Sintesi di *3,4,5-triesilossi-benzoil-cloruro*

In un pallone a due colli da 100 mL munito di refrigerante, sono stati posti 1,7 g (3,89 mmol) di *Acido-3,4,5-triesilossi-benzoico* (**triC6OB-COOH**, 1c in Figura 4.1), e trattati in condizioni di riflusso con cloruro di tionile (SOCl₂, 20 mL) precedentemente distillato, per 3 h in atmosfera inerte di N₂.

L'eccesso di cloruro di tionile è stato allontanato attraverso distillazione e l'olio rimanente è stato lavato con esano (2x10 mL). L'evaporazione del solvente ha portato all'ottenimento del composto **triC6OB-COCl** (1d in Figura 4.1) che si presenta come un olio bruno [38]. Resa: 79,7%.

Caratterizzazione del prodotto triC6OB-COCl

- **IR (KBr):** 2959, 2934, 2872 (ν_{CH} alif); 1754 ($\nu_{C=O}$); 1112 (ν_{C-O}) cm^{-1} .
- **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** 7,18 (s, 2H, *orto*- CH_{ar}); 4,01 (t, 2H, *para*- OCH_2); 3,94 (t, 4H, *meta*- OCH_2); 1,75 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1,41 (q, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,26 (m, 12H, CH_2CH_2); 0,83 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.
- **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):** 167,47 ($\text{C}=\text{O}$); 152,89 (*meta*- C_{ar}O); 145,06 (*para*- C_{ar}O); 127,32 ($\text{C}_{ar}-\text{C}=\text{O}$); 110,28 (*orto*- C_{ar}H); 73,71 (*para*- OCH_2); 69,50 (*meta*- OCH_2); 31,65 (*meta*- OCH_2CH_2); 30,29 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29,20 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 25,70 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 22,56 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13,91 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Sintesi di *N*-(2-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide e *N*-(6-amminoesil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide

I due derivati gallici *N*-(2-amminoetil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide (1e in Figura 4.2) e *N*-(6-amminoesil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide (1f in Figura 4.2) sono stati sintetizzati a partire dal cloruro acilico triC6OB-COCl (1d in Figura 4.1).

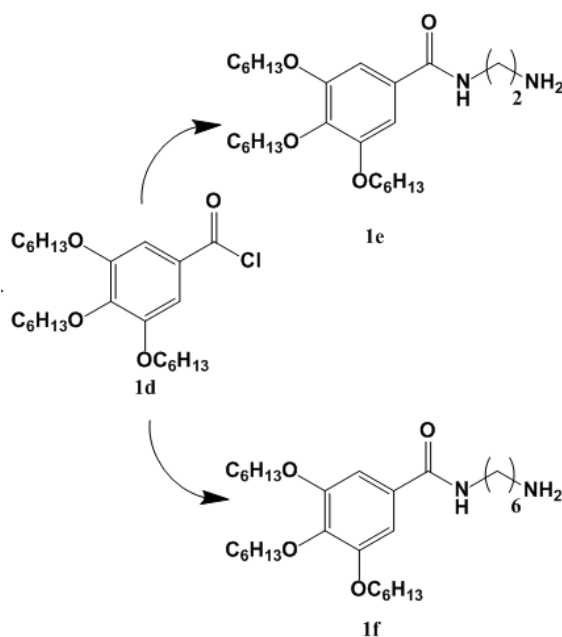


Figura 4.2: triC6OB-COCl (sinistra), triC6OBC2-NH₂ (in alto), triC6OBC6-NH₂ (in basso)

In un pallone a tre colli da 50 mL munito di refrigerante a bolle e di imbuto gocciolatore, è stato fatto gocciolare molto lentamente (in 30 min) il cloruro acilico 1d (triC6OB-COCl) in un eccesso di diammina (etilene-diammina per la sintesi di triC6OBC2-NH₂, o esametilene-diammina per la sintesi di triC6OBC6-NH₂, Figura 4.2) in diclorometano (DCM, precedentemente anidrificato per distillazione) ed in

atmosfera inerte di N₂. Durante l'aggiunta, la miscela di reazione è stata mantenuta a 0°C in bagno di ghiaccio. Riportata gradualmente a temperatura ambiente, la miscela è stata tenuta sotto agitazione per 12 h.

Sono stati poi eseguiti tre successivi lavaggi con HCl (1M). Il prodotto della reazione è stato estratto con cloroformio (CHCl₃) ed anidrificato su CaSO₄ anidro.

L'evaporazione del solvente ha portato al recupero del prodotto, che in entrambi i casi si presenta sotto forma di solido bianco [35]. Resa: 52,7%.

