

Dipartimento di SCIENZE CHIMICHE

Corso di Laurea Magistrale in CHIMICA

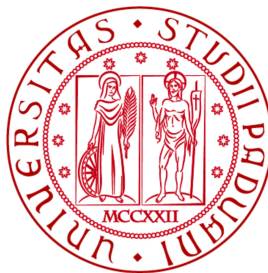
TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**FUNZIONALIZZAZIONE  
DI NANOTUBI DI CARBONIO  
CON DERIVATI TIENILICI  
PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE**

---

**Alessandro Burlini**





Dipartimento di SCIENZE CHIMICHE  
Corso di Laurea Magistrale in CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

FUNZIONALIZZAZIONE DI NANOTUBI DI  
CARBONIO  
CON DERIVATI TIENILICI  
PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE

Candidato:

Alessandro Burlini

**Relatore:**

Prof. Enzo Menna .....

**Controrelatore:**

Prof. Antonino Morvillo .....

**Candidato:**

Alessandro Burlini .....



*Dedicata a Nadia e Claudio, i miei genitori*



# Indice

<b>Indice</b>	<b>v</b>
<b>Elenco delle figure</b>	<b>ix</b>
<b>Elenco delle tabelle</b>	<b>xv</b>
<b>Riassunto</b>	<b>xvii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xix</b>
<b>Abbreviazioni</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Nanotubi di carbonio . . . . .	1
1.1.1 Sintesi . . . . .	1
1.1.2 Descrizione strutturale . . . . .	4
1.1.3 Proprietà elettroniche . . . . .	6
Effetto della presenza di difetti . . . . .	9
1.1.4 Proprietà termiche . . . . .	10
1.1.5 Metodi di funzionalizzazione . . . . .	11
Addizione di sale di diazonio a nanostrutture . . . . .	13
Addizione di sale di diazonio a nanotubi di carbonio . . . . .	15
1.1.6 Metodi di caratterizzazione . . . . .	16
1.2 Celle solari organiche . . . . .	21
1.2.1 Stato dell'arte . . . . .	21
1.2.2 Utilizzo di CNT nello strato attivo della cella OPV . . . . .	25
1.3 Metatesi di Grignard . . . . .	28
1.4 Chimica in flusso . . . . .	33
1.5 Scopo della Tesi . . . . .	35

<b>2</b>	<b>Risultati e Discussione</b>	<b>37</b>
2.1	Introduzione . . . . .	37
2.2	Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina . . . . .	40
2.2.1	Sintesi dell'acido tien-2-il boronico . . . . .	41
2.2.2	Confronto gruppi protettori . . . . .	42
2.2.3	Utilizzo del riscaldamento a microonde per ottimizzare il processo di coupling . . . . .	46
2.2.4	Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici in condizioni batch . . . . .	47
2.3	Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici in flusso continuo . . . . .	56
2.4	Derivatizzazione di DWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina . . . . .	64
2.5	Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(2,2'-bitiofen-5-il)anilina . . . . .	68
2.5.1	Sintesi del <i>tert</i> -butil 4-([2,2'-ditiofen]-5-il)fenil)carbammato . . . . .	69
2.5.2	Derivatizzazione di SWNT con residui 4-([2,2'-ditiofen]-5-il) fenilici . . . . .	72
2.6	Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(5-bromotiofen-2-il)anilina . . . . .	76
2.6.1	Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il) fenilici . . . . .	77
<b>3</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>81</b>
<b>4</b>	<b>Parte Sperimentale</b>	<b>85</b>
4.1	Solventi e reagenti . . . . .	85
4.2	Strumentazione e procedure analitiche . . . . .	87
4.3	Procedure sperimentali . . . . .	88
4.4	Sintesi . . . . .	91
4.4.1	2-nitro-tiofene . . . . .	91
4.4.2	Derivatizzazione SWNT: campione 5a . . . . .	91
4.4.3	Derivatizzazione SWNT in flusso: campioni 5b e 5c . . . . .	92
4.4.4	Derivatizzazione DWNT: campione 5d . . . . .	93
4.4.5	Sintesi della 4-(tien-2-il)-anilina (6) . . . . .	94
4.4.6	Sintesi della 4-(tien-2-il)-anilina (6) . . . . .	95
4.4.7	Sintesi dell' <i>N</i> -(4-(tien-2-il)fenil)acetammide (7a) . . . . .	95
4.4.8	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-(tien-2-il)fenil) carbammato (7b) . . . . .	96



---

4.4.9	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-(tien-2-il)fenil) carbammato (7b) in reattore a microonde . . . . .	97
4.4.10	Sintesi dell'acido tien-2-il boronico (8) . . . . .	97
4.4.11	Sintesi dell' <i>N</i> -(4-iodofenil) acetammide (9a) . . . . .	98
4.4.12	Sintesi dell' <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-iodofenil) carbammato (9b) . .	99
4.4.13	Derivatizzazione SWNT: campione 11 . . . . .	99
4.4.14	Sintesi dell'4-([2,2'-ditiofen]-5-il) anilina (12) . . . . .	100
4.4.15	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-([2,2'-ditiofen]-5-il)fenil) carbam- mato (13) . . . . .	101
4.4.16	Sintesi dell'acido [2,2'-ditiofen]-5-il boronico (14) . . . . .	101
4.4.17	Sintesi del 2,2'-ditiofene (15) . . . . .	102
4.4.18	Sintesi del 2-iodotiofene (16) . . . . .	102
4.4.19	Derivatizzazione SWNT: campione 17 . . . . .	103
4.4.20	Sintesi dell'4-([5-bromotiofen]-2-il) anilina (18) . . . . .	104
4.4.21	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-([5-bromotiofen]-2-il)fenil) car- bammato (19) . . . . .	104
4.4.22	Sintesi del 2-[4-( <i>tert</i> -butil)]fenil) tiofene (20) . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Caratterizzazione campioni</b>	<b>107</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>141</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>153</b>



# Elenco delle figure

1.1	Schema generale arco elettrico . . . . .	2
1.2	Schema generale vaporizzazione laser . . . . .	2
1.3	Schema generale CVD . . . . .	3
1.4	Schema generale processo HiPCO . . . . .	4
1.5	Schema per la nomenclatura di CNT . . . . .	5
1.6	Effetto strutturale della piramidizzazione . . . . .	6
1.7	Disallineamento in una struttura di CNT . . . . .	7
1.8	DOS per m-SWNT e s-SWNT . . . . .	7
1.9	Spettro di assorbimento per un campione di SWNT . . . . .	8
1.10	Curvatura dell'asse del SWNT imposta dai difetti presenti . . . . .	10
1.11	Immagini HRTEM di esatofene incapsulato in SWNT . . . . .	11
1.12	Schema di SWNT funzionalizzati non covalentemente . . . . .	12
1.13	SWNT funzionalizzati mediante cicloadizioni di azometinilidi . . . . .	13
1.14	Riduzione elettrochimica del sale di diazonio . . . . .	14
1.15	SWNT derivatizzati mediante generazione di sali di diazonio . . . . .	15
1.16	Meccanismo di formazione di multistrati . . . . .	16
1.17	Spettro IR di un campione SWNT funzionalizzato . . . . .	17
1.18	Spettro Raman di un campione di SWNT . . . . .	18
1.19	Termogramma acquisito in aria di SWNT funzionalizzati . . . . .	19
1.20	Meccanismo di funzionamento delle celle OPV . . . . .	22
1.21	Schema morfologico di una struttura BHJ . . . . .	24
1.22	Schema morfologico di una struttura a doppio strato . . . . .	24
1.23	Esempio di una polimerizzazione basata su GRIM . . . . .	28
1.24	Possibili dimeri di tiofene non simmetrici . . . . .	28
1.25	Sintesi di ditiofeni con un meccanismo GRIM . . . . .	29
1.26	Sintesi di politiofeni sostituiti in posizione 3 . . . . .	30
1.27	Ruolo dei leganti al centro metallico per la reazione GRIM . . . . .	31
1.28	Meccanismo di crescita polimerica via GRIM . . . . .	32

1.29	Schema generale di un reattore in flusso continuo . . . . .	33
2.1	Schema retrosintetico proposto per la sintesi del prodotto (1) . .	37
2.2	Sintesi del 2-nitrotiofene . . . . .	38
2.3	Dettaglio dello spettro <sup>1</sup> H-NMR di <b>3</b> . . . . .	38
2.4	Schema retrosintetico proposto relativo ai prodotti (5) . . . . .	40
2.5	Sintesi dell'acido tien-2-il boronico . . . . .	41
2.6	Spettro <sup>1</sup> H-NMR e analisi DSC di <b>8</b> . . . . .	41
2.7	Sintesi della 4-iodofenil acetammide . . . . .	42
2.8	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>9a</b> . . . . .	42
2.9	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-iodofenil) carbammato . . . . .	42
2.10	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>9b</b> . . . . .	43
2.11	Sintesi della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide . . . . .	43
2.12	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>7a</b> . . . . .	44
2.13	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato . . . . .	44
2.14	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>9b</b> . . . . .	44
2.15	Reazione di deprotezione della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide .	45
2.16	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>6</b> . . . . .	45
2.17	Reazione di deprotezione del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato . . . . .	46
2.18	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>6</b> . . . . .	46
2.19	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato in mi- croonde . . . . .	47
2.20	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>7b</b> . . . . .	47
2.21	Estrazioni di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>5a</b> . . .	49
2.22	Raman della frazione <b>5a-01</b> e immagine del film . . . . .	50
2.23	Sintesi del 2-(4-[ <i>tert</i> -butil]fenil)tiofene . . . . .	51
2.24	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>20</b> . . . . .	51
2.25	Spettri UV-vis-NIR di <b>5a-01</b> e <b>20</b> . . . . .	52
2.26	TGA di SWNT non funzionalizzati e di <b>5a-01</b> . . . . .	53
2.27	Riscaldamento della MHJ di P3HT:SWNT . . . . .	54
2.28	Quenching di fluorescenza di P3HT con <b>5a-01</b> . . . . .	55
2.29	Schema di un reattore in flusso . . . . .	56
2.30	Estrazioni di SWNT del campione <b>5b</b> e <b>5c</b> . . . . .	57
2.31	Raman di SWNT non funzionalizzati, <b>5b</b> e <b>5b</b> . . . . .	58
2.32	Spettri UV-vis-NIR di <b>5a</b> , <b>5b</b> e <b>5c</b> . . . . .	58
2.33	TGA di SWNT non funzionalizzati, <b>5b-01</b> e <b>5c-01</b> . . . . .	60
2.34	DLS di <b>5b-01</b> e <b>5c-01</b> . . . . .	62
2.35	Quenching di fluorescenza di P3HT con <b>5b-01</b> . . . . .	62

2.36	Estrazioni di DWNT non funzionalizzati e del campione <b>5d</b> . . .	64
2.37	Raman di DWNT non funzionalizzati e <b>5d-01</b> . . . . .	65
2.38	Spettri UV-vis-NIR di <b>5a-01</b> e <b>5d-01</b> . . . . .	66
2.39	TGA di DWNT non funzionalizzati e del campione <b>5d-01</b> . . . .	67
2.40	Schema retrosintetico per la derivatizzazione di <b>11</b> . . . . .	68
2.41	Sintesi del 2,2'-bitiofene a partire dal 2-iodotiofene . . . . .	69
2.42	Dettaglio dello spettro <sup>1</sup> H-NMR di <b>15</b> . . . . .	70
2.43	Sintesi del 2-iodotiofene mediante iodurazione . . . . .	70
2.44	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>16</b> . . . . .	70
2.45	Sintesi dell'acido [2,2'-ditiofen]-5-il boronico . . . . .	71
2.46	Dettaglio dello spettro <sup>1</sup> H-NMR di <b>14</b> . . . . .	71
2.47	Sintesi del <i>tert</i> -butil (4-([2,2'-ditiofen]-5-il)-fenil)-carbammato . .	72
2.48	Dettaglio dello spettro <sup>1</sup> H-NMR di <b>13</b> . . . . .	72
2.49	Estrazioni di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>11</b> . . .	73
2.50	Raman di SWNT non funzionalizzati e <b>11-01</b> . . . . .	73
2.51	Spettri Uv-vis-NIR dei derivati <b>11-01</b> e <b>5a-01</b> . . . . .	74
2.52	TGA di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>11-01</b> . . . .	75
2.53	Schema retrosintetico per la derivatizzazione di <b>17</b> . . . . .	76
2.54	Sintesi del <i>tert</i> -butil <i>N</i> -(4-(5-bromotiofen-2-il)-fenil)-carbammato	77
2.55	Spettri <sup>1</sup> H-NMR e <sup>13</sup> C-NMR di <b>19</b> . . . . .	77
2.56	Estrazioni di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>17</b> . . .	78
2.57	Raman di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>17-01</b> . . .	79
2.58	Particolare dello spettro UV-vis-NIR di <b>17-01</b> . . . . .	79
2.59	TGA di SWNT non funzionalizzati e del campione <b>17-01</b> . . . .	80
4.1	Schema dell'apparato per la funzionalizzazione in flusso continuo	89
5.1	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>2</b> . . . . .	108
5.2	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>3</b> . . . . .	108
5.3	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>5a</b> . . . . .	109
5.4	Raman normalizzato per la frazione <b>5a-01</b> . . . . .	109
5.5	TGA in aria di <b>5a-01</b> . . . . .	110
5.6	TGA in azoto di <b>5a-01</b> . . . . .	110
5.7	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>5b</b> . . . . .	111
5.8	Raman normalizzato per la frazione <b>5b-01</b> . . . . .	111
5.9	TGA in aria di <b>5b-01</b> . . . . .	112
5.10	TGA in azoto di <b>5b-01</b> . . . . .	112
5.11	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>5c</b> . . . . .	113
5.12	Raman normalizzato per la frazione <b>5c-01</b> . . . . .	113
5.13	TGA in aria di <b>5c-01</b> . . . . .	114

5.14	TGA in azoto di <b>5c-01</b> . . . . .	114
5.15	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>5d</b> . . . . .	115
5.16	Raman normalizzato per la frazione <b>5d-01</b> . . . . .	115
5.17	TGA in aria di <b>5d-01</b> . . . . .	116
5.18	TGA in azoto di <b>5d-01</b> . . . . .	116
5.19	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>6</b> . . . . .	117
5.20	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>6</b> . . . . .	117
5.21	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) di <b>6</b> . . . . .	118
5.22	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (75 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) di <b>6</b> . . . . .	118
5.23	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>6</b> . . . . .	119
5.24	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>7a</b> . . . . .	120
5.25	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>7a</b> . . . . .	120
5.26	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>7a</b> . . . . .	121
5.27	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (250 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>7b</b> . . . . .	122
5.28	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (63 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>7b</b> . . . . .	122
5.29	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>7b</b> . . . . .	123
5.30	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>8</b> . . . . .	124
5.31	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>8</b> . . . . .	124
5.32	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>8</b> . . . . .	125
5.33	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>9a</b> . . . . .	126
5.34	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>9a</b> . . . . .	126
5.35	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>9a</b> . . . . .	127
5.36	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>9b</b> . . . . .	128
5.37	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>9b</b> . . . . .	128
5.38	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>9b</b> . . . . .	129
5.39	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>11</b> . . . . .	130
5.40	Raman normalizzato per la frazione <b>11-01</b> . . . . .	130
5.41	TGA in aria di <b>11-01</b> . . . . .	131
5.42	TGA in azoto di <b>11-01</b> . . . . .	131
5.43	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>9b</b> . . . . .	132
5.44	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ) di <b>9b</b> . . . . .	133
5.45	Analisi DSC con tasso di riscaldamento di 10 °C min <sup>-1</sup> di <b>14</b> . . . . .	133
5.46	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>15</b> . . . . .	134
5.47	Spettro <sup>1</sup> H-NMR (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>16</b> . . . . .	135
5.48	Spettro <sup>13</sup> C-NMR (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) di <b>16</b> . . . . .	135
5.49	Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT <b>17</b> . . . . .	136
5.50	Raman normalizzato per la frazione <b>17-01</b> . . . . .	136
5.51	TGA in aria di <b>17-01</b> . . . . .	137
5.52	TGA in azoto di <b>17-01</b> . . . . .	137

5.53	Spettro $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) di <b>19</b> . . . . .	138
5.54	Spettro $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) di <b>19</b> . . . . .	138
5.55	Spettro $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) di <b>20</b> . . . . .	139
5.56	Spettro $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$ ) di <b>20</b> . . . . .	139





# Elenco delle tabelle

1.1	Alcuni potenziali di riduzione di sali di diazonio in ACN . . . .	14
4.1	Elenco solventi utilizzati . . . . .	85
4.2	Elenco reagenti utilizzati . . . . .	86
4.3	Elenco solventi deuterati utilizzati . . . . .	86
4.4	Elenco frequenze operative degli spettrometri utilizzati . . . . .	87



# Riassunto

L'attenzione alle problematiche ambientali che si è riscontrata in questi ultimi anni è dovuta alla crescente domanda mondiale di energia ed alla diminuzione della disponibilità di combustibili fossili. Di conseguenza durante questo periodo c'è stata una notevole spinta allo sviluppo delle tecnologie basate sulla conversione diretta di energia solare in elettrica, utilizzando celle fotovoltaiche. Meritano una citazione particolare quelle basate su materiali organici, tra cui spiccano per efficienza quelle basate su un'eterogiunzione diffusa tra un derivato fullerenico (PCBM) ed un polimero coniugato (P3HT) nello strato attivo della cella.

In questa Tesi si vuole funzionalizzare in modo appropriato nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) per verificare la possibilità di sostituire o affiancare il PCBM nelle celle solari organiche con questi materiali funzionalizzati. L'utilizzo di SWNT permetterebbe di sfruttare le loro eccezionali proprietà elettroniche e termiche, ma essi devono essere disaggregati e resi solubili nei solventi utilizzati per il deposito di film sottili dello strato attivo della cella. Questo obiettivo può essere raggiunto attraverso la funzionalizzazione di SWNT, sfruttando ad esempio la reazione di generazione *in situ* di un sale di diazonio, per ottenere derivati di SWNT con solubilità elevata.

In questo elaborato si discutono gli approcci seguiti per la sintesi di composti con residui tiofenici adatti ad essere utilizzati come precursori della funzionalizzazione dei SWNT.

È inoltre interessante il confronto delle proprietà termiche ed elettroniche tra i vari campioni di SWNT derivatizzati in batch ed in flusso continuo, in funzione della necessità di trovare un compromesso tra solubilità e grado di funzionalizzazione per ottenere un derivato solubile, ma in grado di interagire elettronicamente con la matrice di P3HT.

Grazie alla collaborazione attraverso il progetto Solis con l'Università di Palermo è stato possibile presentare in questo elaborato i risultati di uno studio di quenching di fluorescenza di una matrice di P3HT da parte di alcuni derivati

di SWNT ottenuti nel corso di questa Tesi, verificando per ogni campione l'eventuale interazione elettronica con il polimero.

È stata in seguito effettuata la derivatizzazione di un campione di nanotubi a parete doppia (DWNT) allo scopo di verificare la possibilità di funzionalizzare selettivamente la parete esterna della nanostruttura, mantenendo inalterata la struttura elettronica della parete interna.

Infine, sono stati sintetizzati derivati di SWNT opportuni per la successiva crescita di polimeri covalentemente ancorati ai nanotubi, allo scopo di massimizzare l'area di contatto tra i due componenti.

# Abstract

The attention to environmental issues has risen in recent years due to the increasing global demand for energy and the decreasing availability of fossil fuels. Therefore during this period there has been a significant development of technologies based on the direct conversion of solar energy into electricity using photovoltaic cells.

Mention goes particularly to those based on organic materials, those with high efficiency especially based on BHJ between a fullerene derivative (PCBM) and a conjugated polymer (P3HT) in the active layer of the cell.

In this thesis we properly functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT) to verify the possibility to replace or complement the PCBM in organic solar cells with these functionalized materials. Using SWNT allows to exploit their exceptional electronic and thermal properties, but they need to be soluble in the solvents used for the deposition of thin films of the active layer of the cell. This objective can be achieved through the functionalization of SWNTs, e.g. by the reaction with an *in situ* generated diazonium salt to obtain derivatives of SWNT with high solubility.

In this work we discuss the approaches followed for the synthesis of compounds with thiophene-based residues suitable to be used as precursors to the functionalization of SWNTs. The comparison between the thermal and electronic properties among the various samples of SWNT derivatized in batch and in continuous flow has shown to be interesting and remarks the necessity to find a compromise between solubility and functionalization degree to obtain a soluble derivative able to electronically interact with the matrix of P3HT.

Thanks to the collaboration with the University of Palermo through the Solis project it has been possible to present the results of a study of fluorescence quenching of a matrix of P3HT by some derivatives of SWNT obtained in the course of this Thesis. For each sample we checked any electronic interaction with the polymer.

Subsequently we carried out the derivatization of a sample of double-walled

## *ABSTRACT*

---

nanotubes (DWNT) in order to verify the possibility of selectively functionalize the outer wall of the nanostructure while maintaining the electronic structure of the inner wall.

Finally we synthesized derivatives of SWNT appropriate for the subsequent growth of polymers covalently anchored to the nanotubes, in order to maximize the contact area between the two components.

# Abbreviazioni

## Nanotubi

CNT = abbreviazione generica per nanotubi di carbonio

SWNT = nanotubo a parete singola

DWNT = nanotubo a parete doppia

MWNT = nanotubo a parete multipla

## Tecniche analitiche

TLC = Thin Layer Chromatography

TGA = Thermal Gravimetric Analysis

DLS = Dynamic Light Scattering

HRTEM = High Resolution Transmission Electron Microscopy

## Altre abbreviazioni

P3HT = poly(3-hexylthiophene)

PCBM = phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester

NCP = *N*-cicloesil-2-pirrolidone

THF = tetraidrofurano

DMF = *N,N*-dimetil-formammide

DMSO = dimetil-solfossido

MM = massa molecolare

d = densità

b.p. = punto d'ebollizione

m.p. = punto di fusione





# Introduzione

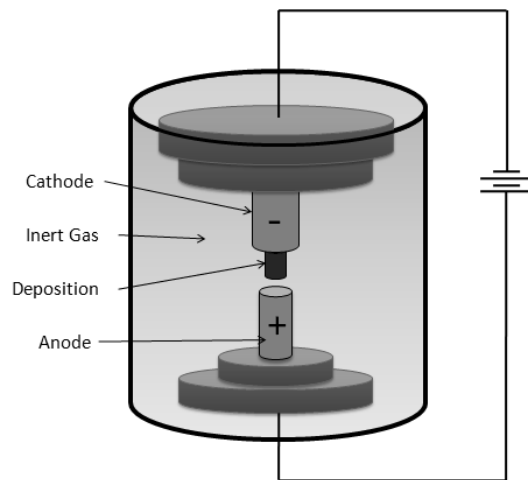
## 1.1 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio (CNT) sono una delle forme allotropiche del carbonio (insieme alla grafite, al diamante, al grafene<sup>1</sup> ed al fullerene<sup>2</sup>). Si distinguono in base alla loro struttura che può essere considerata come un cilindro con diametro dell'ordine dei nanometri e lunghezze che possono andare dalle centinaia di nanometri fino al centimetro.<sup>3</sup> I primi filamenti monodimensionali a base di carbonio furono osservati nel 1952 decomponendo idrocarburi ad alte temperature in presenza di metalli di transizione in concentrazioni catalitiche.<sup>4</sup> Nonostante ciò, fu Iijima per primo a descrivere dettagliatamente la struttura dei CNT nel 1991 mediante immagini ottenute attraverso la microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM)<sup>5</sup>. Da quel momento ci fu una notevole ricerca riguardo la sintesi, la purificazione e l'utilizzo di queste strutture per applicazioni nanotecnologiche. Infatti, come descritto nei Sottoparagrafi 1.1.3 e 1.1.4 a pagina 6 e 10 rispettivamente, la struttura cilindrica rende questi materiali molto interessanti per le loro proprietà meccaniche, termiche, ottiche ed elettroniche.

### 1.1.1 Sintesi di nanotubi di carbonio

I principali metodi di sintesi di SWNT (*Single-Walled carbon NanoTubes*, nanotubi di carbonio a parete singola) e MWNT (*Multi-Walled carbon NanoTubes*, nanotubi di carbonio a pareti multiple) sono quattro:

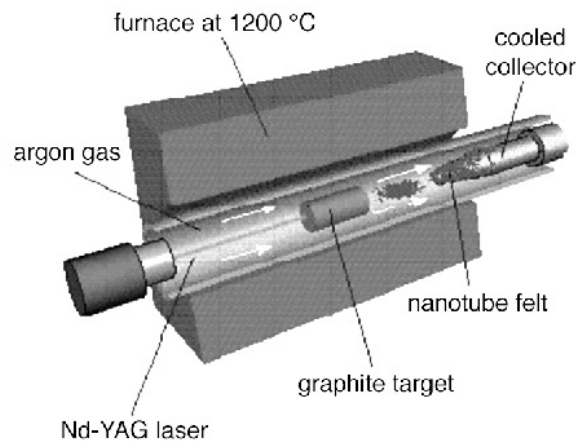
**Arco Elettrico** (Arc Discharge)<sup>6</sup>: il processo è basato sull'applicazione di una tensione di 12-25 V con 50-120 A di corrente da un anodo ad un catodo distanziati di 1 mm l'un l'altro.<sup>7</sup>



**Figura (1.1):** Schema base per la sintesi di CNT mediante tecnica ad arco elettrico

Le temperature raggiunte, superiori a 4000 °C, in atmosfera di elio, provocano la sublimazione della grafite all'anodo e la deposizione al controlettrodo sotto forma di carbonio amorfo, fibre di carbonio, fullereni e CNT a seconda delle condizioni di sintesi (Figura 1.1). Una volta ottenuti, i MWNT possono essere purificati da fullereni e carbonio amorfo mediante ossidazione all'aria. Per ottenere SWNT è necessario l'utilizzo di catalizzatori quali Fe:Co o Ni:Y.<sup>8</sup>

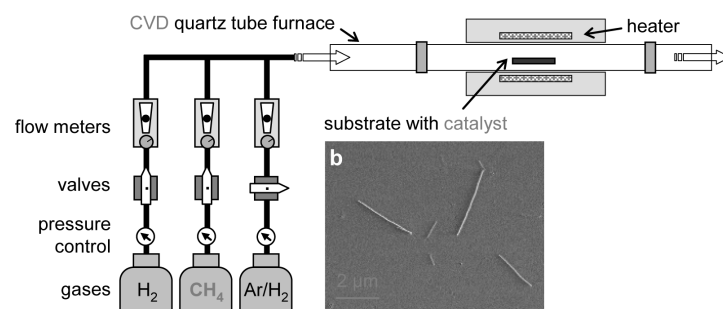
**Vaporizzazione Laser** (Laser Ablation)<sup>9</sup>: è un processo che si basa sulla sublimazione di una miscela di grafite e catalizzatore metallico (normalmente 0.5 % di Ni) mediante un laser impulsato (Nd-YAG,  $\lambda = 532 \mu\text{m}$ ).<sup>10</sup> La camera di sintesi è composta da un tubo di quarzo inserito in una fornace a 1200 °C in atmosfera di elio o argon.



**Figura (1.2):** Schema base per la sintesi di CNT mediante vaporizzazione laser

Il flusso di gas (Figura 1.2) permette la deposizione di atomi di carbonio e catalizzatore su un collettore a temperatura inferiore rispetto a quella della fornace. Variando la velocità del flusso e la temperatura del collettore si è in grado di controllare la crescita di nanotubi.

**Deposizione chimica da fase vapore** (Chemical Vapor Deposition, CVD): è una delle tecnologie più utilizzate e studiate per produrre CNT in quanto permette un controllo efficace dei parametri che regolano la crescita delle nanostrutture. Questi parametri sono ad esempio la velocità del flusso, la temperatura della fornace, la natura chimica dei reagenti e la quantità di catalizzatori metallici. Variando questi parametri è possibile favorire la crescita di CNT rispetto alle altre forme allotropiche.<sup>11</sup>



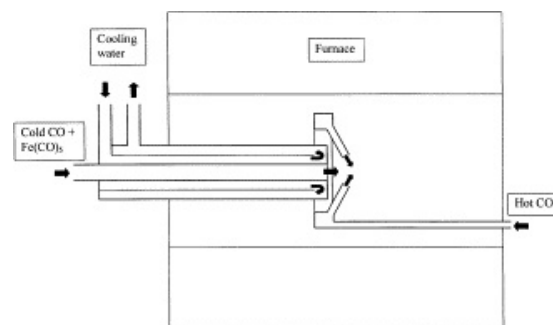
**Figura (1.3):** Schema base per la sintesi di CNT mediante CVD

La CVD si basa sull'utilizzo di un precursore organico, soprattutto idrocarburi a bassa massa molecolare (MM) come ad esempio il metano (Figura 1.3).<sup>11</sup> Questo è trasportato da un flusso di gas inerte ad una superficie su cui è depositato il catalizzatore metallico (Fe, Co, Ni).<sup>12</sup> Per minimizzare la grandezza dei film sottili di catalizzatore, vengono spesso utilizzate tecniche come l'evaporazione per via termica<sup>13</sup> o mediante l'utilizzo del cannone a elettroni<sup>14</sup> per la loro deposizione. Queste tecniche sono spesso utilizzate perché permettono la produzione di film sottili di catalizzatore con spessore inferiore ai 20 nm.<sup>15</sup> Il controllo della morfologia del catalizzatore è molto importante nella sintesi di CNT perché è già stato dimostrato come film più sottili permettano la produzione di CNT con diametro inferiore.<sup>13,16</sup>

Una volta ottenuto il substrato su cui si avrà la crescita delle nanostrutture di interesse, è possibile sintetizzare SWNT lavorando a temperature elevate (700-1200 °C) in atmosfera riducente di idrogeno e argon,<sup>11</sup> mentre per ottenere MWNT sono necessarie temperature inferiori (400-700 °C).<sup>17</sup> Gli stadi in atto nel processo di crescita consistono nella diffusione del precursore per raggiungere il substrato, nell'adsorbimento delle specie sulla superficie e nelle reazioni chimiche che portano alla crescita delle nanostrutture. Per lo studio del processo

appena descritto è però necessario considerare che possono verificarsi fenomeni di desorbimento delle specie dalle superficie e di una successiva diffusione di queste dal substrato alla fase vapore.<sup>15</sup> I processi di crescita sono quindi caratterizzati da diversi stadi, ciascuno dei quali può essere cinematicamente determinante secondo le condizioni sperimentali utilizzate. L'ottimizzazione dei parametri è quindi fondamentale per avere il controllo cinetico del processo.

**Conversione di CO ad alta pressione** (High Pressure CO conversion, HiPCO): tale processo utilizza come precursore monossido di carbonio (CO) a pressione superiore a 40 atm, mentre le particelle di catalizzatore sono generate in situ mediante decomposizione di  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .<sup>18</sup>



**Figura (1.4):** Schema base per la sintesi di CNT mediante il processo HiPCO

Per ottenere SWNT con pochi difetti strutturali, alta cristallinità ed una polidispersività dei diametri ristretta (0.7-1.1 nm) è necessario lavorare a temperature elevate (1100-1200 °C). Queste condizioni sono necessarie in quanto il legame tra carbonio ed ossigeno in CO è relativamente stabile ( $\Delta G_{\text{C=O}}^{\ominus} = 799 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{C-H}}^{\ominus} = 411 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>19</sup> Gli svantaggi di questo processo sono l'utilizzo di condizioni estreme (quindi più costose) rispetto ad altre tecnologie (vedi CVD) e la grande percentuale in massa di particelle metalliche presenti nel campione.<sup>20</sup>

### 1.1.2 Descrizione strutturale dei nanotubi di carbonio

I CNT sono composti da atomi di carbonio ibridizzati  $\text{sp}^2$  organizzati in strutture esagonali simili a quelle presenti in un foglio di grafite. Ogni atomo di carbonio è in grado di formare tre legami  $\sigma$  con altrettanti atomi di carbonio adiacenti. Ciascun atomo contribuisce con un  $e^-$  contenuto nell'orbitale  $p_z$ , delocalizzato lungo tutta la struttura del nanotubo.

La curvatura strutturale nei nanotubi è descritta da un vettore  $\vec{R}$  che può essere ottenuto dalla somma di due versori  $\vec{R}_1$  e  $\vec{R}_2$  secondo l'equazione:

$$\vec{R} = n_1 \vec{R}_1 + n_2 \vec{R}_2 \quad (1.1)$$

dove  $n_1$  e  $n_2$  sono numeri interi. Tenuto presente che i due versori collegano un punto di un esagono (preso come riferimento arbitrario) rispettivamente ad altri due punti di due esagoni adiacenti (Figura 1.5), la coppia  $n_1$  e  $n_2$  descrive le coordinate di ciascun esagono presente nella struttura in riferimento a quello precedentemente scelto.

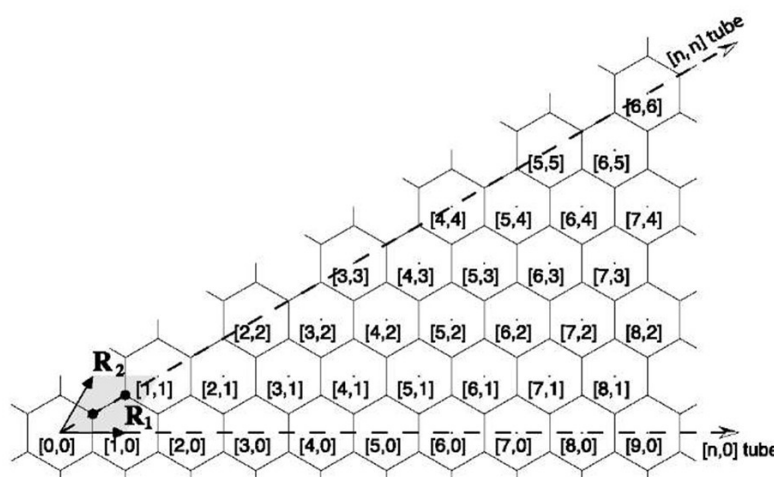


Figura (1.5): Schema per la nomenclatura di CNT

L'angolo  $\theta$  tra il vettore  $\vec{R}$  e la direzione  $(n,0)$  determina l'elicità della struttura.

Immaginando di arrotolare il foglio di grafite in modo tale da congiungere la punta del vettore  $\vec{R}$  col suo punto di origine, si è in grado di identificare un verso di arrotolamento (oltre all'ampiezza del diametro) che identifica una particolare chiralità di nanotubo. A seconda della coppia di indici  $(n_1, n_2)$  è possibile suddividere i nanotubi in tre categorie diverse:

- *zig-zag*, individuati dalla coppia  $(n_1, 0)$  e con  $\theta$  pari a  $0^\circ$ ;
- *armchair*, indentificati dalla coppia  $(n, n)$  e con  $\theta$  pari a  $30^\circ$ ;
- *chirali*, con  $n_1 \neq n_2$  e con  $\theta$  compreso tra i due valori sopra riportati.

Identificare la chiralità di un nanotubo determina la sua struttura elettronica.

Sperimentalmente non si sono mai osservati nanotubi con indici inferiori a (2,2) per la classe *armchair*, (9,0) per i *zig-zag* e (6,5) per i *chirali*.<sup>21,22</sup> Questo fatto è determinato da una tensione sterica troppo elevata per valori degli indici inferiori a quelli sopra riportati. Questa tensione, data dalla deviazione dalla condizione planare, è presente in qualsiasi nanotubo poiché la forma cilindrica

provoca la distorsione degli orbitali degli atomi di carbonio da una configurazione trigonale ad una con maggior carattere piramidale. La conseguenza di ciò è un aumento della reattività dei nanotubi rispetto agli allotropi di carbonio  $sp^2$  planari.

L'angolo compreso tra l'orbitale  $p_z$  ed i legami  $\sigma$  dell'atomo di carbonio ( $\Theta_{p_z\sigma}$ ) per i nanotubi può essere maggiore di  $90^\circ$ . La differenza tra questo angolo e  $90^\circ$  è detta angolo di piramidalizzazione ( $\Theta_p$ , Figura 1.6).

$$\Theta_p = (\Theta_{p_z\sigma} - 90^\circ) \quad (1.2)$$

Maggiore è il valore di questo parametro, maggiore sarà l'energia dei legami che compongono la struttura elettronica del nanotubo.

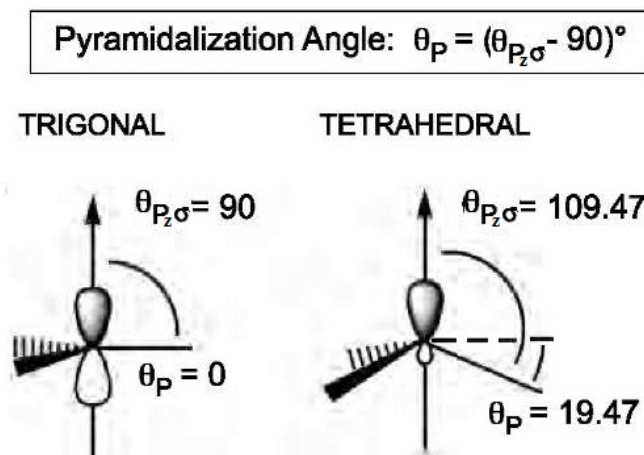


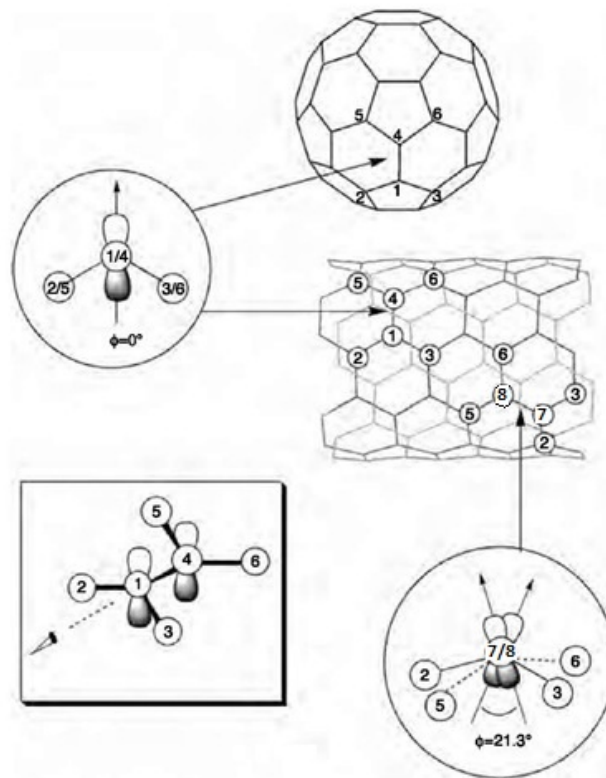
Figura (1.6): Effetto strutturale della piramidalizzazione

La peculiare struttura cilindrica provoca inoltre un disallineamento degli orbitali  $p_z$  di atomi di carbonio vicini lungo particolari direzioni sulla parete del nanotubo. Come si può notare in Figura 1.7, gli orbitali  $p_z$  degli atomi 1 e 4 risultano perfettamente allineati. Gli orbitali degli atomi 7 e 8 sono invece disallineati e l'angolo diedro  $\phi$  descritto dagli orbitali  $p_z$  e dal legame  $\sigma$  tra i due carboni, per il nanotubo (5,5), risulta pari a  $21.3^\circ$ .

Grazie alla coniugazione lungo tutto l'asse del nanotubo, queste nanostrutture mostrano proprietà di conduttività che cambiano gradualmente in funzione della loro chiralità: ad esempio un SWNT (10,2) ha un band gap di 1.18 eV, mentre per un SWNT (9,7) ha 0.94 eV.<sup>23</sup>

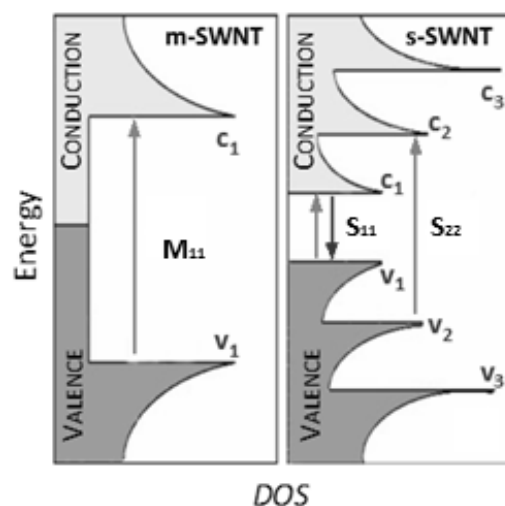
### 1.1.3 Proprietà elettroniche dei nanotubi di carbonio

La struttura monodimensionale dei SWNT genera una struttura elettronica con un profilo del diagramma di distribuzione degli stati (DOS) caratteriz-



**Figura (1.7):** Disallineamento in una struttura di CNT

zato da valori di energia con alta densità elettronica, chiamati singolarità di Van Hove (Figura 1.8).<sup>24</sup> Le transizioni elettroniche tra queste singolarità sono caratteristiche di ciascun CNT.



**Figura (1.8):** Densità degli stati (DOS) per i nanotubi metallici e semiconduttori con le rispettive transizioni elettroniche

Hamada ha ricavato da studi computazionali che in realtà solo i SWNT *armchair* ( $n_1 = n_2$ ) sono metallici (m-SWNT). Nel caso di nanotubi per i quali

la differenza tra gli indici sia un multiplo di 3 ( $n_1 - n_2 = 3j$ , con  $j \neq 0$ ) si ottiene un materiale semiconduttore con band gap molto piccolo (inferiore a  $kT$ ): questa tipologia è chiamata "CNT semi-metallici". In tutti gli altri casi si hanno nanotubi semiconduttori con band gap dell'ordine di 1 eV o superiore (s-SWNT).<sup>24</sup>

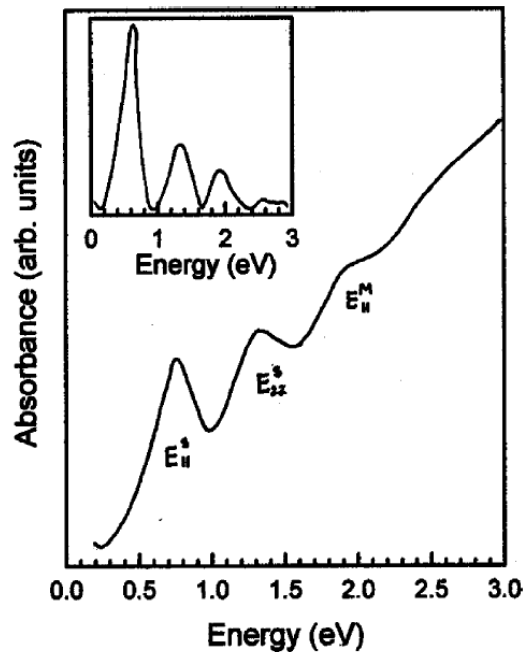


Figura (1.9): Spettro di assorbimento per un campione di SWNT

Lo spettro ottico di assorbimento di un campione di SWNT (Figura 1.9) riportato da Kataura mostra tre segnali a 0.68, 1.2 e 1.7 eV corrispondenti a transizioni tra le singolarità di Van Hove.<sup>25</sup> Come descritto dagli autori, due di queste sono riconducibili a s-SWNT ed una a m-SWNT. La transizione ad energia più elevata (nel caso preso in esame 1.7 eV) è dovuta ai m-SWNT ed è denominata  $M_{11}$ , mentre le due transizioni ad energie inferiori (0.68 e 1.2 eV) sono riconducibili ai s-SWNT e sono individuate rispettivamente dai simboli  $S_{11}$  e  $S_{22}$  (Figura 1.8).

In campioni contenenti CNT con diversa chiralità, come normalmente avviene, può essere utile considerare che maggiore è l'energia associata ad una particolare transizione, minore è il diametro del CNT responsabile di tale assorbimento. Infatti, il band gap è inversamente proporzionale al raggio della nanostruttura per i SWNT metallici (*armchair*), mentre per le altre due categorie di nanotubi è inversamente proporzionale al quadrato del raggio.<sup>26,27</sup> Di conseguenza, a differenza delle altre forme allotropiche del carbonio, i nanotubi presentano la particolarità di poter modulare il band gap a seconda della chiralità che, combinata con l'elevata area superficiale a parità di mas-



sa ( $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),<sup>28</sup> li rende un materiale versatile per molteplici applicazioni (transistor, sensori elettronici, celle solari).<sup>6</sup>

La banda di assorbimento allargata e centrata a 4.5 eV è invece dovuta al plasmone  $\pi$  dei SWNT, causata dall'oscillazione collettiva degli elettroni  $\pi$  della struttura dei nanotubi.

Nel caso di campioni drogati con specie donatrici (potassio o cesio) o accettrici di elettroni (bromo o iodio), le bande di assorbimento sperimentalmente scompaiono nel caso di concentrazioni di droganti maggiori del 4 % in massa del campione.<sup>29</sup> Col trasferimento di carica dal donatore ai SWNT viene parzialmente riempita la banda di conduzione, causando la scomparsa dei segnali responsabili delle transizioni di Van Hove coinvolte. Con risultati analoghi, l'eventuale presenza di accettore riduce la densità elettronica della banda di valenza.

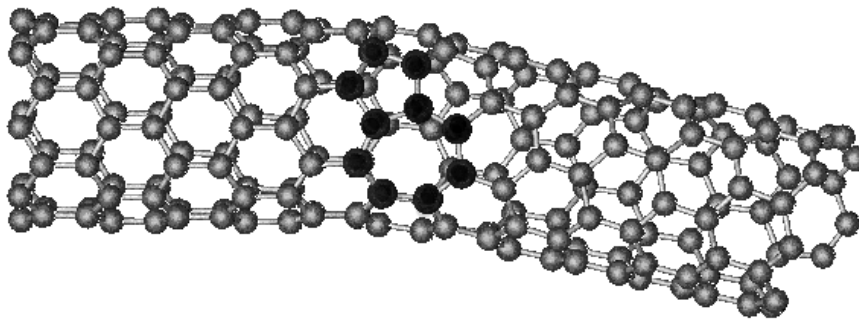
Per future applicazioni nel campo della nanoelettronica, sono stati studiati campioni di CNT applicando voltaggi pari a 6 V per tempi prolungati. In questi esperimenti non si è osservata una degradazione dei CNT, ottenendo una densità di corrente  $J$  molto elevata (maggiore di  $10^7 \text{ A cm}^{-2}$ ).

De Heer, Frank ed i loro collaboratori hanno inoltre dimostrato che la dissipazione di potenza in questi campioni è dell'ordine di 3 mW.<sup>30</sup> Se si assume che la potenza è dissipata uniformemente lungo tutta la lunghezza del nanotubo, si ricava che la temperatura raggiunta dovrebbe essere dell'ordine dei  $10^4 \text{ °C}$ . Questo chiaramente non è possibile in quanto i CNT non sono stabili alla degradazione per combustione a temperature superiori ai  $700 \text{ °C}$  in atmosfera di aria. Nel caso in esame si verifica il trasporto balistico, che deriva dal disaccoppiamento tra reticolo fononico e diffusione elettronica. A fronte di ciò, la resistività misurata nel materiale risulta essere inferiore a  $100 \Omega \mu\text{m}$ , con un cammino libero medio degli elettroni maggiore di  $65 \mu\text{m}$ .<sup>31</sup>

### **Effetto della presenza di difetti**

Studi di resistività effettuati su film sottili di CNT hanno evidenziato che la resistenza dipende dalla densità di difetti strutturali di questi materiali.<sup>32</sup> Le proprietà elettriche dei CNT possono essere drasticamente alterate dai difetti della struttura,<sup>33-36</sup> quali ad esempio i difetti di Stone-Wales (Figura 1.10), le vacanze e la presenza di atomi estranei. Questi difetti possono procurare nella nanostruttura ulteriori stress strutturali oltre a quello dovuto alla curvatura.

Studi computazionali mostrano che un difetto in un nanotubo armchair ( $n,n$ ) di 10 nm di diametro può ridurre la conducibilità di  $0.012 \text{ k}\Omega^{-1}$ , mentre nel caso di diametro pari a 1 nm la conducibilità diminuisce fino a  $0.077 \text{ k}\Omega^{-1}$ .<sup>34</sup> Sebbene



**Figura (1.10):** *Curvatura dell'asse del SWNT imposta dalla presenza di difetti di Stone-Wales nella struttura*

le tecniche ad oggi a disposizione non permettano l'introduzione controllata di singoli difetti nella nanostruttura, è stato dimostrato che a seguito di un aumento disordinato di difetti si osserva una variazione della conducibilità, la quale può essere correlata ad una variazione delle proprietà elettroniche dei CNT.<sup>37</sup>

#### 1.1.4 Proprietà termiche dei nanotubi di carbonio

La conducibilità termica dei nanotubi è molto elevata. Fasci allineati di SWNT presentano una conducibilità termica maggiore di 200 W/mK a temperatura ambiente, che è di un ordine superiore rispetto sia al diamante che alla grafite ad alta cristallinità.<sup>38</sup>

A causa dell'anisotropia strutturale, i nanotubi sono dei buoni conduttori termici lungo il loro asse e dei buoni isolanti trasversalmente all'asse del tubo.<sup>6</sup>

Le proprietà termiche dei CNT sono dovute al fatto che i fononi si propagano facilmente lungo il tubo, presentando una bassa interazione con il reticolo carbonioso.<sup>6</sup>

A fronte di ciò, va sottolineato che le medesime misure effettuate su campioni di SWNT non allineati registrano una diminuzione di conducibilità di un ordine di grandezza,<sup>39</sup> mostrando come la geometria e la preparazione del campione hanno un'importanza fondamentale per determinare le proprietà termiche del materiale.

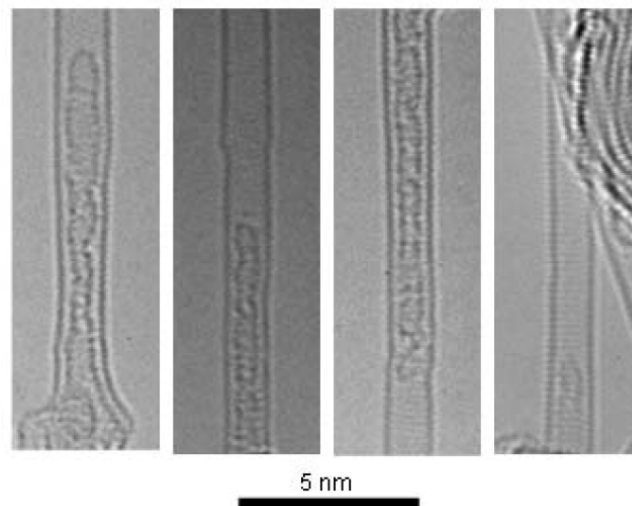
Inoltre, calcoli computazionali hanno quantificato la conducibilità termica, superiore a 6000 W/mK, per un SWNT *armchair* (10,10) a temperatura ambiente.<sup>40</sup> Questi studi evidenziano come ci possano essere delle significative differenze tra le caratteristiche della nanostruttura individuale ed il materiale a base di nanotubi.

### 1.1.5 Metodi di funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio

La funzionalizzazione chimica dei CNT può avere la finalità di aumentare la solubilità e la processabilità del materiale finale,<sup>41,42</sup> ma anche di modificarne le proprietà in funzione di una possibile applicazione tecnologica.

Esistono tre strategie principali per la modifica dei CNT: l'incapsulazione di molecole all'interno della loro cavità, la funzionalizzazione non covalente della parete esterna e la funzionalizzazione covalente della stessa.

La funzionalizzazione endoedrica consiste nello sfruttare la cavità all'interno dei CNT, incapsulando molecole di opportune dimensioni (ad esempio derivati fullerenici<sup>43</sup> o molecole organiche fotoattive come l'esatofene<sup>44,45</sup>). Inizialmente questa tipologia di derivatizzazione è stata osservata casualmente durante la sintesi di CNT.

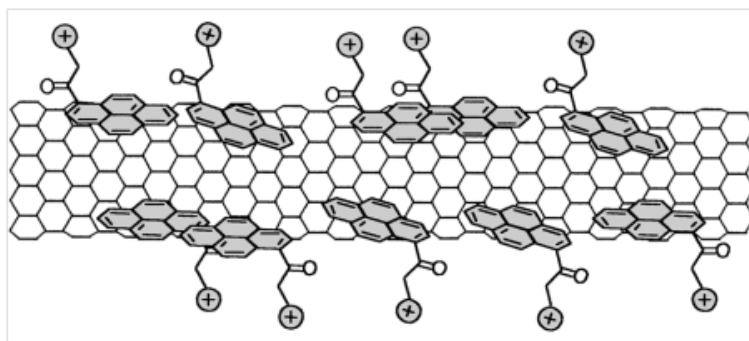


**Figura (1.11):** Immagini TEM ad alta risoluzione di esatofene incapsulato in SWNT

Nel corso di questi esperimenti, in presenza di impurezze fullereniche, si sono ottenute strutture comunemente chiamate "peapods" (Figura 1.11).<sup>46</sup>

La funzionalizzazione esoedrica non covalente si basa sull'interazione supramolecolare (interazioni deboli basate ad esempio su forze dipolo-dipolo indotto o di Van der Waals)<sup>47</sup> tra il nanotubo ed alcuni polimeri o molecole (ad esempio strutture a base pirenica<sup>48</sup> o polimeri basati su unità fenilviniliche<sup>49</sup>). Se queste strutture aromatiche contengono gruppi funzionali carichi come l'ammonio, sono inoltre in grado di disperdere in acqua i CNT con cui interagiscono (Figura 1.12).<sup>47</sup>

In questo lavoro di Tesi verrà però trattata solo la funzionalizzazione covalente di campioni di SWNT. Questo approccio si basa sulla formazione di



**Figura (1.12):** Schema di SWNT funzionalizzati non covalentemente utilizzando pireni con gruppi funzionali carichi

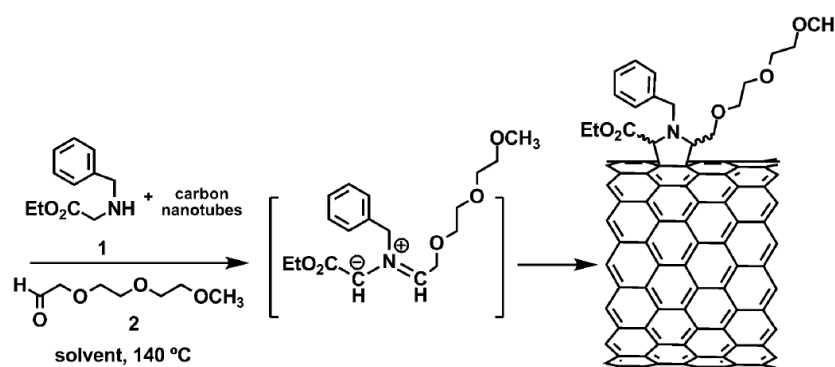
nuovi legami alla parete esterna del CNT, implicando la reibridizzazione degli atomi di carbonio da  $sp^2$  a  $sp^3$ .

All'interno di questo argomento merita rilievo l'ossidazione della parete esterna di CNT, in quanto è ampiamente utilizzata per creare siti reattivi di carbonio in stato ossidato, come ad esempio acidi carbossilici ed epossidi. Una delle procedure utilizzate a tal fine è suddivisa in due passaggi: il cutting e l'etching. Il primo consiste in un riscaldamento a riflusso in miscela di  $H_2SO_4/HNO_3$  3:1 del campione di CNT,<sup>50</sup> con conseguente riduzione della lunghezza dei nanotubi. L'etching è un successivo trattamento in miscela piraña ( $H_2SO_4/H_2O_2$  35 % 4:1 v/v), utilizzato per completare l'ossidazione dei siti reattivi.

I gruppi carbossilici così ottenuti possono essere utilizzati come sito di ancoraggio mediante formazione di legami esterei o ammidici.<sup>20</sup> Queste tipologie di reazioni permettono l'introduzione di opportune funzionalizzazioni, che possono portare ad una maggior solubilizzazione del campione di CNT nei solventi di interesse. Una volta resi più solubili, essi possono essere dispersi insieme ad un polimero in un solvente, il quale verrà rimosso in seguito con formazione di un composito polimero-CNT.<sup>51</sup>

La prima reazione di funzionalizzazione covalente riportata in letteratura è stata la fluorurazione di CNT mediante  $F_2$ , effettuata a temperature tra i 150 e i 400 °C. Questi studi riportano un elevato grado di funzionalizzazione (il prodotto principale è caratterizzato da una stechiometria  $C_2F$ ).<sup>52</sup>

Successivamente, altre tipologie di reazioni sono state studiate, tra cui le cicloaddizioni 1,3 dipolari di azometinilidi.<sup>53</sup> Questa tipologia di reazione porta alla formazione di un anello pirrolidinico che può avere sostituenti sia sui carboni in  $\alpha$  all'azoto che sull'azoto stesso (Figura 1.13). Grazie a ciò, è permessa l'introduzione di più gruppi funzionali simultaneamente sulla parete esterna del nanotubo, tra cui porfirine,<sup>54</sup> ftalocianine<sup>55</sup> o ferrocene<sup>56</sup>.



**Figura (1.13):** Sintesi di SWNT funzionalizzati mediante cicloaddizioni 1,3 dipolari di azometinilidi

Durante gli ultimi anni ha avuto molta rilevanza l'alchilazione/arilazione di CNT. Questa può essere ottenuta utilizzando ad esempio la riduzione di Birch,<sup>57</sup> che consiste nella generazione di un radicale anionico sulla parete esterna del nanotubo il quale può reagire facilmente con un elettrofilo presente in soluzione. Un altro processo studiato riguarda l'addizione nucleofila di precursori organometallici al nanotubo,<sup>58,59</sup> in quanto permettono una funzionalizzazione efficiente, ed in alcuni casi parzialmente selettiva, di SWNT pristini.<sup>59</sup>

In questa Tesi avrà un ruolo centrale la funzionalizzazione esoedrica di CNT mediante l'utilizzo di sali di diazonio generati *in situ*. Questa reazione è stata riportata più volte in letteratura in quanto permette un elevato grado di funzionalizzazione e solubilità anche con l'utilizzo di derivati porfirinici,<sup>60</sup> oltre alla possibilità di introdurre gruppi funzionali, come legami C=C o C≡C, utili per una post-funzionalizzazione del materiale.<sup>61,62</sup>

### Funzionalizzazione esoedrica mediante addizione di sale di diazonio

Una classe di reazioni particolarmente utile si basa sull'impiego di sali di diazonio aromatici che tradizionalmente possono essere ottenuti in ambiente acido, partendo dalle aniline corrispondenti ed aggiungendo NaNO<sub>2</sub> in acqua a temperature inferiori a 5 °C.<sup>63</sup>

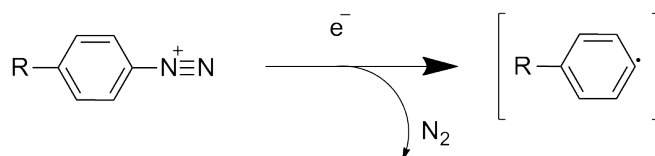
Una generica reazione di diazotazione può avvenire per rottura eterolitica del legame C-N, portando alla formazione di un catione arilio, o per via omolitica, generando un radicale arenio.<sup>64</sup>

Questi possono reagire *in situ* con strutture del carbonio come le fibre di carbonio,<sup>65</sup> carbonio in polvere,<sup>66,67</sup> sotto forma di grafene,<sup>68</sup> CNT,<sup>69-72</sup> o polimeri come il polipropilene od il Teflon,<sup>73</sup> oltre a molti composti inorganici tra cui SiC, SiO<sub>2</sub> e TiN.<sup>74</sup>

L'ambiente di reazione gioca un ruolo cruciale,<sup>75-79</sup> come testimoniato dal ruolo del solvente. Infatti, il meccanismo eterolitico avviene in solventi con bassa nucleofilicità (ad esempio tetraidrofurano, THF), mentre quello omolitico è sempre più favorito all'aumentare della nucleofilicità del solvente (ad esempio acetonitrile, ACN).<sup>80,81</sup> In solventi con caratteristiche intermedie (come gli alcoli) sono stati osservati entrambi i meccanismi.<sup>82</sup>

Un altro fattore da tener presente è la presenza di un gruppo elettronattrattore nel sale di diazonio, che favorisce la degradazione omolitica grazie ad una maggiore stabilizzazione del radicale formatosi rispetto all'analogo catione.<sup>82</sup>

Il primo metodo utilizzato per la funzionalizzazione via sali di diazonio è stato mediante attivazione elettrochimica.<sup>65,83,84</sup> In un solvente aprotico (ACN) si osserva una riduzione monoelettronica del sale di diazonio (Figura 1.14) a potenziali prossimi a 0 V rispetto all'elettrodo a calomelano (SCE).



**Figura (1.14):** Riduzione monoelettronica del sale di diazonio mediante attivazione elettrochimica

Il valore del potenziale di riduzione dipende dai sostituenti presenti sull'anello aromatico in quanto si ha uno spostamento a potenziali sempre più negativi aumentando l'effetto elettrondonatore del sostituente (Tabella 1.1).<sup>65,85,86</sup>

**Tabella (1.1):** Alcuni potenziali di riduzione di sali di diazonio in ACN

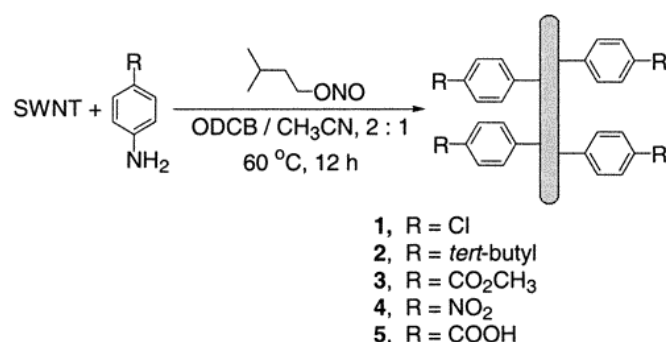
Sale di diazonio	Potenziale di riduzione
	V vs SCE
4-nitro-benzendiazonio	+ 0.20
4-bromo-benzendiazonio	+ 0.02
benzendiazonio	- 0.06
4- <i>tert</i> -butil-benzendiazonio	- 0.10
4-metil-benzendiazonio	- 0.16
4- <i>N,N</i> -dietil-ammino-benzendiazonio	- 0.56

I potenziali riportati in Tabella 1.1 sono compatibili con molti agenti riducenti chimici, come ad esempio  $\text{H}_3\text{PO}_2$ <sup>66,67</sup> o ferro in polvere<sup>87</sup>. I radicali arenici che si sono formati a seguito dell'aggiunta di riducenti sono in grado di reagire con il materiale da funzionalizzare presente nell'ambiente di reazione, sia esso un CNT, un polimero od un substrato inorganico.<sup>74</sup> Inoltre, nel corso della reazione si possono formare dimeri od oligomeri sulla superficie del substrato.<sup>88</sup>

In letteratura sono inoltre riportate reazioni di degradazione dei sali di diazonio mediante attivazione termica.<sup>69,89,90</sup> Questo metodo, a differenza dei precedenti, permette di ottenere campioni di SWNT differenzialmente funzionalizzati alla temperatura di 60 °C in diclorobenzene con un tempo di reazione di 15 h.

### Derivatizzazione di nanotubi di carbonio mediante addizione di sali di diazonio

La prima funzionalizzazione via addizione di sali di diazonio di CNT è stata effettuata da Tour nel 2001, facendo reagire SWNT con i sali di aril-diazonio di differenti aniline para-sostituite (Figura 1.15), generati con isopentil nitrito ed attivazione termica secondo un meccanismo di addizione radicalica.<sup>69</sup> Questa tipologia di reazione permette un elevato grado di funzionalizzazione in un singolo passaggio sintetico, portando a SWNT disaggregati e solubili anche in acqua.



**Figura (1.15):** Reazioni di derivatizzazione di SWNT mediante generazione *in situ* di sali di diazonio

Va comunque tenuto in considerazione il lavoro di Pinson che, avvalendosi di studi di microscopia a forza atomica (Atomic Force Microscopy, AFM), ha dimostrato come si possano generare strati composti da anelli fenilici coniugati tra loro secondo un meccanismo riportato in Figura 1.16.<sup>91</sup>

Il meccanismo di addizione della funzionalizzazione alle superfici di carbonio ha come stadio iniziale la formazione di un radicale arenio attraverso il trasferimento di elettroni dall'elettrodo al sale (**R1** in Figura 1.16). Nello stadio **R2** si ha l'attacco del radicale arenio generato alla superficie. Nel caso in cui ci fosse un'elevata concentrazione di radicali arenio, è probabile un successivo attacco da parte di un secondo radicale sull'anello fenilico già reagito (**R3**). Il processo porta alla formazione di oligo-fenili che ricoprono la superficie di carbonio funzionalizzata.

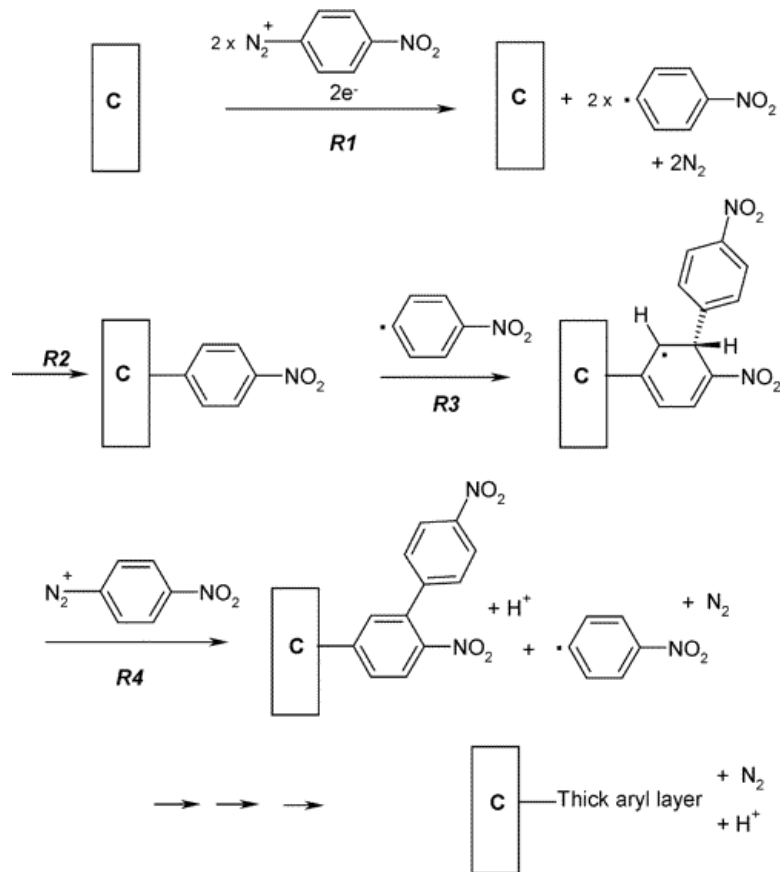


Figura (1.16): Meccanismo di formazione di multistrati<sup>73</sup>

### 1.1.6 Metodi di caratterizzazione per nanotubi di carbonio

Un campione macroscopico di CNT ottenuto da un processo di derivatizzazione di CNT pristini contiene derivati di CNT con diametri, lunghezze e gradi di funzionalizzazione differenti. Sfruttando la maggior solubilità dei CNT derivatizzati rispetto a quelli non reagiti è possibile estrarre i CNT funzionalizzati da una miscela mediante cicli di sonicazione e centrifugazione.

La frazione più solubile presente nel surnatante può essere in seguito caratterizzata con varie tecniche, permettendo così un'analisi dettagliata del campione di CNT derivatizzati.

È opportuno distinguere tra tecniche che sono in grado di caratterizzare CNT a livello individuale, come l'STM ed il TEM,<sup>92</sup> e quelle che permettono la caratterizzazione del campione su scala micro- e macroscopica, restituendo quindi valori mediati su l'intera distribuzione di componenti del campione, come le spettroscopie Raman ed IR.

La diffusione dinamica della luce (Dynamic Light Scattering, DLS) è una tecnica utilizzata per determinare la dimensione degli aggregati di CNT dispersi in soluzione.

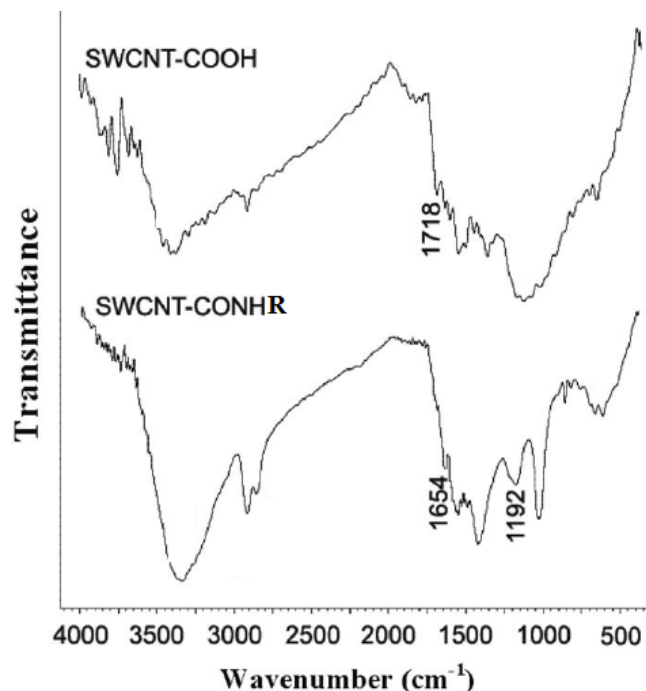
Con l'utilizzo della microscopia a effetto tunnel (*Scanning Tunneling Micro-*



*spectroscopy*, STM) è possibile studiare la densità elettronica con un'elevata risoluzione spaziale. Gli studi effettuati su campioni di CNT sono in accordo con le previsioni teoriche<sup>93</sup> e mostrano la graduale variazione delle proprietà elettroniche rispetto all'ellitticità ed al diametro del CNT.<sup>24,94</sup>

Spettroscopia IR (*IR spectroscopy*): a seconda della loro simmetria (*chirali*, *zigzag* e *armchair*) ci sono 7 o 9 modi IR attivi nei SWNT.<sup>95</sup> In campioni di CNT vengono osservati due segnali a valori di circa 870 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  corrispondenti a diversi modi di vibrazione dello scheletro carbonioso.<sup>92,96</sup> Come riportato più volte in letteratura,<sup>97-99</sup> questa spettroscopia è in grado di rilevare le modifiche apportate alla struttura carboniosa del CNT ed eventualmente anche la natura della funzionalizzazione. Come esempio, il gruppo di ricerca di Ky-makis ha caratterizzato i prodotti ottenuti dalla funzionalizzazione di SWNT mediante formazione di gruppi carbossilici sulla loro superficie e successiva ammidazione con ammine primarie.<sup>100</sup>

Tali reazioni sono dimostrate dalla presenza dei segnali caratteristici nello spettro IR. Il segnale a 1718  $\text{cm}^{-1}$  è stato assegnato allo stretching del gruppo carbossilico, mentre le bande a 1654 e 1192  $\text{cm}^{-1}$  sono rispettivamente dovute allo stretching del gruppo ammidico e del bending NH (Figura 1.17).



**Figura (1.17):** Spettro di assorbimento IR di un campione SWNT con la presenza di gruppi carbossilici (in alto) e di gruppi ammidici (in basso)

La spettroscopia Raman (*Raman spectroscopy*) è uno dei più importanti metodi di caratterizzazione di CNT, in quanto non è una tecnica distruttiva. Tutte le

forme allotropiche del carbonio sono Raman-attive.<sup>101</sup> I più importanti segnali sono mostrati in Figura 1.18.

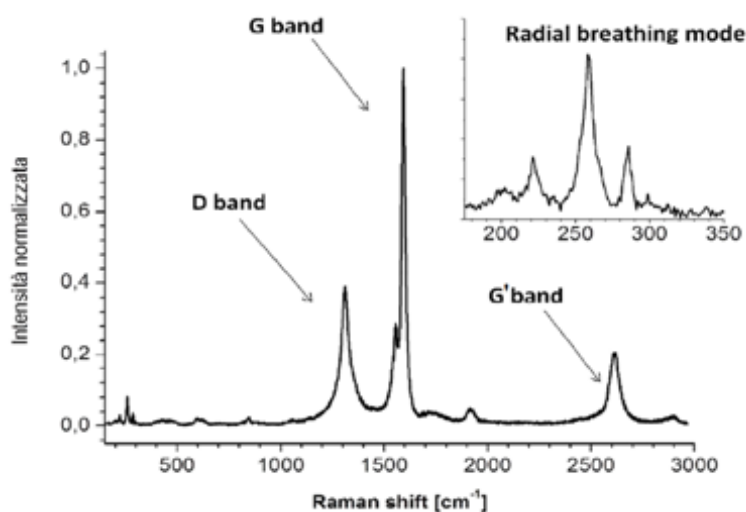


Figura (1.18): Spettro Raman di un campione di SWNT

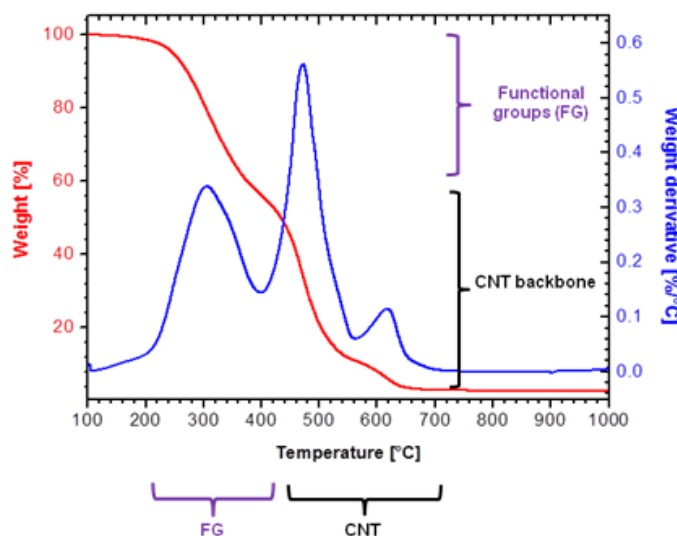
I segnali a numeri d'onda ( $\bar{\nu}$ ) minori di  $300 \text{ cm}^{-1}$  dipendono dal diametro del CNT (RBM: Radial Breathing Mode,  $\omega_{RBM}$ ) secondo la relazione  $\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B$ , dove  $A$  e  $B$  sono parametri determinati sperimentalmente e  $d$  corrisponde al diametro del nanotubo. In particolare: per  $A = 223.5 \text{ nm cm}^{-1}$ ,  $B = 12.5 \text{ cm}^{-1}$  e  $d = 1 \text{ nm}$  si ottiene  $\omega_{RBM} = 236 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>23</sup>

A circa  $1340 \text{ cm}^{-1}$  si trova una banda chiamata D-band (D: Disorder) riconducibile alla presenza di difetti nello scheletro carbonioso.<sup>102</sup> A  $\bar{\nu}$  maggiori (tra  $1500$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) è presente la G-band che è riferita alla presenza nello scheletro del CNT di carboni ibridizzati  $sp^2$ .<sup>103</sup> Tra i  $2450$  ed i  $2650 \text{ cm}^{-1}$  è osservabile un segnale del secondo ordine che è dovuto alla prima overtone della D-band. Questa banda è spesso chiamata G'-band.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è largamente utilizzata per la caratterizzazione di nanotubi di carbonio.<sup>152, 104</sup>

I dati di perdita di peso in funzione della temperatura possono essere utilizzati per la determinazione quantitativa delle impurezze metalliche e dei gruppi funzionali organici, stabilendo quindi l'estensione della funzionalizzazione di SWNT.<sup>105</sup>

In Figura 1.19 è riportato il termogramma di un campione di SWNT derivatizzato acquisito in atmosfera di aria. In questo caso è possibile individuare un intervallo di temperatura (al di sotto di  $400 \text{ °C}$ ) in cui si ha la combustione dei residui organici riconoscibile dall'andamento della derivata prima della perdita di peso (in blu). A temperature superiori si osserva la degradazione dello scheletro carbonioso del CNT, identificata dai due massimi nell'andamento della derivata centrati rispettivamente a  $500$  e  $620 \text{ °C}$ .



**Figura (1.19):** Termogramma acquisito in atmosfera di aria in cui si nota l'andamento della massa (in rosso) e della sua derivata prima (in blu) in funzione della temperatura

Conoscendo la massa atomica del carbonio ( $MW_C = 12.011 \text{ g mol}^{-1}$ ) e la massa molecolare del residuo di funzionalizzazione ( $MW_{FG}$ ), è possibile ricavare le moli di CNT ( $mol_C$ ) e delle loro funzionalizzazioni ( $mol_{FG}$ ) presenti.

$$mol_C = \frac{P_{SWNT, 400^\circ\text{C}}}{MW_C} \quad (1.3)$$

$$mol_{FG} = \frac{P_{SWNT, 100^\circ\text{C}} - P_{SWNT, 400^\circ\text{C}}}{MW_{FG}} \quad (1.4)$$

Dal rapporto tra le due quantità è possibile determinare il numero di funzionalizzazioni per atomo di carbonio dello scheletro dei CNT. In questo modo si è in grado di ricavare il grado di funzionalizzazione (FD) del materiale.

$$FD = \frac{mol_{FG}}{mol_C} \quad (1.5)$$

La massa residua a temperature superiori a  $700^\circ\text{C}$  nelle condizioni di analisi è riconducibile alla presenza di aggregati metallici (i catalizzatori usati nella sintesi dei CNT) presenti nel campione.

Studi termogravimetrici hanno però dimostrato come gli effetti dei parametri utilizzati per l'analisi, come ad esempio la velocità del flusso ed il tasso di riscaldamento, possono essere rilevanti per la forma del termogramma risultante.<sup>106</sup> Per questo motivo, questi parametri devono essere fissati per poter rendere riproducibile il risultato derivante dalla caratterizzazione e poter

confrontare analisi di campioni diversi.

## 1.2 Celle solari organiche

L'attenzione alle problematiche ambientali<sup>107</sup> che si è riscontrata in questi ultimi anni è dovuta alla crescente domanda mondiale di energia ed alla diminuzione della disponibilità di combustibili fossili,<sup>108</sup> soprattutto petrolio. Durante questo periodo c'è stata una notevole spinta allo sviluppo delle nanotecnologie per la conversione dell'energia solare<sup>109</sup> (risorsa rinnovabile in grande abbondanza) in una forma che potesse essere immagazzinabile, trasportabile ed utilizzabile tal quale. Ad oggi, una delle tecnologie più promettenti è quella che si basa sulla conversione diretta di energia solare in elettrica, utilizzando celle fotovoltaiche.<sup>110</sup>

### 1.2.1 Stato dell'arte

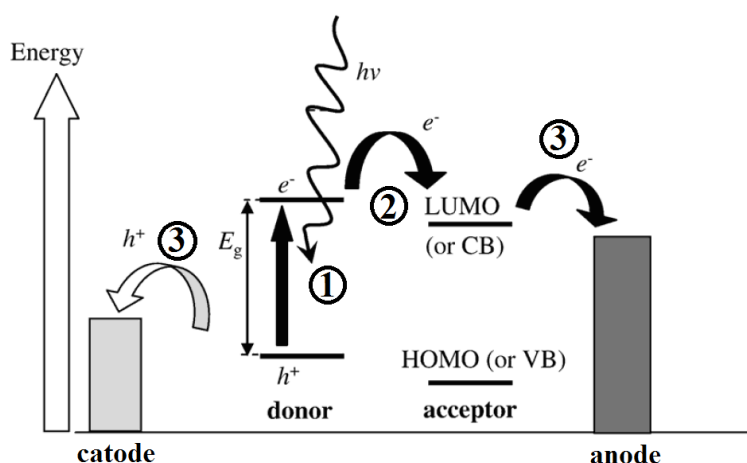
Esistono diverse tipologie di celle fotovoltaiche, classificabili in base alla tipologia di materiale utilizzato per la loro produzione. Meritano una citazione particolare quelle basate su materiali semiconduttori inorganici che, ad oggi, permettono di raggiungere le PCE (Power Conversion Efficiency) più alte (43.5 % ottenuto con una cella caratterizzata da strati a contatto di AlGaInP/ GaInP/ AlGaInAs/ GaInAs/ GaInNAs/ Ge).<sup>111</sup> Le celle inorganiche più diffuse sono composte da due domini di silicio drogati l'uno con un materiale elettrone-povero (es. boro) ed il secondo con un materiale elettrone-ricco (es. arsenico).<sup>112</sup> La luce assorbita dal silicio produce un eccitone, ossia uno stato eccitato della materia rappresentabile come  $e^-$  e  $h^+$  elettronica interagenti tra loro attraverso la forza di Coulomb. I due materiali diversamente drogati presentano un diverso livello di Fermi, dunque all'interfaccia tra essi si formerà un gradiente di potenziale capace di separare gli eccitoni che vi giungeranno. Il valore massimo di PCE ad oggi raggiunto da questi dispositivi è 27.6 % (Amonix).<sup>113</sup>

Una cella ibrida inorganica-organica è stata costruita nel 1991 da Grätzel e O'Regan ed è denominata DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell).<sup>114</sup> Si tratta di una cella fotoelettrochimica costituita da due elettrodi, separati da uno strato di biossido di titanio ( $TiO_2$ ) poroso su cui è adsorbito il materiale fotoattivo e da uno strato di soluzione elettrolitica. Per permettere ai fotoni incidenti di raggiungere il materiale fotoattivo, uno dei due elettrodi presenti deve essere trasparente alla luce incidente. A tal scopo, l'elettrodo trasparente è costituito da FTO (Fluorine Tin Oxide), un ossido di stagno drogato con fluoruri. La sua deposizione è effettuata utilizzando una soluzione satura di  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  in etanolo ed aggiungendo una soluzione acquosa satura di  $NH_4F$ . I film ottenuti hanno una resistività di  $1.4 \times 10^{-4} \Omega cm$  ed una trasmittanza superiore

all'80 % nella regione del visibile dello spettro solare.<sup>115</sup> Il materiale fotoattivo è costituito da un colorante organico che, dopo assorbimento di fotoni, dona elettroni al  $\text{TiO}_2$ , il quale è in grado di trasferirli a sua volta al catodo. La soluzione elettrolitica, in genere a base di  $\text{I}_2$  e  $\text{KI}$ , ha il compito di cedere elettroni al colorante, riducendolo, ed in seguito ricevere elettroni dall'anodo, in modo che il ciclo si possa ripetere nuovamente.<sup>116</sup> Il valore massimo di PCE ad oggi raggiunto da questi dispositivi è 11.8 % (IBM),<sup>113</sup> inferiore rispetto a quanto registrato per le celle inorganiche a base di silicio drogato.

Una diversa tipologia è rappresentata dalle celle solari organiche in cui sia il materiale donatore che quello accettore sono di natura organica.<sup>117</sup> L'impiego di materiali organici rende le celle più leggere rispetto ai casi finora citati, a scapito di mobilità elettroniche ed efficienze inferiori.<sup>118</sup> Solitamente, nello strato attivo di queste celle troviamo il donatore (D) di elettroni, composto da un polimero coniugato (come politiofeni o polivinilfenileni), ed un derivato elettronpovero (tipicamente derivati dei fullereni), che agisce da accettore (A) di elettroni.

L'assorbimento di un fotone da parte del materiale donatore nello strato attivo genera un eccitone (1 in Figura 1.20), il quale può migrare fino all'interfaccia D/A e lì separarsi (2), generando una lacuna ( $h^+$ ) su D ed un elettrone ( $e^-$ ) su A.  $h^+$  migra attraverso il materiale D fino al catodo mentre  $e^-$ , tramite il materiale A, può raggiungere l'anodo (3). La migrazione delle cariche viene indotta dal campo elettrico derivante dal differente potenziale dei due elettrodi.



**Figura (1.20):** Fotogenerazione (1), dissociazione dell'eccitone (2) e trasporto di carica agli elettrodi (3)

Un importante fattore per garantire un'elevata efficienza di conversione di potenza (PCE) è l'ottimizzazione dell'assorbimento dello spettro elettromagnetico solare da parte del materiale D. A questo però si deve aggiungere uno studio del meccanismo di separazione dell'eccitone formato a seguito del-

l'assorbimento della luce<sup>119</sup> ed un'ottimizzazione del trasporto di carica da parte di entrambi i componenti, in modo da minimizzare la ricombinazione di carica.<sup>120</sup> L'eccitone si propaga per brevi distanze, circa 10 nm per il poli(3-esil-tiofene) (uno dei polimeri semiconduttori comunemente utilizzati nelle celle solari organiche),<sup>121</sup> prima di decadere radiativamente. Perché l'eccitone venga dissociato, è necessario che  $e^-$  e  $h^+$  superino la loro attrazione reciproca di tipo coulombiano:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (1.6)$$

dove  $V$  è il potenziale di attrazione,  $e$  è la carica di un  $e^-$ ,  $\epsilon_r$  è la costante dielettrica relativa del mezzo,  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto ed  $r$  è la distanza di separazione  $e^-h^+$ .

Nel caso di dispositivi fotovoltaici inorganici, come quelli basati su silicio, è facile superare l'attrazione coulombiana grazie alla costante dielettrica del silicio ( $\epsilon_{r, \text{Si}} \sim 12$ ) ed alla elevata delocalizzazione degli stati elettronici coinvolti. In questo modo si ottiene una diminuzione del potenziale di attrazione tra elettroni e lacune nello strato attivo.<sup>122</sup> Tuttavia, per celle solari basate su materiali molecolari, superare questa attrazione è più difficile a causa del valore della loro costante dielettrica ( $\epsilon_{r, \text{org}} \sim 2 - 4$ ) e della natura più localizzata degli stati elettronici coinvolti.<sup>123</sup>

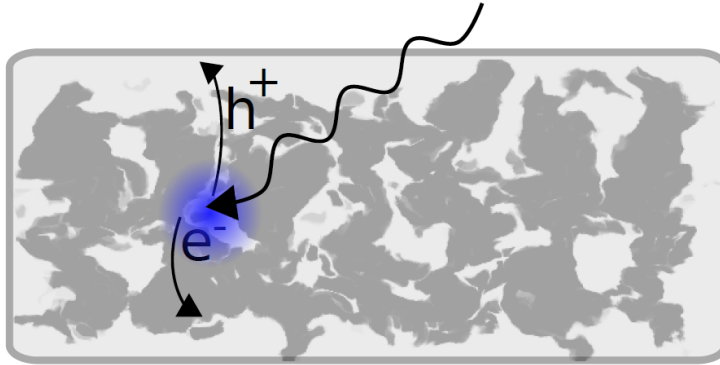
L'utilizzo di molecole organiche comporta un problema di stabilità all'ossidazione di questi componenti. Per questo motivo uno dei più importanti settori di ricerca nel campo delle celle solari organiche è la produzione di materiali caratterizzati da una stabilità fotochimica e termica a lungo termine.<sup>124-126</sup>

Fin dalla loro prima realizzazione, avvenuta 17 anni fa,<sup>127</sup> i dispositivi fotovoltaici organici (OPV) basati su eterogiunzione diffusa (Bulk Hetero-Junction, BHJ) hanno evidenziato la possibilità di costruire celle a basso costo, facilmente fabbricabili e con un basso impatto ambientale rispetto alle celle solari inorganiche.<sup>128</sup> Questo è possibile grazie ad un'architettura basata su film sottili in cui un donatore, come il P3HT, e un accettore, come il fenil  $C_{61}$  butirrato di metile (PCBM), si miscelano formando la cosiddetta BHJ (Figura 1.21).<sup>125</sup>

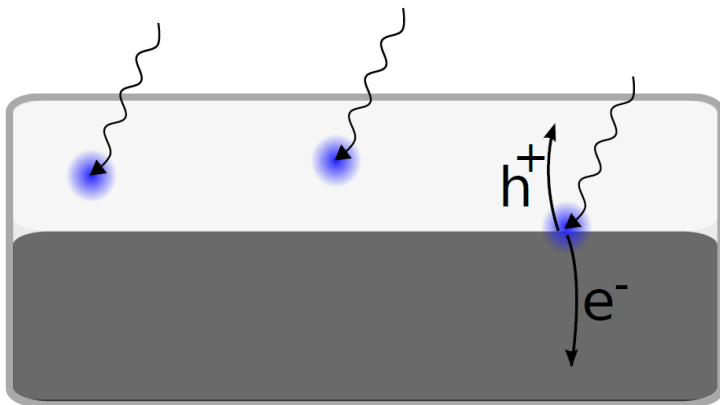
Questa particolare struttura permette di aumentare l'interfaccia tra i due componenti a parità di volume occupato, rispetto ad una struttura a doppio strato (Figura 1.22) formata da un film del componente D sovrapposto ad uno di A.

Come si può notare dalla Figura 1.22, l'area effettiva di contatto tra i due componenti è decisamente inferiore rispetto ad una struttura BHJ.

Attraverso una struttura BHJ si è in grado di minimizzare il cammino medio



**Figura (1.21):** Schema morfologico di una struttura BHJ in cui è evidenziato il processo di generazione dell'eccitone e la sua scissione in elettrone e lacuna; si osserva inoltre la migrazione delle cariche separate attraverso vie di percolazione nei due materiali componenti lo strato fotoattivo



**Figura (1.22):** Schema morfologico di una struttura a doppio strato in cui è evidenziato il processo di generazione dell'eccitone e la sua scissione in elettrone e lacuna; si osserva inoltre la non completa migrazione dell'eccitone all'interfaccia D/A



tra il punto di formazione dell'eccitone e l'interfaccia tra i due componenti, aumentando quindi la quantità di eccitoni che possono raggiungere la giunzione e migliorando di conseguenza la PCE del dispositivo. Questa morfologia, pur massimizzando l'interfaccia, mantiene comunque la possibilità di avere vie di percolazione che permettono la migrazione di  $e^-$  e di  $h^+$  attraverso lo strato attivo fino agli elettrodi. Il fatto che  $h^+$  e  $e^-$  migrino verso gli elettrodi in materiali diversi permette inoltre di limitare le ricombinazioni di carica, raggiungendo PCE dell'ordine dell'11 % (Mitsubishi Chemical).<sup>113</sup>

### 1.2.2 Utilizzo di nanotubi di carbonio nello strato attivo della cella organica fotovoltaica

Le celle solari organiche ad oggi maggiormente efficienti sono basate su derivati fullerenici (soprattutto PCBM) come specie accettrici di elettroni. L'efficienza in queste celle è però fortemente limitata dalla bassa mobilità elettronica. Inoltre è stata osservata una tendenza all'aggregazione da parte dei fullereni, con conseguente diminuzione dell'area di interfaccia con il polimero semiconduttore.<sup>125,129</sup>

Considerando le peculiari proprietà optoelettroniche dei CNT, descritte nel paragrafo 1.1.3, e la loro maggior stabilità rispetto ai fullereni, è possibile immaginare che l'integrazione di queste nanostrutture nello strato fotoattivo di una cella OPV favorisca l'estrazione di  $e^-$  ed il suo successivo trasporto all'anodo rispetto ad un analogo dispositivo basato su PCBM.