Le quantità di reagenti e di solventi utilizzati per le due sintesi sono riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1: Quantità di reagenti e solventi utilizzati per la sintesi dei derivati **triC6OBC2-NH2** e **triC6OBC6-NH2**.

Derivato	triC6OBC2-NH2	triC6OBC6-NH2
DCM anidro (mL)	40	30
1,2-etilenediammina (mL)	1,2	
1,6-esametildiammina (g)		1,4
triC6OB-COCl(g)	1,3	0,9
HCl 1M (mL)	150	150

Caratterizzazione del prodotto triC6OBC2-NH2

- **IR (KBr):** 3400-3600 (ν_{N-H}); 2959, 2934, 2872 (ν_{CH} alif); 1636 (Amide I); 1545 (Amide II); 1112 (ν_{C-O}) cm⁻¹.
- **¹H-NMR (CDCl₃):** 8,32 (s, 1H, NH-C=O); 7,14 (s, 2H, *orto*-CH_{ar}); 3,96 (t, 6H, OCH₂); 3,61 (t, 2H, CH₂NHC=O); 3,08 (s, 2H, NH₂); 1,77 (m, 6H, OCH₂CH₂); 1,43 (q, 6H, OCH₂CH₂CH₂); 1,29 (m, 12H, CH₂CH₂); 0,87 (t, 9H, CH₂CH₂CH₃) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃):** 168,77 (C=O); 153,03 (*meta*-C_{ar}O); 141,34 (*para*-C_{ar}O); 128,17 (C_{ar}-C=O); 105,78 (*orto*-C_{ar}H); 73,46 (*para*-OCH₂); 69,23 (*meta*-OCH₂); 40,99 (CH₂NH₂); 31,71 (*meta*-OCH₂CH₂); 31,57 (CH₂NH-C=O); 30,26 (*para*-OCH₂CH₂CH₂); 29,35 (*meta*-OCH₂CH₂CH₂); 25,69 (CH₂CH₂CH₃); 22,58 (CH₂CH-2CH₃); 13,97 (CH₂CH₂CH₃) ppm.

Caratterizzazione del prodotto triC6OBC6-NH2

- **IR (KBr):** 3400-3550 (ν_{N-H}); 2959, 2934, 2872 (ν_{CH} alif); 1631 (Amide I); 1548 (Amide II); 1113 (ν_{C-O}) cm⁻¹.

- **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** 8,04 (s, 1H, NH-C=O); 7,11 (s, 2H, *orto*- CH_{ar}); 4,40 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{NHC=O}$); 3,96 (t, 6H, OCH_2); 3,43 (t, 2H, CH_2NH_2); 3,01 (s, 2H, NH_2); 1,78 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1,60 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$); 1,42 (q, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,30 (m, 12H, CH_2CH_2); 0,87 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.
- **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):** 153,02 (*meta*- C_{ar}O); 129,38 ($\text{C}_{ar}\text{-C=O}$); 105,72 (*orto*- C_{ar}H); 73,48 (*para*- OCH_2); 69,34 (*meta*- OCH_2); 32,02 (CH_2NH_2); 31,73 (*meta*- OCH_2CH_2); 31,57 ($\text{CH}_2\text{NH-C=O}$); 30,28 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29,32 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 25,79 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 25,74 (NHCH_2CH_2); 22,64 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 22,58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 14,04 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

4.2.2 Sintesi di *N,N*-bis-(5-pentanolo)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide e *N,N*-bis-(6-esanolo)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide

Per la sintesi del derivato perilenico *N,N*-bis-(5-pentanolo)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**HOC5-PBI-C5OH**) e del derivato *N,N*-bis-(6-esanolo)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (**HOC6-PBI-C6OH**) (Figura 4.3),

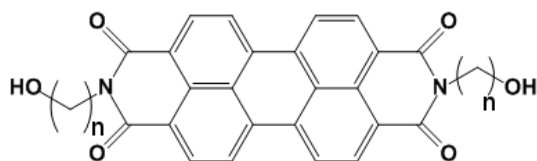


Figura 4.3: Derivati perilenici simmetrici dioli; n=5 **HOC5-PBI-C5OH** e n=6 **HOC6-PBI-C6OH**.

in un pallone a 2 colli da 100 mL munito di refrigerante, è stata creata un'atmosfera inerte di azoto; all'interno del pallone è stata quindi preparata una soluzione di 3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-dianidride e zinco acetato in chinolina, alla quale è stato aggiunto l'amminoalcol (5-ammino-1-pentanolo per **HOC5-PBI-C5OH** e 6-ammino-1-esanolo per **HOC6-PBI-C6OH**). Le quantità utilizzate nelle sintesi sono riportate in Tabella 4.2.