Nello strato attivo di una cella OPV formato da una miscela composta da CNT e polimero semiconduttore, ogni stadio della fotogenerazione dell'eccitone e successivo trasporto di elettroni e lacune è fortemente influenzato dalla presenza di impurezze sia inorganiche sia a base di carbonio (come carbonio amorfo, fullereni e strutture grafittiche). Un ulteriore problema è dovuto alla presenza di CNT con caratteristiche chimico-fisiche indesiderate, come ad esempio la presenza di m-SWNT in un campione di s-SWNT.<sup>130</sup>

L'esigenza di campioni di CNT privi d'impurezze o difetti ha spinto a studiare metodi per la loro purificazione. Ad esempio un campione contenente impurezze a base di carbonio è stato arricchito in SWNT attraverso riscaldamento in atmosfera ossidante del campione.<sup>131</sup>

Altri metodi studiati si basano sulla filtrazione con filtro di policarbonato (la grandezza dei pori è di solito pari a  $0.8 \mu\text{m}$ )<sup>132</sup> di una soluzione acquosa di CNT dispersi in presenza di tensioattivi cationici (una miscela di cloruri di alchil-benzil-dimetilammonio comunemente chiamata cloruro di benzalcolonio) in concentrazione pari a 0.1 %.<sup>133</sup> Per ottenere una separazione tra nano-

tubi di diversa lunghezza e diametro è invece necessario utilizzare tecniche cromatografiche,<sup>134</sup> utilizzando come eluente una soluzione acquosa di sodio dodecil solfato (SDS) 1 % w/w e polimeri di glucosio come fase stazionaria.

Utilizzare CNT purificati come accettori di elettroni garantisce una maggior stabilità chimica ed alla luce dello strato attivo. I CNT agiscono come antiossidanti, prevenendo l'ossidazione del P3HT in cui sono dispersi.<sup>135</sup>

Impiegare nanotubi di carbonio nello strato attivo di una cella OPV consente di raggiungere un compromesso tra le proprietà dei materiali organici tradizionali, poco efficienti, e materiali inorganici costosi e con elevato peso specifico. Ad esempio, la costante dielettrica  $\epsilon_r$  dei CNT è circa 3.21,<sup>136</sup> rispetto a 3.9 e 11.9 rispettivamente di PCBM e Si.<sup>137,138</sup> La densità media di un aggregato di SWNT calcolata è circa  $0.2 \text{ g cm}^{-3}$ ,<sup>139</sup> inferiore rispetto a quella del PCBM (circa  $1.5 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>140</sup> e del Si ( $2.328 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>137</sup>.

Inoltre, la morfologia dei singoli SWNT permette di combinare i vantaggi dati dall'ordine a lunga distanza lungo l'asse del tubo e da un'elevata area superficiale massimizzando il processo di fotogenerazione. A tal scopo è però necessario disperdere i SWNT fino ad ottenerli disaggregati ed in seguito evitare la riaggregazione. Questo può essere portato a termine disperdendo i nanotubi direttamente nel solvente in cui è disciolto il polimero di interesse,<sup>103</sup> sfruttando ad esempio cicli di sonicazione e ultracentrifugazione.<sup>141,142</sup> In un secondo momento si allontana il solvente utilizzato in modo da ottenere una dispersione di CNT nella matrice polimerica.

In miscele P3HT:CNT si osserva una diminuzione del tempo di decadimento della fotoluminescenza (da 1.7 ps a 0.43 ps), dimostrando un'interazione elettronica tra i due componenti della miscela.<sup>143</sup>

Un'ulteriore evidenza sperimentale della separazione di carica nelle miscele SWNT:P3HT è la misura dello spettro di assorbimento e del tempo di vita del polarone. Infatti, non solo sono state osservate specie polaroniche, ma le loro caratteristiche dipendono dalla morfologia dei nanocompositi, mostrando come sia necessario avere opportune vie di percolazione sia per  $e^-$  sia per  $h^+$ .<sup>143</sup>

Solo alcuni tipi di CNT sono in realtà utili per ottenere un'efficiente separazione di carica all'interfaccia D/A. Infatti, i m-SWNT agiscono come siti di ricombinazione attraverso trasferimento di elettroni dal LUMO del P3HT fotoeccitato alla banda di conduzione dei m-SWNT che immediatamente rilassano alla banda di valenza. A conferma di ciò, campioni contenenti SWNT semiconduttori mostrano un aumento di tre ordini di grandezza del tempo di vita del polarone, evidenziando quanto affermato in precedenza.<sup>144</sup>

L'utilizzo di CNT nelle celle OPV migliora indirettamente anche il trasporto di  $h^+$  all'interno del polimero semiconduttore. Infatti, i CNT sono in grado di

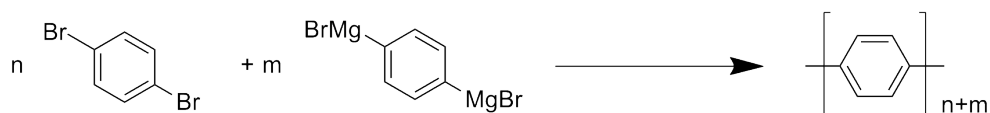
indurre cristallinità nel rrP3HT, portando alla formazione di monostrati cristallini avvolti al CNT<sup>145</sup> ed assicurando una maggior mobilità di  $h^+$  all'interno del polimero.<sup>143</sup> Studi spettrofotometrici dimostrano come la fotoeccitazione di questi monostrati di rrP3HT produce un trasferimento di elettroni al SWNT con tempi di 400 fs,<sup>143</sup> il cui valore è simile a quello raggiunto nei migliori dispositivi OPV finora prodotti.<sup>118</sup>

Le considerazioni fatte mostrano che l'utilizzo di CNT nelle BHJ può essere un'alternativa molto promettente rispetto ai materiali comunemente utilizzati per le celle fotovoltaiche organiche. Per sviluppare celle di questo tipo è però necessario migliorare la miscibilità tra P3HT e SWNT, ad esempio funzionalizzando opportunamente i CNT, in modo da migliorarne la processabilità.

### 1.3 Metatesi di Grignard

La ricerca di materiali per celle solari che siano poco costosi e leggeri ha incentivato la ricerca nel campo dei polimeri organici (OPV).<sup>146</sup>

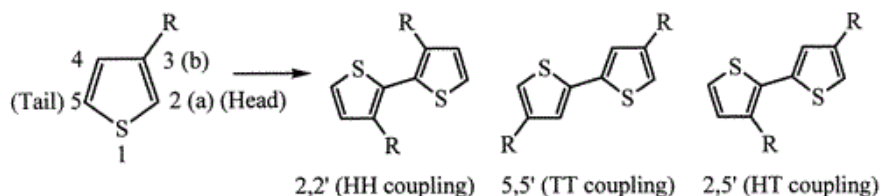
Uno dei polimeri semiconduttori maggiormente utilizzati come componente dello strato attivo delle celle OPV è il P3HT, ma sulle sue proprietà optoelettroniche hanno un effetto rilevante sia il metodo di polimerizzazione con cui è stato ottenuto sia la sua regioregolarità.<sup>147,148</sup> La ricerca si è quindi concentrata sull'individuazione di un metodo di sintesi che potesse permettere il maggior controllo del processo di polimerizzazione. Da questi studi risulta come la metatesi di Grignard (GRIM) sia un metodo molto promettente.<sup>149</sup> Questa consiste in una polimerizzazione redox basata su una reazione tra un aril-di(magnesio bromuro) ed un aril-di(bromuro) (Figura 1.23).<sup>146</sup>



**Figura (1.23):** Esempio di una polimerizzazione basata sulla metatesi di Grignard

La polimerizzazione di un tiofene non simmetrico (con un sostituito alchilico in posizione 3) può produrre una miscela di tre differenti accoppiamenti regiochimici nella catena polimerica tra i residui tienilici, come mostrato in Figura 1.24.

L'atomo di carbonio dell'anello tiofenico in posizione 2 è convenzionalmente denominato "testa" (Head, H), mentre in posizione 5 si trova il carbonio definito "coda" (Tail, T), in quanto si trova in posizione opposta rispetto al carbonio H.



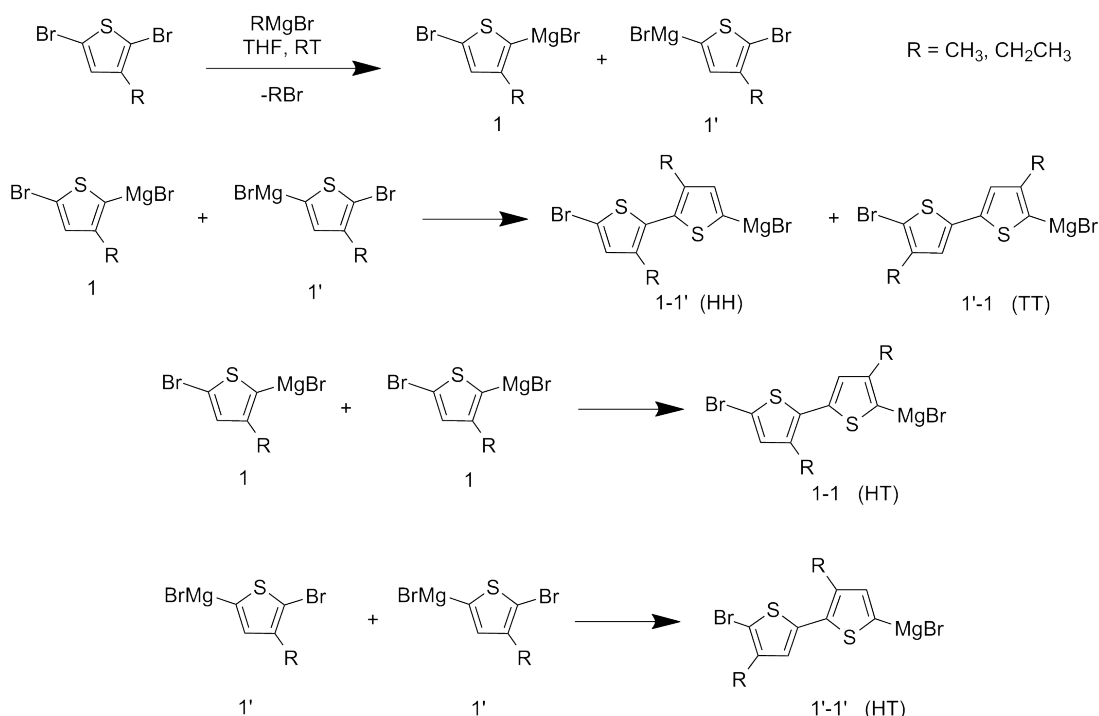
**Figura (1.24):** Possibili dimeri ottenuti da monomeri di tiofene non simmetrici

Utilizzando questa nomenclatura è possibile indicare i vari accoppiamenti possibili. Formando un legame tra due carboni H di due diversi anelli tiofenici, si ottiene un accoppiamento HH. Analogamente, la formazione di un legame tra due carboni T genera un ditiofene TT. Infine, l'accoppiamento HT è ottenibile

attraverso la formazione di un legame tra un atomo in posizione 5 in un anello ed un atomo in posizione 2 nell'altro anello tiofenico.<sup>150</sup>

La sintesi di un polimero a base tiofenica regioregolare come rrP3HT HT è necessaria per ottenere le proprietà optoelettroniche già descritte nel Sottoparagrafo 1.2.2. In particolare, l'elevata mobilità di  $h^+$  all'interno del polimero via trasporto intercatena è subordinata alla formazione del solo accoppiamento HT. Gli accoppiamenti HH e TT vengono quindi considerati difetti, in quanto diminuiscono la regioregolarità del P3HT.

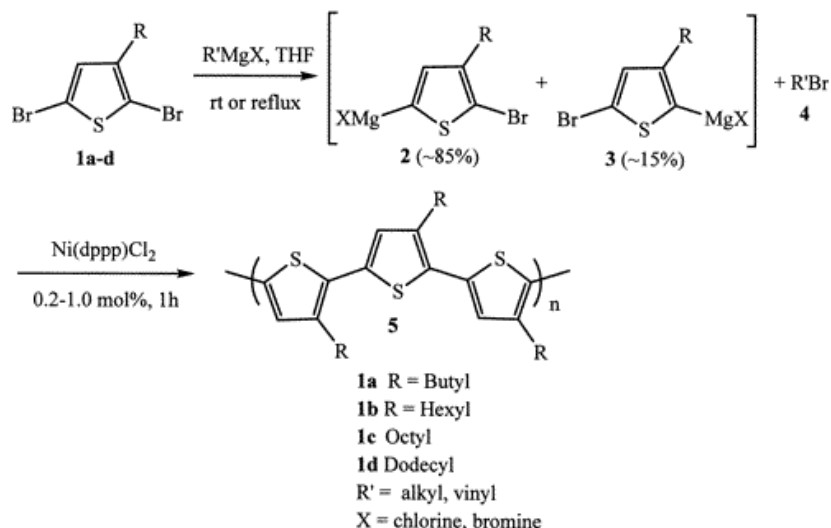
I primi esperimenti riguardanti la polimerizzazione via metatesi di Grignard sono stati effettuati da Gronowitz nel 1974, il quale ha utilizzato come monomeri tiofeni dibromurati con metili ed etili in posizione 3 (Figura 1.25).<sup>151</sup>



**Figura (1.25):** Sintesi di ditioleni ottenuti da Gronowitz con un meccanismo GRIM

Come mostrato in Figura 1.25, i dimeri ottenuti dalla reazione di coupling tra i reattivi di Grignard monomerici, sintetizzati nel primo stadio di sintesi, sono in totale quattro. Dai lavori di Gronowitz si ricava che la loro abbondanza relativa non permette un controllo della regioregolarità dei legami formati nel processo di polimerizzazione.

Successivamente, aumentando la lunghezza della catena alchilica ed introducendo un catalizzatore metallico nell'ambiente di reazione (Figura 1.26), si è dimostrato un maggior controllo sul processo di polimerizzazione, portando a percentuali superiori all'80 % di accoppiamenti HT all'interno della catena polimerica.

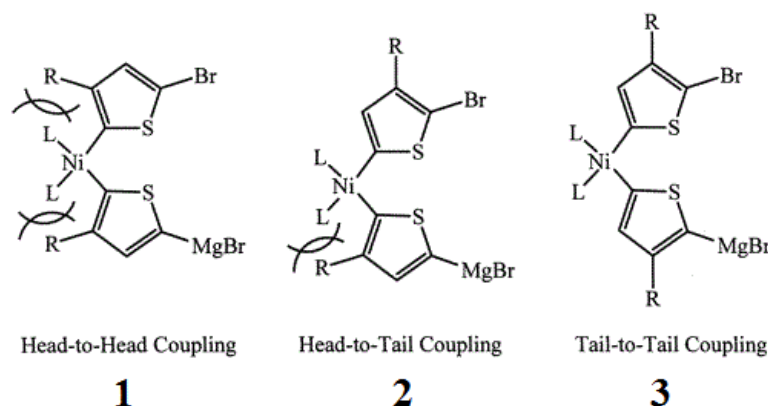


**Figura (1.26):** Sintesi di politiofeni sostituiti in posizione 3

Una volta purificato il 2,5-dibromo-3-alkil-tiofene (ottenuto dalla doppia bromurazione del 3-alkil-tiofene), quest'ultimo viene fatto reagire con un equivalente di alchil-magnesiobromuro in THF a riflusso, generando quindi gli intermedi **2** e **3**. La reazione di polimerizzazione viene attivata mediante il catalizzatore  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , la quale produce il poli-3-alkil-tiofene HT (**5**) corrispondente.<sup>150</sup> I risultati ottenuti utilizzando 2,5-dibromo-3-dodeciltiofene (**1d** in Figura 1.26) mostrano come si ottenga un controllo regioselettivo già nella formazione dell'intermedio **2**, (il rapporto tra gli isomeri è di 85:15) con la formazione di 2-bromo-3-dodecil-5-magnesiobromo-tiofene rispetto al suo isomero.<sup>150</sup> Questo controllo è ottenuto indipendentemente dal precursore di Grignard ( $\text{R'MgX}$ ) o dalla temperatura utilizzati.<sup>152</sup> Durante la polimerizzazione si ottiene inoltre un grado di regioselettività estremamente elevato (99 % HT-HT) dato dall'utilizzo di  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ .

L'effetto del catalizzatore è stato razionalizzato considerando l'ingombro sterico dato dai leganti al centro metallico durante i vari passaggi del ciclo catalitico.<sup>153</sup> La Figura 1.27 mostra come esista una variazione di ingombro dopo la formazione dell'intermedio catalitico nello stadio di eliminazione riduttiva. Questo effetto spiega come sia notevolmente sfavorita la formazione dell'intermedio da cui si genera il coupling HH (**1** in Figura 1.27). Da questi studi si è inoltre compreso che l'addizione ossidativa al centro metallico è sotto controllo cinetico, in quanto il legame C-MgBr è più disponibile nella posizione 5 rispetto alla 2 a seguito dell'ingombro sterico dettato dal gruppo alchilico in posizione 3. Questo fenomeno inibisce la formazione del complesso **3** in Figura 1.27, limitando l'accoppiamento TT tra i due residui. La congiunzione di questi due effetti nel ciclo catalitico provoca l'elevata regioselettività della

polimerizzazione via GRIM attraverso coupling HT.



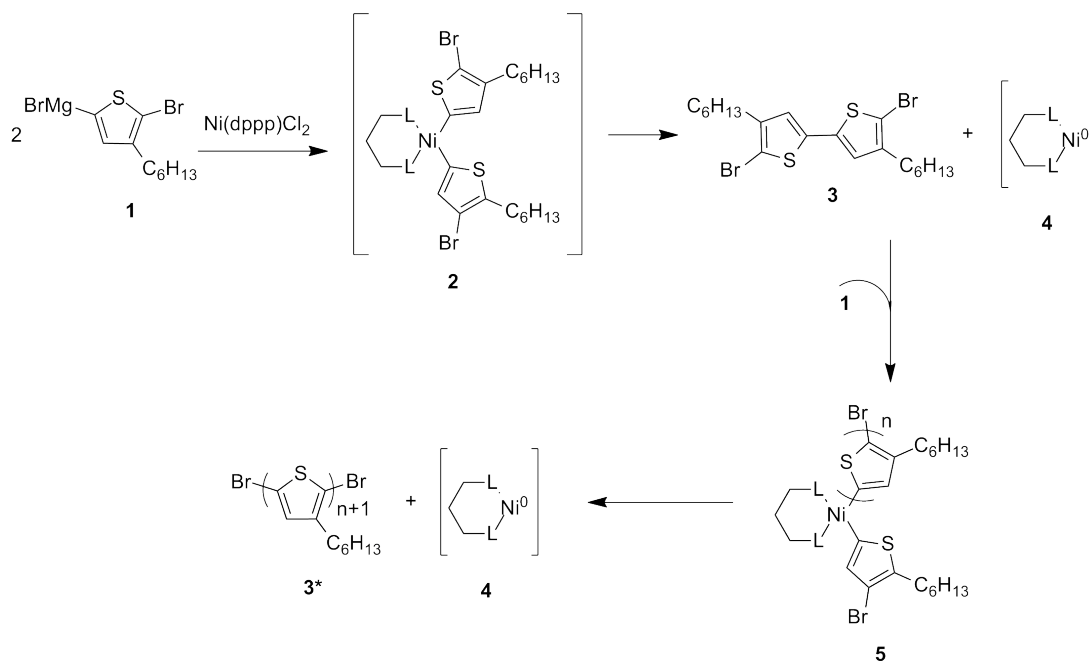
**Figura (1.27):** Ruolo dei leganti al centro metallico per la reazione GRIM

Altri studi mostrano come i poli(3-alkil-tiofeni) regioregolari ottenuti abbiano una polidispersività molto stretta.<sup>154</sup> Questa evidenza sperimentale permette di controllare con maggiore facilità le caratteristiche e l'omogeneità del prodotto finale, portando ad un controllo sulla modulazione delle proprietà del polimero risultante.<sup>155</sup> Inoltre, gli stessi ricercatori riportano come, con l'aggiunta sequenziale di diversi monomeri, si ottengano gli analoghi copolimeri a blocchi.

In molti casi la velocità di propagazione è minore rispetto lo stadio di iniziazione; in questo modo il numero di siti di propagazione è pressoché costante durante tutto il decorso della polimerizzazione. In queste condizioni, le catene crescono con un tasso più costante rispetto a quello osservato in una polimerizzazione tradizionale, ottenendo un indice di polidispersività molto basso. Quando ciò si verifica, si parla di polimerizzazione quasi-vivente.

I risultati fin qui discussi sono dovuti al particolare meccanismo di polimerizzazione. Esso è basato sull'addizione del centro metallico  $Ni^0$  al particolare sito attivo di crescita della catena.

In Figura 1.28 è mostrato come nel complesso **2** si abbia addizione al centro metallico da parte dei due reattivi di Grignard tiofenici. La sintesi del composto **3** è subordinata all'eliminazione dei residui tienilici con formazione di  $Ni^0(dppp)$  (**4**). Quest'ultimo si addiziona in seguito al composto **3**, rompendo un legame C-Br. A seguito di eliminazione di bromuro ed addizione di un ulteriore reattivo di Grignard, si ottiene il complesso **5**. Quest'ultimo è in grado di formare un legame tra i due leganti tiofenici al centro metallico, riformando il complesso **4** ed un oligotiofene caratterizzato da un residuo di tiofene in più rispetto al composto **3** (in Figura 1.28 è denominato **3\***). Il complesso **4** può in seguito addizionarsi al composto **3\*** in modo simile a quanto osservato per la



**Figura (1.28):** Meccanismo di crescita polimerica via GRIM

reazione col dimero **3**, descrivendo così un ciclo che procede fino a scomparsa del reattivo di Grignard dall'ambiente di reazione.

Le elevate velocità di aggregazione e riaggregazione del centro metallico alla catena in crescita evitano la reazione tra gli atomi di Br che terminano la catena con il reattivo di Grignard (osservata in Figura 1.25 a pagina 29),<sup>156</sup> garantendo l'elevata selettività del processo di coupling.

La crescita via GRIM può avvenire anche in presenza di substrati. Si distinguono due approcci possibili, denominati "grafting from" e "grafting to".

Nel primo caso la reazione di terminazione della polimerizzazione avviene introducendo nel reattore un substrato funzionalizzato con legami C-Br. In questo modo le catene polimeriche si sono già formate, reagendo infine col substrato. Il secondo approccio consiste, invece, nel generare il reattivo di Grignard sulla superficie del substrato e successivamente promuovere la crescita del polimero da essa.

In entrambi i casi si ottengono matrici di polimero in cui sono dispersi i substrati utilizzati, massimizzando l'area di contatto tra i due componenti.



## 1.4 Chimica in flusso

La fluidica è un approccio per la gestione di fluidi all'interno di sistemi caratterizzati da un volume ridotto dell'ambiente di reazione. Tipicamente i diametri interni di questi reattori hanno come limite massimo alcuni mm. Le dimensioni ridotte si traducono in elevati rapporti superficie/volume, con conseguente aumento delle velocità di trasferimento di energia sotto forma di calore.

Il dispositivo utilizzato nello svolgimento di questa Tesi è un reattore in flusso continuo. Questa tipologia utilizza reattori (denominati nel caso in esame minireattori) caratterizzati da tubi il cui diametro interno è di dimensioni comprese tra i 500  $\mu\text{m}$  ed i pochi mm. Rispetto ai reattori in batch che lavorano in discontinuo, l'utilizzo di reattori in flusso continuo comporta una maggiore sicurezza dal punto di vista del controllo e della riproducibilità della reazione.

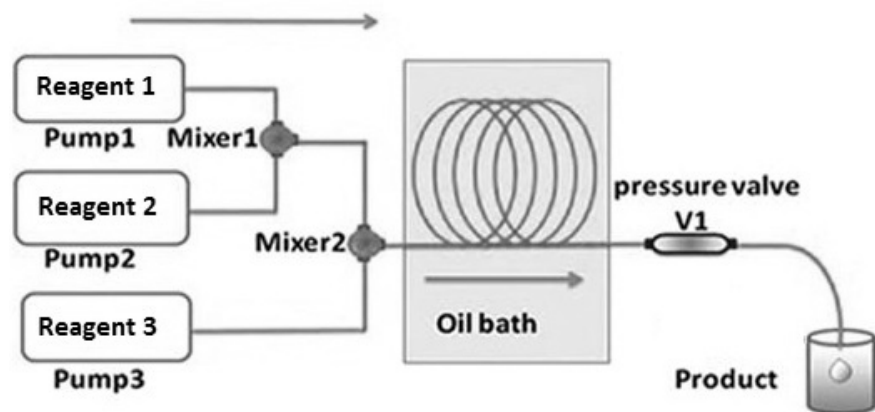


Figura (1.29): Schema generale di un reattore in flusso continuo

Come mostrato in Figura 1.29, i reagenti vengono introdotti nel reattore immerso in un bagno termostato mediante l'utilizzo di pompe e mescolati attraverso miscelatori. Una volta che la soluzione raggiunge il reattore, inizia la reazione. Controllando la velocità del flusso di solvente si è in grado di regolare il tempo effettivo di permanenza dei reagenti all'interno del reattore. Una valvola V1 posta a valle del reattore permette un maggior controllo della pressione all'interno del tubo, garantendo così la sicurezza degli operatori e la riproducibilità delle condizioni di reazione. Il prodotto può essere in seguito raccolto in un contenitore.

La miniaturizzazione del sistema è il passaggio chiave che rende questa tecnologia interessante sotto molti aspetti. Innanzitutto, le ridotte dimensioni e l'elevato rapporto superficie/volume rispetto al caso in batch possono portare all'intensificazione del gradiente di vari parametri come la temperatura, la concentrazione di una specie chimica, la densità del liquido trasportatore e

la pressione all'interno del tubo. In questo modo il controllo del trasporto di massa e del trasferimento di calore risulta notevolmente incrementato. Ciò può tradursi in un rapido ed efficiente mescolamento, con una distribuzione di temperature molto stretta all'interno del dispositivo, favorendo così il controllo del processo di sintesi.

Determinando questi parametri è possibile condurre in sicurezza reazioni anche fortemente esotermiche. Grazie ai piccoli volumi coinvolti, reazioni pericolose come nitrizzazioni, reazioni di scambio litio-alogeno e formazione di perossidi possono essere condotte anche su scala industriale. Dalle considerazioni sopra esposte si comprendono i vantaggi dovuti all'utilizzo rispetto al caso in batch di questa tipologia di reattore per la derivatizzazione di CNT mediante formazione *in situ* di sali di diazonio, potenzialmente esplosivi a causa della generazione di gas nel decorso della reazione.

## 1.5 Scopo della Tesi

Lo scopo del presente lavoro di Tesi è la funzionalizzazione di nanotubi di carbonio, in particolare SWNT e DWNT, con residui tienilici per possibili applicazioni fotovoltaiche.

La derivatizzazione dei nanotubi sarà effettuata mediante generazione *in situ* dei sali di diazonio attraverso riscaldamento di una soluzione di isopentil nitrito e derivati anilini opportuni, appositamente sintetizzati, in presenza di nanotubi. Per gli scopi di Tesi, si mira ad ottenere derivati solubili di CNT che presentino residui tienilici in modo da ottimizzare la compatibilizzazione di SWNT con la matrice politiofenica nello strato attivo delle celle OPV.

Si procederà quindi alla stesura di approcci retrosintetici che portino alla derivatizzazione di CNT in un unico passaggio, partendo da un precursore contenente il gruppo ammino (necessario per la generazione del sale di diazonio) ed il residuo tienilico, determinando in seguito quale di essi sia il più adatto.

La reazione di funzionalizzazione sarà effettuata sia in condizioni batch che di flusso continuo, permettendo così un possibile confronto tra le frazioni solubili ottenute dalle diverse condizioni di reazione e verificando la scalabilità della procedura di funzionalizzazione.

I derivati di CNT ottenuti nel corso di questa Tesi saranno caratterizzati in modo da determinarne anche il grado di funzionalizzazione della frazione di CNT solubile e da evidenziare le variazioni delle proprietà elettroniche dei CNT a seguito della reazione di derivatizzazione.

Grazie alla collaborazione con l'Università di Palermo, le frazioni solubili di CNT verranno in seguito utilizzate per preparare compositi con il P3HT secondo diverse architetture al fine di verificare l'eventuale interazione elettronica tra i due componenti, mostrando così la possibilità di utilizzo del campione di CNT all'interno dello strato attivo di una cella OPV.

In un secondo momento sarà proposta la derivatizzazione in batch di DWNT, allo scopo di ottenere derivati solubili in seguito alla funzionalizzazione della parete esterna, mantenendo però intatte le proprietà elettroniche della struttura interna.

Derivati diversi a base tienilica verranno sintetizzati con l'obiettivo di aumentare l'affinità con P3HT o di consentire in una fase successiva la crescita di polimeri legati covalentemente ai nanotubi.

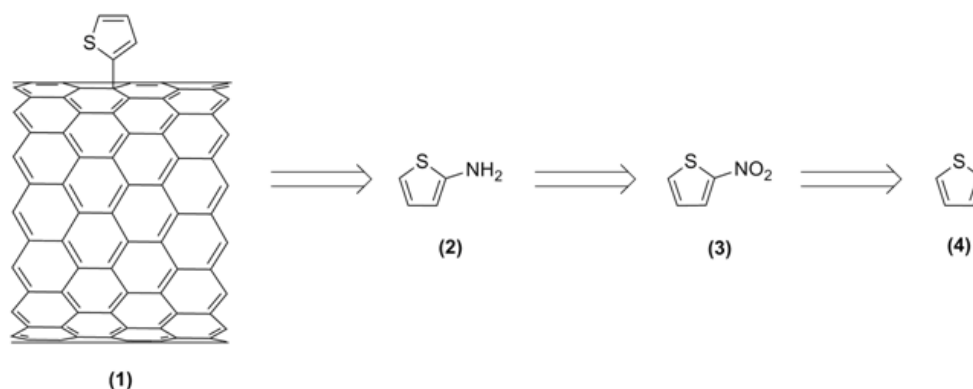


## Risultati e Discussione

### 2.1 Introduzione

In questa sezione verranno discusse le strategie e le procedure sintetiche che hanno portato alla funzionalizzazione di SWNT per applicazioni fotovoltaiche. In particolare, è stata scelta la funzionalizzazione esoedrica covalente mediante addizione di sali di diazonio generati *in situ* a partire da aniline derivatizzate con resisui tienilici, allo scopo di ottimizzare la compatibilizzazione di SWNT con la matrice politiofenica nello strato fotoattivo delle BHJ. Come discusso nel capitolo introduttivo (Sottoparagrafo 1.1.6 a pagina 16), questa reazione garantisce solubilità dell'ordine di  $0.1-1 \text{ mg mL}^{-1}$  in DMF e gradi di funzionalizzazione superiori a  $1/50 \text{ mol}_{\text{FC}}/\text{mol}_{\text{C}}$  rispetto al materiale di partenza la cui solubilità è generalmente limitata a  $50 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  in DMF.

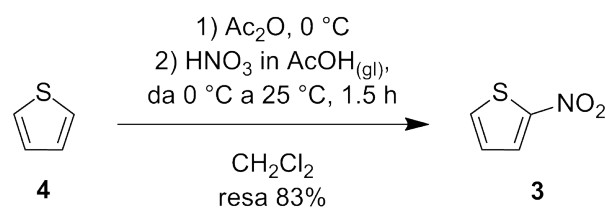
Si è quindi proceduto con la stesura di una possibile via di retrosintesi che portasse alla derivatizzazione di CNT in un unico passaggio sintetico partendo da un precursore che potesse generare sale di diazonio ed al contempo contenesse un residuo tienilico.



**Figura (2.1):** Schema retrosintetico proposto per la sintesi del prodotto (1)

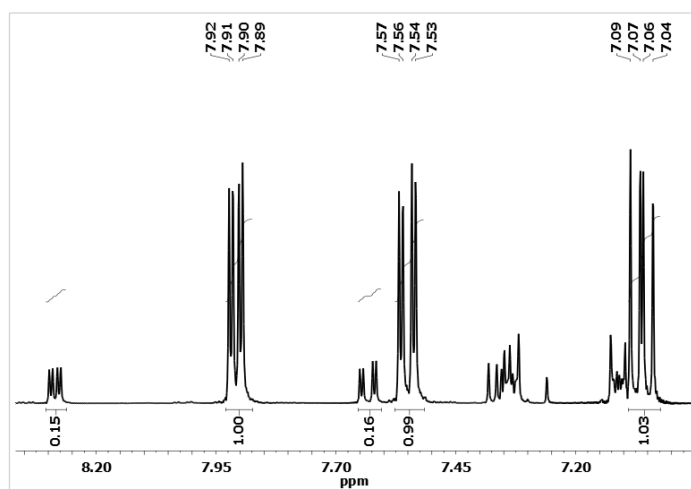
Il composto strutturalmente più semplice che risponda alle premesse sopra riportate è il derivato di SWNT **1** in cui il carbonio in posizione 2 dell'anello tiofenico è legato con un legame singolo covalente ad uno dei carboni del nanotubo, come riportato nello Schema in Figura 2.1.

Tale derivatizzazione richiederebbe quindi la formazione del sale di diazotio del 2-amminotiofene (**2**), prodotto atteso dalla riduzione del 2-nitrotiofene (**3**). A sua volta, il 2-nitrotiofene può essere ottenuto per nitratura del tiofene commerciale (**4**).



**Figura (2.2): Sintesi del 2-nitrotiofene**

Seguendo lo schema di sintesi proposto, il tiofene commerciale (**4**) è stato fatto reagire con HNO<sub>3</sub>, AcOH e anidride acetica in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. In seguito a colonna cromatografica, si è ottenuta una miscela di 2- e 3-nitrotiofene in accordo con quanto riportato in letteratura.<sup>157</sup> In particolare, nello spettro <sup>1</sup>H-NMR (Figura 2.3) si osservano tre doppietti di doppietti a 7.85, 7.53 e 7.01 assegnati al 2-nitrotiofene (**3**) e due doppietti di doppietti a 8.24 e 7.33 ed un doppietto a 7.57 ppm dovuti al 3-nitrotiofene. Il rapporto tra gli integrali ottenuti dall'analisi dello spettro <sup>1</sup>H-NMR ha permesso di valutare un rapporto di 6:1 tra 2- e 3-nitrotiofene.



**Figura (2.3): Dettaglio dello spettro <sup>1</sup>H-NMR del 2-nitrotiofene in CDCl<sub>3</sub>**

Non essendo stato possibile risolvere tale miscela, si è proceduto con la successiva riduzione con l'intenzione di procedere in seguito alla purificazione della miscela di 2- e 3-amminotiofene. Tuttavia, la riduzione con  $\text{SnCl}_2$  in AcOEt ha portato alla formazione di un prodotto non stabile all'aria. Questo risultato è in accordo con quanto riportato da Hoffman e collaboratori,<sup>158</sup> secondo i quali in atmosfera di aria il 2-amminotiofene tende ad ossidarsi, degradandosi.

Tenuto conto dei risultati ottenuti, è stato necessario individuare una strategia di sintesi che portasse ad un derivato amminico meno elettron-ricco (e quindi più stabile rispetto all'ossidazione all'aria) con rese totali apprezzabili e sufficientemente versatile da essere proponibile per una più estesa libreria di derivati, come sarà descritto in dettaglio nel paragrafo successivo.

## 2.2 Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina

Allo scopo di aumentare la stabilità all'ossidazione del precursore del sale di diazonio nelle condizioni di funzionalizzazione di SWNT, è stato considerato l'inserimento di uno spaziatore arilico tra la funzionalità tienilica e quella amminica.

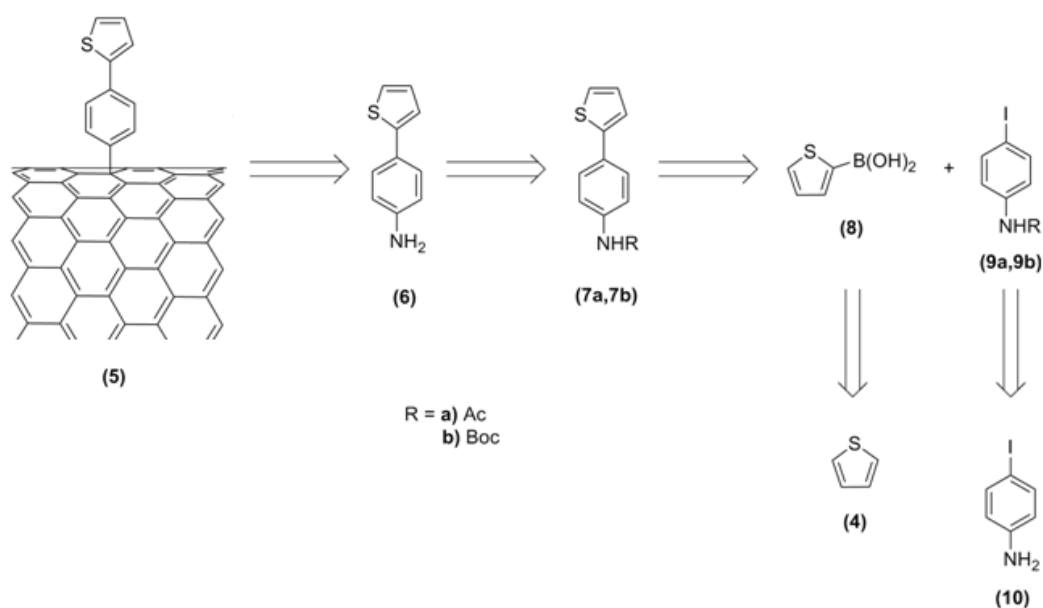


Figura (2.4): Schema retrosintetico proposto relativo ai prodotti (5)

Nello Schema in Figura 2.4 è riportato l'approccio retrosintetico proposto per la derivatizzazione di SWNT con gruppi tienilfenilici. Da un confronto con lo Schema in Figura 2.1 a pagina 37, si nota che i derivati 1 e 5 sono analoghi a meno di un anello aromatico coniugato al tiofene ancorato alla superficie del nanotubo.

Questi nanotubi sono ottenibili per reazione con il sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il) anilina generato *in situ* per aggiunta di isopentil nitrito alla miscela di nanotubi e anilina. Quest'ultima, è ottenibile per deprotezione in ambiente acido della corrispondente acetanilide (7a) o *tert*-butilcarbammato (7b). Il legame tra tienile e anilina protetta viene formato per reazione di Suzuki tra l'acido tien-2-il boronico e la 4-iodoacetanilide (9a) od il *tert*-butil iodofenilcarbammato (9b) con catalizzatore a base di Pd. L'acido boronico è ottenibile a sua volta per reazione del tiofene commerciale con BuLi e tributossi borato con successivo trattamento acido. Le 4-iodoaniline protette (9a e 9b) sono otte-



nute per trattamento della 4-iodoanilina commerciale con anidride acetica<sup>159</sup> e *tert*-butilcarbonato<sup>160</sup>, rispettivamente.

### 2.2.1 Sintesi dell'acido tien-2-il boronico

La reazione (Figura 2.5) è stata condotta in atmosfera inerte a  $-78^{\circ}\text{C}$  con la formazione selettiva *in situ* dell'intermedio 2-litio tiofenico successivamente spento con  $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$  distillato di fresco. Il trattamento con una soluzione acquosa di  $\text{HCl}$  1 M e successiva ricristallizzazione da acqua portano all'ottenimento del prodotto atteso con una resa del 73 %.

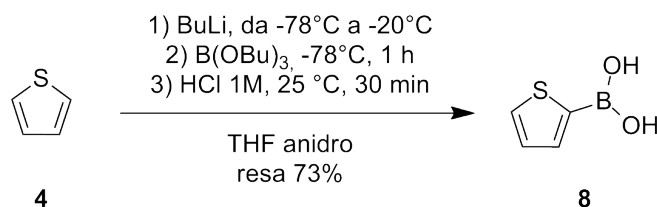


Figura (2.5): Sintesi dell'acido tien-2-il boronico

L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 2.6(a)) mostra un segnale allargato a 8.13 assegnabile ai protoni acidi, un doppietto di doppietti a 7.16 ppm ed un multipletto con integrale 2 a 7.70 ppm corrispondenti ai tre protoni eteroarilici. Il punto di fusione è stato determinato mediante analisi DSC, ottenendo un intervallo di temperatura di  $113\text{--}134^{\circ}\text{C}$  (lett.<sup>161</sup>  $134^{\circ}\text{C}$ ), la cui ampiezza è dovuta all'idratazione dell'acido (Figura 2.6(b)).<sup>161,162</sup>

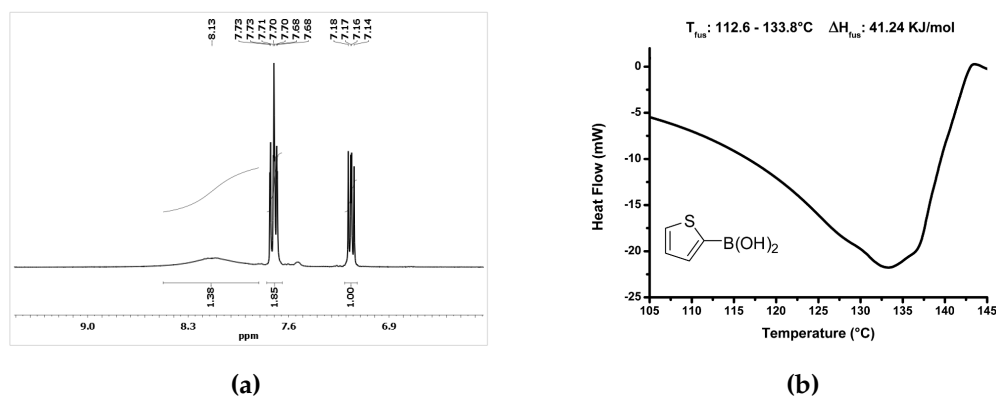


Figura (2.6): Figura 2.6(a): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{DMSO}-d_6$  del prodotto 8;  
Figura 2.6(b): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  del composto 8

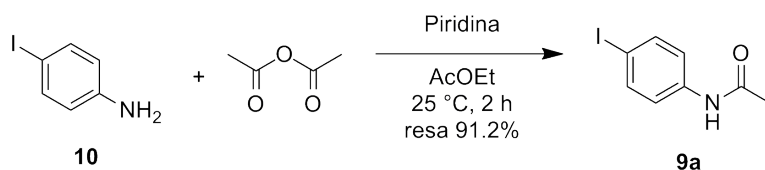


Figura (2.7): Sintesi della 4-iodofenil acetammide

## 2.2.2 Confronto gruppi protettori

La sintesi della 4-iodofenil acetammide (9a) (Figura 2.7) è stata effettuata trattando la 4-iodoanilina commerciale con  $\text{Ac}_2\text{O}$  in AcOEt in presenza di piridina. Il prodotto desiderato è stato isolato per cromatografia su silice con ottime rese ed un buon grado di purezza come testimoniato dall'intervallo di temperatura di fusione di 184-187 °C (lett.<sup>163</sup> 183-186 °C).

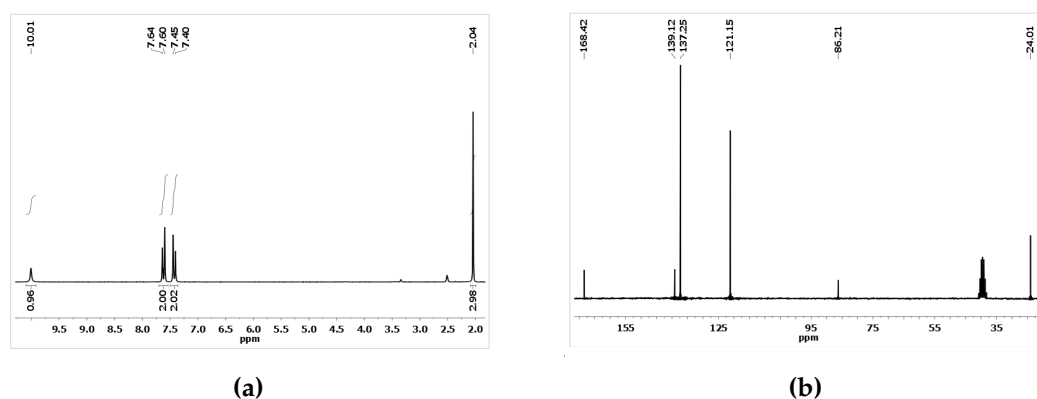


Figura (2.8): Spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR della 4-iodofenil acetammide in  $\text{DMSO}-d_6$

La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 2.8(a)) dal segnale a 2.04 ppm con integrale 3 corrispondente al metile dell'acetammide e dal segnale allargato con integrale 1 a 10.01 ppm corrispondente al protone acetamidico. Inoltre, l'analisi  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.8(b)) ha evidenziato la presenza a 168.4 ppm del carbonio carbonilico ed a 24.0 ppm del metile del gruppo protettore.

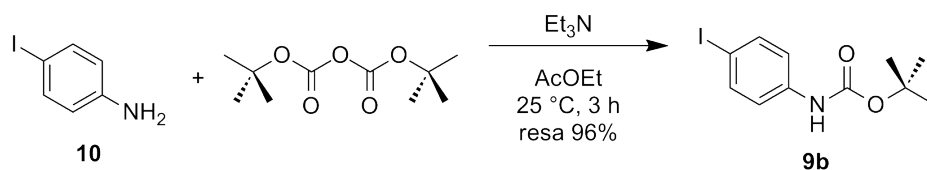
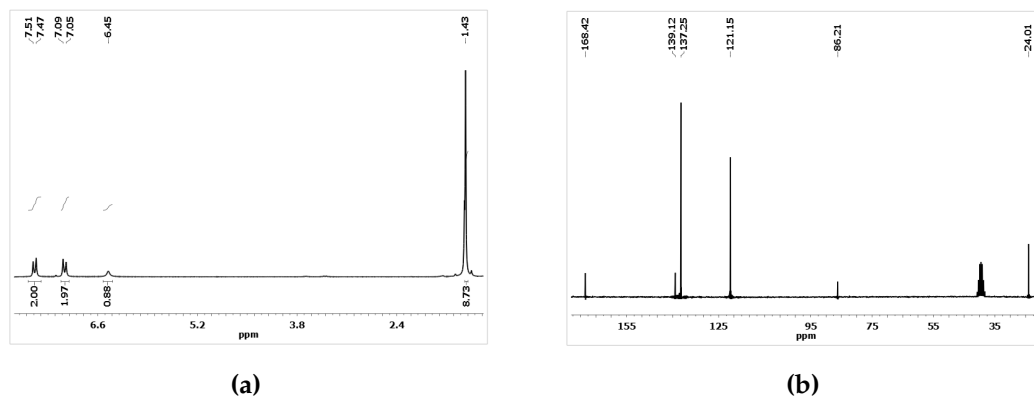


Figura (2.9): Sintesi del tert-butil N-(4-iodofenil) carbammato

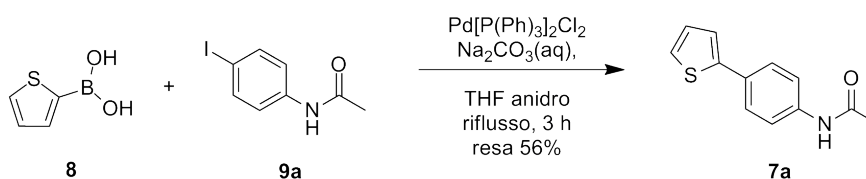
La sintesi del tert-butil N-(4-iodofenil) carbammato (9b) (Figura 2.9) è stata attuata partendo dalla 4-iodo anilina commerciale con  $\text{Boc}_2\text{O}$  in AcOEt in

presenza di  $\text{Et}_3\text{N}$ . Il prodotto desiderato è stato isolato mediante cromatografia su silice con ottime rese ed un buon grado di purezza come testimoniato dall'intervallo di temperatura di fusione di 145-146 °C (lett.<sup>164</sup> 144-147 °C).



**Figura (2.10):** Spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR del *tert*-butil *N*-(4-iodofenil) carbammato in  $\text{CDCl}_3$

La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 2.10(a)) dal segnale a 1.43 ppm con integrale 9 corrispondente al *tert*-butile del carbammato e dal segnale allargato con integrale 1 a 6.45 ppm corrispondente al protone acido del carbammato. Inoltre, l'analisi  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.10(b)) ha evidenziato la presenza a 168.4 ppm del carbonio carbonilico, a 86.2 ppm del carbonio quaternario del residuo *tert*-butilico ed a 24.0 ppm dei metili terminali del gruppo protettore.



**Figura (2.11):** Sintesi della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide

La sintesi della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide (**7a**) (Figura 2.11) è stata effettuata mediante coupling di Suzuki partendo da una sospensione dell'acetammide **9a**, dell'acido boronico **8**, con  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  come catalizzatore,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  come base, in THF anidro a refluxo. Il prodotto desiderato è stato isolato per cromatografia su silice con buone rese e grado di purezza, come testimoniato dal punto di fusione di 192-195 °C (lett.<sup>165</sup> 189 °C).

La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 2.12(a)) dai doppietti di doppietti dei tre protoni eteroarilici a 7.47, 7.41 e 7.10 ppm e dal multipletto di integrale 4 a 7.60 ppm assegnabile ai quattro protoni arilici. Inoltre, l'analisi  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.12(b)) ha evidenziato la

Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina 2.2

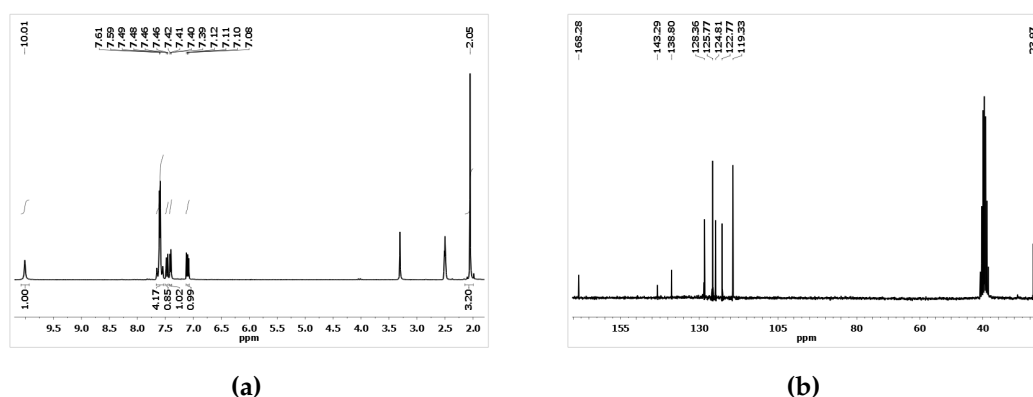


Figura (2.12): Spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  della 4-(tiofen-2-il)fenil acetammide in  $\text{DMSO}-d_6$

presenza a 143.3, 128.4, 124.8 e 122.8 ppm dei segnali dei carboni costituenti l'anello tienilico ed a 125.8 e 119.3 i due segnali dei quattro carboni, isocroni a coppie, dell'anello arilico.

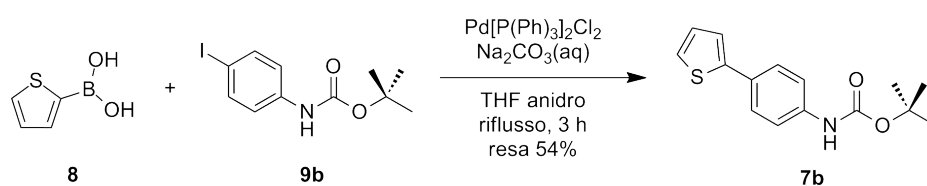


Figura (2.13): Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato

La sintesi del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato (**7b**) è stata effettuata utilizzando le stesse condizioni utilizzate per la sintesi dell'acetammide **7a**, partendo dal carbammato **9b**. Il prodotto desiderato è stato isolato per cromatografia su silice con buone rese e grado di purezza, come testimoniato dal punto di fusione di 129-131 °C (lett.<sup>166</sup> 129-131 °C).

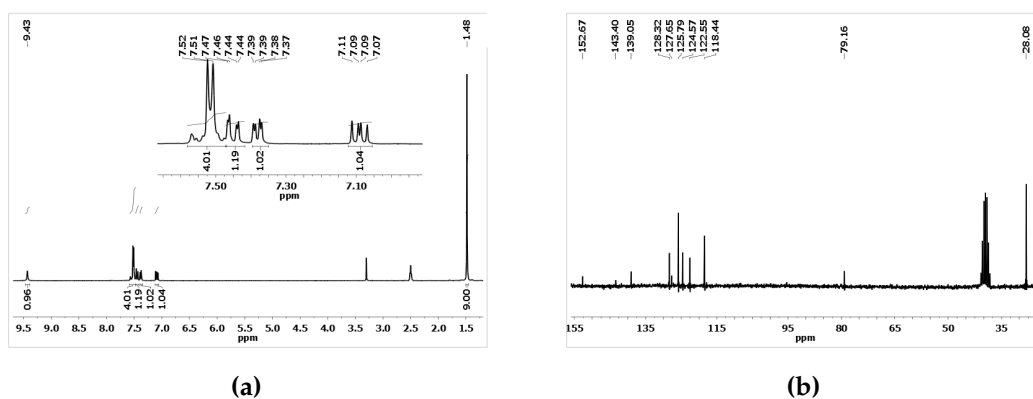
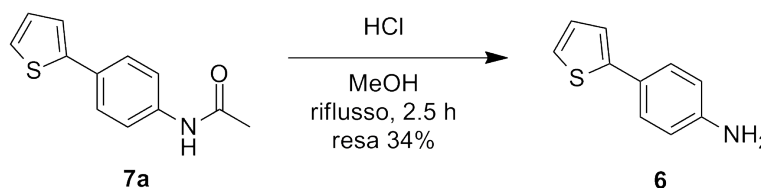


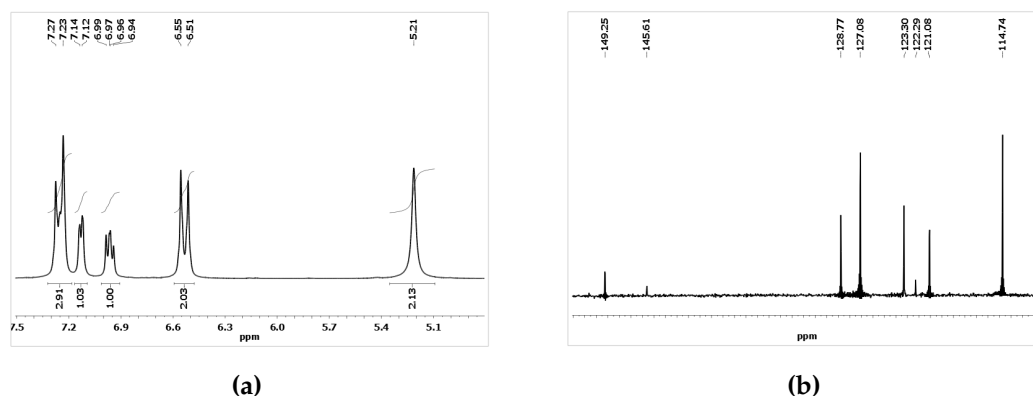
Figura (2.14): Spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato in  $\text{DMSO}-d_6$

La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 2.14(a)) dai doppietti di doppietti dei tre protoni eteroarilici a 7.45, 7.38 e 7.09 ppm e dal multipletto di integrale 4 a 7.52 ppm assegnabile ai quattro protoni arilici. Inoltre, l'analisi  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.14(b)) ha evidenziato la presenza a 139.0, 128.3, 124.6 e 122.5 ppm dei segnali dei carboni costituenti l'anello tienilico ed a 125.8 e 118.4 i due segnali dei quattro carboni, isocroni a coppie, dell'anello arilico.



**Figura (2.15):** Reazione di deprotezione della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide

La reazione di deprotezione della 4-(tiofen-2-il)fenil) acetammide (Figura 2.15) è stata effettuata riscaldando a riflusso in una soluzione acquosa di HCl l'acetammide **7a**. La 4-(tiofen-2-il)anilina (**6**) ottenuta è stata isolata per cromatografia su silice con una bassa resa.



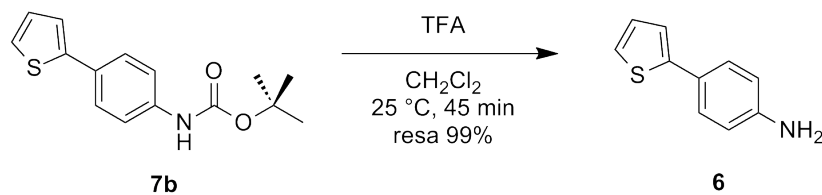
**Figura (2.16):** Spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR della (4-(tiofen-2-il) anilina in  $\text{DMSO}-d_6$

L'avvenuta deprotezione è stata confermata dalla scomparsa dei segnali  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 2.16(a)) a 2.02 ppm e  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 2.16(b)) a 168.3 e 24.0 ppm caratteristici dell'acetammide.

La reazione di deprotezione del carbammato **7b** (Figura 2.17) è stata effettuata in condizioni più blande, utilizzando una soluzione di TFA (1.2 eq) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente per 45 min.

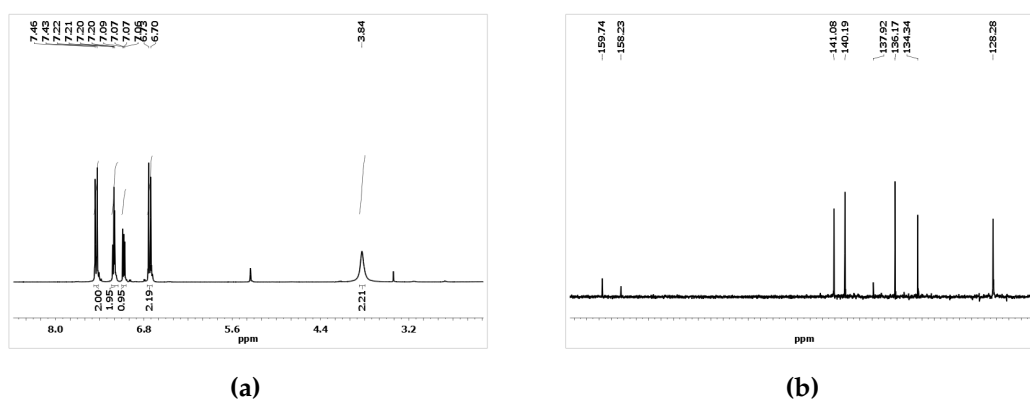
La 4-(tiofen-2-il)anilina (**6**) è stata isolata in seguito a cromatografia su silice con resa quantitativa. Anche in questo caso, l'avvenuta deprotezione è stata

## Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina 2.2



**Figura (2.17):** Reazione di deprotezione del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato

confermata dalla scomparsa dei segnali <sup>1</sup>H-NMR (Figura 2.18(a)) a 1.43 ppm e <sup>13</sup>C-NMR (Figura 2.18(b)) a 152.6, 81.0 e 28.4 ppm caratteristici del *tert*-butil carbammato.



**Figura (2.18):** Spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR della (4-(tiofen-2-il)anilina in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

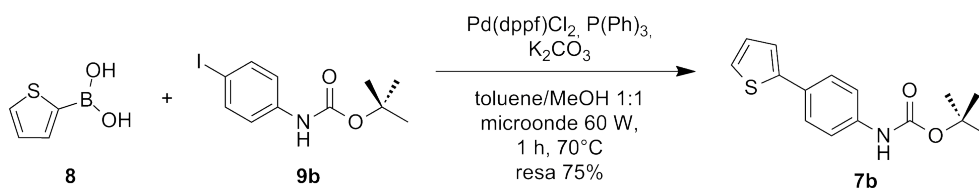
Dal confronto tra queste due vie di sintesi della 4-(tiofen-2-il)anilina è possibile dimostrare che, a parità di rese per il coupling tra acido tien-2-il boronico e acetammide (**9a**) o carbammato (**9b**), lo sblocco del gruppo protettore richiede condizioni di reazione più blande in termini di equivalenti di acido, temperature e tempi di reazione nel caso del carbammato **7b**. Per queste ragioni, si è scelto il gruppo protettore *tert*-butilcarbonato nella sintesi ottimizzata della 4-(tiofen-2-il)anilina (**6**).

### 2.2.3 Utilizzo del riscaldamento a microonde per ottimizzare il processo di coupling

Al fine di migliorare la resa totale della sintesi della 4-(tiofen-2-il)anilina, sono state ottimizzate le condizioni di sintesi della reazione di Suzuki tra l'acido boronico **8** ed il carbammato **7b**.

A tal scopo è stato utilizzato il reattore a microonde CEM Discover e sono state adattate le condizioni per reazioni simili riportate in letteratura che

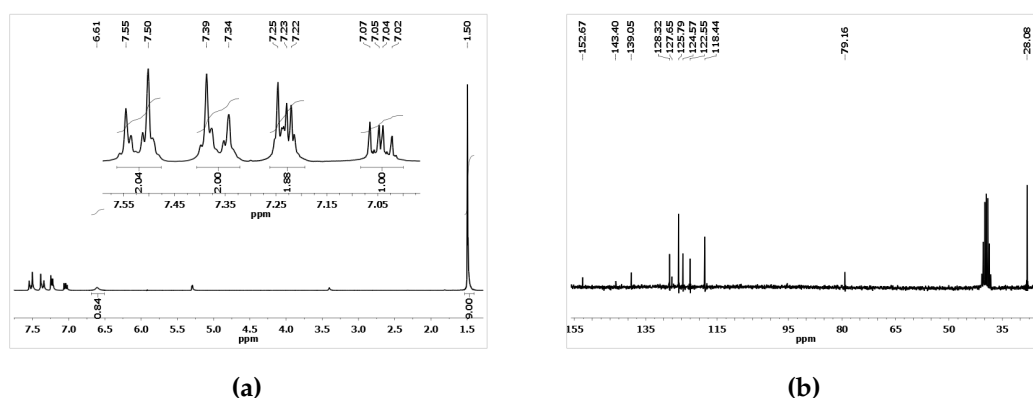
prevedono il riscaldamento a 70 °C per 1 h con 60 W di potenza massima (Figura 2.19).<sup>167</sup>



**Figura (2.19):** Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato in reattore a microonde

Il composto **7b** è stato ottenuto in seguito a cromatografia su gel di silice con una resa del 75 % ed un punto di fusione di 129-131 °C.

Anche in questo caso la struttura del prodotto è stata confermata mediante analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR (Figura 2.20(a)) del composto ottenuto mostra il singoletto con integrale 9 dei protoni metilici del carbammato a 1.48 ppm, i doppietti di doppietti dei tre protoni tienilici a 7.45, 7.38 e 7.09 ppm e dal multipletto di integrale 4 a 7.52 ppm assegnabile ai quattro protoni arilici. Inoltre, l'analisi <sup>13</sup>C-NMR (Figura 2.20(b)) ha evidenziato la presenza sia dei segnali dei carboni costituenti l'anello tienilico sia i due segnali dei quattro carboni, isocroni a coppie, dell'anello arilico.



**Figura (2.20):** Spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR del *tert*-butil *N*-(4-[tiofen-2-il]fenil) carbammato in DMSO-*d*<sub>6</sub>

## 2.2.4 Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici in condizioni batch

La 4-(tiofen-2-il)anilina **6** è stata utilizzata per la funzionalizzazione di CNT via addizione di sale di diazonio. Il solvente di reazione utilizzato è l'*N*-cicloesilpirrolid-2-one (NCP), una tra le ammidi cicliche altobollenti utilizzate

come agenti disperdenti per i CNT.<sup>168-170</sup> In un lavoro pubblicato precedentemente da questo gruppo di ricerca si è dimostrato come questo solvente garantisca la migliore solubilizzazione di SWNT non funzionalizzati, garantendo, a parità di condizioni di reazione, gradi di funzionalizzazione maggiori per i derivati ottenuti.<sup>171</sup> Per questo motivo l'NCP è stato utilizzato come solvente per tutte le reazioni di funzionalizzazione di CNT in questo lavoro di tesi.

La reazione è stata condotta in batch utilizzando un pallone da 100 mL. L'anilina **6** precedentemente sintetizzata genera un sale di aril-diazonio *in situ* per aggiunta di isopentil nitrito, scaldando a 70 °C. La reazione viene protratta per 4 h e successivamente spenta in MeOH.

Isolare i CNT funzionalizzati dall'ambiente di reazione richiede una procedura che permetta la rimozione del solvente, di reagenti residui e dei sottoprodotti eventualmente formati. A tal scopo, la miscela di reazione è stata diluita con MeOH, favorendo la precipitazione dei CNT. Il precipitato costituito da CNT è stato quindi separato dal surnatante contenente i reagenti, i sottoprodotti e l'NCP per centrifugazione. Il campione di CNT è stato successivamente seccato a 80 °C a pressione ridotta per rimuovere eventuali tracce di MeOH.

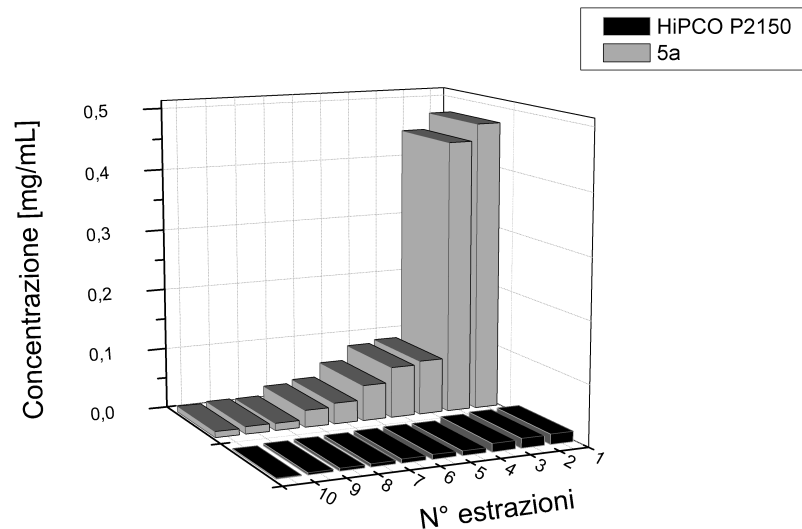
Essendo richiesta una buona solubilità da parte dei derivati di CNT per essere utilizzati in matrici polimeriche per applicazioni fotovoltaiche, il campione ottenuto dalla procedura di derivatizzazione è stato trattato in modo da estrarre la frazione più solubile dei nanotubi funzionalizzati. Quindi, i CNT ottenuti dopo purificazione sono stati sonicati in seguito ad aggiunta di DMF (7.0 mL): un buon solvente per i nanotubi funzionalizzati, ma non per quelli di partenza. La dispersione ottenuta è stata centrifugata, favorendo la precipitazione degli aggregati di nanotubi meno solubili e prelevando quindi la frazione di nanotubi disciolti nel surnatante.

I nanotubi funzionalizzati e solubili sono stati quindi caratterizzati mediante:

- analisi termogravimetrica per determinare il grado di funzionalizzazione inteso come il rapporto tra gruppi funzionali legati al nanotubo e numero di siti reattivi;
- spettroscopia UV-vis-NIR per determinare la concentrazione di nanotubi in soluzione;
- analisi DLS per determinare la dimensione degli aggregati in soluzione;
- spettroscopia micro-Raman per determinare il grado di difettualità dei nanotubi in seguito a derivatizzazione.



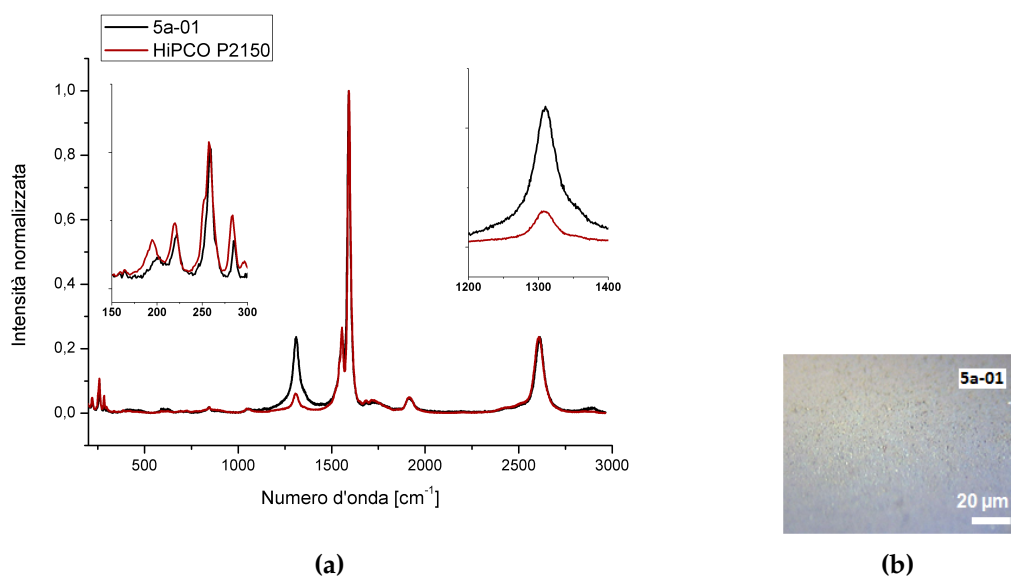
Il precipitato è stato ridisperso in DMF per mezzo di sonicazione impulsata e centrifugato in modo da raccogliere tutto il materiale solubile ottenuto dalla reazione. Ripetendo l'operazione di sonicazione e centrifugazione per 10 volte e riportando in grafico la concentrazione di nanotubi in ogni estratto rispetto al numero sequenziale di estrazioni, si ottiene un profilo di solubilità come quello riportato in Figura 2.21.



**Figura (2.21):** Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT non funzionalizzati (in nero) e del campione 5a (in grigio)

In particolare, si può notare come nel caso del campione 5a i primi due estratti hanno una solubilità superiore a  $0.45 \text{ mg mL}^{-1}$  che corrispondono ad una massa maggiore di 4.5 mg se si considera un volume di 5.0 mL per ogni estrazione. Avendo utilizzato 8.9 mg di SWNT non funzionalizzati, la reazione ha permesso di conferire ottime solubilità (considerando come concentrazione massima dei nanotubi di partenza  $0.017 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ad una frazione rilevante dei CNT. La restante quantità di nanotubi, molto meno solubili, è estratta nelle frazioni successive. E' quindi possibile concludere che la funzionalizzazione ha incrementato la solubilità dei nanotubi in DMF fino a 30 volte rispetto al campione non funzionalizzato.

Quale prova dell'avvenuta funzionalizzazione, i nanotubi solubili contenuti nel primo estratto sono stati caratterizzati con spettroscopia microRaman. A tal scopo, circa 100  $\mu\text{L}$  della soluzione di nanotubi in DMF sono stati depositati su un vetrino trasparente riscaldato a  $140^\circ\text{C}$  per favorire la rimozione del solvente. In questo modo è stato ottenuto un film sottile omogeneo come mostrato in 2.22(b).



**Figura (2.22):** *Figura 2.22(a): Sovrapposizione degli spettri microRaman normalizzati per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile (in nero) e per il campione di SWNT non funzionalizzato (in rosso);*  
*Figura 2.22(b): Immagine al microscopio ottico del film sottile ottenuto dalla frazione di nanotubi derivatizzati più solubile*

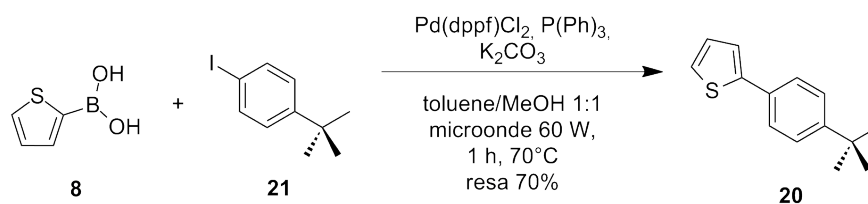
In 2.22(a) sono confrontati gli spettri Raman del materiale di partenza e dei nanotubi funzionalizzati contenuti nell'estratto più solubile. È evidente che la maggior parte delle bande che caratterizzano i SWNT non subisce variazioni, tra cui la banda G a  $1590\text{ cm}^{-1}$  della struttura grafatica, la banda 2D a  $2600\text{ cm}^{-1}$  sensibile alle variazioni elettroniche e fononiche dei nanotubi, i radial breathing modes compresi tra  $300$  e  $150\text{ cm}^{-1}$  e correlabili ai diametri dei nanotubi presenti nel campione in indagine. Tuttavia, la banda D a  $1300\text{ cm}^{-1}$  aumenta di 7 volte in intensità dal campione di partenza e quello funzionalizzato avendo normalizzato lo spettro sulla banda G. Questa transizione è legata alla presenza di difetti nello scheletro  $\text{sp}^2$  dei nanotubi ed il suo aumento in seguito alla procedura di reazione è prova dell'incremento di siti  $\text{sp}^3$  generati dalla formazione di legami covalenti alla superficie dei SWNT, che provoca la reibridizzazione degli orbitali da  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ .

Anche lo spettro di assorbimento UV-vis-NIR dell'estratto più solubile in DMF riportato in Figura 2.25 a pagina 52 fornisce prove sperimentali dell'avvenuta funzionalizzazione: nello spettro è riconoscibile, oltre alla banda plasmonica dei nanotubi, assorbimento che decresce dalla regione dell'UV al NIR, un picco centrato a  $294\text{ nm}$  assegnabile alla funzionalità tienilfenilica legata alla superficie dei nanotubi.

Per confermare questa ipotesi, è stato sintetizzato il 2-(4-[*tert*-butil]fenil)

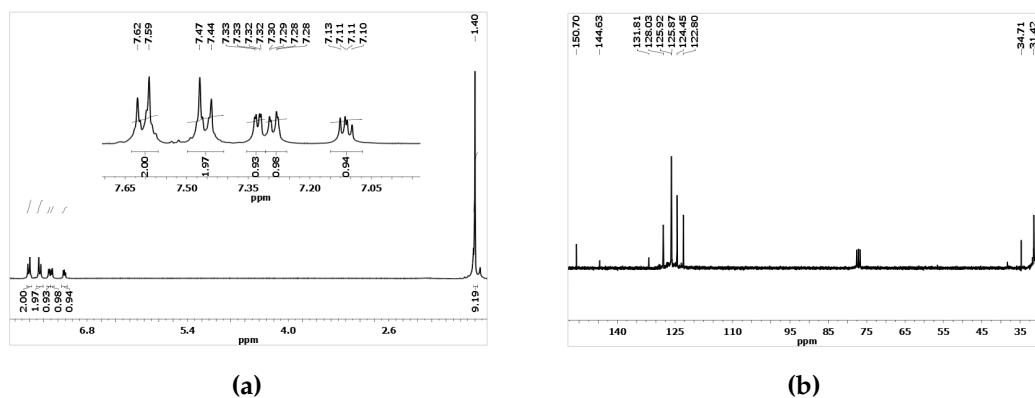
tiofene (**20**), come modello del frammento covalentemente legato ai SWNT in seguito alla reazione di addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina.

Analogamente a quanto riportato per la sintesi del carbammato **7b**, il derivato **20** è stato ottenuto mediante reazione di Suzuki a partire da 4-(*tert*-butil)-1-iodobenzene e acido tien-2-il boronico, utilizzando il reattore a microonde (Figura 2.23).



**Figura (2.23):** Sintesi del 2-(4-[*tert*-butil]fenil)tiofene

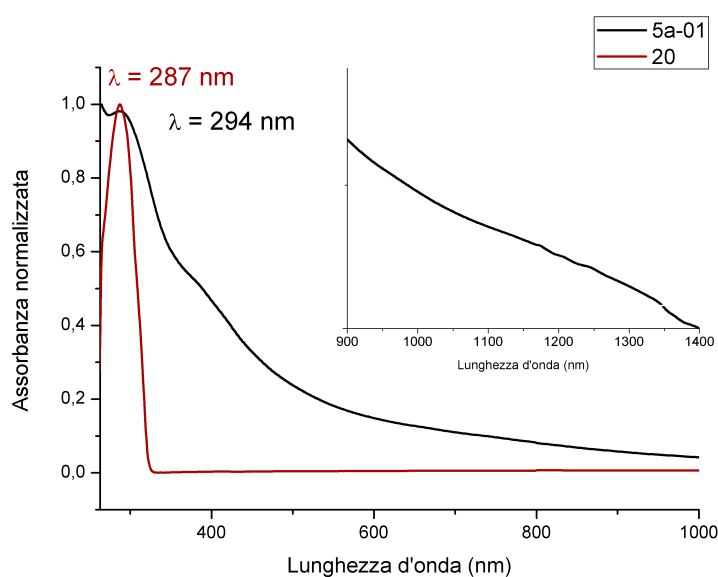
La struttura del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  dai tre protoni eteroarilici a 7.27, 7.23 e 7.05 ppm e dai protoni arilici a 7.55 e 7.39 ppm (Figura 2.24(a)). Inoltre, l'analisi  $^{13}\text{C-NMR}$  ha evidenziato la presenza a 144.6, 125.9, 125.8 e 124.4 ppm dei segnali dei carboni costituenti l'anello tienilico ed a 128.0 e 122.8 i due segnali dei quattro carboni, isocroni a coppie, dell'anello arilico (Figura 2.24(b)).



**Figura (2.24):** Spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  del 2-(4-[*tert*-butil]fenil)tiofene in  $\text{DMSO-}d_6$

Lo spettro di assorbimento UV-vis del derivato **20** è caratterizzato da un picco a 287 nm in DMF in accordo con il picco a 294 nm nella soluzione di nanotubi derivatizzati, confermando quindi la presenza del residuo tiofen-2-il fenilico alla superficie dei SWNT come atteso dal processo di funzionalizzazione.

Confermata qualitativamente l'avvenuta reazione, si è proceduto con la determinazione quantitativa del numero di gruppi funzionali legati ai SWNT

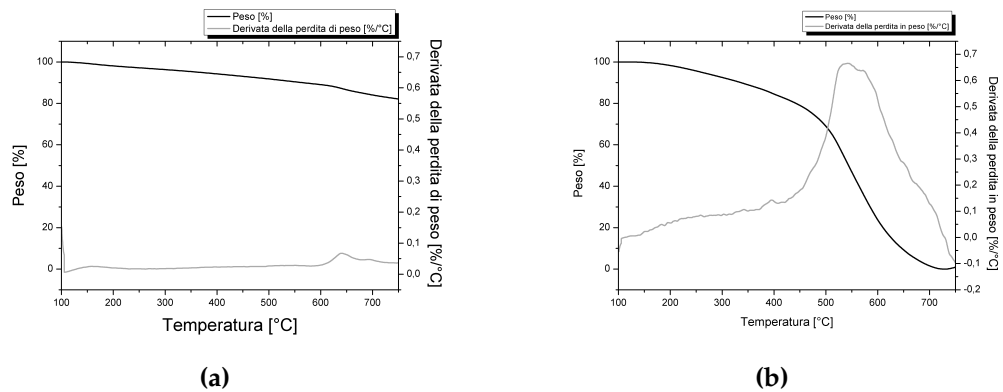


**Figura (2.25):** Spettri di assorbimento UV-vis-NIR per l'estratto di nanotubi funzionalizzati più solubile (in nero) e per il 2-(4-[*tert*-butil]fenil)tiofene (in rosso) in DMF equilibrata all'aria

mediante analisi termogravimetrica. A tal fine, si procede con il riscaldamento di un campione di nanotubi tra 100 °C e 750 °C ad un tasso di riscaldamento di 10 °C min<sup>-1</sup> e si identificano le perdite in peso dovute alle decomposizioni della struttura del campione.

In particolare, in Figura 2.26(a) è riportato il termogramma del materiale di partenza riscaldato in atmosfera di azoto: dalla sua analisi si nota che la perdita di peso a 750 °C è limitata all'11 % come atteso dall'elevata stabilità termica della struttura grafittica in atmosfera inerte. La derivata della perdita in peso evidenzia il massimo tasso di pirolisi a 650 °C. L'analisi termogravimetrica del materiale funzionalizzato estratto nella frazione più solubile (Figura 2.26(b)) mostra invece una completa degradazione a 700 °C con il massimo della derivata della perdita di peso a 550 °C, molto anticipato rispetto al materiale di partenza.

Si noti come a temperature inferiori a 450 °C si abbia una perdita di peso limitata all'11 % (Figura 2.26(b)), mentre nell'intervallo di temperatura tra 450 °C e 730 °C si può osservare una significativa perdita di peso descritta dalla derivata della perdita di peso con un unico segnale intenso ed allargato incentrato a 550 °C. A 730 °C il campione è interamente pirolizzato, dimostrando come i nanotubi derivatizzati con residui 4-tiofen-2-ilfenilici presenti nell'estratto più solubile abbiano proprietà termiche molto diverse rispetto a quelle del campione di partenza.



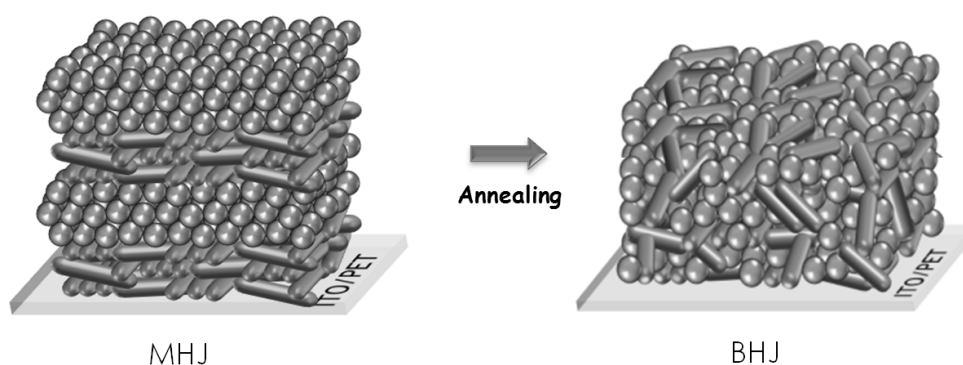
**Figura (2.26):** *Figura 2.26(a): Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per i nanotubi non funzionalizzati e relativa derivata della perdita di peso (in grigio); Figura 2.26(b): Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto dell'estratto di nanotubi funzionalizzati più solubile e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)*

Tuttavia, non essendo in grado di distinguere due distinti intervalli di temperatura ai quali avviene la pisolisi dei gruppi funzionali e la decomposizione della struttura grafitica dei nanotubi di carbonio, non si è in grado di determinare il grado di funzionalizzazione di questo campione.

Essendo le proprietà di solubilità e funzionalizzazione del derivato di SWNT preparato ottimali per la compatibilizzazione in matrici polimeriche per applicazioni fotovoltaiche, si è valutato l'effetto che la sua incorporazione ha nei confronti della luminescenza del P3HT allo stato solido. Infatti, un eventuale trasferimento elettronico tra P3HT elettron-ricco e SWNT semiconduttori porta ad una riduzione del tempo di vita dello stato eccitato del polimero. L'estratto solubile del derivato **5a** è stato quindi utilizzato per preparare compositi con il P3HT con tre diverse architetture:

- una struttura a eterogiunzione diffusa (Bulk HeteroJunction, BHJ) in cui le due componenti sono intimamente miscelate. Tale architettura offre elevate aree interfacciali che massimizzano la probabilità di separazione dell'eccitone, ma non sempre garantisce estesi canali di percolazione per le cariche;
- una struttura a multistrati eterogenei (3+3)x2 (Multi HeteroJunction, MHJ) costituita da tre strati di SWNT (Figura 2.27, cilindri) sopra i quali sono codepositati tre strati di P3HT (Figura 2.27, sfere). Tale architettura è ripetuta due volte per un totale di 12 strati e garantisce domini omogenei per ciascuna componente, sebbene l'area interfacciale sia limitata;

- una struttura ottenuta per trattamento termico della MHJ (MHJ annealed) al fine di conferire sufficiente mobilità alle catene polimeriche e convertire la struttura a strati in una con caratteristiche intermedie tra quella BHJ e MHJ, raggiungendo un compromesso tra area interfacciale e cammini di percolazione.



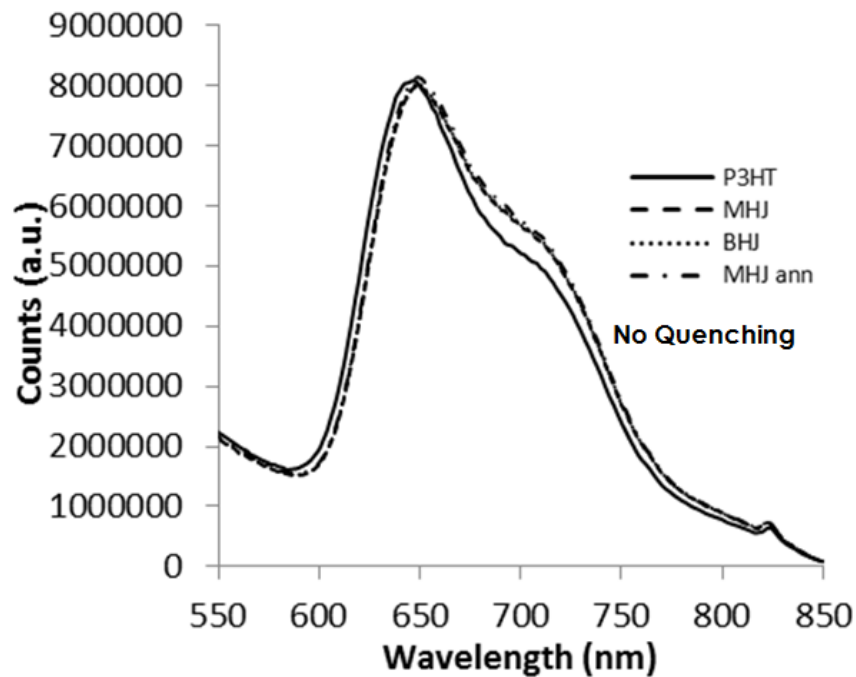
**Figura (2.27):** Rappresentazione schematica dell'effetto sulla struttura delle componenti in seguito a transizione tra una struttura MHJ ed una BHJ per trattamento termico

In Figura 2.28 sono riportati gli spettri di fluorescenza del P3HT in assenza di nanotubi e nelle tre diverse eterostrutture. E' evidente che la presenza di nanotubi non comporta variazioni nella luminescenza del P3HT in nessuna delle 3 eterostrutture considerate.

Questo fenomeno rivela una scarsa interazione elettronica tra polimero e nanotubi di carbonio e può essere dovuto a:

- un eccessivo danneggiamento della struttura dei SWNT funzionalizzati: l'analisi microRaman evidenzia come il rapporto tra la banda D e la banda G incrementi di 7 volte (Figura 2.22(a) a pagina 50) a causa dell'elevato numero di atomi di carbonio convertiti da  $sp^2$  a  $sp^3$  per effetto della funzionalizzazione. Ciascun sito di funzionalizzazione contribuisce quindi alla perdita delle proprietà elettroniche e termiche dei nanotubi di partenza. Anche l'analisi termogravimetrica supporta l'ipotesi che il materiale funzionalizzato ottenuto abbia proprietà molto diverse dal materiale iniziale;
- la funzionalizzazione che ricopre il nanotubo scherma spazialmente l'interazione con il polimero prevenendo un contatto prossimo tra le due componenti attive.

Si deduce quindi che, sebbene i SWNT derivatizzati con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici ottenuti per reazione in batch rispondano alle esigenze di solubilità



**Figura (2.28):** Confronto tra gli spettri di luminescenza del P3HT in assenza di nanotubi (linea continua) e di eterostrutture MHJ, BHJ e MHJ annealed con il derivato 5a

necessarie per la loro compatibilizzazione in P3HT, l'interazione con il polimero è ostacolata dall'eccessiva funzionalizzazione prevenendone l'applicazione nel campo del fotovoltaico polimerico. E' quindi stato necessario ricercare un compromesso tra processabilità e difettualità dei derivati di SWNT, come si vedrà nei prossimi paragrafi.

## 2.3 Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici in flusso continuo

Allo scopo di raggiungere un compromesso tra solubilità e difettualità, è necessario migliorare il controllo del processo di derivatizzazione di SWNT. A questo fine si è deciso di implementare una metodica di sintesi in flusso sviluppata in questo laboratorio per altre reazioni di funzionalizzazione di CNT. La metodica è basata sull'utilizzo di un reattore a flusso continuo costituito da un tubo di Teflon con diametro interno di 0.8 mm e volume 2 mL.

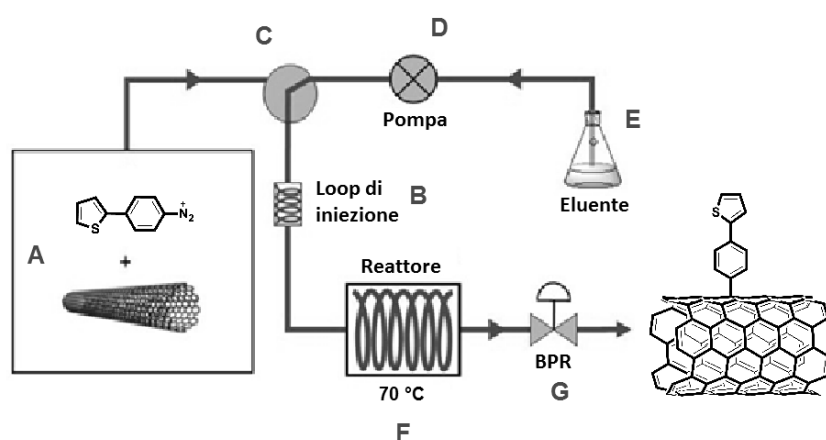


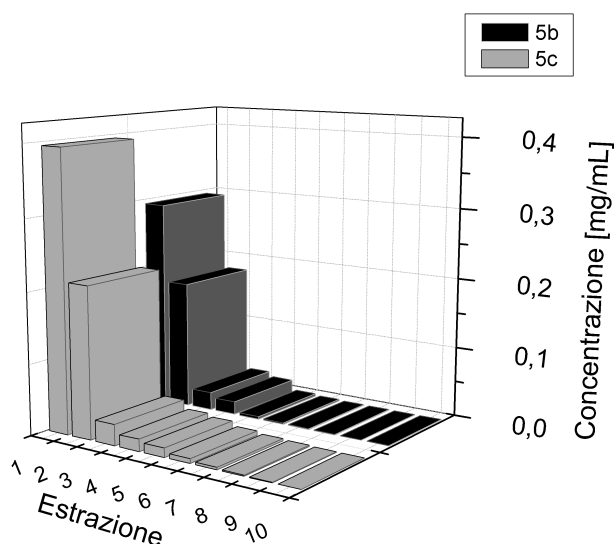
Figura (2.29): Schema di un reattore in flusso per la sintesi di SWNT derivatizzati

Il reattore è immerso in un bagno termostato alla temperatura di reazione, nello specifico 70 °C, ed è collegato ad una pompa di spinta che permette la regolazione della velocità di flusso della miscela di reazione attraverso il reattore. In questo modo è stato possibile impostare il tempo di residenza dei reattivi alla temperatura di reazione. Poiché è stato riscontrato in precedenza che l'utilizzo di un sistema in flusso di questo tipo permette di ridurre i tempi di reazione necessari per la funzionalizzazione di CNT,<sup>171</sup> sono state effettuate due prove di funzionalizzazione di SWNT con il sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina con tempi di residenza notevolmente più corti rispetto alla reazione di addizione in batch: 50 e 15 min. Sono state quindi preparate due dispersioni di 5 mg di SWNT in 2.5 mL di NCP, analogamente alla procedura in batch, e sono state caricate nel circuito di iniezione (B in Figura 2.29) mediante una valvola a tre vie (C). La pompa di spinta (D) è stata impostata per garantire un flusso di 0.04 e 0.13 mL min<sup>-1</sup> corrispondenti rispettivamente a 50 e 15 min di tempo di residenza nel reattore utilizzato. Inoltre, è stata utilizzata una valvola



di contropressione (G) posizionata dopo il reattore per evitare che lo sviluppo di gas nel decorso della reazione alteri i tempi di permanenza.