La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 140°C per 2 h; la temperatura è stata poi aumentata a 180°C e mantenuta tale per 24h. La soluzione calda è stata versata in 250 mL di acetone, ed il precipitato è stato filtrato [39]. Il grezzo è stato trattato con acetone in un apparato Soxhlet. Resa: 95%.

Tabella 4.2: Quantità di reagenti e solventi utilizzati per la sintesi dei derivati **HOC5-PBI-C5OH** e **HOC6-PBI-C6OH**.

Derivato	HOC5-PBI-C5OH	HOC6-PBI-C6OH
PTCDA (g)	2	3
5-Ammino-1-pentanololo	1,84	
6-Ammino-1-esanololo		3,13
Zn(OAc) ₂ (g)	0,52	0,15
Chinolina (mL)	50	15

Caratterizzazione del prodotto HOC5-PBI-C5OH

- **IR (KBr):** 3484 (ν_{O-H}); 3079 (ν_{CH} arom); 2952, 2948, 2857 (ν_{CH} alif); 1696, 1653, 1596 ($\nu_{C=O}$ imide); 1504, 1444, 1396, 1343 (ν_{CC} anello) cm^{-1}
- **¹H-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 8,67 (d, 4H, CH_{ar}); 8,60 (d, 4H, CH_{ar}); 4,44 (t, 2H, OH); 4,28 (t, 4H, CH₂OH); 3,88 (t, 4H, NCH₂); 1,87 (m, 8H, CH₂CH-2); 1,59 (m, 4H, CH₂CH₂OH) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 165,19 (C=O); 135,51 (C_{ar}); 132,90 (C_{ar}); 129,24 (C_{ar}); 126,22 (C_{ar}); 124,23 (C_{ar}); 122,37 (C_{ar}); 68,75 (CH₂OH); 41,38 (NCH₂); 27,73 (NCH₂CH₂); 27,43 (CH₂CH₂OH); 23,07 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

Caratterizzazione del prodotto HOC6-PBI-C6OH

- **IR (KBr):** 3516 (ν_{O-H}); 3069 (ν_{CH} arom); 2952, 2938, 2854 (ν_{CH} alif); 1694, 1655, 1594 ($\nu_{C=O}$ imide), 1508, 1444, 1405, 1347 (ν_{CC} anello) cm^{-1}
- **¹H-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 8,75 (d, 4H, CH_{ar}); 8,70 (d, 4H, CH_{ar}); 4,40 (t, 2H, OH); 4,26 (t, 4H, CH₂OH); 3,83 (t, 4H, NCH₂); 1,79 (m, 4H, NCH₂CH₂); 1,67 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂OH); 1,48 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 165,37 (C=O); 135,75 (C_{ar}); 133,11 (C_{ar}); 129,36 (C_{ar}); 126,41 (C_{ar}); 124,33 (C_{ar}); 122,40 (C_{ar}); 69,00 (CH₂OH); 41,64 (NCH₂); 27,92 (CH₂CH₂OH); 27,74 (NCH₂CH₂); 26,48 (NCH₂CH₂CH₂); 25,20 (CH₂CH₂CH₂OH) ppm.

4.2.3 Sintesi diN-(5-pentanololo)-perilene-tetracarbossi-3,4-anidride-9,10-immide

Per la sintesi di *N*-(5-pentanololo)-perilene-tetracarbossi-3,4-anidride-9,10-immide (**Anid-PMI-C5OH**), in un pallone a due colli da 50 mL munito di refrigerante, sono stati posti 0,64 g (1,13 mmol) di HOC5-PBI-C5OH, 0,14 g di idrossido di potassio (KOH) il pellet, ed alcol *ter*-butilico (16 mL).

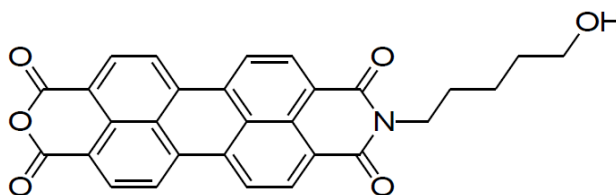


Figura 4.4: Anid-PMI-C5

La miscela di reazione è stata lasciata a refluxo a 90°C per 1 h e poi precipitata in 100 mL di una miscela Acido Acetico/HCl_{acq}. Il prodotto è stato ottenuto dopo lavaggio con H₂O fino a pH neutro [64]. Resa: 38,9%.