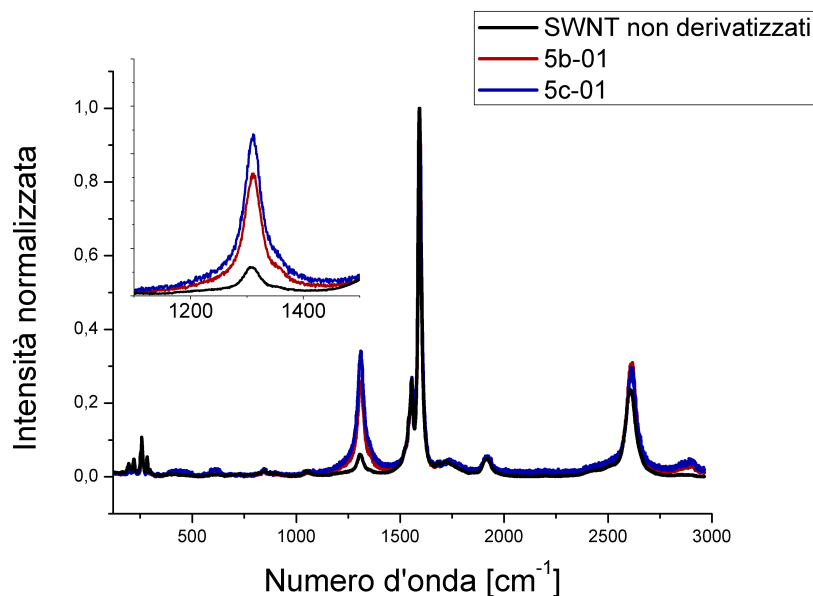
Le miscele ottenute da questi due processi sono state purificate ed estratte con le stesse procedure utilizzate per la sintesi in batch, ottenendo i profili di solubilità riportati in Figura 2.30. I campioni **5b** e **5c** sono stati ottenuti con tempi di reazione rispettivamente di 15 e 50 min.



**Figura (2.30):** Profili di estrazione in DMF per i SWNT derivatizzati con residui tiofenfenilici in flusso continuo con tempi di residenza di 15 min (**5b**, in grigio) e 50 min (**5c**, in nero)

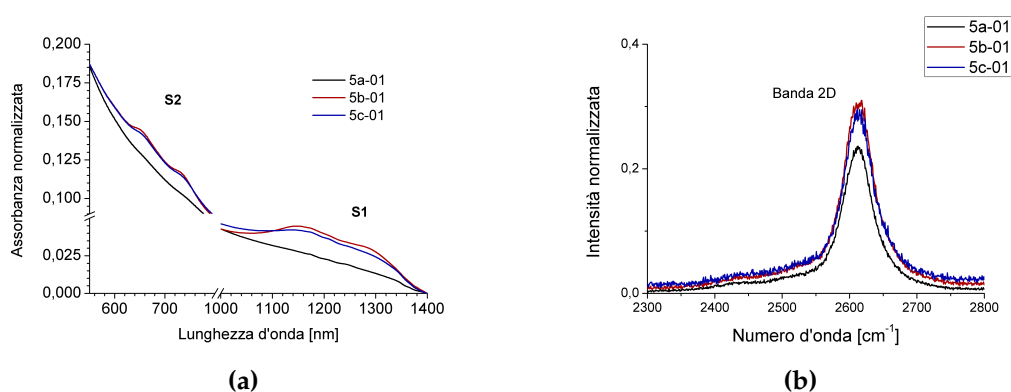
Confrontando le solubilità del primo estratto per i derivati **5b** e **5c** si osserva che diminuendo il tempo di reazione, si ottengono nanotubi con minore solubilità. Inoltre, analogamente a quanto visto nel caso della reazione in batch, la maggior parte dei CNT solubili è estratta nelle prime due estrazioni, in particolare il 47 % per i nanotubi funzionalizzati in 15 min ed il 61 % per i nanotubi funzionalizzati in 50 min. I valori più alti di concentrazione sono 0.29 e 0.39 mg mL<sup>-1</sup> dopo 15 e 50 min di reazione in flusso continuo rispettivamente. Queste solubilità sono inferiori, ma non di molto, a quella della reazione condotta per 4 h in batch, pari a 0.47 mg mL<sup>-1</sup>. Gli estratti contenenti i derivati di SWNT più solubili in seguito a reazione in flusso continuo per 15 e 50 min, **5b-01** e **5c-01** rispettivamente, sono stati caratterizzati secondo il protocollo discusso in precedenza (Sottoparagrafo 2.2.4 riportato a pagina 47).

In particolare, in Figura 2.31 sono riportati gli spettri Raman dai quali si può notare per entrambi i campioni un incremento del rapporto D/G rispetto al materiale di partenza. Come già discusso (Sottoparagrafo 2.2.4), questa osservazione è prova dell'avvenuta conversione di parte degli atomi di carbonio



**Figura (2.31):** Sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati per i nanotubi non funzionalizzati (in nero) e le frazioni più solubili dei derivati in flusso (5b-01 in rosso e 5c-01 in blu)

dei nanotubi da  $sp^2$  a  $sp^3$  in seguito a funzionalizzazione covalente. Inoltre, come atteso, il derivato 5c-01, trattato per un tempo più lungo ed avente una solubilità superiore, mostra un maggiore grado di difettualità. Le altre bande Raman caratteristiche dei nanotubi (RBM, banda G, banda 2D) non subiscono variazioni all'aumentare del tempo di residenza.



**Figura (2.32):** Figura 2.32(a): Particolari degli spettri di assorbimento UV-vis-NIR in DMF per le frazioni di nanotubi più solubili funzionalizzati in batch ed in flusso; Figura 2.32(b): Bande 2D degli spettri Raman acquisiti per le analoghe frazioni

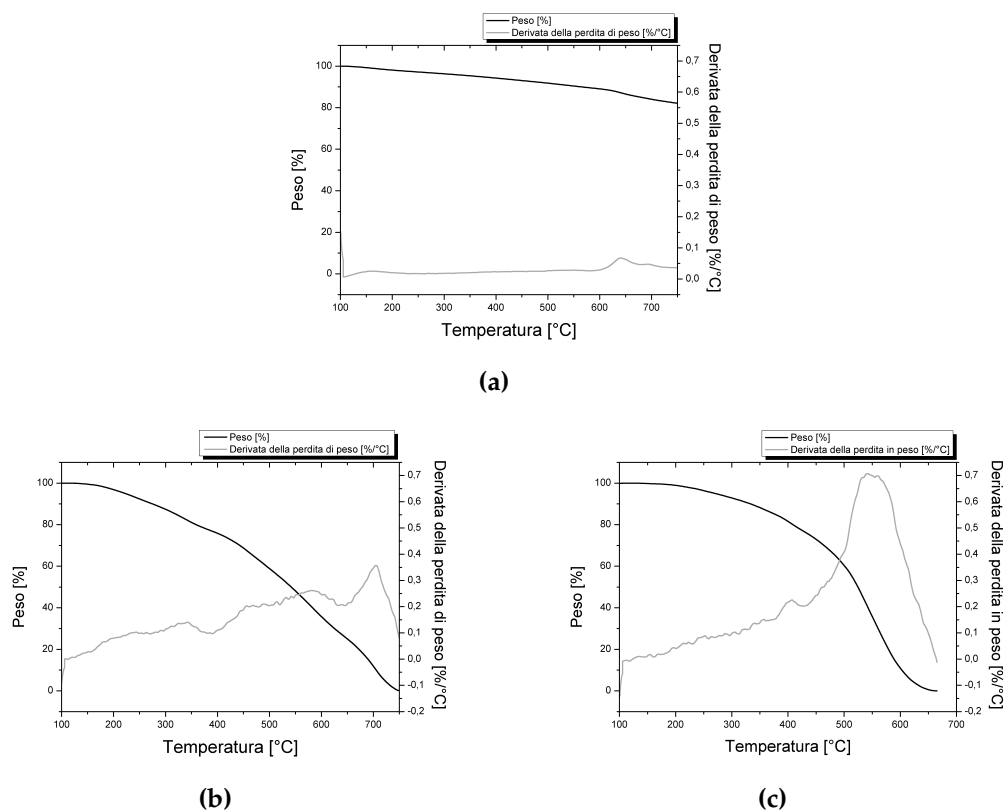
In Figura 2.32(a) sono confrontati gli spettri di assorbimento delle frazioni 5b-01 e 5c-01 con l'estratto più solubile dei SWNT derivatizzati in batch (5a-

01). Mentre questi ultimi sono caratterizzati da una banda di assorbimento monotona decrescente dall'UV al NIR, i derivati di SWNT funzionalizzati in flusso continuo mostrano le caratteristiche bande di Van Hove corrispondenti alle transizioni tra gli stati elettronici dei SWNT tra 550 e 800 nm (S2) e tra 1000 e 1400 nm (S1). La presenza di questi segnali è un'evidenza sperimentale di come la funzionalizzazione nelle condizioni scelte abbia preservato le proprietà elettroniche dei SWNT di partenza, a differenza di quanto avviene funzionalizzando gli stessi SWNT nelle condizioni di reazione in batch.

A conferma di quanto detto, in Figura 2.32(b) sono confrontate le bande 2D dei nanotubi funzionalizzati in batch ed in flusso continuo. Questa banda a circa  $2700\text{ cm}^{-1}$  è particolarmente sensibile alle perturbazioni alla struttura elettronica e fononica dei nanotubi.<sup>172</sup> Come si può notare, la banda del campione funzionalizzato in batch ha un'intensità inferiore rispetto agli altri, supportando l'ipotesi che le proprietà dei nanotubi ottenuti in queste condizioni siano molto differenti rispetto a quelle del materiale di partenza. Riducendo i tempi di reazione, si raggiunge invece un compromesso tra il mantenimento delle proprietà originali ed il raggiungimento di buoni valori di solubilità e processabilità.

In Figura 2.33 sono riportati i termogrammi e le relative derivate delle perdite di peso ottenuti dall'analisi termica dei campioni **5b** e **5c** per riscaldamento ad un tasso di  $10\text{ °C min}^{-1}$  da  $100\text{ °C}$  a  $750\text{ °C}$  in atmosfera di azoto. Come confronto, è stato riportato in grafico il termogramma dei nanotubi di partenza nelle stesse condizioni di misura (Figura 2.33(a)).

Quest'ultimo è caratterizzato da un calo limitato fino a  $600\text{ °C}$  (11 %) e da una pirolisi a  $650\text{ °C}$  che porta il campione ad avere un peso residuo di 18 % a  $750\text{ °C}$ . Il campione **5b** funzionalizzato in flusso continuo con un tempo di residenza di 15 min è caratterizzato da una degradazione che parte a  $200\text{ °C}$  con un tasso di perdita di peso che aumenta fino a  $600\text{ °C}$  per poi diminuire. Questo comportamento è analogo alla decomposizione del campione di nanotubi **5a** funzionalizzati in batch (Figura 2.26(b) riportata a pagina 53) e può quindi essere assegnato alla pirolisi di nanotubi altamente funzionalizzati. A temperature superiori, il campione **5b** derivatizzato in flusso continuo mostra però una seconda decomposizione con un massimo a  $700\text{ °C}$  che potrebbe essere assegnato alla pirolisi di nanotubi a minor grado di funzionalizzazione, i quali preservano le caratteristiche termiche dei SWNT di partenza. A conferma di ciò, la decomposizione a temperature superiori è assente nel campione **5c** derivatizzato in flusso continuo con tempi di residenza maggiori per il quale è atteso un grado di funzionalizzazione più elevato. Infatti, la perdita di peso di questi derivati è analoga a quella dei nanotubi funzionalizzati in batch, molto



**Figura (2.33):** Termogrammi e derivate delle perdite di peso acquisiti in atmosfera di azoto per il campione non funzionalizzato (Figura 2.33(a)), per la frazione 5b-01 (Figura 2.33(b)) e per la frazione 5c-01 (Figura 2.33(c))

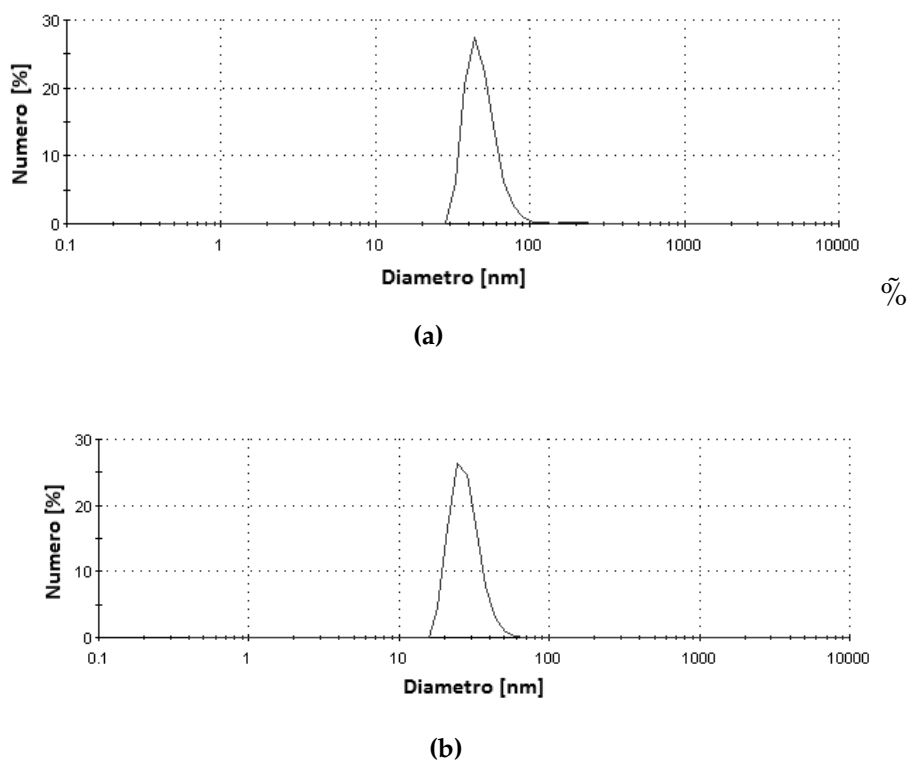
diversa da quella dei nanotubi di partenza, portando ad una degradazione completa del materiale già a 600 °C.

Questi risultati sono in buon accordo con le spettroscopie UV-vis e micro-Raman: il campione **5a** fatto reagire con il sale di diazonio per 4 h in batch è altamente solubile, ma il rapporto D/G elevato (0.39), l'assenza delle bande di Van Hove e la completa perdita di peso in atmosfera di azoto a 720 °C evidenziano che il materiale ottenuto ha proprietà molto diverse rispetto ai SWNT di partenza. Il campione **5c** fatto reagire in condizioni di flusso continuo per 50 min è caratterizzato anch'esso da solubilità, difettualità e degradazione termica simili ai SWNT derivatizzati in batch, ma la riduzione dei tempi di reazione ha permesso di mantenere in parte le proprietà originali, come si può notare dalla presenza delle bande di Van Hove nello spettro UV-vis e dall'intensità relativa della banda 2D rispetto al campione **5a**. Infine, il campione **5b** funzionalizzato in flusso per 15 min mantiene solubilità e difettualità che, sebbene inferiori, sono confrontabili con i due campioni precedenti. In questo campione è spiccata la presenza di nanotubi con caratteristiche simili a quelli originali mostrate dal termogramma che evidenzia una decomposizione a 700 °C, nonché dalla presenza delle bande di Van Hove nello spettro di assorbimento UV-vis-NIR.

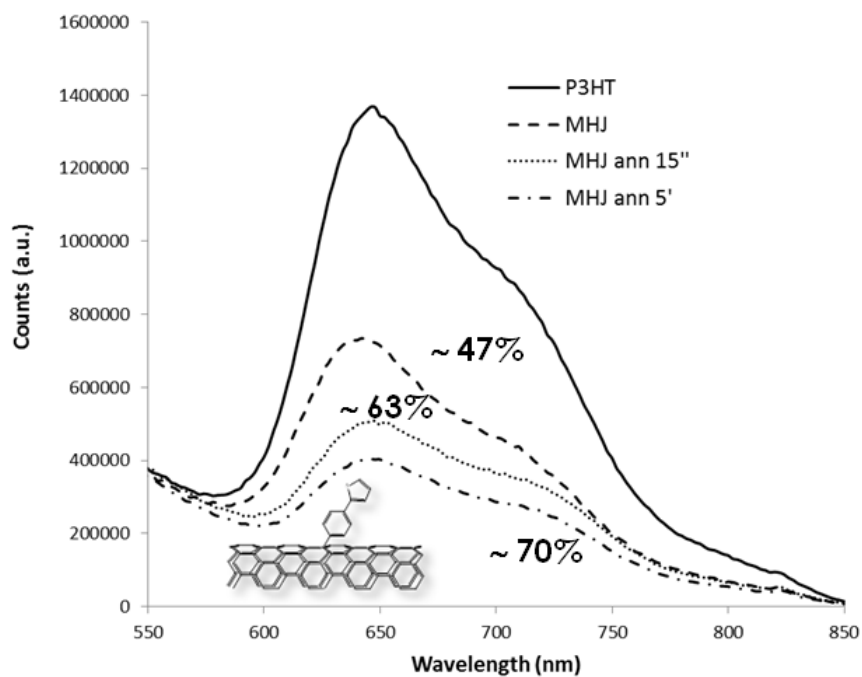
Le distribuzioni in numero delle dimensioni degli aggregati presenti in soluzione ricavati da analisi di diffusione dinamica concludono la caratterizzazione dei due estratti solubili **5b-01** e **5c-01**.

Sebbene l'utilizzo di un modello che consideri la presenza in soluzione di particelle sferiche monodisperse possa introdurre un errore nella determinazione esatta delle dimensioni degli aggregati dei derivati di SWNT, i risultati indicano che entrambi i campioni sono costituiti da aggregati con dimensioni inferiori a 100 nm (Figura 2.34) e distribuzioni in numero sufficientemente strette. E' quindi ragionevole ritenere che i parametri di solubilità e dimensioni degli aggregati siano sufficienti per entrambi i campioni derivatizzati in flusso continuo per essere compatibilizzati con il P3HT. Tuttavia, considerando che il derivato **5c** ad elevato grado di funzionalizzazione ha proprietà molto diverse rispetto ai SWNT di partenza, che potrebbero indurre una scarsa interazione elettronica con il polimero conduttore (come dimostrato nella discussione del derivato **5a**), è stato scelto il derivato **5b**, che in parte mantiene le caratteristiche dei nanotubi originali, per valutarne l'interazione con P3HT.

Analogamente a quanto fatto in precedenza, l'estratto solubile del derivato **5b** è stato utilizzato presso l'Università di Palermo, per preparare tre diverse architetture di compositi P3HT:SWNT: una struttura MHJ (3+3)x2, una struttura MHJ trattata termicamente per 5 min e una struttura MHJ trattata termicamente per 15 min.



**Figura (2.34):** Distribuzione in numero delle dimensioni degli aggregati di nanotubi di **5b-01** (Figura 2.34(a)) e **5c-01** (Figura 2.34(b)) in DMF



**Figura (2.35):** Confronto tra gli spettri di emissione nella regione del visibile nel caso di analisi del solo P3HT e di strutture MHJ e BHJ P3HT:SWNT derivatizzati

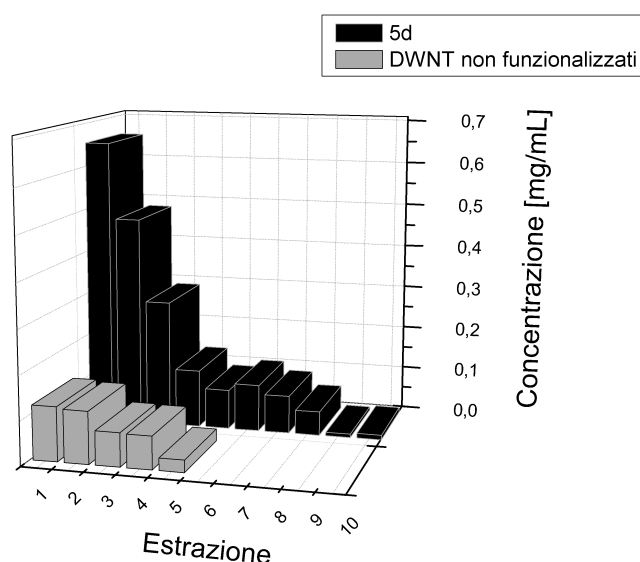
In Figura 2.35 sono riportati gli spettri di fluorescenza del P3HT in assenza di nanotubi e nelle tre diverse eterostrutture. E' evidente che la presenza di nanotubi porta ad una diminuzione dell'intensità della luminescenza del P3HT in tutte le 3 eterostrutture considerate. In particolare, la struttura a multistrati porta ad un quenching del 47 %, indicativo del fatto che, sebbene questa architettura abbia un'area interfacciale tra P3HT e derivati di SWNT limitata, l'interazione tra le due componenti è rilevante. I successivi trattamenti termici atti a promuovere la transizione ad una struttura BHJ hanno portato ad una ulteriore diminuzione della luminescenza del P3HT fino al 70 %, evidenza di un aumento dell'area di interfaccia dei due componenti a seguito di fenomeni di migrazione termo-attivati.

## 2.4 Derivatizzazione di DWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(tiofen-2-il)anilina

Nei paragrafi precedenti è stato messo in luce che un'eccessiva funzionalizzazione dei SWNT possa portare ad alterazioni del sistema  $\pi$ coniugato e, di conseguenza, dell'interazione tra derivati di nanotubi e P3HT nello strato attivo dei dispositivi fotovoltaici organici. La derivatizzazione di DWNT permette di ottenere derivati molto solubili in seguito a funzionalizzazione della parete esterna, mantenendo intatte le proprietà elettroniche del nanotubo interno che non viene danneggiato dalla reazione.<sup>173</sup>

Di seguito verrà quindi descritta la sintesi e la caratterizzazione di DWNT derivatizzati con residui 4-(tiofen-2-il)fenilici e ne verranno confrontate le proprietà con il campione di SWNT modello funzionalizzato in modo analogo, **5a-01**.

A tal scopo, ad una dispersione di DWNT in NCP è stata aggiunta l'anilina **6** e isopentil nitrito, utilizzato per la generazione *in situ* del corrispondente sale di diazonio. Dopo 4 h a 70 °C, i nanotubi derivatizzati sono stati purificati con lavaggi di MeOH ed estratti con DMF, per ricavare in questo modo i derivati solubili di interesse. In Figura 2.36 è confrontato l'andamento della concentrazione dei derivati solubili estratti rispetto a quello dei DWNT non funzionalizzati in funzione del numero sequenziale di estrazioni.



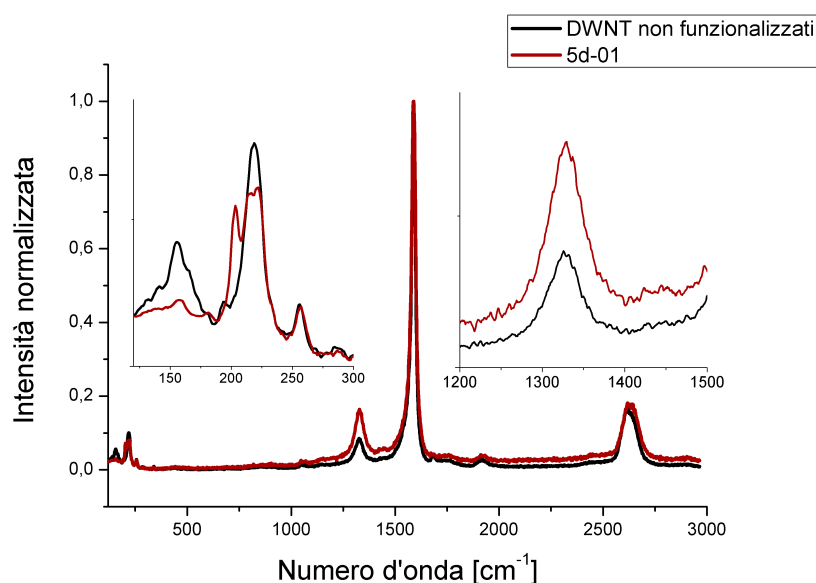
**Figura (2.36):** Profili di estrazione in DMF del campione di DWNT non funzionalizzati (in grigio) e del campione **5d** (in nero)

Si può notare come le estrazioni in DMF del derivato **5d** permettano di



ottenere tre frazioni con solubilità superiore a 0.25 mg/mL, con un aumento della solubilità di 5 volte rispetto ai DWNT di partenza, raggiungendo un valore massimo di 0.66 mg/mL per il primo estratto (**5d-01**). Considerando un volume di 5.0 mL per ogni estrazione, è possibile calcolare che la massa estratta con le prime tre frazioni è pari al 70 % del campione di DWNT di partenza. La restante quantità di nanotubi, meno solubili, è estratta nelle frazioni successive.

Per determinare le proprietà dei derivati di DWNT più solubili, il primo estratto è stato caratterizzato mediante spettroscopia microRaman (Figura 2.37).

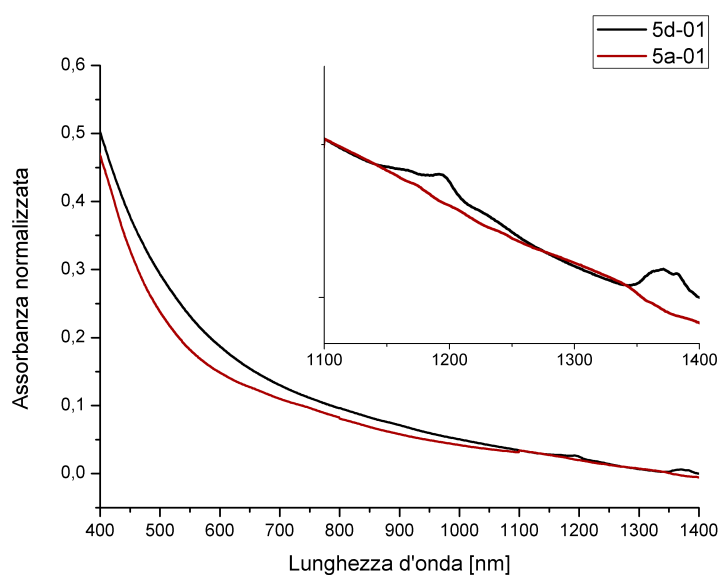


**Figura (2.37):** Sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati per i DWNT non funzionalizzati (in nero) ed i DWNT derivatizzati più solubili (**5d-01**, in rosso)

Da un confronto rispetto ai DWNT di partenza, si nota non solo l'atteso aumento in intensità della banda D, ma anche una diminuzione accentuata dell'intensità delle RBM della parete esterna a numeri d'onda minori di  $200\text{ cm}^{-1}$ , mentre l'intensità delle RBM tra  $200$  e  $300\text{ cm}^{-1}$  della parete interna rimane inalterata. Questo fenomeno è caratteristico di un danneggiamento selettivo della parete esterna.<sup>173</sup>

L'estratto di nanotubi più solubile è stato in seguito caratterizzato mediante spettroscopia di assorbimento UV-vis-NIR, per poter verificare le proprietà elettroniche del materiale ottenuto.

In Figura 2.38 è visibile la banda plasmonica (che decresce dalla regione dell'UV al NIR) dei nanotubi contenuti nell'estratto **5d-01**. A differenza del campione di SWNT funzionalizzati (**5a-01**), la regione nello spettro di assorbimento tra i 1100 e 1400 nm dell'estratto **5d-01** mostra la presenza delle bande

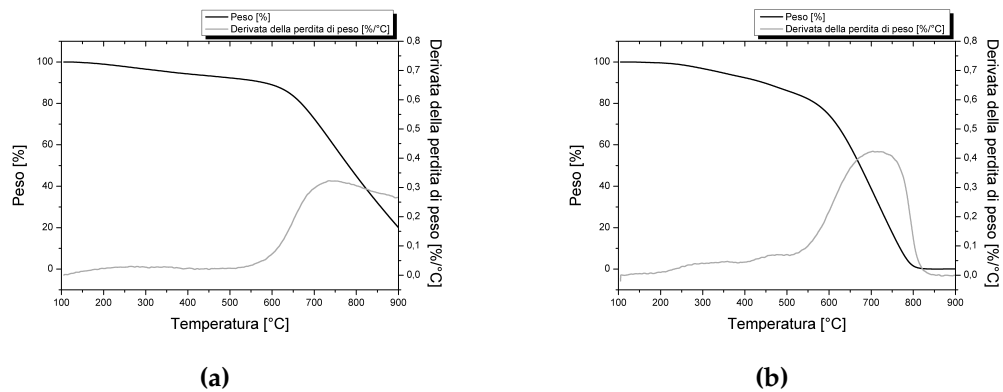


**Figura (2.38):** Spettro di assorbimento UV-vis-NIR per l'estratto di DWNT funzionalizzati più solubile (5d-01, in nero) e dell'analogo estratto per il campione di SWNT (5a-01, in rosso)

di Van Hove, corrispondenti alle transizioni tra gli stati elettronici della parete interna dei DWNT contenuti nel campione. La presenza di questi segnali è un'evidenza sperimentale di come il processo di derivatizzazione dei DWNT abbia preservato le proprietà elettroniche della parete interna dei nanotubi.

In Figura 2.39(b) è riportato il termogramma e la relativa derivata della perdita di peso ottenuti dall'analisi termica della frazione più solubile di nanotubi funzionalizzati (5d-01). Il riscaldamento è stato effettuato con un tasso di  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  in atmosfera di azoto. Come confronto, è stato riportato in grafico il termogramma dei nanotubi di partenza nelle stesse condizioni di misura (Figura 2.39(a)).

Rispetto al campione di DWNT non funzionalizzati, si può notare come la degradazione dei nanotubi derivatizzati avvenga a temperature inferiori. In particolare, si osserva una pirolisi del campione con tasso inferiore a  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  fino a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  seguito da un massimo centrato a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  si registra la totale pirolisi del campione analizzato, diversamente da quanto avviene per il campione di nanotubi non funzionalizzato, il quale mantiene un 20 % di residuo. La presenza di un solo massimo nell'andamento della derivata nel campione di nanotubi solubili impedisce il calcolo di un grado di funzionalizzazione del campione. Nonostante ciò, è possibile affermare qualitativamente che l'abbassamento degli intervalli di temperatura a cui avviene la degradazione del derivato è in buon accordo con un aumento della difettualità del materiale

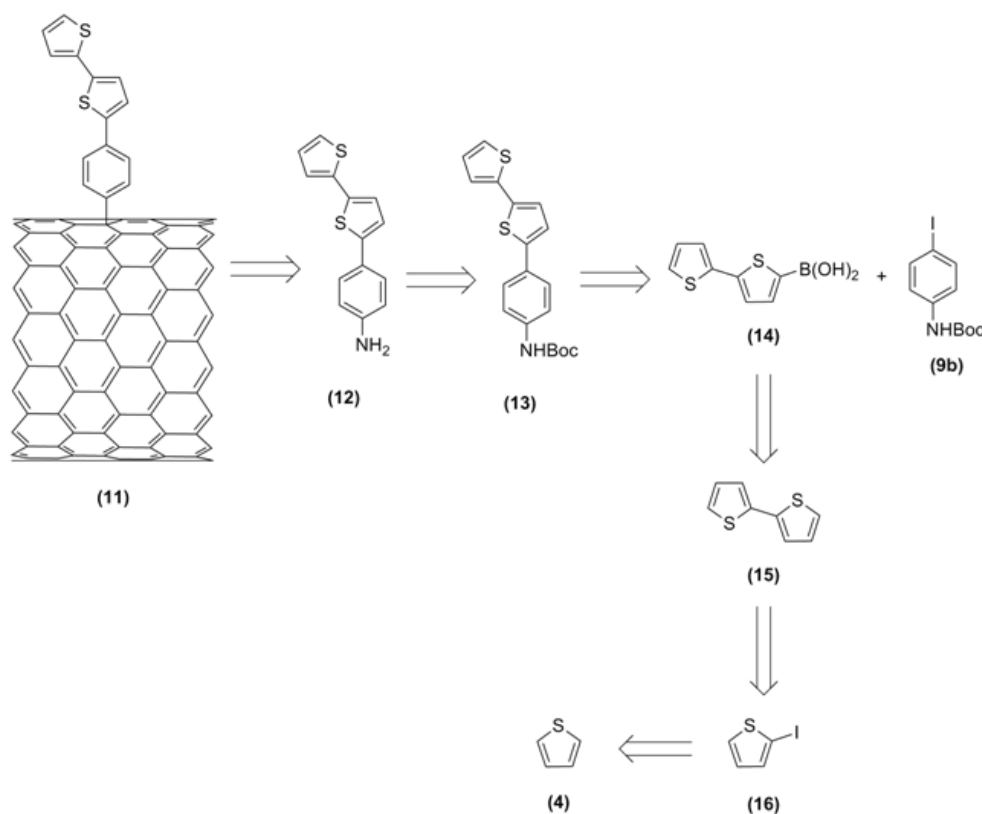


**Figura (2.39):** Termogrammi e derivate delle perdite di peso acquisiti in atmosfera di azoto per i DWNT non funzionalizzati (Figura 2.39(a)) e per i derivati estratti nella frazione più solubile, 5d-01 (Figura 2.39(b))

a seguito del processo di funzionalizzazione. La presenza di una parete interna dei nanotubi, che rimane intatta anche dopo il processo di funzionalizzazione, limita un cambiamento drastico delle proprietà termiche del materiale finale rispetto ai DWNT di partenza, come invece osservato per i derivati di SWNT (Figura 2.26(b) riportata a pagina 53).

## 2.5 Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(2,2'-bitiofen-5-il)anilina

La versatilità della sintesi di derivati tiofen-2-il anilini può essere sfruttata per aumentare la coniugazione dei residui tienilici che andranno a funzionalizzare i nanotubi di carbonio alle pareti. In particolare, la sostituzione del residuo 4-(tiofen-2-il) fenilico con uno 4-(2,2'-bitiofen-5-il) fenilico (Figura 2.40) dovrebbe portare ad una maggiore affinità del prodotto **11** nei confronti del P3HT. Inoltre, aumentando il numero di unità tieniliche, si riduce il potenziale di ossidazione del residuo terminale, rendendo possibile la crescita di catene politiofeniche dalla parete del nanotubo mediante elettropolimerizzazione ossidativa. Di seguito, tuttavia, l'attenzione verrà focalizzata sulla derivatizzazione e caratterizzazione di SWNT con residui 4-(2,2'-bitiofen-5-il) fenilici e sulla sintesi del necessario precursore anilino.



**Figura (2.40):** Schema retrosintetico proposto per la derivatizzazione di SWNT con residui 4-(2,2'-bitiofen-5-il) fenilici (**11**)

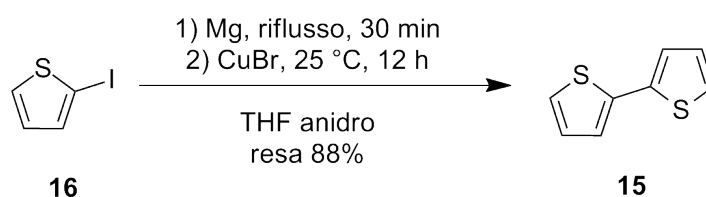
Il derivato di SWNT **11** è funzionalizzato mediante la reazione di addizione del sale di diazonio della 4-(2,2'-bitiofen-5-il) anilina (**12**). Quest'ultima è ottenuta dal corrispondente carbammato **13**, sintetizzato utilizzando la reazione di

Suzuki tra l'acido boronico **14** e lo iodo derivato **9b** precedentemente sintetizzato (vedi Figura 2.4 a pagina 40). L'acido boronico è ottenibile a sua volta per reazione del 2,2'-bitiofene (**15**) con BuLi e tributossi borato con successivo trattamento acido. Il bitiofene **15** è sintetizzato mediante reazione di accoppiamento tra il 2-iodotiofene (**16**) ed il reagente di Grignard del 2-iodotiofene. Infine, il 2-iodotiofene (**16**) può essere ottenuto per iodurazione il tiofene commerciale.

### 2.5.1 Sintesi del *tert*-butil (4-([2,2'-ditiofen]-5-il)fenil)carbammato

Avendo già sottolineato l'instabilità nei confronti dell'ossidazione delle aniline elettronicamente ricche, la protezione della funzionalità anilina con un gruppo carbammato risulta ancora necessaria nella sintesi di un derivato con due unità tieniliche. Tale gruppo verrà deprotetto *in situ* ed utilizzato in presenza di isopentil nitrito nel corso della reazione di derivatizzazione di nanotubi, ottimizzando la conversione dell'anilina nel corrispondente sale di diazonio.

In accordo con lo schema retrosintetico proposto (Figura 2.40), la sintesi del carbammato **13** richiede la preparazione del 2,2'-bitiofene (**15**) per trattamento del 2-iodotiofene (**16**) con magnesio in THF a riflusso, che porta alla generazione del corrispondente reagente di Grignard. A tale miscela, raffreddata a temperatura ambiente, si è aggiunto CuBr in quantità catalitica ed una ulteriore aliquota del composto **16**.



**Figura (2.41):** Sintesi del 2,2'-bitiofene a partire dal 2-iodotiofene

Dopo 12 h la reazione è stata spenta in acqua ed il prodotto atteso è stato purificato mediante cromatografia su gel di silice.

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  in Figura 2.42 conferma l'ottenimento del prodotto atteso, caratterizzato dalla presenza dei segnali dei protoni tienilici a 7.23, 7.20 e 7.03 ppm come riportato in letteratura.<sup>174</sup>

Il 2-iodotiofene usato come precursore è stato preparato per iodurazione del tiofene commerciale e successiva distillazione frazionata.

L'analisi NMR riportata in Figura 2.44 conferma l'ottenimento del prodotto atteso, caratterizzato da tre segnali protonici a 7.14, 7.06 e 6.61 ppm (Figura

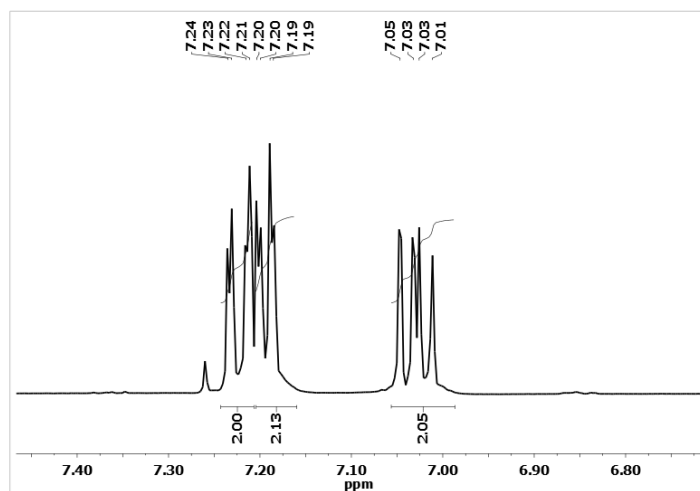


Figura (2.42): Dettaglio dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  del 2,2'-bitiofene in  $\text{CDCl}_3$

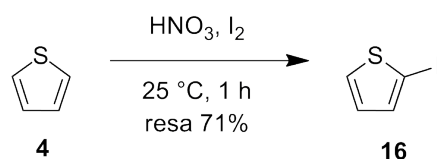


Figura (2.43): Sintesi del 2-iodotiofene mediante iodurazione

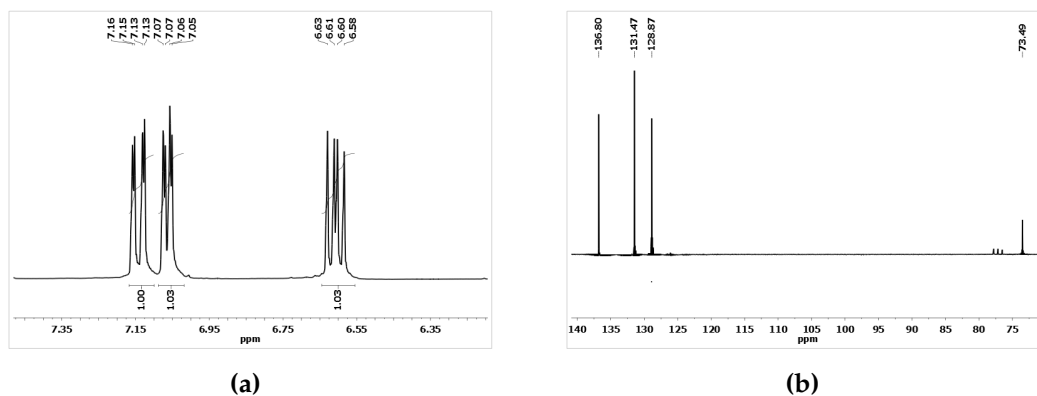
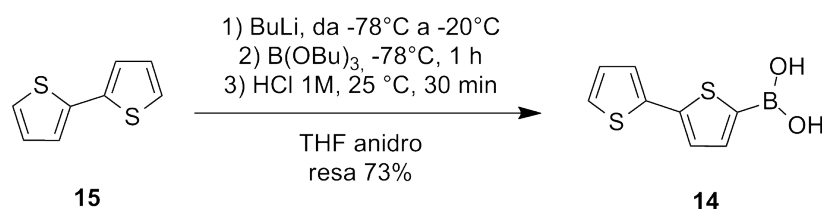


Figura (2.44): Spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  del 2-iodotiofene in  $\text{CDCl}_3$

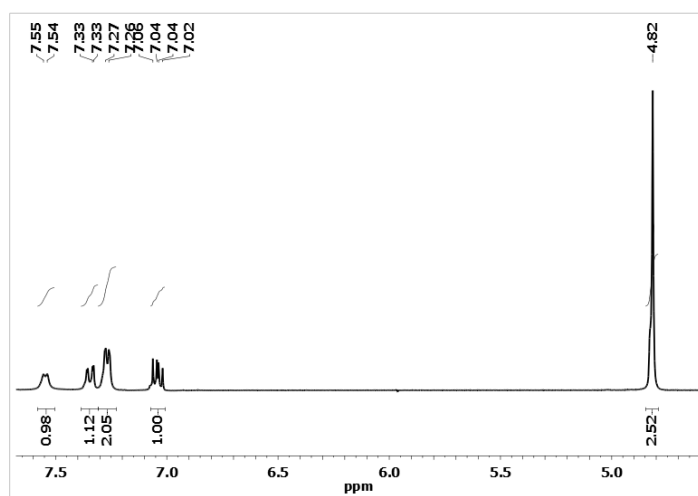
ra 2.44(a)), dal segnale del carbonio legato allo iodio a 73.5 ppm e dai restanti carboni arilici a 136.8, 131.5 e 128.9 ppm (Figura 2.44(b)).

L'acido boronico utilizzato nella reazione di Suzuki è stato ottenuto trattando una soluzione di 2,2'-bitiofene con BuLi a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Il sale di organolitio ottenuto è stato trattato prima con tributil borato e successivamente con HCl per dare l'acido boronico atteso in seguito a ricristallizzazione.



**Figura (2.45):** Sintesi dell'acido [2,2'-ditiofen]-5-il boronico

In Figura 2.46 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  che conferma la struttura del derivato boronico, caratterizzato da un segnale allargato a 4.82 ppm assegnabile ai protoni acidi, e da quattro segnali a 7.54, 7.33, 7.27 e 7.03 ppm dovuti ai protoni tienilici.<sup>174</sup>

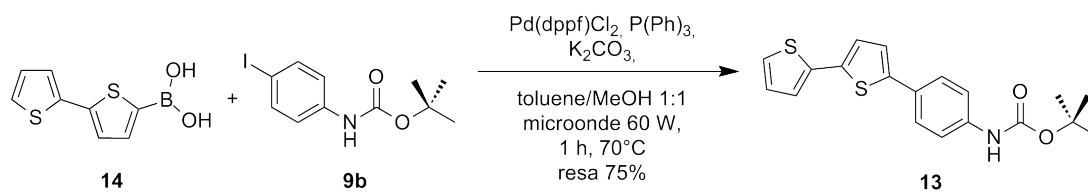


**Figura (2.46):** Dettaglio dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'acido [2,2'-ditiofen]-5-il boronico in  $\text{CDCl}_3$

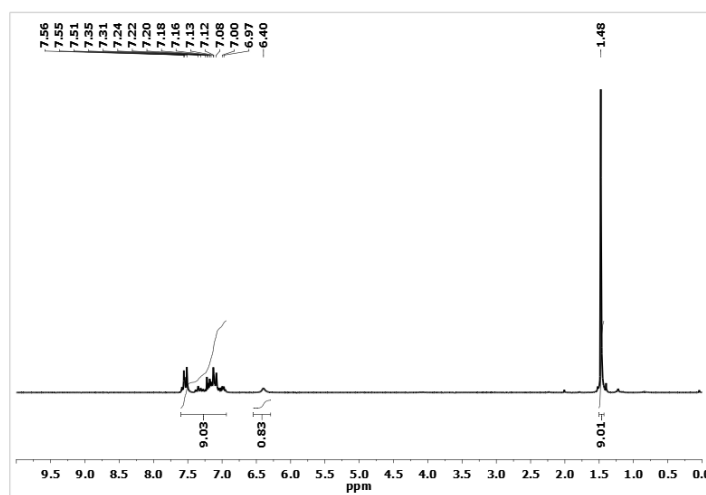
La successiva reazione di Suzuki è stata effettuata utilizzando le condizioni di riscaldamento a microonde ottimizzate per la sintesi della 4-(tiofen-2-il) anilina (Sottoparagrafo 2.2.3 a pagina 46).

La struttura del prodotto **13** ottenuto in seguito a cromatografia su gel di silice è stata confermata mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  il cui spettro (Figura 2.48) comprende i segnali dei cinque protoni tienilici e dei quattro arilici tra 7.6 e 7.0 ppm, il protone del carbammato a 6.40 ppm e i 9 protoni metilici a 1.48 ppm.

## Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(2,2'-bitiofen-5-il)anilina 2.5



**Figura (2.47):** Sintesi del *tert*-butil (4-([2,2'-ditiofen]-5-il)-fenil)-carbammato



**Figura (2.48):** Dettaglio dello spettro <sup>1</sup>H-NMR del *tert*-butil (4-([2,2'-ditiofen]-5-il)fenil)carbammato in CDCl<sub>3</sub>

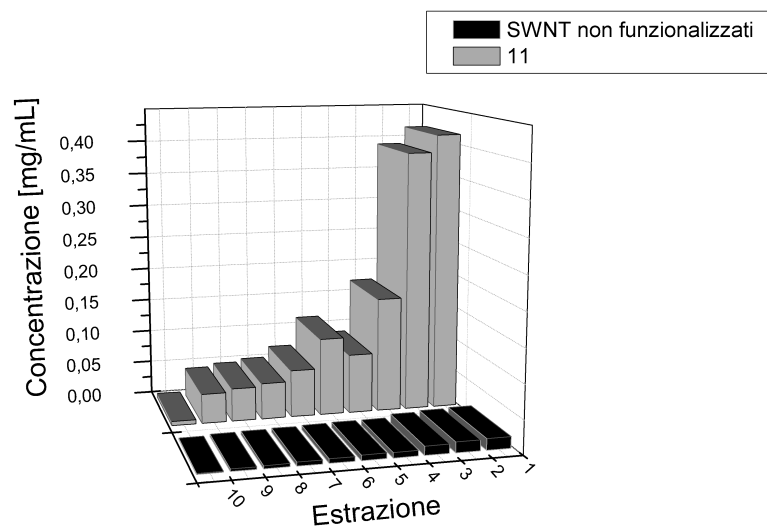
### 2.5.2 Derivatizzazione di SWNT con residui 4-([2,2'-ditiofen]-5-il) fenilici

La reazione di derivatizzazione a partire dal carbammato **13** è stata condotta nelle stesse condizioni utilizzate per la derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il) fenilici in batch (Sottoparagrafo 2.2.4 a pagina 47). Ciò ha garantito un termine di paragone al fine di valutare l'efficacia del processo di funzionalizzazione.

In dettaglio, l'anilina ottenuta dallo sblocco del gruppo *tert*-butossicarbonilico del carbammato per trattamento con TFA, è stata trattata, in presenza di SWNT, con isopentil nitrito a 70 °C in NCP per generare il sale di aril-diazonio. I derivati solubili di SWNT con residui 4-([2,2'-ditiofen]-5-il) fenilici sono stati isolati in seguito a purificazione con lavaggi in MeOH ed estrazione con 10 aliquote di DMF. In Figura 2.49 è confrontato l'andamento della concentrazione dei derivati solubili estratti rispetto a quello dei SWNT non funzionalizzati in funzione del numero sequenziale di estrazioni.

In particolare, si può notare come i primi due estratti del derivato funzionalizzato **11** hanno una solubilità prossime a 0.4 mg mL<sup>-1</sup>, ovvero aumentata di quasi 30 volte rispetto al campione non funzionalizzato. Considerando che il

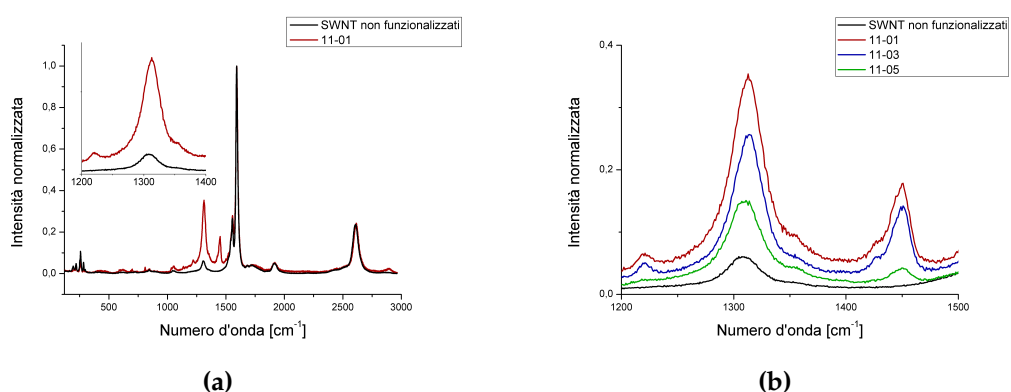




**Figura (2.49):** Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT non funzionalizzati (in nero) e del campione **11** (in grigio)

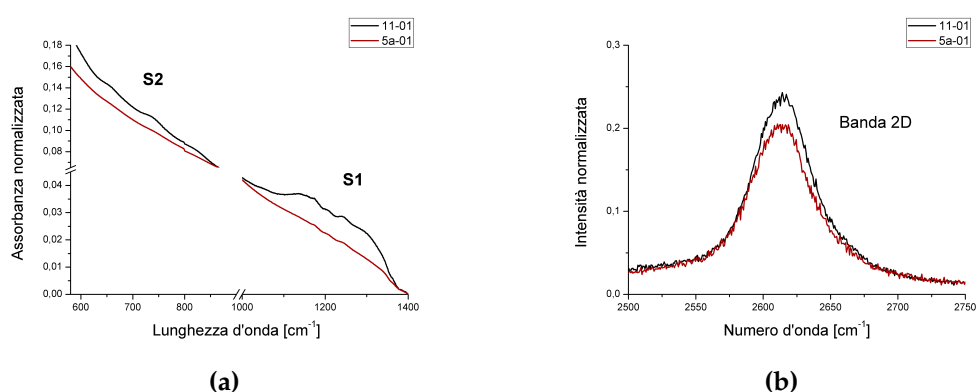
volume di estrazione è 5.0 mL e che si sono utilizzati 9.1 mg di SWNT, la reazione di derivatizzazione ha reso solubile una frazione significativa del materiale (45 %). I nanotubi meno funzionalizzati sono presenti negli estratti successivi, aventi concentrazioni inferiori.

Per determinare le proprietà dei derivati di SWNT funzionalizzati, le frazioni più solubili sono state caratterizzate mediante spettroscopia microRaman.



**Figura (2.50):** Figura 2.50(a): Sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati per i nanotubi non funzionalizzati (in nero) e la frazione più solubile del campione **11** (in rosso); Figura 2.50(b): Particolare della sovrapposizione degli spettri Raman da 1200 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  del primo (**11-01**, in rosso), terzo (**11-03**, in blu) e quinto (**11-05**, in verde) estratto dal campione **11** confrontati con lo spettro Raman dei SWNT di partenza

In Figura 2.50(a) sono confrontati gli spettri Raman dell'estratto di derivati di nanotubi più solubile (**11-01**) e dei SWNT di partenza. Si nota come la reazione porti ad un aumento del rapporto D/G di circa 6 volte a seguito della reazione di derivatizzazione. Questo fenomeno avviene a causa dell'aumento dei difetti  $sp^3$  sullo scheletro dei nanotubi in seguito alla formazione del legame C-C con il residuo della funzionalizzazione. Le altre bande caratteristiche dei nanotubi (RBM, G e 2D) non subiscono variazioni significative rispetto al campione non funzionalizzato, tuttavia compare una banda centrata a  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Come riportato in letteratura,<sup>169</sup> tale banda è una caratteristica Raman di derivati oligotienilici e fornisce pertanto un'evidenza sperimentale dell'avvenuta funzionalizzazione con gruppi bitienilfenilici. Inoltre, in Figura 2.50(b) è riportato l'andamento dell'intensità della banda D e della banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  per il primo, terzo e quinto estratto del campione **11**. E' evidente come l'aumento di solubilità sia accompagnato da un aumento delle intensità di entrambi i picchi, a dimostrazione del fatto che le frazioni più solubili sono anche quelle più difettuali e con una concentrazione maggiore di residui oligotienilici sulla superficie dei nanotubi.

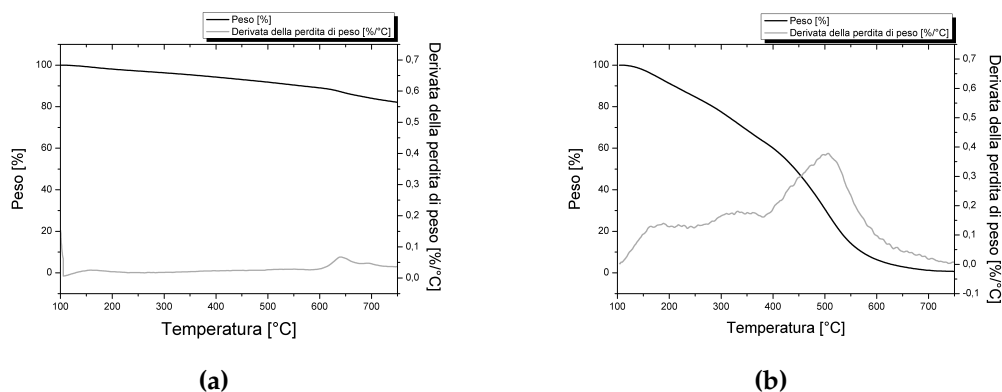


**Figura (2.51):** *Figura 2.51(a): Particolari degli spettri di assorbimento vis-NIR in DMF per gli estratti più solubili dei derivati **11** e **5a**;*  
*Figura 2.51(b): Bande 2D degli spettri Raman acquisiti per le analoghe frazioni*

In Figura 2.51(a) sono confrontati gli spettri di assorbimento delle frazioni più solubili di SWNT derivatizzati con residui 4-(2,2'-bitiofen-5-il) fenilici (**11-01**) e 4-(tiofen-2-il) fenilici (**5a-01**). Mentre quest'ultimi sono caratterizzati da una banda di assorbimento monotona decrescente dall'UV al NIR, la soluzione **11-01** mostra le caratteristiche bande di Van Hove tra 600 e 800 nm (**S2**) e tra 1000 e 1400 nm (**S1**), la cui presenza evidenzia come le proprietà elettroniche dei SWNT di partenza siano in parte preservate nel materiale funzionalizzato. A conferma di quanto detto, le bande 2D riportate in Figura 2.51(b) avvalorano

l'ipotesi che la struttura elettronica dei derivati **11-01** sia più simile a quella di partenza rispetto a quella del campione **5a-01**.

In Figura 2.52(b) è riportato il termogramma, con la relativa derivata della perdita di peso, ottenuto dall'analisi termica della frazione di nanotubi **11-01**. Il riscaldamento è stato effettuato con un tasso di  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da  $100$  a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  in atmosfera di azoto. Come confronto, è stato riportato in grafico il termogramma dei nanotubi di partenza nelle stesse condizioni di misura (Figura 2.52(a)).



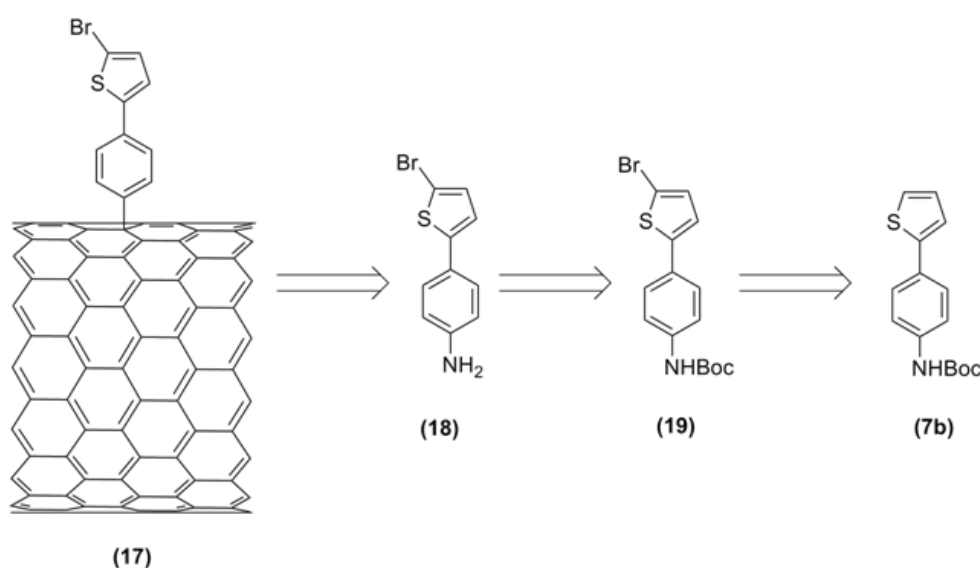
**Figura (2.52):** Termogrammi e derivate delle perdite di peso acquisiti in atmosfera di azoto per i SWNT non funzionalizzati (2.52(a)) e per i derivati estratti nella frazione più solubile, **11-01** (2.52(b))

Osservando la derivata della perdita di peso riportata in Figura 2.52(b) è possibile notare a temperature comprese tra  $150$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  un tasso di degradazione compreso tra  $0.1$  e  $0.2\text{ } \%/^{\circ}\text{C}$ , seguito da un aumento con un massimo centrato a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , che porta alla completa degradazione del campione al di sotto dei  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Alla stessa temperatura, i SWNT di partenza hanno una degradazione limitata all'11 %, dimostrando come i nanotubi derivatizzati con residui bitienilfenilici abbiano proprietà termiche molto diverse dal materiale di partenza. Tuttavia, non essendo in grado di distinguere due intervalli di temperatura ai quali avvengono la pirolisi dei gruppi funzionali e la decomposizione della struttura grafatica dei nanotubi di carbonio, non si è in grado di determinare il grado di funzionalizzazione dei nanotubi funzionalizzati di interesse.

## 2.6 Derivatizzazione di SWNT mediante addizione del sale di diazonio della 4-(5-bromotiofen-2-il)anilina

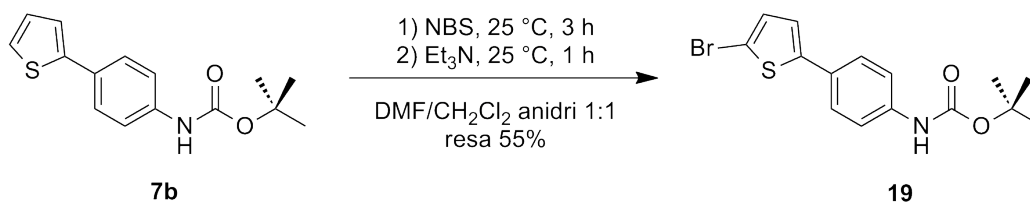
Un'altra possibilità offerta dalla sintesi di 4-(tiofen-2-il) aniline riguarda la derivatizzazione di CNT con residui post-funzionalizzabili, legando covalentemente ai nanotubi gruppi funzionali che possano reagire ulteriormente. Nel caso specifico della preparazione di derivati di SWNT per applicazioni fotovoltaiche, il gruppo funzionale può essere utilizzato per interfacciare covalentemente i nanotubi di carbonio con il polimero conduttore. A titolo di esempio, in questo paragrafo sarà discussa la sintesi e caratterizzazione di derivati di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il) fenilici con possibili applicazioni nella crescita di polimeri conduttori mediante metatesi di Grignard (GRIM).

La Figura 2.53 riporta l'approccio retrosintetico adottato per la sintesi di questa tipologia di derivati di SWNT (17).



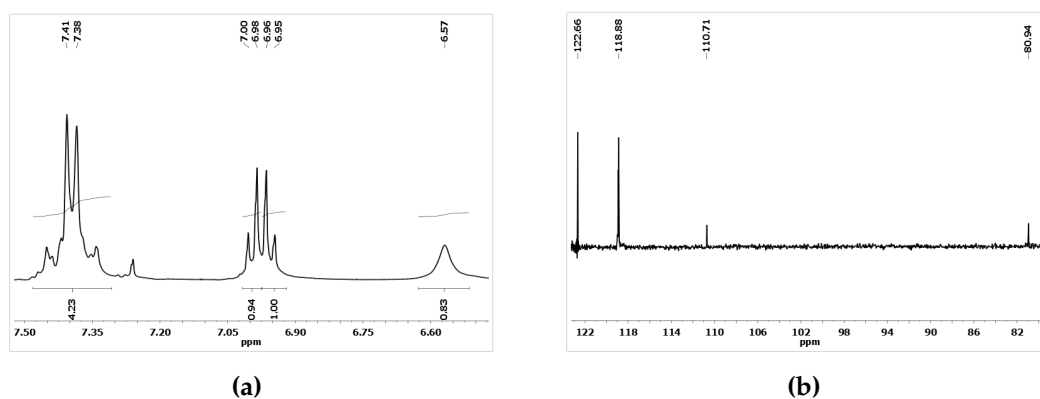
**Figura (2.53):** Schema retrosintetico proposto per la derivatizzazione di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il) fenilici (17)

Il derivato 17 può essere ricavato mediante funzionalizzazione con il sale di diazonio della 4-(5-bromotiofen-2-il) anilina generato *in situ*. L'anilina 18 è ottenibile a sua volta dalla deprotezione in ambiente acido del *tert*-butil *N*-(4-(5-bromotiofen-2-il) fenil) carbammato (19), il quale può essere sintetizzato mediante bromurazione in posizione 5 sull'anello tiofenico del carbammato 7b.



**Figura (2.54):** Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-(5-bromotiofen-2-il)-fenil)-carbammato

Quest'ultima reazione è stata condotta in atmosfera inerte, aggiungendo NBS ad una soluzione del carbammato **7b** in miscela 1:1 DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il prodotto atteso è stato isolato mediante cromatografia su silice.



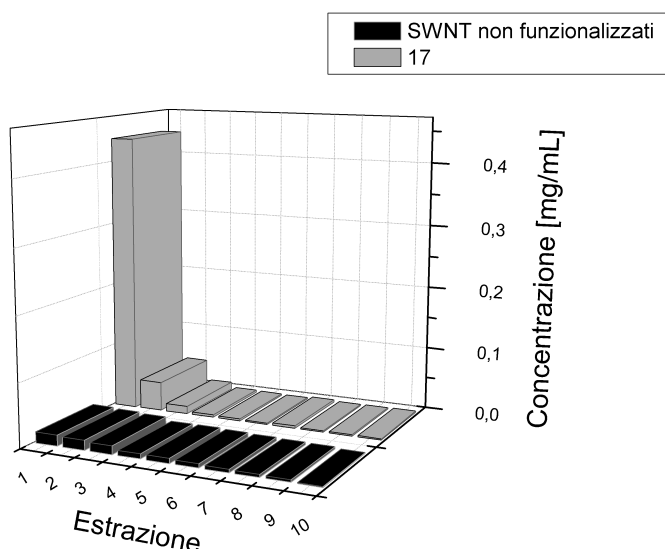
**Figura (2.55):** Spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR del *tert*-butil *N*-(4-(5-bromotiofen-2-il)-fenil)-carbammato in CDCl<sub>3</sub>

Il buon esito della reazione è stato confermato dalla scomparsa di uno dei protoni tienilici (Figura 2.55(a)) e dalla presenza a 111 ppm del segnale dell'atomo di carbonio legato al bromo (Figura 2.55(b)).

### 2.6.1 Derivatizzazione di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il) fenilici

La reazione di derivatizzazione a partire dal carbammato **19** è stata condotta nelle stesse condizioni utilizzate per la derivatizzazione di SWNT con residui 4-(tiofen-2-il) fenilici in batch (**5a**) riportate nel Sottoparagrafo 2.2.4 a pagina 47. Ciò ha garantito un termine di paragone al fine di valutare l'efficacia del processo di funzionalizzazione. In dettaglio, l'anilina ottenuta dallo sblocco del gruppo *tert*-butossicarbonilico del carbammato per trattamento con TFA, è stata trattata, in presenza di SWNT, con isopentil nitrito a 70 °C in NCP per generare il sale di aril-diazonio. I derivati solubili di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il) fenilici sono stati isolati in seguito a purificazione con

lavaggi in MeOH ed estrazione con 10 aliquote di DMF. In Figura 2.56 è confrontato l'andamento della concentrazione dei derivati solubili estratti rispetto a quello dei SWNT non funzionalizzati in funzione del numero sequenziale di estrazioni.



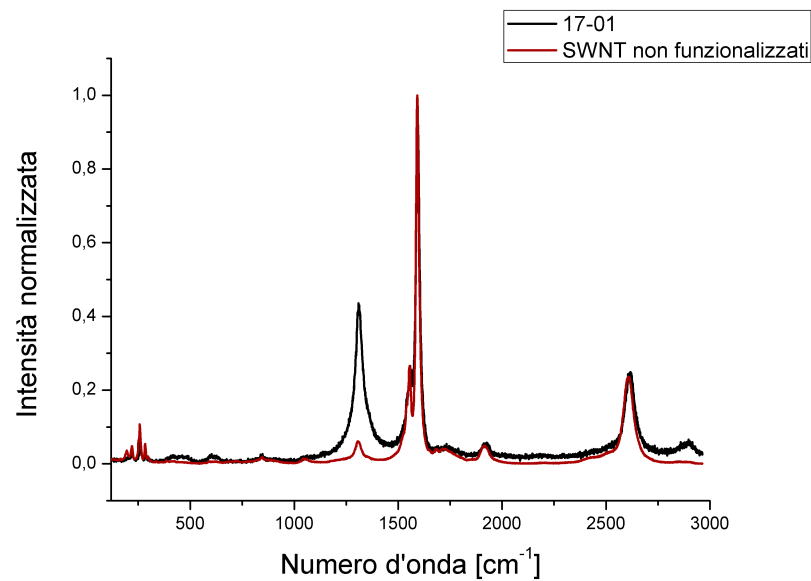
**Figura (2.56):** Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT non funzionalizzati (in nero) e del campione 17 (in grigio)

In particolare, si può notare come nel caso del campione 17 (Figura 2.56) il primo estratto abbia una solubilità di  $0.44 \text{ mg mL}^{-1}$ , che corrisponde ad una massa solubilizzata di 2.2 mg, se si considera un volume di estrazione di 5.0 mL. Avendo utilizzato 4.3 mg di SWNT di partenza, la reazione ha permesso, come nei casi visti in precedenza, di conferire ottime solubilità a metà dei CNT funzionalizzati, fino a 30 volte le solubilità iniziali. La restante quantità di nanotubi, molto meno solubili, è estratta nelle frazioni successive.

Per determinare le proprietà dei derivati di SWNT funzionalizzati, le frazioni più solubili sono state caratterizzate mediante spettroscopia microRaman.

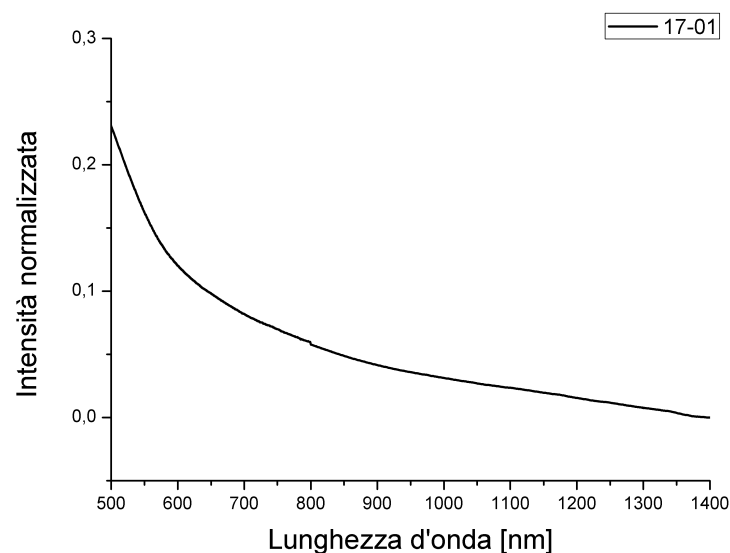
In Figura 2.57 sono confrontati gli spettri Raman del materiale di partenza e dei nanotubi funzionalizzati contenuti nell'estratto più solubile. Sebbene la maggior parte delle bande, tra cui la banda G a  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , la banda 2D a  $2600 \text{ cm}^{-1}$  ed i modi radiali compresi tra  $300$  e  $150 \text{ cm}^{-1}$  non subisca variazioni, la banda D a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  aumenta di 7 volte in intensità rispetto al campione di partenza a prova dell'introduzione di difetti  $\text{sp}^3$  in seguito a funzionalizzazione dei SWNT.

Lo spettro di assorbimento in Figura 2.58 è caratterizzato da una banda di assorbimento monotona decrescente dal visibile al NIR e dall'assenza delle bande di Van Hove ad indicare che il campione ottenuto sia costituito da



**Figura (2.57):** Sovrapposizione degli spettri Raman normalizzati per i nanotubi non funzionalizzati (in rosso) e la frazione più solubile del campione **17** (in nero)

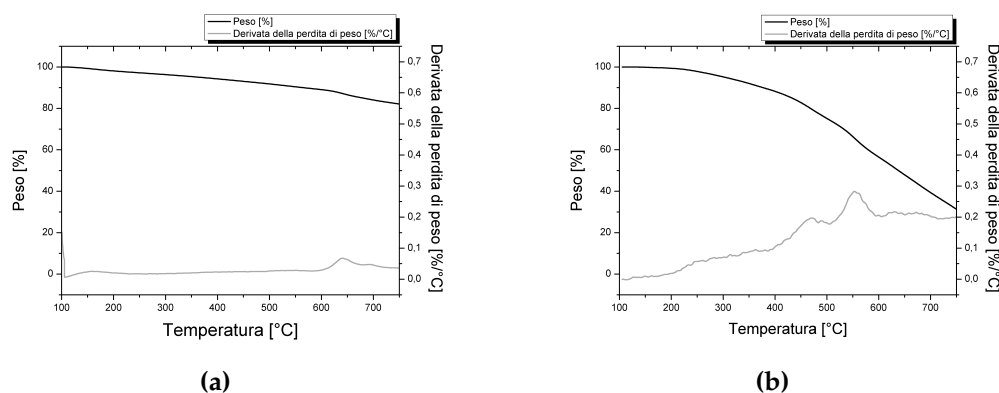
nanotubi le cui proprietà elettroniche abbiano subito sostanziali modifiche rispetto ai nanotubi di partenza.



**Figura (2.58):** Particolare dello spettro di assorbimento UV-vis-NIR dell'estratto più solubile del campione **17** in DMF

In Figura 2.59(b) è riportato il termogramma e la relativa derivata della perdita di peso ottenuto dall'analisi termica dei derivati di SWNT nell'estratto **17-01**. Il riscaldamento è stato effettuato con un tasso di  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  da 100 a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  in atmosfera di azoto. Come confronto, è stato riportato in grafico

il termogramma dei nanotubi di partenza nelle stesse condizioni di misura (Figura 2.59(a)).



**Figura (2.59):** Termogrammi e derivate delle perdite di peso acquisiti in atmosfera di azoto per i SWNT non funzionalizzati (2.52(a)) e per i derivati estratti nella frazione più solubile, **17-01** (2.59(b))

Dall'analisi della derivata della perdita di peso riportata in Figura 2.59(b), si deduce che il campione funzionalizzato è caratterizzato per il 12 % dal materiale che decompone al di sotto dei 400 °C, rispetto al 6 % del campione di partenza. Tuttavia, a 400 °C il derivato funzionalizzato incrementa il tasso di degradazione fino ad un primo massimo a 480 °C ed un secondo a 550 °C, pirolisi che non trovano riscontro nel materiale di partenza. Inoltre, mentre i derivati di SWNT con residui bromotiofenil-fenilici hanno un peso residuo pari al 31 % a 750 °C, i nanotubi di partenza hanno un peso residuo dell'82 %. Tuttavia, non essendo in grado di distinguere due intervalli di temperatura ai quali avviene la pirolisi dei gruppi funzionali e la decomposizione della struttura grafiteica dei nanotubi di carbonio, non si è possibile determinare il grado di funzionalizzazione dei nanotubi derivatizzati di interesse.



## Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi è stato la funzionalizzazione esoedrica covalente di nanotubi di carbonio mediante generazione di sali di diazonio con residui tienilici per possibili applicazioni fotovoltaiche. In questo elaborato ha avuto particolare rilevanza la sintesi dei composti precursori della funzionalizzazione dei CNT.

La prima parte di questo elaborato è stata incentrata sull'applicazione di un approccio retrosintetico per la sintesi di un precursore, il 2-amminotiofene (**2** nello schema riportato in Figura 2.1 a pagina 37), che potesse essere impiegato per generare il sale di diazonio corrispondente e poter in seguito funzionalizzare i nanotubi di carbonio. A causa dell'instabilità all'aria del composto **2** non è stato possibile isolarlo, impedendo di fatto il proseguo della sintesi.

A fronte di ciò è stato proposto un approccio retrosintetico differente, che contemplasse l'introduzione di uno spaziatore fenilico tra il gruppo ammino (necessario per la generazione del sale di diazonio) ed il residuo tiofenico. L'approccio scelto è stato incentrato sulla formazione di un nuovo legame C-C tra la funzionalità tienilica e l'anilina mediante reazione di Suzuki. Si è quindi sintetizzato in buona resa l'acido tien-2-il boronico (**8** nello Schema riportato in Figura 2.4 a pagina 40), ricristallizzando semplicemente da acqua senza ulteriori purificazioni. L'approccio retrosintetico proposto prevedeva inoltre la protezione dell'ammina, diminuendo di fatto il carattere elettron-ricco dell'anilina e migliorando la sua stabilità all'ossidazione in atmosfera di aria. La possibilità di conservare il composto protetto (**7a** e **7b**) permette di effettuare in un secondo momento la reazione di derivatizzazione dei CNT, con vantaggi evidenti. Come conseguenza addizionale, la diminuzione di polarità data dalla presenza del gruppo protettore ha permesso una separazione cromatografica migliore tra reagenti e prodotti della reazione di Suzuki, permettendo una purificazione più efficace del prodotto protetto (**7a** e **7b**) dal reagente iodurato (**9a**

---

e **9b**, rispettivamente). Da un confronto tra due diversi gruppi protettori dell'ammina risulta che, per gli scopi di questa Tesi, il gruppo *tert*-butilcarbonato è un gruppo protettore migliore rispetto all'acetato.

Una volta ottimizzato il processo di sintesi convergente proposto, agendo anche sullo stadio di sintesi della reazione di Suzuki mediante utilizzo di reattore a microonde, è stata ottenuta la 4-(tiofen-2-il)anilina (**6**) sbloccando in ambiente acido il composto **7b**. Questa è stata utilizzata per la generazione *in situ* del corrispondente sale di diazonio.

La reazione di funzionalizzazione di CNT è stata effettuata sia in condizioni batch che di flusso continuo, confrontando le frazioni solubili ottenute dalle diverse condizioni di reazione.

La solubilità ottenuta per la prima frazione estratta di SWNT derivatizzati ( $0.48 \text{ mg mL}^{-1}$ ) risulta correlata ad un'elevato grado di funzionalizzazione. A seguito della reazione di funzionalizzazione in batch, si notano la scomparsa delle bande di Van Hove, sintomo di una variazione delle proprietà elettroniche rispetto ai nanotubi di partenza. Effettuando misure di luminescenza del P3HT in presenza ed in assenza della frazione solubile di SWNT non si osserva quenching di fluorescenza da parte del derivato sia in strutture MHJ sia in BHJ, dimostrando che, sebbene i questi SWNT derivatizzati rispondano alle esigenze di solubilità necessarie per la loro compatibilizzazione in P3HT, l'interazione con il polimero è ostacolata dall'eccessiva funzionalizzazione, prevenendone l'applicazione nel campo del fotovoltaico organico.

Allo scopo di raggiungere un compromesso tra solubilità e difettualità, è stato necessario migliorare il controllo del processo di derivatizzazione di SWNT mediante l'utilizzo di una procedura basata sull'implementazione di un reattore a flusso continuo. Sono stati derivatizzati due campioni di nanotubi con tempi di reazione pari a 15 e 50 min, rispettivamente. Le solubilità delle prime frazioni di estrazione per entrambi i derivati sono sufficienti per gli scopi prefissati della Tesi ( $0.29 \text{ mg mL}^{-1}$  e  $0.39 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Le caratterizzazioni evidenziano il mantenimento delle proprietà elettroniche dei SWNT di partenza, un minore grado di funzionalizzazione rispetto a quelli presenti negli altri derivati finora ottenuti e suggeriscono che entrambi i derivati possano essere compatibilizzati nella matrice di P3HT nello strato attivo di una cella OPV. Per verificare questa possibilità, si è incorporato il derivato ottenuto con 15 minuti di reazione in una matrice di P3HT, osservando un significativo quenching di fluorescenza del polimero: evidenza sperimentale di un'interazione rilevante tra i due componenti. In particolare, la struttura a multistrati porta ad un quenching del 47 %, il cui valore aumenta fino al 70 % mediante successivo riscaldamento, mostrando un'elevata miscibilità dei nanotubi in matrice di P3HT data dalla

funzionalizzazione a base tiofenica. Questi risultati mostrano come nel corso della Tesi si è stati in grado di funzionalizzare opportunamente i SWNT mediante un controllo sufficiente da permettere la loro incorporazione in matrice di P3HT all'interno dello strato attivo di una cella OPV.

Allo scopo di garantire il mantenimento delle proprietà elettroniche dei nanotubi solubili a seguito della reazione di funzionalizzazione, sono stati derivatizzati DWNT in batch, ottenendo una elevata solubilità della prima frazione di estrazione ( $0.66 \text{ mg mL}^{-1}$ ), superiore rispetto ai casi osservati in precedenza. Le caratterizzazioni mostrano la differente funzionalizzazione tra parete interna ed esterna, evidenziando un danneggiamento selettivo e marcato della parete esterna e confermano che le proprietà elettroniche della parete interna non subiscono particolari variazioni a seguito della reazione di derivatizzazione dei DWNT. Tuttavia, per dimostrare che la funzionalizzazione della parete esterna non schermi l'interazione elettronica tra la parete interna intatta e la matrice polimerica foto-eccitata, saranno necessari studi di fluorescenza di miscele di P3HT e DWNT ottenuti.

Successivamente l'attenzione è stata posta sullo sfruttamento della versatilità alla base della sintesi di derivati 4-(tiofen-2-il)anilini allo scopo di aumentare la coniugazione dei residui tienilici costituenti la funzionalizzazione alle pareti dei nanotubi. Si è quindi implementato un nuovo approccio retrosintetico che permettesse la sintesi della 4-(2,2'-bitiofen-5-il) anilina (**12** nello Schema riportato in Figura 2.40 a pagina 68). Una volta sintetizzato il 2,2'-bitiofene (**15**), è stato possibile ottenere l'acido 2,2'-bitiofen-5-il boronico (**14**) corrispondente ed effettuare la reazione di Suzuki già ottimizzata in precedenza.

Dopo sblocco acido, è stato possibile derivatizzare SWNT in batch come desiderato. Come nei casi visti in precedenza, la prima frazione di estrazione ha una concentrazione superiore a  $0.4 \text{ mg mL}^{-1}$  e proprietà termiche molto diverse dal materiale di partenza, sottolineando nuovamente l'efficacia del processo di funzionalizzazione mediante generazione di sali di diazonio. Le proprietà elettroniche del materiale di partenza vengono almeno in parte mantenute a seguito del processo di funzionalizzazione.

Un ulteriore possibile vantaggio dato dall'introduzione di un residuo di funzionalizzazione contenente due anelli tiofenici coniugati tra loro rispetto ai derivati sintetizzati in precedenza consiste nello sfruttare il minor potenziale di ossidazione della funzionalizzazione bitienilica per la crescita diretta di politiofene alla superficie del nanotubo via elettropolimerizzazione.

Un'altra possibilità offerta dalla sintesi di 4-(tiofen-2-il) aniline riguarda la derivatizzazione di CNT con residui post-funzionalizzabili, legando covalentemente ai nanotubi gruppi funzionali che possano reagire ulteriormente.

---

Nel corso di questa Tesi si è funzionalizzato un campione di SWNT con residui 4-(5-bromotiofen-2-il)fenilici per possibili applicazioni nella crescita di polimeri conduttori mediante metatesi di Grignard (GRIM). Si è quindi modificato ulteriormente lo schema retrosintetico precedentemente discusso al fine di sintetizzare la 4-(5-bromotiofen-2-il) anilina (**18** nello Schema riportato in Figura 2.40 a pagina 68), avvalorando così la versatilità dell'approccio utilizzato. In DMF il prodotto raggiunge una concentrazione pari a  $0.44 \text{ mg mL}^{-1}$ , il cui valore è compatibile con il processo di post-funionalizzazione dei derivati di SWNT con politiofeni mediante polimerizzazione GRIM.

## Parte Sperimentale

### 4.1 Solventi e reagenti

I solventi e reagenti commerciali utilizzati nello svolgimento dell'internato di tesi sono riportati in Tabella 4.1 e Tabella 4.2. I solventi anidri sono stati acquistati da Sigma-Aldrich e Fluka, conservati sotto atmosfera di azoto e con setacci molecolari, utilizzando una guarnizione perforabile. I reagenti ed i solventi commerciali, a meno che non sia espressamente specificato, sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

**Tabella (4.1):** *Elenco solventi utilizzati*

Solvente	MM g mol <sup>-1</sup>	d g mL <sup>-1</sup>	b.p. °C	Produttore
Et <sub>2</sub> O	74.12	0.715	34	Sigma-Aldrich
DMF	73.10	0.948	153-155	Sigma-Aldrich
AcOEt	88.11	0.901	77	Sigma-Aldrich
CH <sub>3</sub> OH	32.04	0.791	65	Fluka
EtOH	46.07	0.593	78	Fluka
NCP	167.13	1.007	330	Sigma-Aldrich
THF	72.11	0.890	65-67	Fluka
Toluene	92.14	0.867	110	Sigma-Aldrich
Etere di petrolio	-	0.67	60-80	Sigma-Aldrich
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	1.325	40	Sigma-Aldrich

Tabella (4.2): Elenco reagenti utilizzati

Reagente	MM g mol <sup>-1</sup>	d g mL <sup>-1</sup>	b.p. °C	Produttore
Tiofene	84.14	0.64	84	Sigma-Aldrich
N-Bromosuccinimide	177.98	-	175-180	Sigma-Aldrich
Butil litio 1.6 M in esano	64.06	0.68	-	Sigma-Aldrich
B(OBu) <sub>3</sub>	229.81	0.853	230-235	Sigma-Aldrich
HCl 37 %	36.46	1.186	-	Sigma-Aldrich
4-iodoanilina	219.06	-	61-63	Sigma-Aldrich
4- <i>tert</i> -butil-1-iodo-benzene	260.11	1.468	-	Sigma-Aldrich
Piridina	79.10	0.98	115	Sigma-Aldrich
Ac <sub>2</sub> O	102.09	1.08	138-140	Sigma-Aldrich
Pd[P(Ph) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	701.90	-	-	Sigma-Aldrich
Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	816.64	-	275-280	Sigma-Aldrich
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	-	-	Sigma-Aldrich
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	-	-	Sigma-Aldrich
NaOH	39.997	-	-	Sigma-Aldrich
NaCl	58.44	-	-	Sigma-Aldrich
Di- <i>tert</i> -butil-dicarbonato	218.25	-	-	Fluka
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04	-	-	Sigma-Aldrich
Trifenil fosfina	262.29	-	-	Sigma-Aldrich
Acido trifluoro acetico	114.01	1.489	72.4	Sigma-Aldrich
Et <sub>3</sub> N	101.19	0.726	88.8	Sigma-Aldrich
HNO <sub>3</sub> 65 %	63.012	1.400	-	Fluka
I <sub>2</sub>	253.80	-	-	Sigma-Aldrich
Mg	24.31	-	-	Sigma-Aldrich
Isopentil nitrito	117.15	0.872	-	Sigma-Aldrich

Tabella (4.3): Elenco solventi deuterati utilizzati

Solvente deuterato	MM g mol <sup>-1</sup>	d g mL <sup>-1</sup>	b.p. °C	Produttore
CDCl <sub>3</sub>	119.38	1.492	61	Sigma-Aldrich
DMSO-d <sub>6</sub>	84.17	1.190	189	Sigma-Aldrich
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	86.94	1.362	40	Sigma-Aldrich

## 4.2 Strumentazione e procedure analitiche

Le frequenze operative degli spettrometri utilizzati per registrare gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  sono riportati in Tabella 4.4, mentre i *chemical shift* sono riportati in Tabella 4.3 in parti per milione ( $\delta$ ) rispetto al segnale del solvente.

**Tabella (4.4):** Elenco frequenze operative degli spettrometri utilizzati

Spettrometro	$^1\text{H-NMR}$ MHz	$^{13}\text{C-NMR}$ MHz
Bruker AC 200	200.13	50.13
Bruker AF 250	250.13	62.63
Bruker AC 300	300.13	75.13

Per le descrizioni delle molteplicità degli spettri protonici è stata usata la seguente terminologia: s = singoletto, d = doppietto, t = tripletto, q = quartetto, dd = doppietto di doppietti, dt = doppietto di tripletti, d = doppietto di quartetti, m = multipletto, b = segnale allargato.

Gli spettri sono stati elaborati con il software Mestre Nova<sup>®</sup>.

I **punti di fusione** sono stati determinati mediante analisi termometrica a scansione differenziale con DSC Q20 (TA Instruments).

Le **separazioni cromatografiche** sono state effettuate mediante cromatografia gravimetrica, utilizzando gel di silice con granulometria 70-230 mesh oppure cromatografia flash, utilizzando gel di silice con granulometria 230-400 mesh. I prodotti da purificare, pre-assorbiti su silice, sono stati eluiti dall'alto della colonna. La scelta dell'eluente è stata fatta sulla base della solubilità e della risoluzione mediante TLC.

Gli **spettri UV-vis-NIR** di nanotubi dispersi in solventi equilibrati all'aria sono stati acquisiti lo spettrometro Varian Cary 5000, a temperatura ambiente. L'intervallo di lunghezze d'onda campionato è 280-1400 nm, acquisendo un valore ogni 0.5 nm, con una velocità di scansione di  $300 \text{ nm min}^{-1}$  e una larghezza della banda spettrale (SBW) di 2 nm. Per le misure sono state utilizzate cuvette in quarzo a sezione quadrata aventi un cammino ottico di 10 mm.

Le misure di **diffusione dinamica della luce** (*Dynamic Light Scattering*, DLS) di nanotubi dispersi in DMF sono state effettuate mediante Zetasizer Nano S (Malvern Instruments) termostato a  $20^\circ\text{C}$ . Ogni misura è stata fatta compiendo 20 analisi di 10 s, utilizzando cuvette in quarzo con sezione quadrata aventi un cammino ottico di 10 mm.

Il campione per l'analisi **Raman** è stato preparato depositando una soluzione di nanotubi in DMF su un vetrino (Corning) riscaldato a  $140^\circ\text{C}$ , ottenendo un film sottile per ogni derivato. Si è utilizzato un microspettrometro Raman

Invia Renishaw con obiettivo 50x. Come sorgente luminosa si è utilizzato un Laser Physics 150m (elio-neon 633 nm) a bassa intensità.

L'**analisi termogravimetrica** (TGA) è stata effettuata utilizzando lo strumento Q5000IR TGA (TA Instruments), utilizzando aria o azoto come gas di misura. Per tutti i campioni, si è effettuata un'isoterma a 100 °C per 10 min seguita da una rampa di temperatura di 10 °C min<sup>-1</sup> fino a 1000 °C.

Per ottenere la **dispersione di CNT** si è utilizzato il sonicatore a punta Sonicator 3000 (Misonix) equipaggiato con una micropunta in titanio. I parametri impostati dello strumento sono: sonicazione impulsata, tempo on: 3 s; tempo off: 3 s; tempo effettivo: 1 min; livello di potenza: 2.0 W. La centrifugazione delle soluzioni di nanotubi è stata effettuata con una centrifuga MR23i Jouan equipaggiata con un rotore categoria 11174711 (Thermo electron corporation) operante a 3000 rpm per un tempo di 3 min.

## 4.3 Procedure sperimentali

Derivatizzare nanotubi di carbonio richiede che ciascun campione venga sottoposto ad alcuni processi standardizzati in modo da garantire l'uniformità di trattamento, migliorando quindi la qualità e riproducibilità dei dati caratterizzanti diversi esperimenti. Queste operazioni sono raccolte in 5 procedure:

- (a) dispersione di CNT;
- (b) derivatizzazione in batch;
- (c) derivatizzazione in flusso continuo;
- (d) purificazione della miscela di reazione;
- (e) caratterizzazione dei derivati di CNT.

A tali procedure, riportate dettagliatamente di seguito, verrà fatto riferimento nel paragrafo 4.4 a pagina 91, in cui è descritta la derivatizzazione di CNT.

### (a) dispersione di CNT

Una soluzione di nanotubi (tipicamente 10 mg, 0.84 mmol di C) in NCP (5.0 mL) viene sonicata utilizzando il sonicatore a punta Misonix 3000 e seguendo i parametri riportati nel paragrafo precedente.

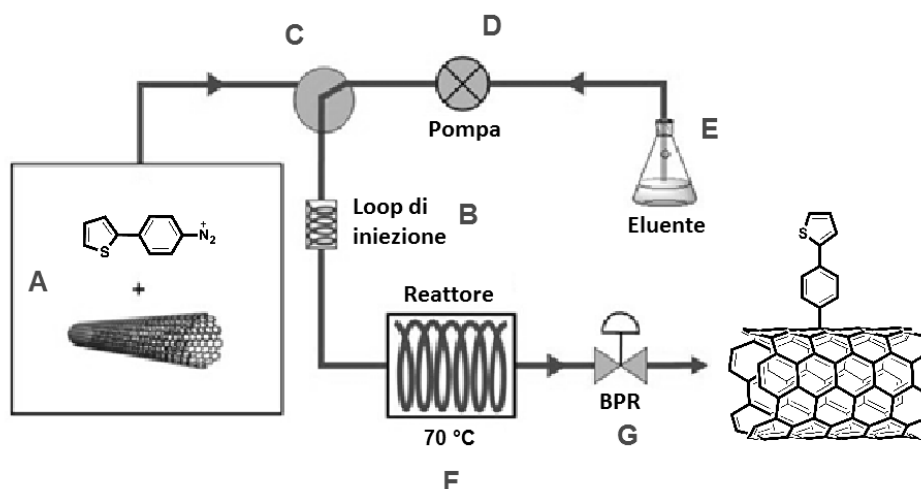


**(b) derivatizzazione in batch**

Una soluzione dell'anilina utilizzata come reagente (tipicamente 0.8 mmol) in NCP (2.0 mL) viene aggiunta alla dispersione di nanotubi in NCP e sonicata utilizzando il sonicatore a punta Misonix 3000 seguendo i parametri riportati nel paragrafo precedente. La dispersione ottenuta viene trasferita in un pallone da 100 mL a 3 colli munito di agitatore magnetico, refrigerante a bolle e portata a 70 °C. Si aggiunge quindi isopentil nitrito (tipicamente 100  $\mu$ L, 0.74 mmol). Trascorse 4 h, la reazione viene spenta in MeOH (7 mL per ogni mg di CNT) e processata secondo la procedura di purificazione.