Caratterizzazione del prodotto Anid-PMI-C5OH

- **IR (KBr):** 3566 (ν_{O-H}); 3081 (ν_{CH} arom); 2951, 2929, 2847 (ν_{CH} alif); 1766, 1738 ($\nu_{C=O}$ anidride); 1693, 1649, 1596 ($\nu_{C=O}$ imide), 1509, 1444, 1406, 1341 (ν_{CC} anello) cm⁻¹.
- **¹H-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 8,35 -7,97 (m, 8H, CH_{ar}); 4,45 (t, 1H, OH); 4,17 (t, 2H, CH₂OH); 3,90 (t, 2H, NCH₂); 1,88 (m, 4H, CH₂CH₂); 1,58 (m, 2H, CH₂CH₂OH) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 164,22 (C=O, immidico); 164,14 (C=O, anidridico); 134,35 (C_{ar}); 131,97 (C_{ar}); 128,47 (C_{ar}); 125,18 (C_{ar}); 123,55 (C_{ar}); 122,01 (C_{ar}); 68,47 (CH₂OH); 41,26 (NCH₂); 27,67 (NCH₂CH₂); 27,43 (CH₂CH₂OH); 23,01 (CH₂CH₂CH₂) ppm.

4.2.4 Sintesi dei derivati perilenici Ammidi - Immidi

Per la sintesi del derivato *N,N'*-bis-(2-etil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6) e del derivato *N,N'*-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzammide-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6) (Figura 4.5 a), in un pallone a due colli munito di refrigerante a ricadere, sono stati posti 3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-dianidride (PTC-DA), zinco acetato, imidazolo e le ammine triC6OBC2-NH₂ (per la sintesi di triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6) e triC6OBC6-NH₂ (per la sintesi di triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6) preparate

secondo la procedura riportata in paragrafo 4.2.1.

Le quantità usate sono riportate in Tabella 4.3. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 130°C per 24 h. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente è stato aggiunto metanolo, e il precipitato filtrato e lavato ripetutamente con altro metanolo [35]. Resa ~ 55%.

Tabella 4.3: Quantità di reagenti e solventi utilizzati per la sintesi dei derivati triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6 e triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6

Derivato	triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6	triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6
PTCDA (g)	0,018	0,42
triC6OBC2-NH2 (g)	0,037	
triC6OBC6-NH2 (g)		0,78
Zn(OAc) ₂ (g)	0,02	0,15
Imidazolo (g)	3,07	3,40

Per la sintesi dei derivati asimmetrici *N*-(2-etil)-3,4,5-triesilossi-benzammide-*N'*-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (triC6OBC2-PBI-C5OH) e *N*-(6-esil)-3,4,5-triesilossi-benzammide-*N'*-(5-pentanol)-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide (triC6OBC6-PBI-C5OH) (Figura 4.5 b), invece la procedura è analoga a quella riportata per la sintesi dei derivati diolici (paragrafo 4.2.2) [39] ma il derivato perilenico iniziale è l'Anidride-Immide Anid-PMI-C5OH, preparata secondo la procedura descritta la sintesi della monoanidride. Resa ~ 57%.

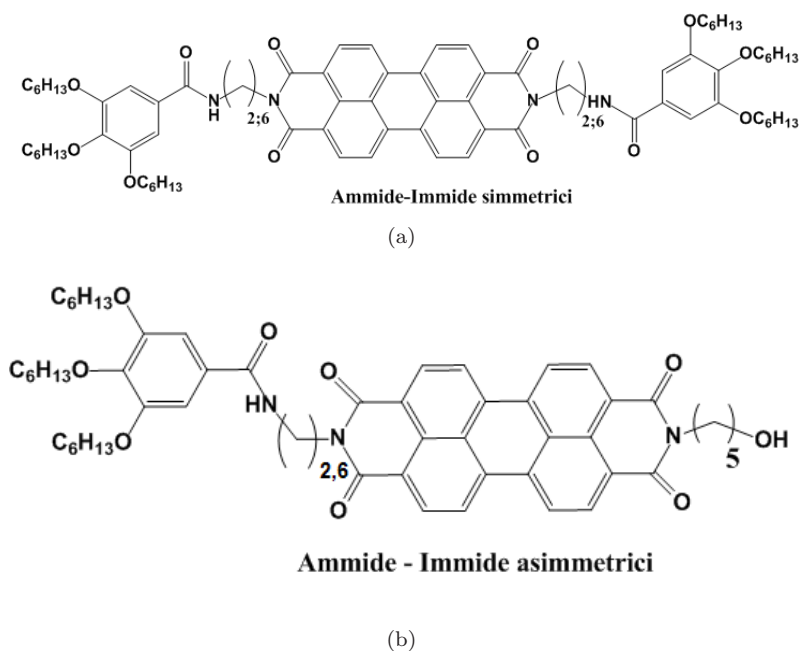


Figura 4.5: Derivati perilenici Ammidi-Immidi.

Le quantità usate per queste sintesi sono riportate in Tabella 4.4.

Tabella 4.4: Quantità di reagenti e solventi utilizzati per la sintesi dei derivati triC6OBC2-PBI-C5OH e triC6OBC6-PBI-C5OH

Derivato	triC6OBC2-PBI-C5OH	triC6OBC6-PBI-C5OH
Anid-PMI-C5OH (g)	0,75	0,42
triC6OBC2-NH2 (g)	0,71	
triC6OBC6-NH2 (g)		0,72
Zn(OAc) ₂ (g)	0,36	0,15
Chinolina	15	15

Caratterizzazione del derivato simmetrico triC6OBC2-PBI-C2BOtriC6

- **IR (KBr):** 3460 (ν_{N-H}); 3066 (ν_{CH} arom); 2953, 2923, 2856 (ν_{CH} alif); 1696, 1642, 1596 ($\nu_{C=O}$ immide), 1633 (Amide I); 1544 (Amide II), 1502, 1633 (Amide I); 1544 (Amide II), 1405, 1346 (ν_{CC} anello); 1111 (ν_{C-O}) cm^{-1}
- **¹H-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 8,77 (d, 4H, CH_{ar}, per); 8,80 (d, 4H, CH_{ar}, per); 8,08 (s, 2H, NH-C=O); 6,97 (s, 4H, *orto*-CH_{ar}, benz); 4,18 (t, 12H, OCH₂); 3,79 (m, 4H, O=CNHCH₂); 3,48 (m, 4H, NCH₂); 1,76 (m, 12H, OCH₂CH₂); 1,43 (q, 12H, OCH₂CH₂CH₂); 1,34 (m, 24H, CH₂CH₂); 0,88 (t, 18H, CH₂CH₂CH₃) ppm.
- **¹³C-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 174,15 (NHC=O ammidico), 164,09 (NC=O immidico); 153,11 (*meta*-C_{ar}O); 147,21 (*para*-C_{ar}O); 134,67 (C_{ar}, per); 133,15 (C_{ar}, per); 130,97 (C_{ar}, per); 128,85 (C_{ar}-C=O, benz); 126,01 (C_{ar}, per); 123,51 (C_{ar}, per); 122,51 (C_{ar}, per); 105,58 (*orto*-C_{ar}H, benz); 66,83 (*meta*-OCH₂); 49,86 (NCH₂); 31,67 (*meta*-OCH₂CH₂); 31,48 (CH₂NH-C=O); 31,12 (*para*-OCH₂CH₂CH₂); 29,19 (*meta*-OCH₂CH₂CH₂); 25,62 (CH₂CH₂CH₃); 22,53 (CH₂CH₂CH₃); 13,89 (CH₂CH₂CH₃) ppm.

Caratterizzazione del derivato simmetrico triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6

- **IR (KBr):** 3409 (ν_{N-H}); 2955, 2927, 2856 (ν_{CH} alif); 1694, 1652, 1594 ($\nu_{C=O}$ immide); 1564 (Amide II), 1503, 1444, 1405, 1348 (ν_{CC} anello); 1102 (ν_{C-O}) cm^{-1}
- **¹H-NMR (CDCl₃/TFA-d):** 8,55 (d, 4H, CH_{ar}, per); 8,47 (d, 4H, CH_{ar}, per); 6,99 (s, 4H, *orto*-CH_{ar}, benz); 3,96 (t, 12H, OCH₂); 3,43 (t, 4H, CH₂NHC=O); 1,73 (m, 12H, OCH₂CH₂); 1,62 (m, 4H, CH₂CH₂NHC=O); 1,42 (q, 12H, OCH₂CH₂CH₂); 1,29 (m, 40H, CH₂CH₂); 0,87 (t, 18H, CH₂CH₂CH₃) ppm.

- **$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$):** 174,11 (NHC=O ammidico); 164,34 (C=O); 153,32 (*meta*- C_{ar}O); 148,11 (*para*- C_{ar}O); 135,54 (C_{ar} , per); 133,15 (C_{ar} , per); 130,83 (C_{ar} , per); 129,43 ($\text{C}_{ar}\text{-C=O}$); 126,03 (C_{ar} , per); 124,51 (C_{ar} , per); 122,34 (C_{ar} , per); 104,84 (*orto*- C_{ar}H); 67,71 (*meta*- OCH_2); 43,53 (NCH_2); 30,91 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 27,70 (NCH_2CH_2); 29,41 (*meta*- OCH_2CH_2); 27,01 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 26,43 (O=CNHCH_2); 25,64 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 22,89 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13,81 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Caratterizzazione del derivato asimmetrico triC6OBC2-PBI-C5OH