**(c) derivatizzazione in flusso continuo**

Una soluzione dell'anilina utilizzata come reagente (tipicamente 0.8 mmol) in NCP (2.0 mL) viene aggiunta alla dispersione di nanotubi in NCP e sonicata utilizzando il sonicatore a punta Misonix 3000 seguendo i parametri riportati nel paragrafo precedente.



**Figura (4.1):** Configurazione dell'apparato sperimentale per la funzionalizzazione in flusso continuo di CNT con sali di diazonio

In Figura 4.1 è riportato lo schema dell'apparato sperimentale per la funzionalizzazione in flusso continuo di CNT con sali di diazonio. Nello specifico, alla dispersione di nanotubi e anilina viene aggiunto isopentil nitrito (tipicamente 100  $\mu$ L, 0.74 mmol) e la miscela risultante (A) viene trasferita mediante una siringa nel loop di iniezione (B) costituito da un tubo di Teflon (I.D.: 2.0 mm, V: 10 mL). Per azione di una valvola a tre vie (C), la pompa HPLC (D) garantisce un flusso di DMF dalla riserva (E) che spinge la miscela di reazione nel reattore

(F). Il reattore è costituito da un tubo di Teflon (I.D.: 0.8 mm, V: 2 mL) riscaldato a 70 °C. Una valvola di contropressione (G) contrasta la pressione sviluppata nel corso della reazione dovuta all'evoluzione di azoto. La pompa HPLC (D) permette di regolare il flusso e quindi di controllare il tempo di permanenza della miscela di reazione nel reattore. Tipici valori sono 0.13 mL min<sup>-1</sup> e 0.04 mL min<sup>-1</sup>, corrispondenti a 15 e 50 min di tempo di residenza, per un reattore con volume pari a 2 mL.

Al termine della reazione, la miscela è spenta in MeOH (7 mL per ogni mg di CNT) e trattata secondo la procedura di purificazione.

#### **(d) purificazione della miscela di reazione**

La dispersione di CNT in MeOH ottenuta al termine delle procedure di derivatizzazione **(b)** e **(c)** viene centrifugata a 3000 rpm per 3 min. Il corpo di fondo ottenuto viene ulteriormente lavato con MeOH (5 x 7 mL), sonicando con un tempo effettivo di 1 min e centrifugando ad ogni lavaggio. Il deposito viene seccato a 0.2 mbara 80 °C per 30 min e quindi sottoposto alla procedura di caratterizzazione.

#### **(e) caratterizzazione dei derivati di CNT**

Il residuo carbonioso ottenuto dal processo di purificazione **(d)** è estratto con DMF (10 x 5.0 mL) prelevando il surnatante ottenuto in seguito a sonicazione e centrifugazione (3000 rpm per 5 min). Tutte le 10 aliquote solubili sono caratterizzate mediante spettroscopia UV-vis-NIR. Le 5 più solubili sono caratterizzate mediante spettroscopia Raman e DLS. Infine, la frazione più solubile viene caratterizzata mediante analisi termogravimetrica.

## 4.4 Sintesi

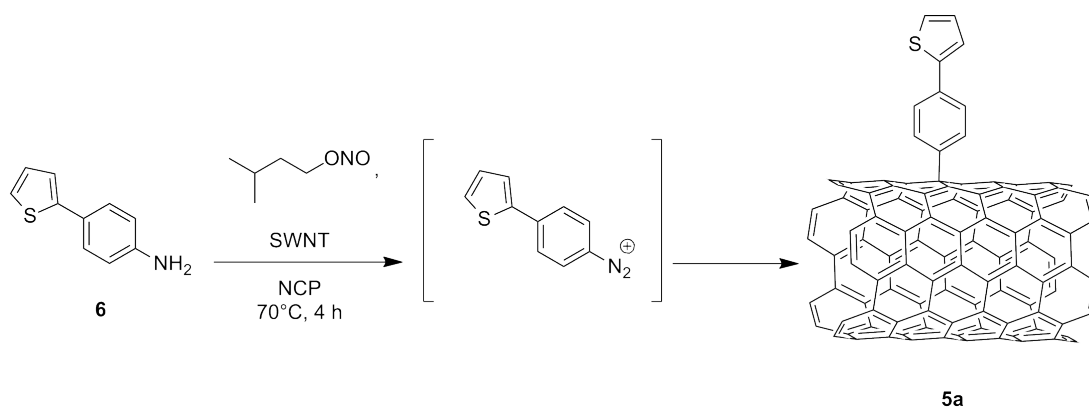
### 4.4.1 Sintesi del 2-nitro-tiofene (3)



La reazione viene condotta in un pallone da 1 L a tre colli, munito di ancoretta magnetica. Una soluzione di  $\text{HNO}_3$  65 % w/w (6.0 mL, 0.14 mol) in  $\text{AcOH}_{\text{gl}}$  (54 mL) viene gocciolata a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in una soluzione di tiofene (4) (10 mL, 76 mmol) e  $\text{Ac}_2\text{O}$  (200 mL, 2.12 mol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL). La reazione procede a temperatura ambiente per 1.5 h. Successivamente la reazione è spenta con una soluzione acquosa 1 M di  $\text{NaOH}$  (500 mL) e lavata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9 x 70 mL). Le fasi organiche riunite sono lavate con una soluzione acquosa 1 M di  $\text{NaOH}$  (3 x 100 mL) ed anidificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il solido marroncino ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: silica gel, eluente 10:1 ETP/ $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_f$ : 0.40) ottenendo il prodotto 3 come solido giallino (8.15 g, 63.1 mmol, resa 83 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.85 (dd,  $J = 4.1, 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_3$ ), 7.53 (dd,  $J = 5.3, 1.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_5$ ), 7.01 (dd,  $J = 5.3, 4.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ).

### 4.4.2 Derivatizzazione SWNT: campione 5a



La reazione è stata condotta in un pallone da 100 mL ad un collo munito di agitatore magnetico e refrigerante a bolle. Essendo l'intermedio di reazione un sale di diazonio arilico potenzialmente esplosivo, si raccomanda l'utilizzo

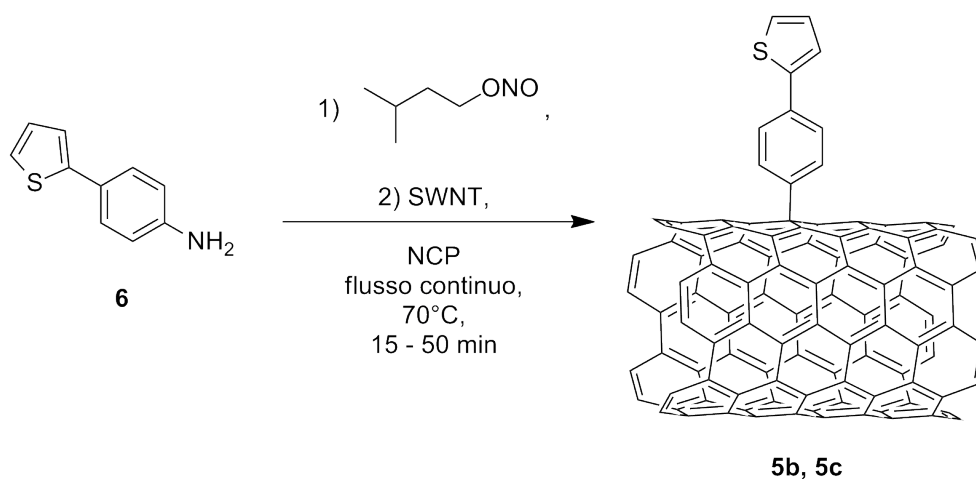
di opportune misure di protezione. Per effettuare questa reazione sono state eseguite in ordine le seguenti procedure descritte nel Paragrafo 4.3 a pagina 88:

- Procedura di dispersione di CNT (a) HiPCO P2150 (10 mg, 0.83 mmol di C);
- Procedura di derivatizzazione di CNT (b) con l'anilina **6** (100 mg, 0.57 mmol) e isopentil nitrito (100  $\mu$ L, 0.74 mmol) in batch;
- Procedura di purificazione (d);
- Procedura di caratterizzazione (e).

**Solubilità in DMF** per ogni estratto ( $\text{mg mL}^{-1}$ ): 0.475 (1), 0.447 (2), 0.089 (3), 0.083 (4), 0.058 (5), 0.034 (6), 0.028 (7), 0.012 (8), 0.012 (9), 0.010 (10).

**Raman** (thin film, intensità relativa) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2612 (0.24, 2D), 1916 (0.05, iTOLA), 1591 (1, G), 1310 (0.24, D), 845 (0.02, IFM), 585-635 (0.015, IFM), 385-490 (0.012, IFM), 284 (0.035, RBM), 258 (0.1, RBM), 221 (0.04, RBM), 200 (0.02, RBM).

#### 4.4.3 Derivatizzazione SWNT in flusso: campioni 5b e 5c



La derivatizzazione dei SWNT è stata condotta nel reattore a flusso continuo descritto in Figura 4.1 a pagina 89. Essendo l'intermedio di reazione un sale di diazonio potenzialmente esplosivo, si raccomanda l'utilizzo di opportune misure di protezione. Per effettuare questa reazione sono state eseguite in ordine le seguenti procedure descritte nel Paragrafo 4.3 a pagina 88:

- Procedura di dispersione di CNT (a) HiPCO P2150 (10 mg, 0.83 mmol di C);

- Procedura di derivatizzazione di CNT (**b**) con l'anilina **6** (76 mg, 0.44 mmol) e isopentil nitrito (60  $\mu$ L, 0.45 mmol) in reattore a flusso continuo con tempo di residenza pari a 15 e 50 min, corrispondenti rispettivamente ad un flusso di 0.13 e 0.04 mL min<sup>-1</sup>, al fine di ottenere i prodotti **5b** e **5c**;
- Procedura di purificazione (**d**);
- Procedura di caratterizzazione (**e**).

## CAMPIONE 5B

**Solubilità in DMF** per ogni estratto (mg mL<sup>-1</sup>): 0.294 (1), 0.181 (2), 0.025 (3), 0.018 (4), 0.004 (5), 0.002 (6), 0.001 (7), 0.001 (8), 0.001 (9), 0.001 (10).

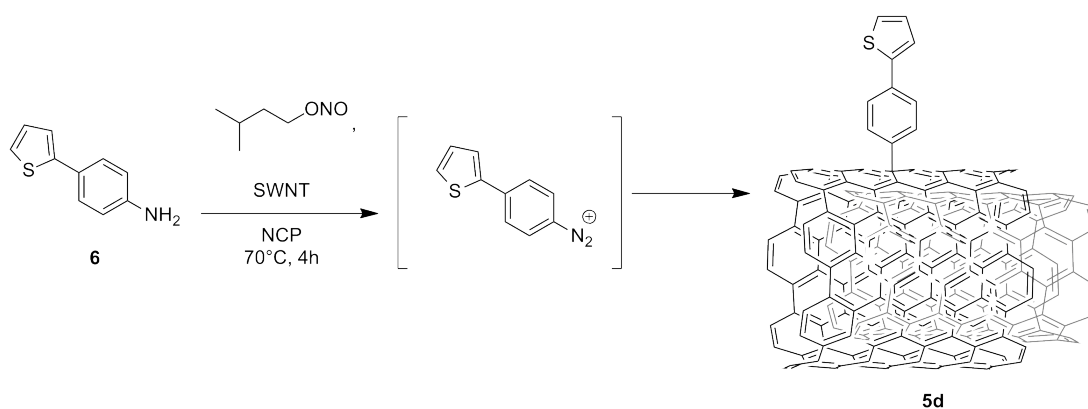
**Raman** (thin film, intensità relativa) (cm<sup>-1</sup>): 2616 (0.30, 2D), 1920 (0.05, iTOLA), 1594 (1, G), 1557 (0.26), 1312 (0.26, D), 1030-1070 (0.01), 845 (0.02, IFM), 810 (0.01), 585-635 (0.012, IFM), 385-490 (0.013, IFM), 285 (0.036, RBM), 258 (0.07, RBM), 221 (0.03, RBM), 199 (0.01, RBM).

## CAMPIONE 5C

**Solubilità in DMF** per ogni estratto (mg mL<sup>-1</sup>): 0.395 (1), 0.213 (2), 0.030 (3), 0.017 (4), 0.013 (5), 0.006 (6), 0.003 (7), 0.002 (8), 0.001 (9), 0.001 (10).

**Raman** (thin film, intensità relativa) (cm<sup>-1</sup>): 2618 (0.29, 2D), 1920 (0.05, iTOLA), 1593 (1, G), 1556 (0.27), 1313 (0.34, D), 1030-1070 (0.02), 845 (0.02, IFM), 585-635 (0.019, IFM), 385-490 (0.018, IFM), 285 (0.039, RBM), 258 (0.06, RBM), 221 (0.02, RBM), 199 (0.03, RBM).

## 4.4.4 Derivatizzazione DWNT: campione 5d



La reazione è stata condotta in un pallone da 100 mL ad un collo munito di agitatore magnetico e refrigerante a bolle. Essendo l'intermedio di reazione un sale di diazonio arilico potenzialmente esplosivo, si raccomanda l'utilizzo

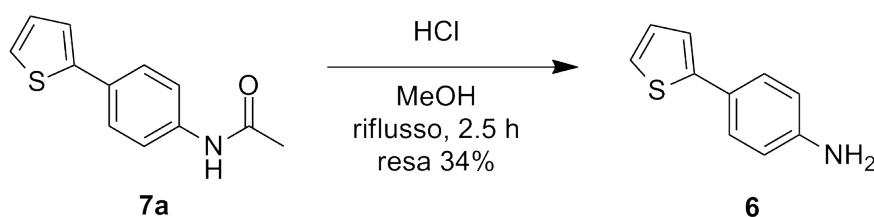
di opportune misure di protezione. Per effettuare questa reazione sono state eseguite in ordine le seguenti procedure descritte nel Paragrafo 4.3 a pagina 88:

- Procedura di dispersione di CNT (**a**) DWNT (10 mg, 0.83 mmol di C);
- Procedura di derivatizzazione di CNT (**b**) con l'anilina **6** (50 mg, 0.29 mmol) e isopentil nitrito (50  $\mu$ L, 0.37 mmol) in batch;
- Procedura di purificazione (**d**);
- Procedura di caratterizzazione (**e**).

**Solubilità in DMF** per ogni estratto ( $\text{mg mL}^{-1}$ ): 0.656 (1), 0.531 (2), 0.439 (3), 0.202 (4), 0.111 (5), 0.137 (6), 0.107 (7), 0.095 (8), 0.008 (9), 0.011 (10).

**Raman** (thin film, intensità relativa) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2630 (0.18, 2D), 1920 (0.04, iTOLA), 1590 (1, G), 1329 (0.16, D), 257 (0.027, RBM), 222 (0.080, RBM), 215 (0.078, RBM), 181 (0.031, RBM), 158 (0.049, RBM).

#### 4.4.5 Sintesi della 4-(tien-2-il)-anilina (**6**)

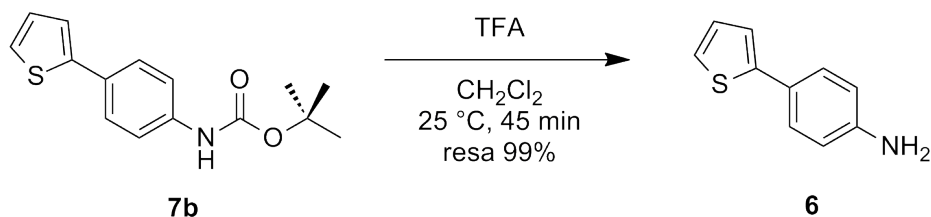


La reazione viene condotta in un pallone da 100 mL a tre colli, munito di ancoretta magnetica e refrigerante a bolle. Una soluzione dell'acetammide **7a** (168 mg, 0.773 mmol) in MeOH (10 mL) e HCl 37 % (336  $\mu$ L, 3.81 mmol) viene scaldata a riflusso per 2.5 h. Successivamente la reazione è spenta con una soluzione acquosa di NaOH 0.1 M (100 mL) e lavata con Et<sub>2</sub>O (3 x 60 mL). Le fasi organiche riunite sono lavate con *brine* (100 mL) ed anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il solido marroncino ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente 1:1 ETP/AcOEt, R<sub>f</sub>: 0.75) ottenendo il prodotto **6** come solido giallo (45 mg, 0.27 mmol, resa 34 %).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 7.25 (m, 3H, 2 Ph + Th), 7.13 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H, Th), 6.96 (dd,  $J = 4.9, 3.7$  Hz, 1H, Th), 6.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ph), 5.21 (b, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 149.2 (Th), 145.6 (Ph), 128.8 (Th), 127.1 (Ph), 123.3 (Ph), 122.3 (Ph), 121.1 (Th), 114.7 (Th).

## 4.4.6 Sintesi della 4-(tien-2-il)-anilina (6)

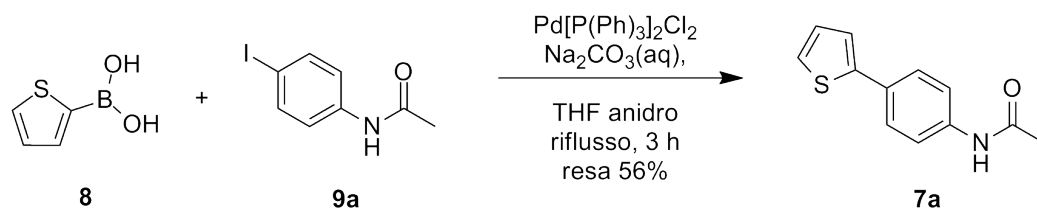


La reazione viene condotta in un pallone da 50 mL, munito di ancoretta magnetica. TFA (57  $\mu\text{L}$ , 0.74 mmol) viene aggiunto ad una soluzione del carbammato **7b** (170 mg, 0.62 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). La reazione procede a temperatura ambiente per 45 min ed è quindi spenta con una soluzione acquosa di NaOH 1 M (100 mL). La fase acquosa è lavata con AcOEt (3 x 30 mL), le fasi organiche riunite sono lavate con una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10 % (100 mL) ed anidificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il solido verdino ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente ETP/AcOEt 6:4,  $R_f$ : 0.65) ottenendo il prodotto **6** come solido giallo (0.11 g, 0.61 mmol, resa 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 7.25 (m, 3H, 2 Ph + Th), 7.13 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H, Th), 6.96 (dd,  $J = 4.9, 3.7$  Hz, 1H, Th), 6.53 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H, Ph), 5.21 (b, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 149.2 (Th), 145.6 (Ph), 128.8 (Th), 127.1 (Ph), 123.3 (Ph), 122.3 (Ph), 121.1 (Th), 114.7 (Th).

mp 71.7-74.6  $^\circ\text{C}$  [lett.<sup>175</sup> 72-74  $^\circ\text{C}$ ]

4.4.7 Sintesi dell'*N*-(4-(tien-2-il)fenil)acetammide (7a)

La reazione viene condotta in atmosfera inerte in un pallone da 500 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. Ad una soluzione contenente l'acido boronico **8** (600 mg, 4.7 mmol), l'acetammide **9a** (0.77 g, 2.9 mmol) e  $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_2\text{Cl}_2$  (160 mg, 0.23 mmol) in THF anidro (40 mL) viene aggiunta una soluzione acquosa 1 M di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.95 g, 9.0 mmol). La reazione procede a riflusso per 3 h. Successivamente la reazione è spenta con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL) e lavata con AcOEt (3 x 50 mL). Le frazioni organiche riunite

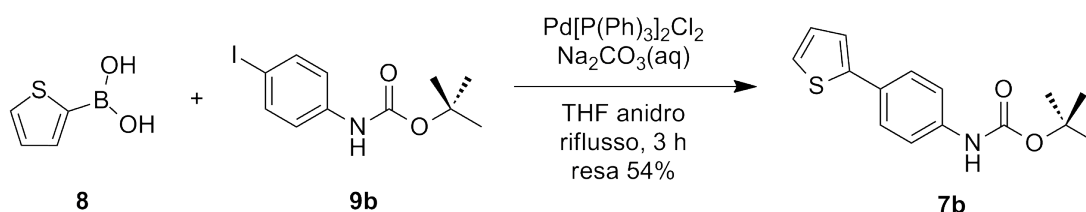
vengono seccate su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il solvente viene allontanato a pressione ridotta. Il solido marroncino ottenuto è purificato per cromatografia in gravità (fase stazionaria: gel di silice; eluente 4:1 ETP/ $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_f$ : 0.57) ottenendo il prodotto **7a** come solido giallo (0.36 g, 1.6 mmol, resa 56 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 10.01 (b, 1 H, NH), 7.60 (m, 4 H, Ph), 7.47 (dd,  $J = 5.1, 1.0$  Hz, 1 H, Th), 7.41 (dd,  $J = 3.60, 1.1$  Hz, 1 H, Th), 7.10 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1 H, Th), 2.02 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 168.3 (C=O), 143.3 (Th), 138.8 (Ph), 129.2 (Ph), 129.0 (Th), 126.5 (Ph), 125.5 (Th), 123.5 (Th), 120.0 (Ph), 24.0 ( $\text{CH}_3$ ).

mp 191.7-194.6 °C [lett.<sup>165</sup> 189 °C]

#### 4.4.8 Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-(tien-2-il)fenil) carbammato (**7b**)



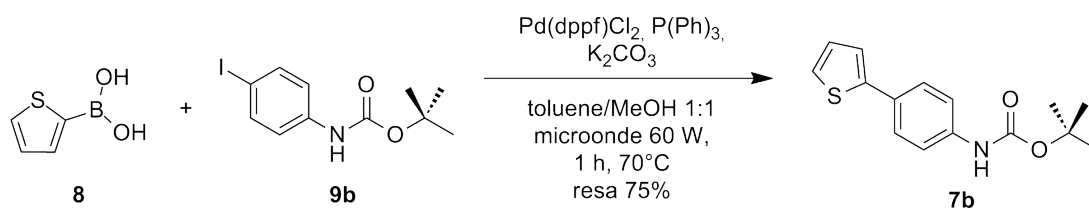
La reazione viene condotta in atmosfera inerte in un pallone da 500 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. Ad una soluzione contenente l'acido boronico **8** (600 mg, 4.7 mmol), il carbammato **9b** (0.77 g, 2.9 mmol) ed il  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (160 mg, 0.23 mmol) in THF anidro (40 mL) viene aggiunta una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 M (0.95 g, 9.0 mmol). La reazione procede a riflusso per 3 h. Successivamente la reazione è spenta con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL) e lavata con  $\text{AcOEt}$  (3 x 50 mL). Le frazioni organiche riunite vengono seccate su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il solvente viene allontanato a pressione ridotta. Il solido marroncino ottenuto è purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice; eluente 4:1 ETP/ $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $R_f$ : 0.30) ottenendo il prodotto **7b** come solido giallo (0.36 g, 1.6 mmol, resa 54 %).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 9.43 (b, 1 H, NH), 7.52 (m, 4 H, Ph), 7.45 (dd,  $J = 5.1, 1.0$  Hz, 1 H, Th), 7.38 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1 H, Th), 7.09 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1 H, Th), 1.48 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 152.7 (C=O), 143.4 (Ph), 139.0 (Th), 128.3 (Th), 127.6 (Ph), 125.8 (Ph), 124.6 (Th), 122.5 (Th), 118.4 (Ph), 79.1 ( $\text{O-C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.1 ( $\text{O-C}(\text{CH}_3)_3$ ).



#### 4.4.9 Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-(tien-2-il)fenil) carbammato (**7b**) in reattore a microonde



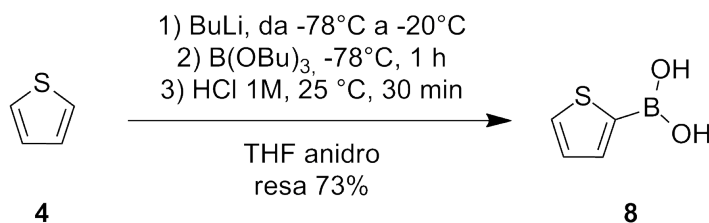
La reazione è condotta in atmosfera inerte utilizzando il reattore a microonde CEM Discover. Una dispersione di acido boronico **8** (60 mg, 0.50 mmol), carbammato **9b** (0.125 mg, 0.39 mmol),  $\text{P(Ph)}_3$  (5 mg, 0.01 mmol),  $\text{Pd(dppf)Cl}_2$  (41 mg, 0.05 mmol) e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.10 g, 0.76 mmol) in 1:1 MeOH/toluene (4 mL) viene sottoposta ad una rampa di 60 W a 70 °C per 1 h con flusso di raffreddamento impostato a 100 kPa e agitazione magnetica. La reazione viene spenta con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 mL) e lavata con AcOEt (3 x 10 mL). Le fasi organiche riunite sono seccate su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il solido scuro ottenuto per rimozione del solvente a pressione ridotta viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente 10:1 ETP/AcOEt,  $R_f$ : 0.35) ottenendo il prodotto **7b** come solido giallino (80 mg, 0.29 mmol, resa 75 %).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 9.43 (b, 1 H, NH), 7.52 (m, 4 H, Ph), 7.45 (dd,  $J = 5.1, 1.0$  Hz, 1 H, Th), 7.38 (dd,  $J = 3.6, 1.1$  Hz, 1 H, Th), 7.09 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1 H, Th), 1.48 (s, 9 H,  $\text{C(CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 152.7 (C=O), 143.4 (Ph), 139.0 (Th), 128.3 (Th), 127.6 (Ph), 125.8 (Ph), 124.6 (Th), 122.5 (Th), 118.4 (Ph), 79.1 ( $\text{O-C(CH}_3)_3$ ), 28.1 ( $\text{O-C(CH}_3)_3$ ).

mp 129.2-131.2 °C [lett.<sup>166</sup> 129-131 °C]

#### 4.4.10 Sintesi dell'acido tien-2-il boronico (**8**)



La reazione viene condotta in atmosfera inerte, in un pallone da 250 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. Una soluzione 1.6 M di BuLi in esano (37 mL, 59 mmol) viene gocciolata in una soluzione di tiofene **4** (7.8 mL,

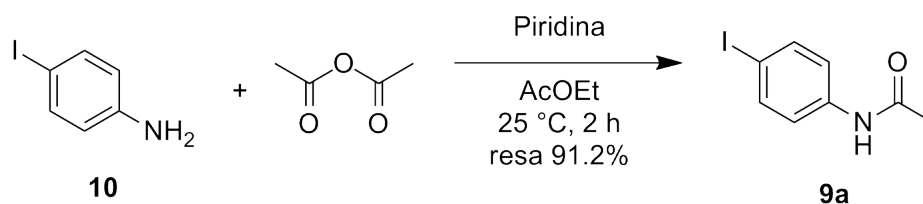
59 mmol) in THF anidro (60 mL) raffreddata a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La miscela di reazione viene lasciata rinvenire a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nel corso di 1 h per poi essere nuovamente raffreddata a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A tale soluzione, viene gocciolata una soluzione di  $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$  (22 mL, 82 mmol) in THF anidro (40 mL). Dopo 1 h la miscela di reazione è lasciata rinvenire a temperatura ambiente per essere successivamente spenta in una soluzione acquosa 1 M di HCl (100 mL, 100 mmol). Dopo estrazione con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 60 mL) e lavaggio con HCl 0.1 M (150 mL), le fasi organiche riunite sono anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il solido ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente viene purificato per cristallizzazione da acqua ottenendo il composto **8** come solido cristallino bianco (5.51 g, 43.1 mmol, resa 73 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 8.14 (b, 2 H,  $\text{B}(\text{OH})_2$ ), 7.72 (dd,  $J = 4.7$ , 0.94 Hz, 1 H,  $\text{H}_5$ ), 7.69 (dd,  $J = 3.6$ , 0.97 Hz, 1 H,  $\text{H}_3$ ), 7.16 (dd,  $J = 4.6$ , 3.5 Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 135.6 (Th), 131.2 (Th), 127.7 (Th).

mp  $112.6\text{--}133.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  [lett.<sup>161</sup>  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ ]

#### 4.4.11 Sintesi dell'*N*-(4-iodofenil) acetammide (**9a**)

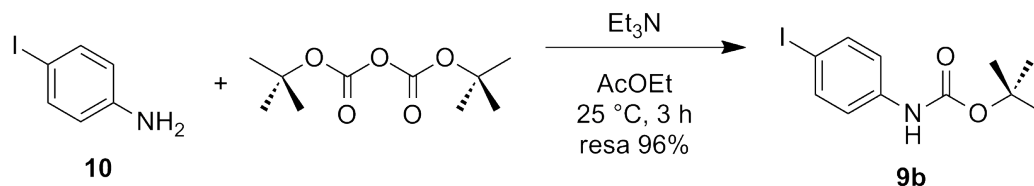


La reazione viene condotta in atmosfera inerte in un pallone da 250 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. La 4-iodoanilina è stata cristallizzata da ETP prima dell'uso.  $\text{Ac}_2\text{O}$  (5.0 mL, 53 mmol) viene aggiunta ad una soluzione di 4-iodoanilina **10** (5.00 g, 22.8 mmol) e piridina (3.9 mL, 48 mmol) in AcOEt (30 mL). Dopo 2 h la reazione è spenta con una soluzione acquosa 1 M di HCl (50 mL) e lavata con AcOEt (3 x 80 mL). Le fasi organiche riunite vengono anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il solido ottenuto per rimozione del solvente a pressione ridotta viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente 2:1 ETP/AcOEt,  $R_f$ : 0.45) ottenendo il prodotto **9a** come solido giallino (5.42 g, 20.8 mmol, resa 91.2 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 10.01 (b, 1 H, NH), 7.60 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, C(I)-CH), 7.44 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2 H, C(NH)-CH), 2.04 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 168.4 (C=O), 139.1 (Ph), 137.2 (Ph), 121.1 (Ph), 86.2 (C-I), 24.0 ( $\text{CH}_3$ ).

mp  $184.3\text{--}186.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  [lett.<sup>163</sup>  $183\text{--}186\text{ }^{\circ}\text{C}$ ]

4.4.12 Sintesi dell'*tert*-butil *N*-(4-iodofenil) carbammato (**9b**)

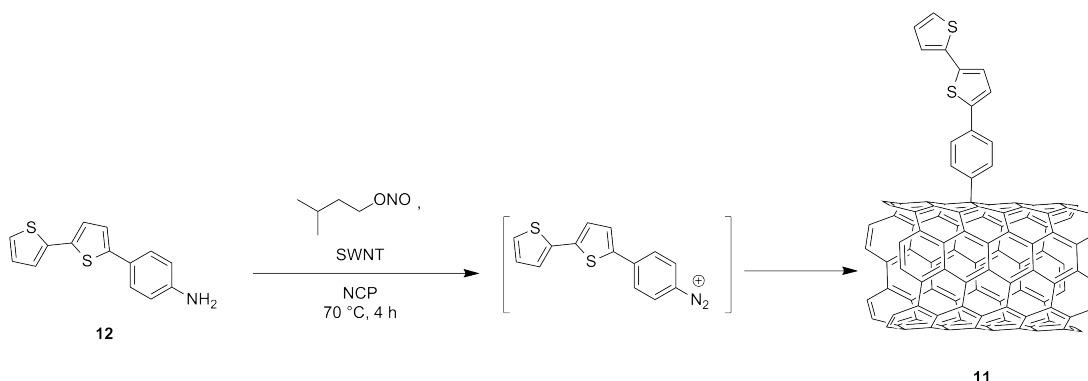
La reazione viene condotta in atmosfera anidra in un pallone da 500 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. La 4-iodoanilina è stata cristallizzata da ETP prima dell'uso.  $\text{Boc}_2\text{O}$  (6.0 g, 27 mmol) viene aggiunta ad una soluzione di 4-iodoanilina **10** (5.0 g, 23 mmol) e  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.8 mL, 27 mmol) in AcOEt (30 mL). La reazione è spenta dopo 3 h con una soluzione acquosa 1 M di HCl (50 mL) e viene lavata con AcOEt (3 x 30 mL). Le fasi organiche riunite sono qlavate con *brine* (100 mL) e anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il residuo ottenuto in seguito a rimozione a pressione ridotta del solvente è stato purificato per cromatografia flash (fase stazionaria: silica gel; eluente 2:1 ETP/AcOEt,  $R_f$ : 0.42) ottenendo il composto **9b** come solido bianco (7.3 g, 23 mmol, resa 96 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.56 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, C(I)-CH), 7.14 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, C(NH)-CH), 6.53 (b, 1H, NH), 1.43 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 152.6 (C=O), 138.4 (Ph), 137.9 (Ph), 120.6 (Ph), 85.8 (C-I), 81.0 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.4 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

mp 144.8-145.6 °C [lett.<sup>164</sup> 144-147 °C]

## 4.4.13 Derivatizzazione SWNT: campione 11



La derivatizzazione dei SWNT è stata condotta in un pallone da 100 mL ad un collo munito di agitatore magnetico e refrigerante a bolle. Essendo l'intermedio di reazione un sale di diazonio arilico potenzialmente esplosivo, si raccomanda l'utilizzo di opportune misure di protezione. Per effettuare

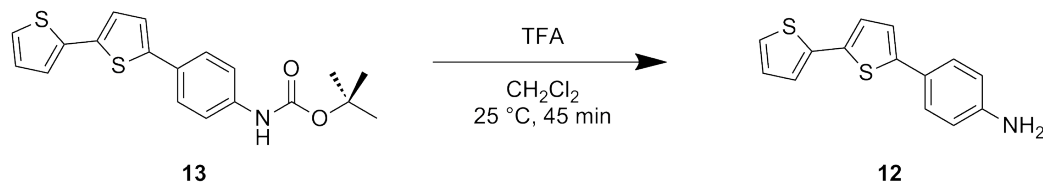
questa reazione sono state eseguite in ordine le seguenti procedure descritte nel Paragrafo 4.3 a pagina 88:

- Procedura di dispersione di CNT (**a**) HiPCO P2150 (10 mg, 0.83 mmol di C);
- Procedura di derivatizzazione di CNT (**b**) con l'anilina **12** derivata dallo sblocco del carbammato **13** (100 mg, 0.57 mmol) e isopentil nitrito (100  $\mu$ L, 0.74 mmol) in batch;
- Procedura di purificazione (**d**);
- Procedura di caratterizzazione (**e**).

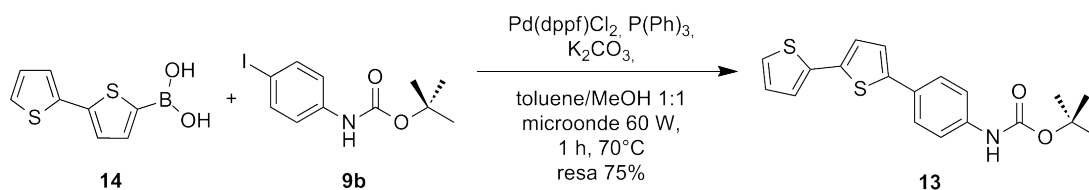
**Solubilità in DMF** per ogni estratto ( $\text{mg mL}^{-1}$ ): 0.416 (1), 0.390 (2), 0.172 (3), 0.089 (4), 0.116 (5), 0.071 (6), 0.054 (7), 0.049 (8), 0.044 (9), 0.006 (10).

**Raman** (thin film, intensità relativa) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2616 (0.24, 2D), 1920 (0.05, iTOLA), 1593 (1, G), 1451 (0.18), 1313 (0.35, D), 1030-1070 (0.04), 845 (0.02, IFM), 810 (0.03), 700 (0.02), 585-635 (0.015, IFM), 385-490 (0.012, IFM), 285 (0.033, RBM), 258 (0.07, RBM), 221 (0.03, RBM), 199 (0.02, RBM).

#### 4.4.14 Sintesi dell'4-([2,2'-ditiofen]-5-il) anilina (**12**)



La reazione viene condotta in un pallone da 50 mL, munito di ancoretta magnetica. TFA (26  $\mu$ L, 0.34 mmol) viene aggiunto ad una soluzione del carbammato **13** (100 mg, 0.28 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). La reazione procede a temperatura ambiente per 45 min ed è quindi spenta con una soluzione acquosa 1 M di NaOH (100 mL). La fase acquosa è lavata con AcOEt (3 x 30 mL), le fasi organiche riunite sono lavate con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 mL) ed anidificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il solido ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente **12** è utilizzato senza ulteriori purificazioni per lo step successivo.

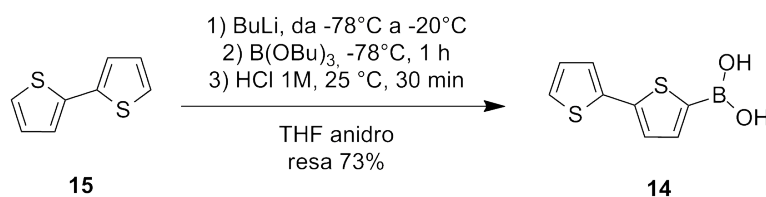


#### 4.4.15 Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-([2,2'-ditiufen]-5-il)fenil) carbammato (13)

La reazione è condotta in atmosfera inerte utilizzando il reattore a microonde CEM Discover. Una dispersione dell'acido boronico **14** (100 mg, 0.48 mmol), del carbammato **9b** (0.125 mg, 0.39 mmol),  $\text{P(Ph)}_3$  (7 mg, 0.03 mmol),  $\text{Pd(dppf)Cl}_2$  (30 mg, 0.04 mmol) e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.10 g, 0.76 mmol) in 1:1 MeOH/toluene (4 mL) viene sottoposta ad una rampa di 60 W a 70 °C per 1 h con flusso di raffreddamento impostato a 100 kPa e agitazione magnetica. La reazione viene spenta con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 mL) e lavata con AcOEt (3 x 10 mL). Le fasi organiche riunite sono seccate su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il solido scuro ottenuto per rimozione del solvente a pressione ridotta viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente 10:1 ETP/AcOEt,  $R_f$ : 0.22) ottenendo il prodotto **7b** come solido giallino (80 mg, 0.29 mmol, resa 75 %).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.56-6.97 (m, 9 H), 6.40 (b, 1 H, NH), 1.48 (s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 4.4.16 Sintesi dell'acido [2,2'-ditiufen]-5-il boronico (14)



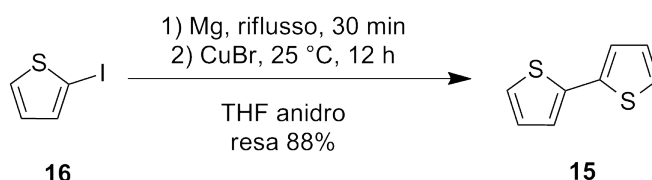
La reazione viene condotta in atmosfera inerte, in un pallone da 250 mL a tre colli, munito di agitatore magnetico. Una soluzione 1.6 M di BuLi in esano (5.6 mL, 9.0 mmol) viene gocciolata in una soluzione del derivato tienilico **15** (1.50 g, 9.0 mmol) in THF anidro (20 mL) raffreddata a -78 °C. Al termine del gocciolamento, la miscela di reazione è lasciata rinvenire a -20 °C nel corso di un'ora e quindi nuovamente raffreddata a -78 °C. Una soluzione di  $\text{B(OBu)}_3$  (7.5 mL, 12 mmol) in THF (10 mL) è quindi aggiunta alla miscela di reazione e fatta reagire per 1 h, al termine dei quali la reazione è stata lasciata rinvenire a temperatura ambiente e quindi spenta con HCl 1 M (50 mL, 50 mmol). La

fase acquosa è lavata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 mL) e le fasi organiche riunite sono retrolavate con  $\text{HCl}$  0.1 M (100 mL) ed anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'olio ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente è stato ricristallizzato da acqua, ottenendo il prodotto **14** come solido cristallino bianco (1.3 g, 6.5 mmol, resa 73 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 7.55 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1 H, Th), 7.34 (dd,  $J = 5.1, 1.0$  Hz, 1 H, Th'), 7.27 (m, 2 H, Th + Th'), 7.0 (dd,  $J = 5.1, 3.6$  Hz, 1 H, Th'), 4.82 (s, 2 H,  $\text{B(OH)}_2$ ).

mp = 82.6-98.8 °C [lett.<sup>176</sup> 92-95 °C]

#### 4.4.17 Sintesi del 2,2'-ditiofene (15)

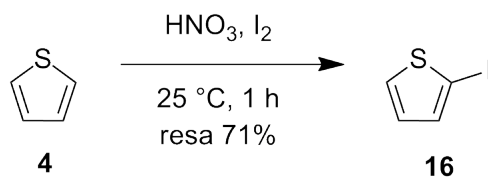


La reazione viene condotta in un pallone da 100 mL a tre colli, munito di ancorotta magnetica, imbuto gocciolatore e refrigerante a bolle. Una soluzione del derivato tienilico **16** (2.33 g, 11.1 mmol) e Mg (0.28 g, 11 mmol) in THF anidro (10 mL) viene scaldata a refluxo per 30 min e successivamente portata a temperatura ambiente. Si aggiunge quindi alla miscela di reazione una soluzione del rimanente derivato **16** (2.32 g, 11.0 mmol) e CuBr (161 mg, 1.12 mmol) in THF (10 mL). La reazione procede a temperatura ambiente nel corso della notte. La reazione è spenta con acqua milliQ (30 mL), lavata con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 30 mL) e le fasi organiche riunite sono lavate con *brine* (100 mL) ed anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il residuo ottenuto rimuovendo il solvente a pressione ridotta viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente ETP,  $R_f$ : 0.85) ottenendo il prodotto **15** come liquido incolore (1.62 g, 9.74 mmol, resa 88 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.23 (dd,  $J = 5.0, 1.0$  Hz, 2 H, Th) 7.20 (dd,  $J = 3.6, 0.96$  Hz, 2 H, Th), 7.03 (dd,  $J = 5.2, 3.6$  Hz, 2 H, Th).

#### 4.4.18 Sintesi del 2-iodotiofene (16)

La reazione viene condotta in un pallone da 100 mL a tre colli, munito di ancorotta magnetica, imbuto gocciolatore, e refrigerante a bolle.  $\text{HNO}_3$  65 % w/w (2.1 mL, 50 mmol) viene gocciolato ad una miscela di tiofene **4** (5.0 mL, 38 mmol) e  $\text{I}_2$  (8.0 g, 31 mmol). La reazione procede per 1 h a temperatura

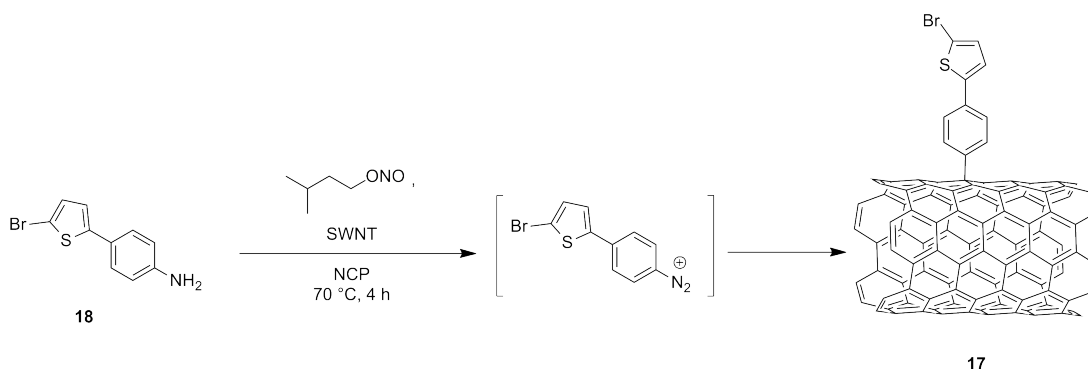


ambiente, al termine dei quali si aggiunge una soluzione acquosa 1 M di NaOH (50 mL, 50 mmol), raggiungendo la neutralità della soluzione. La fase acquosa è lavata con Et<sub>2</sub>O (3 x 40 mL) e le fasi organiche riunite sono retrolavate con *brine* (70 mL) ed anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il prodotto **16** è ottenuto come olio incolore per distillazione frazionata (4.70 g, 22.4 mmol, resa 71 %).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.14 (dd, *J* = 5.4, 1.1 Hz, 1 H, H<sub>5</sub>), 7.06 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1 H, H<sub>3</sub>), 6.61 (dd, *J* = 5.4, 3.6 Hz, 1 H, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 136.8 (Th), 131.5 (Th), 128.9 (Th), 73.5 (C-I).

#### 4.4.19 Derivatizzazione SWNT: campione 17



La derivatizzazione dei SWNT è stata condotta in un pallone da 100 mL ad un collo munito di agitatore magnetico e refrigerante a bolle. Essendo l'intermedio di reazione un sale di diazonio arilico potenzialmente esplosivo, si raccomanda l'utilizzo di opportune misure di protezione. Per effettuare questa reazione sono state eseguite in ordine le seguenti procedure descritte nel Paragrafo 4.3 a pagina 88:

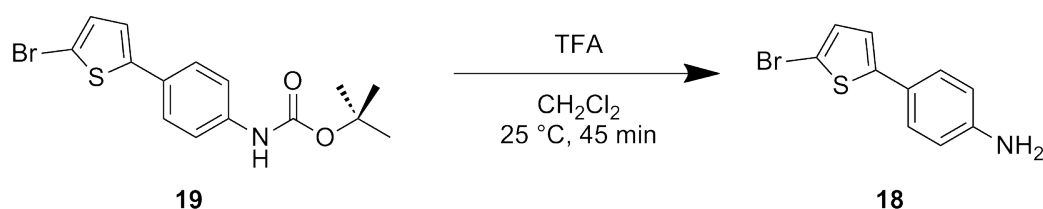
- Procedura di dispersione di CNT (**a**) HiPCO P2150 (5.0 mg, 0.42 mmol di C);
- Procedura di derivatizzazione di CNT (**b**) con l'anilina **18** derivata dallo sblocco del carbammato **19** (110 mg, 0.42 mmol) e isopentil nitrito (100 μL, 0.74 mmol) in batch;
- Procedura di purificazione (**d**);

- Procedura di caratterizzazione (e).