- **IR (KBr):** 3530 ($\nu_{\text{O-H}}$); 3059 (ν_{CH} arom); 2947, 2920, 2856 (ν_{CH} alif); 1695, 1655, 1597 ($\nu_{\text{C=O}}$ immide); 1544 (Amide II); 1502, 1443, 1407, 1348 (ν_{CC} anello); 1113 ($\nu_{\text{C-O}}$) cm^{-1} .
- **$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$):** 8,76 (d, 4H, CH_{ar} , per); 8,74 (d, 4H, CH_{ar} , per); 8,05 (s, 1H, NH-C=O); 6,95 (s, 2H, *orto*- CH_{ar} , benz); 4,40 (t, 1H, OH); 4,25 (t, 2H, CH_2OH); 4,17 (t, 6H, OCH_2); 3,87-3,70 (m, 6H, NCH_2); 1,79 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1,55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,41 (q, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,30 (m, 16H, CH_2CH_2); 0,88 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.
- **$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$):** 174,23 (NHC=O ammidico); 164,04 (NC=O immidico); 153,01 (*meta*- C_{ar}O); 147,27 (*para*- C_{ar}O); 134,67 (C_{ar} , per); 134,48 (C_{ar} , per); 131,98 (C_{ar} , per); 131,83 (C_{ar} , per); 130,95 (C_{ar} , per); 128,83 ($\text{C}_{ar}\text{-C=O}$, benz); 125,88 (C_{ar} , per); 123,49 (C_{ar} , per); 122,45 (C_{ar} , per); 121,39 (C_{ar} , per); 121,02 (C_{ar} , per); 105,57 (*orto*- C_{ar}H , benz); 66,83 (*meta*- OCH_2); 63,13 (CH_2OH); 49,85 (NCH_2 , gal), 40,95 (NCH_2 , olo); 31,68 (*meta*- OCH_2CH_2); 31,47 ($\text{CH}_2\text{NH-C=O}$); 31,02 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29,09 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 27,73 (NCH_2CH_2); 27,47 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 25,61 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 23,02 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 22,54 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13,87 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Caratterizzazione del derivato asimmetrico triC6OBC6-PBI-C5OH

- **IR (KBr):** 3515 ($\nu_{\text{O-H}}$); 3088 (ν_{CH} arom); 2947, 2921, 2857 (ν_{CH} alif); 1694, 1654, 1593 ($\nu_{\text{C=O}}$ immide); 1565 (Amide II); 1507, 14[NⁿBu₄][PF₆], 1401, 1344 (ν_{CC} anello); 1101 ($\nu_{\text{C-O}}$) cm^{-1}
- **$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$):** 8,78 (d, 4H, CH_{ar} , per); 8,73 (d, 4H, CH_{ar} , per); 6,88 (s, 2H, *orto*- CH_{ar} , benz); 4,42 (t, 2H, CH_2OH); 4,28 (t, 2H, NCH_2 , gal); 3,71 (t, 6H, OCH_2); 3,21 (s, 1H, OH); 3,11 (t, 2H, NCH_2 , olo); 1,85 (m, 6H, OCH_2CH_2); 1,57 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC=O}$); 1,54 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 1,47 (q, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,32 (m, 20H, CH_2CH_2); 0,89 (t, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

- $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TFA-d}$): 174,21 (NHC=O ammidico); 165,34 (C=O); 153,42 (*meta*- C_{ar}O); 135,75 (C_{ar} , per); 133,07 (C_{ar} , per); 129,38 ($\text{C}_{ar}\text{-C=O}$); 126,43 (C_{ar} , per); 124,34 (C_{ar} , per); 122,41 (C_{ar} , per); 102,83 (*orto*- C_{ar}H); 68,71 (*meta*- OCH_2); 63,29 (CH_2OH); 41,53 (NCH_2 , gal); 41,37 (NCH_2 , olo); 30,93 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 27,71 (NCH_2CH_2); 27,48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 27,41 (*meta*- OCH_2CH_2); 26,88 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 26,39 ($\text{O=CNHCH}_2\text{CH}_2$); 25,14 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 23,05 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 22,89 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 13,91 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

4.2.5 Sintesi di *N,N'*-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzoato-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide

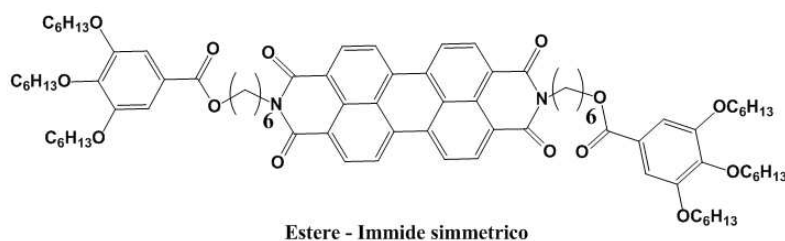


Figura 4.6: Derivato perilenico Estere-Immide

In un pallone a tre colli munito di refrigerante a ricadere, imbuto gocciolatore è stata creata un'atmosfera inerte di N_2 . È stato aggiunto il derivato perilenico diolo **HOC6-PBI-C6OH** precedentemente preparato secondo la procedura riportata in paragrafo 4.2.2 in piridina anidra. La miscela è stata riscaldata a 80°C (sempre in atmosfera di N_2) ed è stato aggiunto tramite l'imbuto gocciolatore il cloruro acilico **triC6OB-COCl** (vedere paragrafo 4.2.1) in un periodo di 15 minuti. La miscela di reazione è stata mantenuta in agitazione a 80°C per 20 h, successivamente raffreddata a temperatura ambiente e messa in acqua distillata e estratta con cloroformio. Il solvente è stato rimosso tramite Rotavapor e pompa meccanica fino ad ottenere un derivato gelatinoso a peso costante (*N,N'*-bis-(6-esil)-3,4,5-tri(esilossi)benzoato-3,4,9,10-perilene-tetracarbossi-diimmide, **Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**) [35]. Le quantità usate sono riportate in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: Quantità di reagenti e solventi utilizzati per la sintesi di **Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6**

	Estere.triC6OBC6-PBI-C6BOtriC6
HOC6-PBI-C6OH (g)	0,44
triC6OB-COCl (g)	1,0
Piridina (mL)	15

Caratterizzazione del prodotto Estere.triC6OB-PBI-C6BOtriC6

- **IR (*KBr*):** 2987, 2955, 2857 (ν_{CH} alif); 1781 ($\nu_{C=O}$ estere); 1695, 1654, 1589 ($\nu_{C=O}$ imide); 1507, 1438, 1398, 1348 (ν_{CC} anello); 1114 (ν_{C-O}) cm^{-1}
- **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** 8,63 (dd, 4H, CH_{ar} , per); 7,13 (d, 1H, CH_{ar} , benz); 7,05 (d, 2H, CH_{ar} , benz); 4,53 (t, 4H, $\text{O}=\text{COCH}_2$); 3,86 (t, 12H, OCH_2); 3,26 (t, 4H, CH_2N); 1,88-1,22 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 0,88 (t, 18H, CH_3) ppm.
- **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)** 163,22 ($\text{C}=\text{O}$ estere); 152,92 (*meta*- C_{ar}O); 152,69 ($\text{N}\text{C}=\text{O}$ imidico); 149,14 (*para*- C_{ar}O); 142,24 (C_{ar} , per); 139,99 (C_{ar} , per); 137,78 (C_{ar} , per); 128,98 (C_{ar} , per); 128,17 ($\text{C}_{ar}-\text{C}=\text{O}$); 125,25 (C_{ar} , per); 124,31 (C_{ar} , per); 108,46 (*orto*- C_{ar}H); 73,53 (*para*- OCH_2); 69,07 ($\text{O}=\text{COCH}_2$); 59,52 (*meta*- OCH_2); 38,88 (NCH_2); 31,73 (*para*- OCH_2CH_2); 31,55 (*meta*- OCH_2CH_2); 31,22 ($\text{O}=\text{COCH}_2\text{CH}_2$); 30,77 (NCH_2CH_2); 30,28 (*para*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29,38 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 29,29 (*meta*- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 25,74 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 22,63 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 14,01 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ppm.

Bibliografia

- [1] F.Umbach *Energ. Policy*, **2010**, 38, 1229-1240
- [2] G.Giacomelli, Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna e Sezione INFN di Bologna, *Il problema energetico*
- [3] The United Nations Conference on Environment and Development, *Rio Declaration on Environment and Development*, United Nations publication, Sales No. E.73.II.A.14 and corrigendum, Chap.I
- [4] M. A. Green *Energ. policy*, **2000** 28, 989-998
- [5] T. L. Benanti, D. Venkataraman *Photosynt. Res.*, **2006**, 87, 73-81
- [6] E. Tessarin, *Stato dell'arte del fotovoltaico organico*, Tesi di Laurea, Facoltà di Ingegneria, Corso di Laurea in Ingegneria Elettrotecnica, **Università degli studi di Padova**
- [7] M. Grätzel *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6843-6851
- [8] J. M. Nunzi *C. R. Physique*, **2002**, 3, 523-542
- [9] H. Neugebauer, C. Brabec, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **2000**, 61, 3-42
- [10] M. Yahiro, D. Zou, T. Tsutsu *Synth. Met.*, **2000**, 111-112, 245-247
- [11] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324-1338
- [12] J. Weickert, R. B. Dunbar, H. C. Hesse, W. Weidemann, L. Schmidt-Mende *Adv. Mat.* **2011**, 23, 1810-1828
- [13] M. M. Mandoc, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 133504
- [14] C. W. Tang *Appl. Phys.Lett.*, **1986**, 48, 183-185
- [15] A. J. Mozer, N. S. Sariciftici *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 568-577
- [16] J. Roncali *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 147-160

- [17] J. Roncali *Accounts Chem. Res.*, **2009**, 42, 1719-1730
- [18] N.S. Saritiftici, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl *Science* **1992**, 258, 1474
- [19] R. Po, M. Maggini, N. Camaioni *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 695-706
- [20] N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beyley, C. E. Miller, M. F. Toney M. Heeney, I. McCulloch, M. D. McGehee *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4153-4157
- [21] H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.*, **2004**, 19, 1924-1945
- [22] J. E. Anthony *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 583-590
- [23] C. Li, H. Wonnerberger *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 613-636
- [24] M. Kardos , D. R. P. 276357, June 14, **1913**
- [25] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie *Science*, **2001**, 293, 1119-1122
- [26] M. Schlosser, S. Lochbrunner *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 6001-6009
- [27] C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimkes, R. B. M. Koehorst, H. Donker, T. J. Schaafsma, S. J. Picken, A. M. van de Craats, J. M. Warman, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhohler *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11057-11066
- [28] J. Li, F. Dierscke, J. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 96-100
- [29] I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, N. C. Greenham *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 21225-21232
- [30] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. Van Hal, J. K. J. Van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J. Bredas, D. Beljonne *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8625-8638
- [31] J. Y. Kim, A.J. Bard *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 383, 11-15
- [32] M. Carrasco-Orozco, W. C. Tsoi, M. O'Neill, M. P. Aldred, P. Vlachos, S. M. Kelly *Adv. Mater*, **2006**, 18, 1754-1758
- [33] W. C. Tsoi, M. O'Neill, M. P. Aldred, S. P. Kitney, P. Vlachos, S. M. Kelly *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 5475-5484
- [34] L. Bu, X. Guo, B. Yu, Y. Fu, Y. Qu, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng, F. Wang *Polymer*, **2011**, 52, 4253-4260
- [35] B. Jancy, S. K. Asha *Chem. Mater.* **2008**, 20, 169-181

- [36] R. A. Cormier, B. A. Gregg *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1309-1319
- [37] B. Jancy, S. K. Asha *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20937-20947
- [38] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 300-307
- [39] R. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, W. Xue, H. Fu, J. Yao *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 6, 2594-2602
- [40] S. Amiralaei, D. Uzun, H. Icil *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2008**, 7, 936-947
- [41] J. B. Bodapati, H. Icil *Dyes and Pigments*, **2008**, 79, 224-235
- [42] N. Pasaogullari, H. Icil, M. Demuth *Dyes and Pigments*, **2006**, 69, 118-127
- [43] S. Asir, A. S. Demir, H. Icil *Dyes and Pigments*, **2010**, 84, 1-13
- [44] B. Jancy, S. K. Asha *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 7196-7202
- [45] A. Wicklein, A. Lang, M. Muth, M. Thelakkat *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14442-14453
- [46] Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 450-465
- [47] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 436-449
- [48] C. Tschierske *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1485-1508
- [49] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 494-504
- [50] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1682-1683
- [51] P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15941-15949
- [52] S.-G. Liu, G. Sui, R. A. Cormier, R. M. Leblanc, B. A. Gregg *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1307-1315
- [53] D. Heger, J. Jirkovsky, P. Klan *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 6702-6709
- [54] H. Icil, E. Arslan *Spec. Lett.*, **2001**, 34, 255-363
- [55] Z. Chen, B. Fimmel, F. Würthner *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 19, 5845-5855
- [56] L. D. Wescott, D. L. Mattern *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 10058-10066

- [57] G. Türkmen, S. Erten-Ela, S. Icli *Dyes and Pigments*, **2009**, 83, 297-303
- [58] P. Pösch, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1110-1112
- [59] S. Chen, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, Y. Ma, D. Zhu *Chem. Mater.*, 2005, 17, 2208-2215
- [60] Z. Peng, Z. Bao, M. E. Galvin *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2086-2090
- [61] J.-L Brédas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6555-6559
- [62] B. A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski, T. J. Marks *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15259-15278
- [63] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436-4451
- [64] Q. Zhang, A. Cirpan, T. P. Russell, T. Emrick *Macromolecules*, **2009**, 42, 1079-1082
- [65] H. Refiker, H. Icil *Turk. J. Chem*, **2011**, 35, 847-859
- [66] X. Yang, X. Xu, H. -F. Ji *Chem. Mater*, **2008**, 20, 169-181
- [67] F. Wurthner, Z. Chen, V. Dehm, V. Stepanenko *Chem. Commun.*, **2006**, 1188-1190
- [68] A. E. Clark, C. Qin, A. D. Q. Li *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7586-7595
- [69] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand *Synth. Met.*, **1997**, 87, 53-59