**Solubilità in DMF** per ogni estratto ( $\text{mg mL}^{-1}$ ): 0.437 (1), 0.046 (2), 0.012 (3), 0.004 (4), 0.003 (5), 0.002 (6), 0.004 (7), 0.002 (8), 0.002 (9), 0.002 (10).

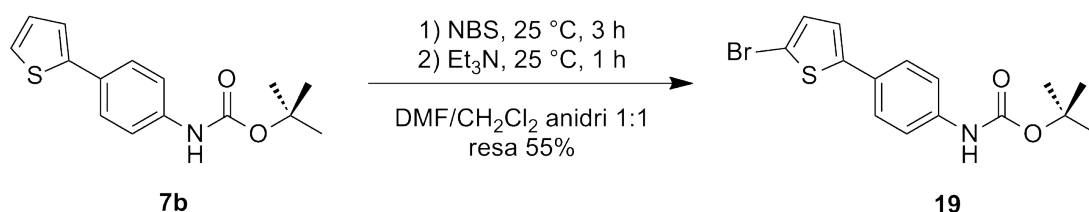
**Raman** (thin film, intensità relativa) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2616 (0.25, 2D), 1920 (0.05, iTOLA), 1593 (1, G), 1555 (0.26), 1310 (0.43, D), 1030-1070 (0.02), 841 (0.02, IFM), 585-635 (0.019, IFM), 385-490 (0.021, IFM), 288 (0.029, RBM), 258 (0.06, RBM), 221 (0.02, RBM), 199 (0.02, RBM).

#### 4.4.20 Sintesi dell'4-([5-bromotiofen]-2-il) anilina (**18**)



La reazione viene condotta in un pallone da 50 mL, munito di ancoretta magnetica. TFA (40  $\mu\text{L}$ , 0.52 mmol) viene aggiunto ad una soluzione del carbammato **19** (150 mg, 0.42 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). La reazione procede a temperatura ambiente per 45 min ed è quindi spenta con una soluzione acquosa 1 M di NaOH (100 mL). La fase acquosa è lavata con AcOEt (3 x 30 mL), le fasi organiche riunite sono lavate con una soluzione acquosa al 10 % di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (100 mL) ed anidificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Il solido ottenuto per rimozione a pressione ridotta del solvente **18** è utilizzato senza ulteriori purificazioni per lo step successivo.

#### 4.4.21 Sintesi del *tert*-butil *N*-(4-([5-bromotiofen]-2-il)fenil) carbammato (**19**)



La reazione è condotta in atmosfera inerte in un pallone da 50 mL a tre colli, munito di ancoretta magnetica. NBS è cristallizzata da acqua prima dell'utilizzo. NBS (178 mg, 1.0 mmol) è aggiunta ad una soluzione del carbammato

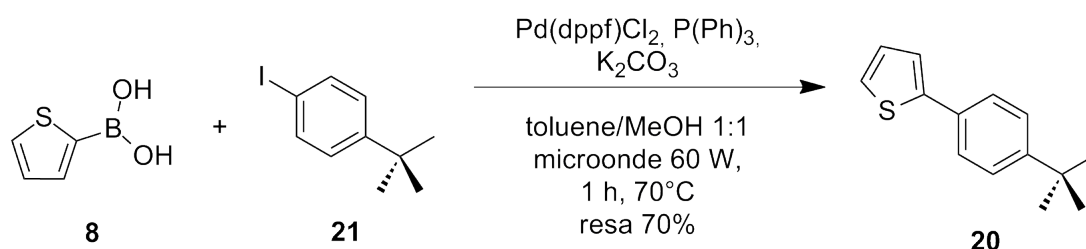


**7b** (250 mg, 0.91 mmol) in una miscela 1:1 DMF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). La reazione viene lasciata procedere per 3 h a temperatura ambiente. Successivamente si aggiunge Et<sub>3</sub>N (190 μL, 1.36 mmol). Dopo 1 h la reazione è spenta con una soluzione acquosa al 10 % di NH<sub>4</sub>Cl (10 mL) e la fase acquosa è lavata con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 70 mL). Le fasi organiche riunite sono anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ed il solvente viene allontanato a pressione ridotta ottenendo un solido marroncino che viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente: toluene, R<sub>f</sub>: 0.35) ottenendo il prodotto **19** come solido bianco (0.177 g, 0.50 mmol, resa 55 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.41-7.30 (m, 4 H, Ph), 6.96 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H, Th), 6.92 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H, Th), 6.57 (b, 1 H, NH), 1.53 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 152.7 (C=O), 145.7 (Ph), 138.2 (Th), 130.9 (Ph), 128.7 (Ph), 126.4 (Th), 122.7 (Th), 118.9 (Ph), 110.7 (C-Br), 80.9 (O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.5 (O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

#### 4.4.22 Sintesi del 2-[4-(*tert*-butil)]fenil] tiofene (**20**)



La reazione è condotta in atmosfera inerte utilizzando il reattore a microonde CEM Discover. Una dispersione di acido boronico **8** (80 mg, 0.62 mmol), 4-*tert*-butil-1-iodobenzene **21** (0.90 mg, 0.51 mmol), P(Ph)<sub>3</sub> (5 mg, 0.01 mmol), Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (41 mg, 0.05 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.15 g, 1.1 mmol) in 1:1 MeOH/toluene (4 mL) viene sottoposta ad una rampa di 60 W a 70 °C per 1 h con flusso di raffreddamento impostato a 100 kPa e agitazione magnetica. La reazione viene spenta con una soluzione acquosa al 10 % di NH<sub>4</sub>Cl (5 mL) e lavata con AcOEt (3 x 30 mL). Le fasi organiche riunite sono seccate su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ed il solido scuro ottenuto per rimozione del solvente a pressione ridotta viene purificato per cromatografia gravimetrica (fase stazionaria: gel di silice, eluente 10:1 toluene, R<sub>f</sub>: 0.43) ottenendo il prodotto **7b** come solido giallino (77 mg, 0.36 mmol, resa 70 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, Ph), 7.27 (dd, *J* = 3.5, 0.98 Hz, 1 H, Th), 7.23 (dd, *J* = 5.1, 1.0 Hz, 1 H, Th), 7.05 (dd, *J* = 5.0, 3.6 Hz, 1 H, Th), 1.35 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 150.7 (Ph), 144.6 (Th), 131.8 (Ph), 128.0 (Ph), 125.9 (Th), 125.8 (Th), 124.4 (Th), 122.8 (Ph), 34.7 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.4 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

Capitolo **5**

## Caratterizzazione campioni

## 2-amminotiofene (2)

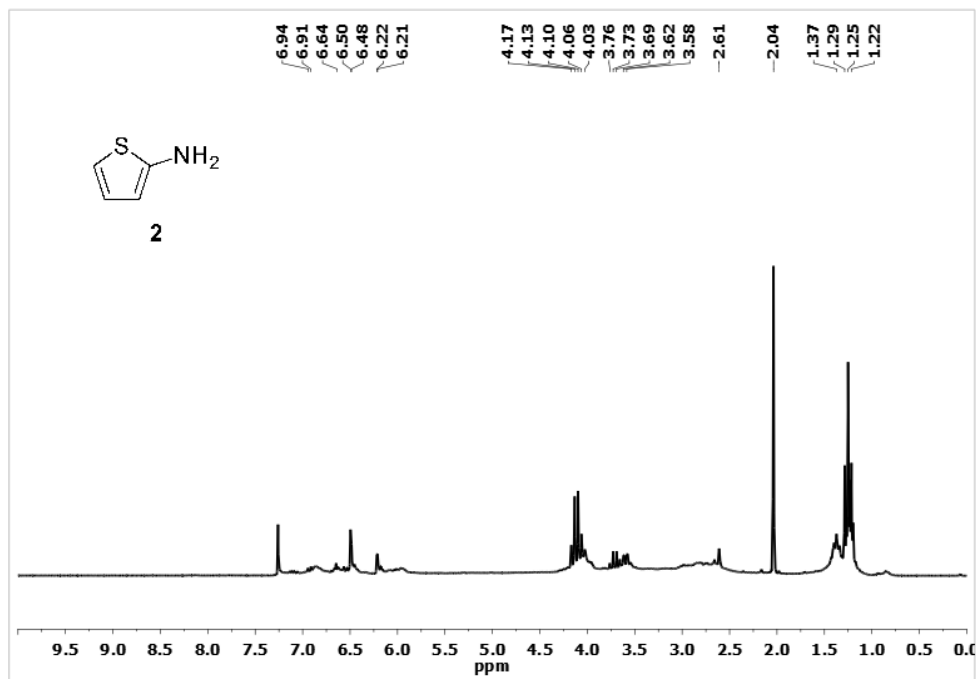


Figura (5.1): Spettro <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) di 2

## 2-nitrotiofene (3)

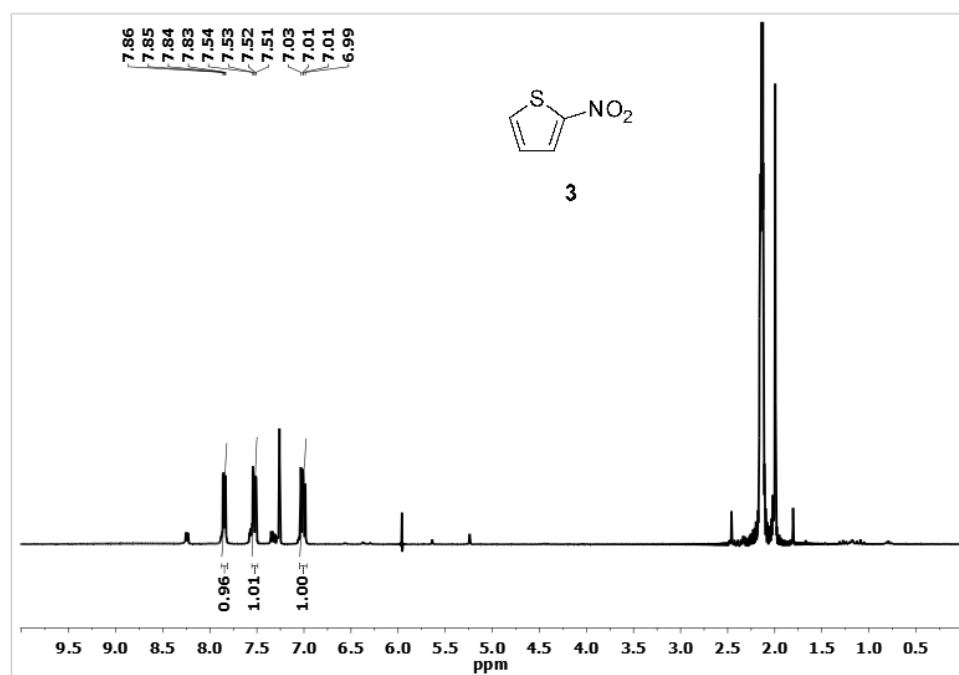


Figura (5.2): Spettro <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) di 3

## Campione 5a

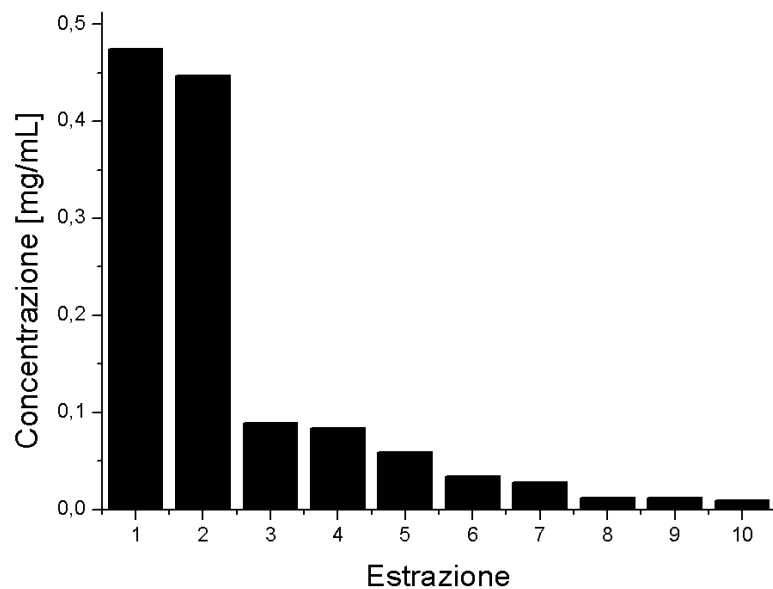


Figura (5.3): Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT 5a

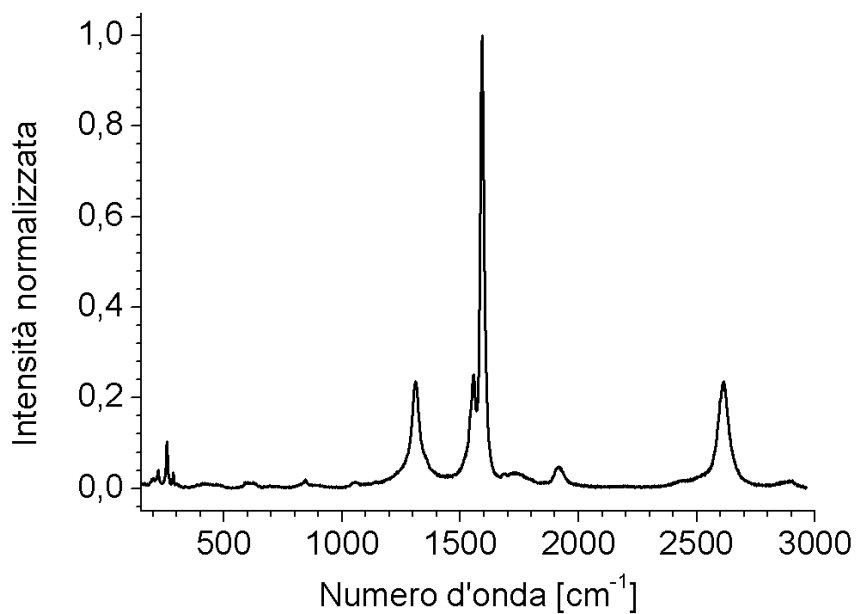
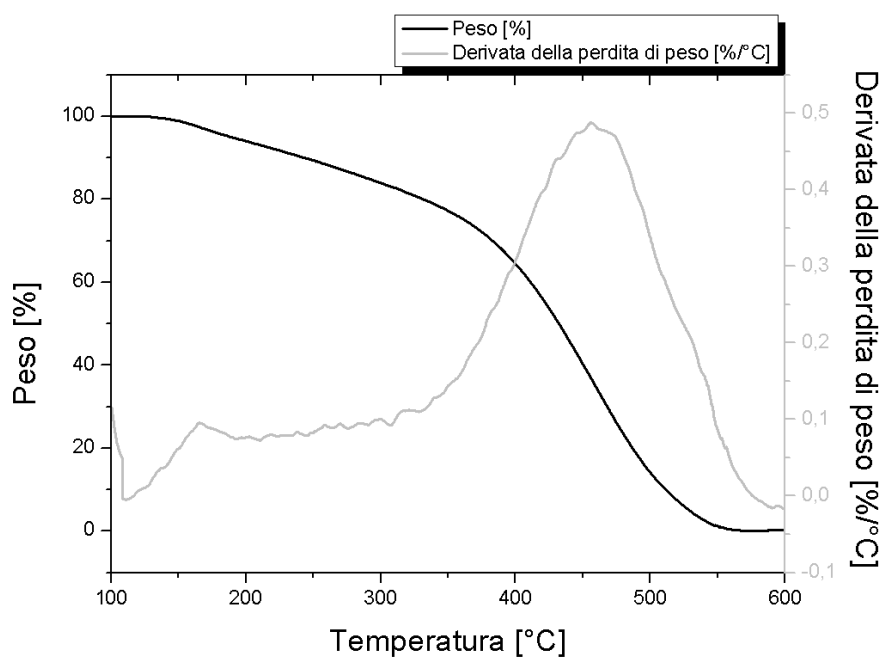
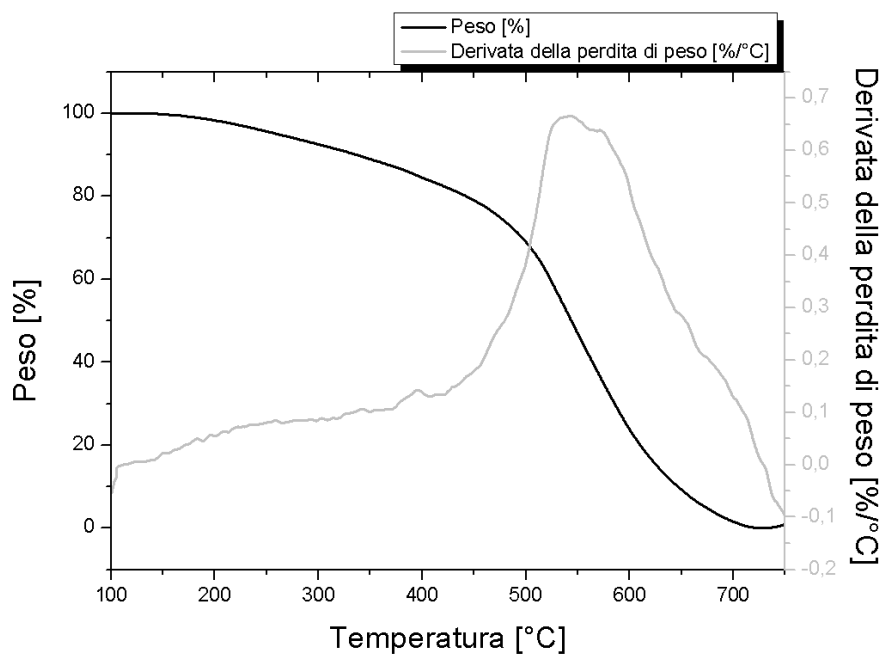


Figura (5.4): Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di 5a



**Figura (5.5):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione 5a e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.6):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione 5a e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)

## Campione 5b

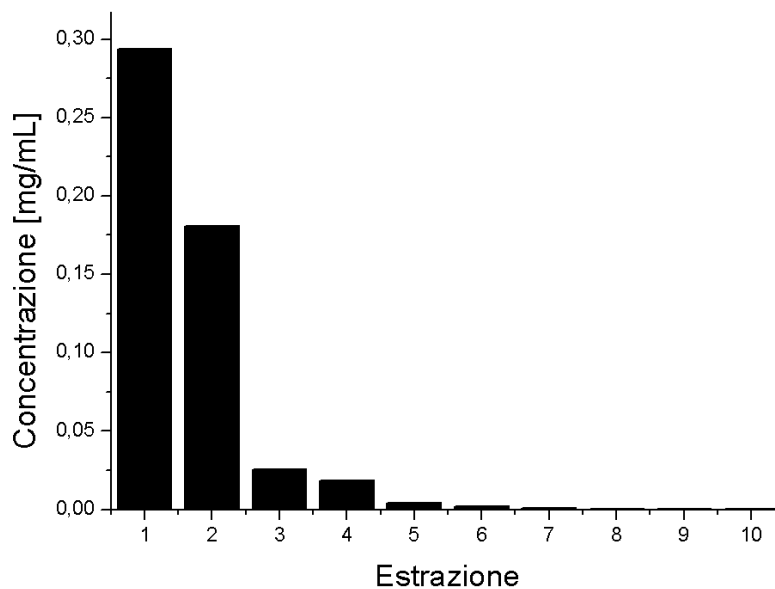


Figura (5.7): Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT 5b

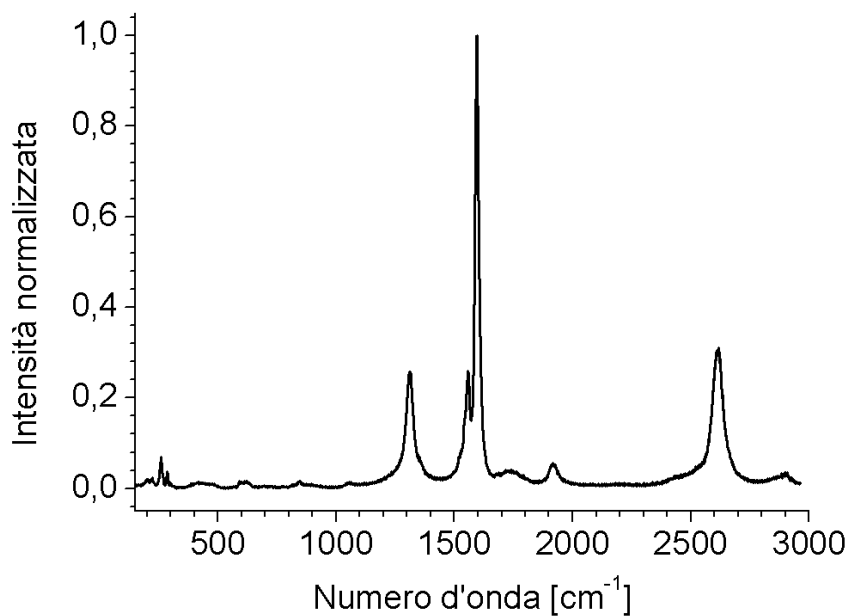
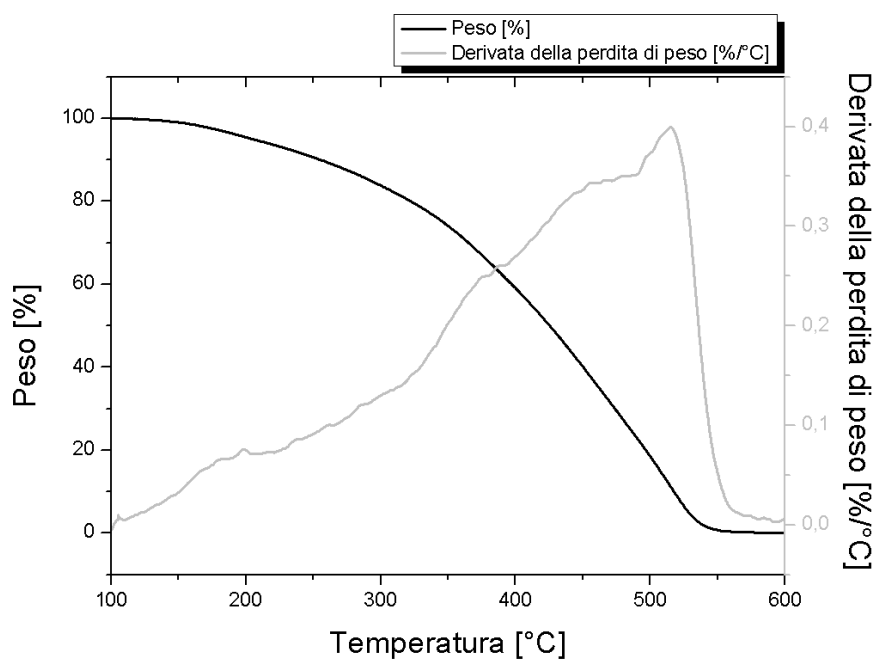
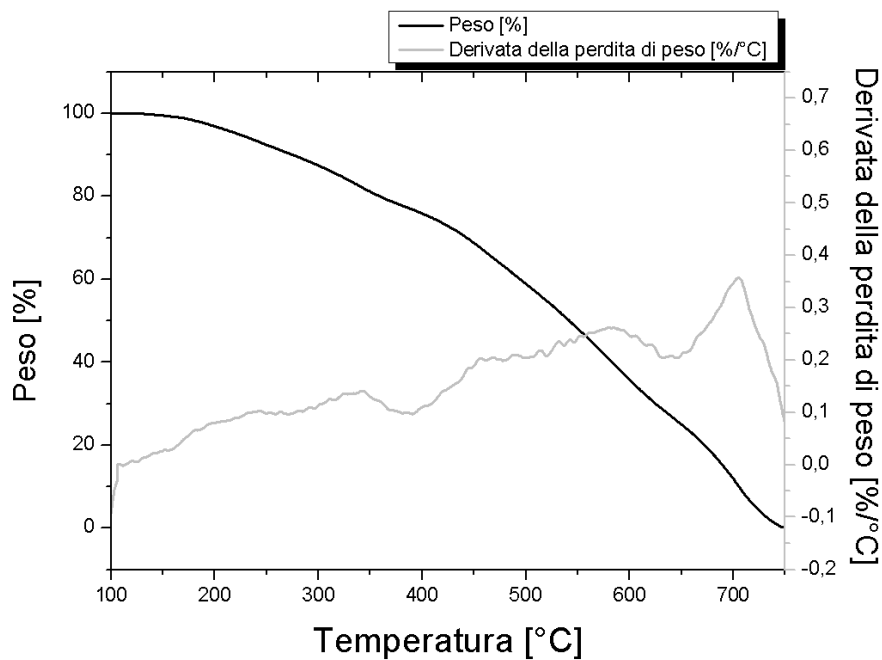


Figura (5.8): Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di 5b



**Figura (5.9):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione **5b** e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.10):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione **5b** e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



## Campione 5c

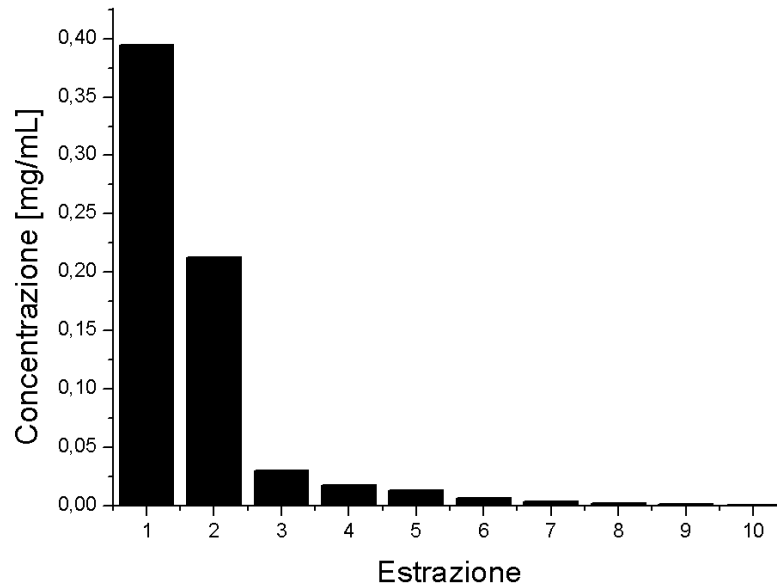


Figura (5.11): Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT 5c

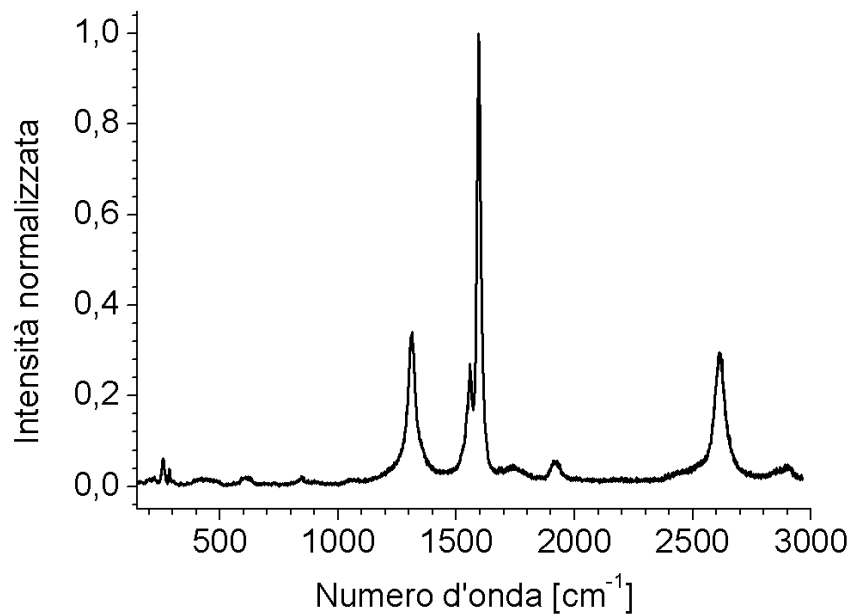
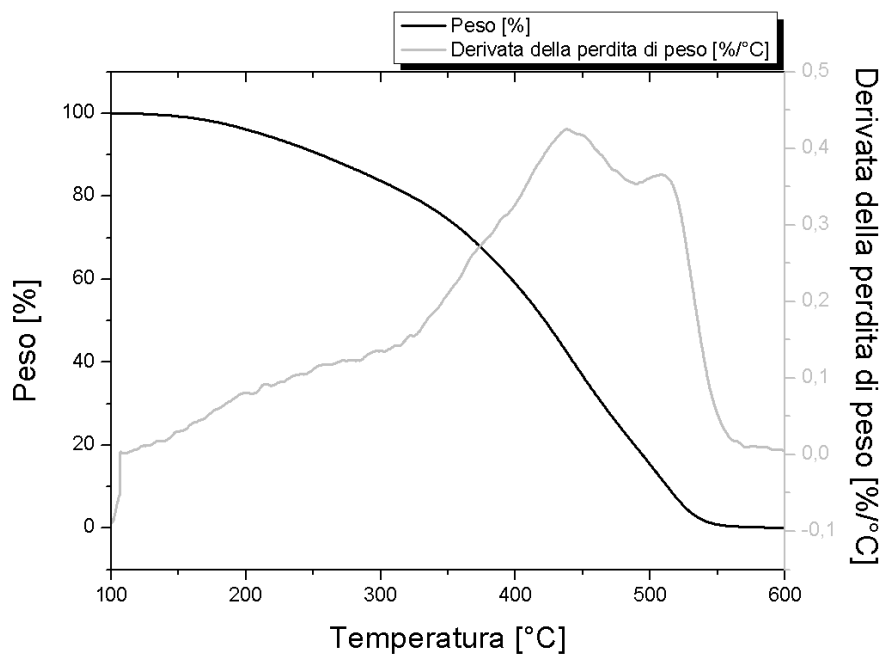
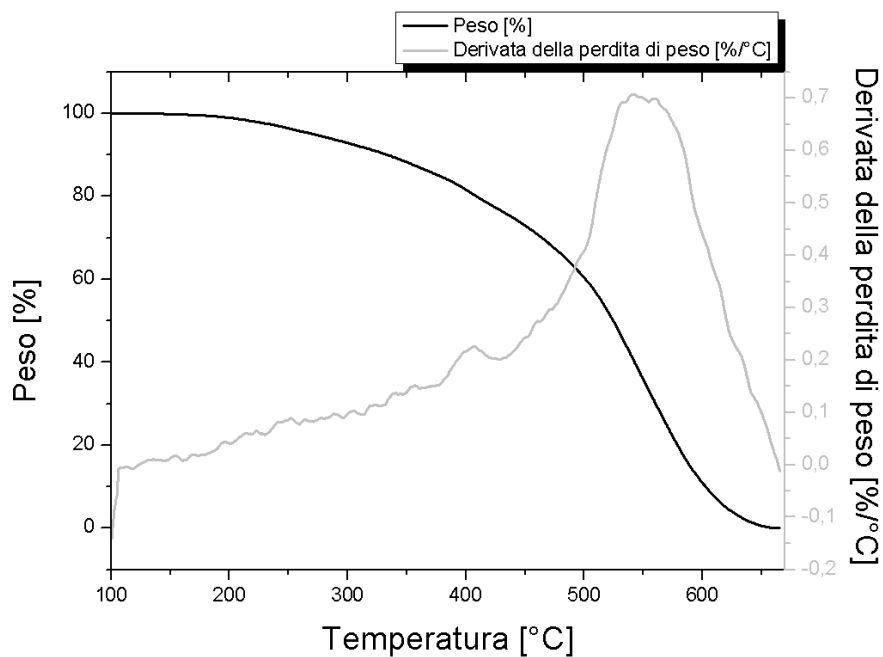


Figura (5.12): Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di 5c



**Figura (5.13):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione 5c e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.14):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione 5c e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)

## Campione 5d

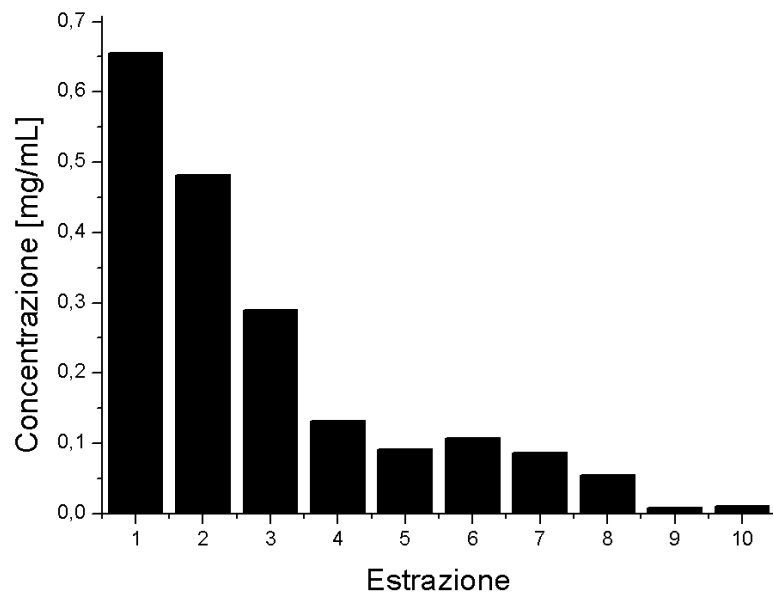


Figura (5.15): Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT 5d

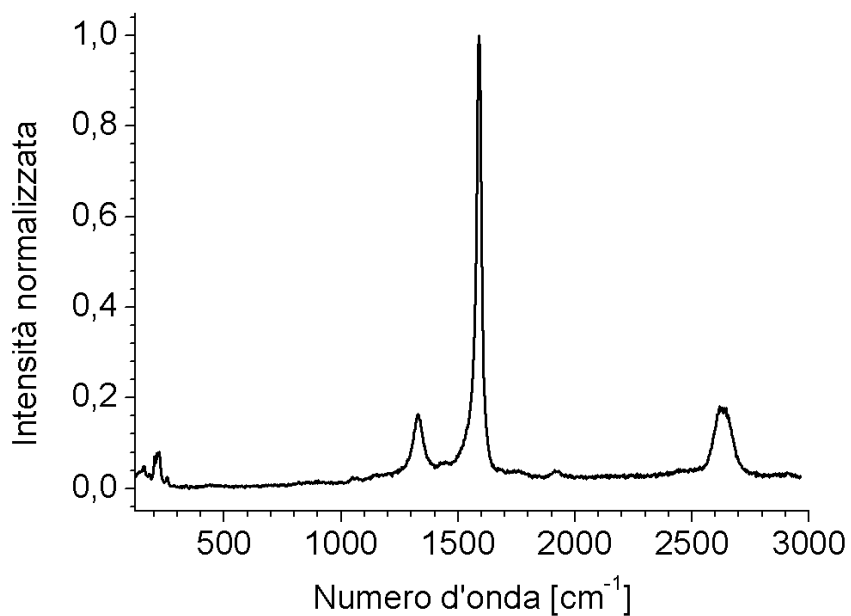
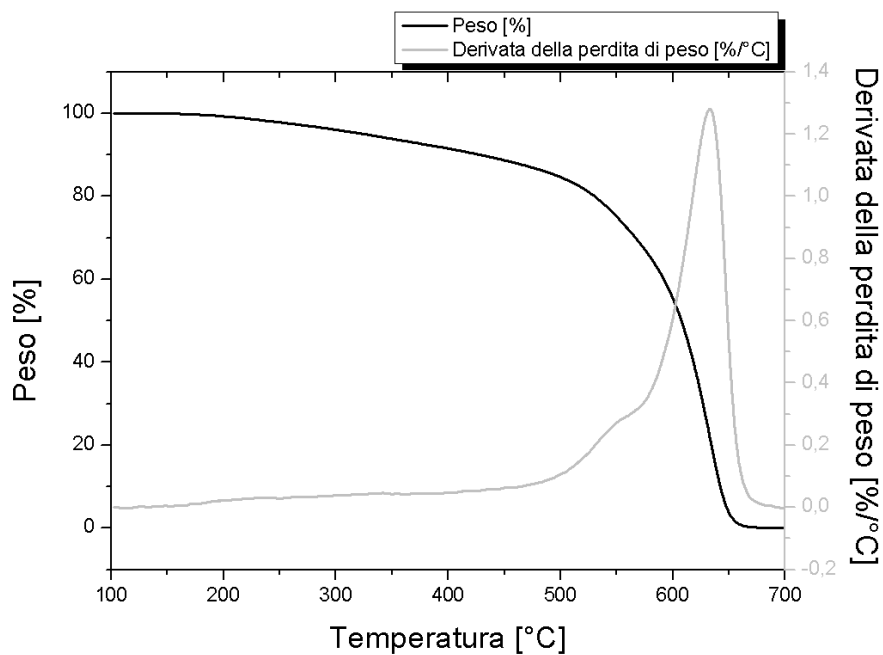
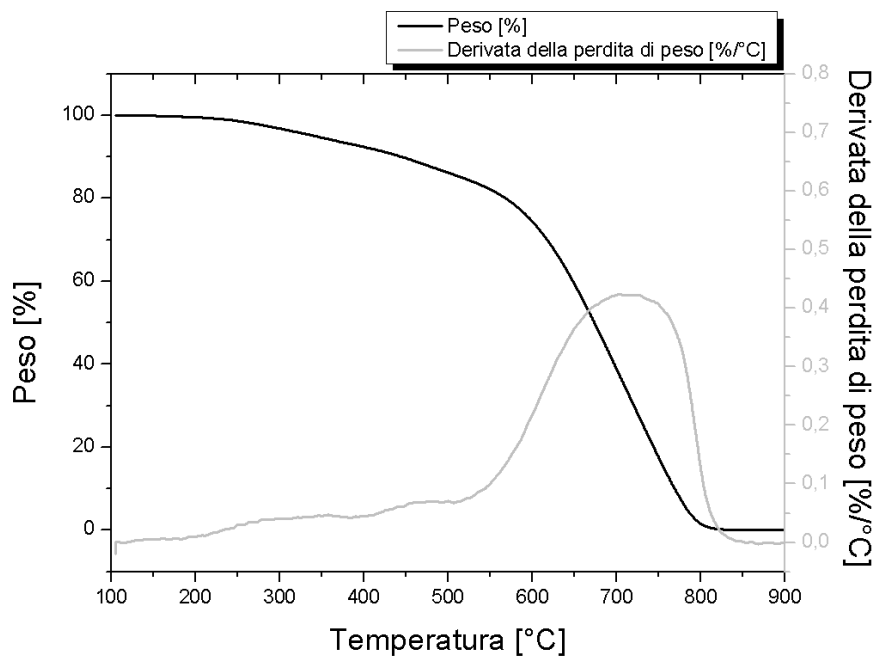


Figura (5.16): Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di 5d

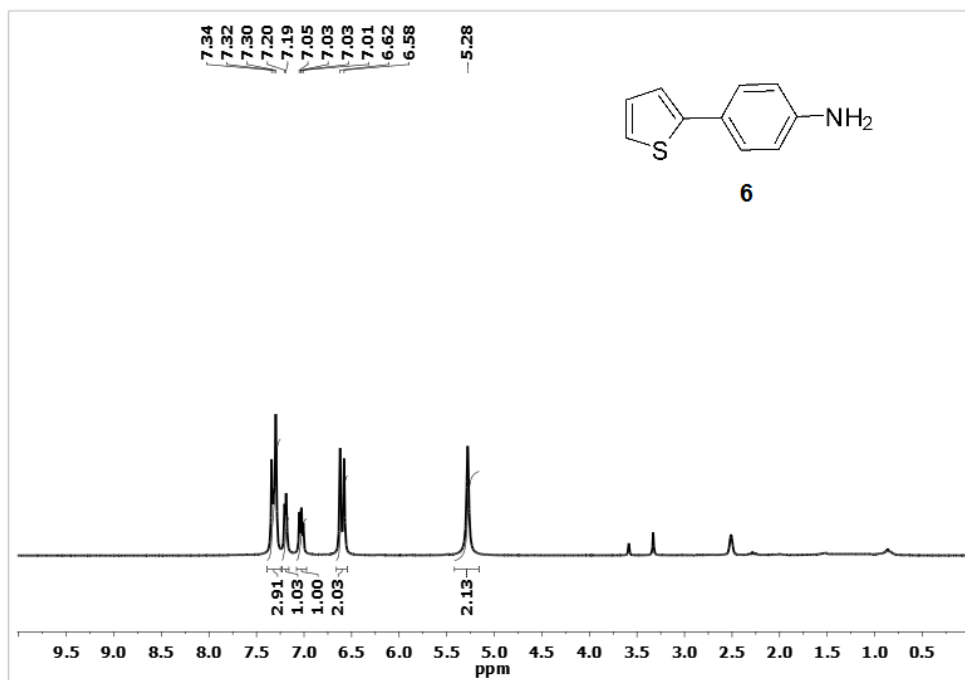
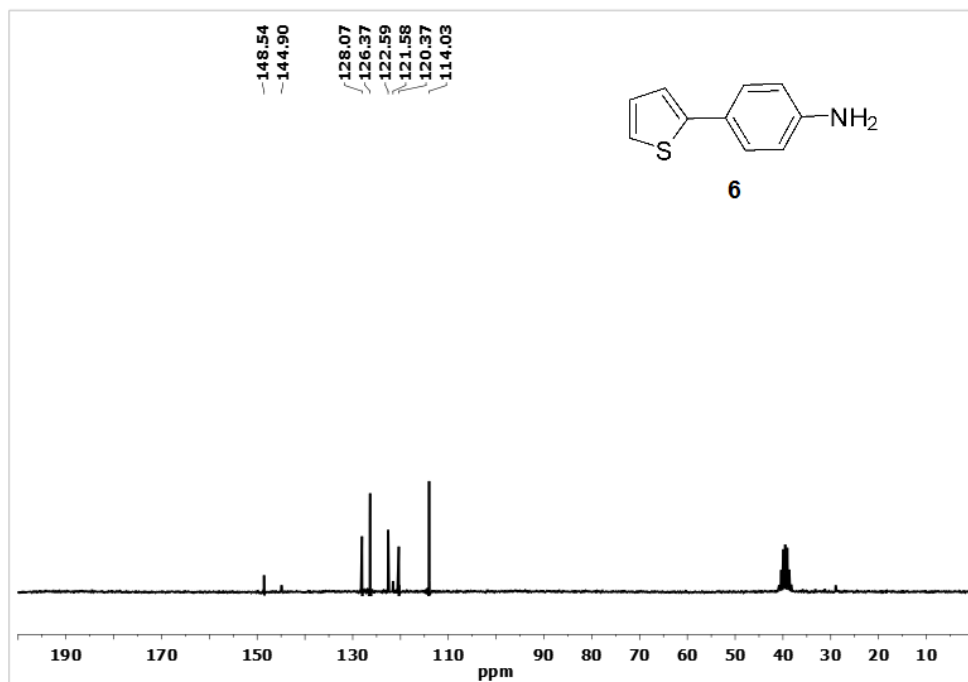


**Figura (5.17):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione 5d e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.18):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione 5d e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)

## 4-(tiofen-2-il)anilina (6) - sblocco 7a

Figura (5.19): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) di 6Figura (5.20): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) di 6

## 4-(tiofen-2-il)anilina (6) - sblocco 7b

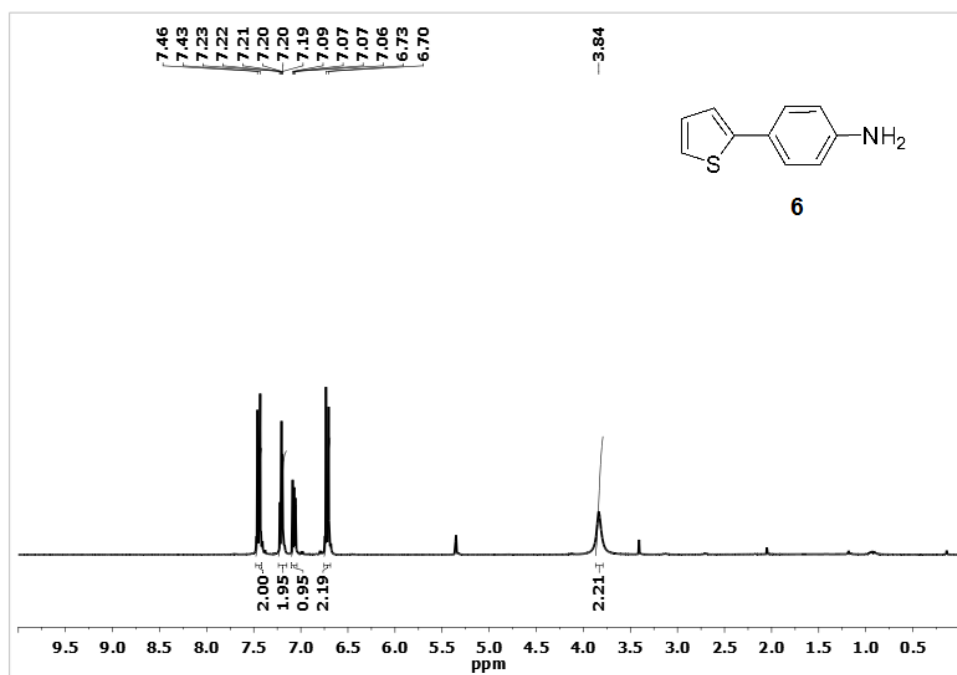


Figura (5.21): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 6

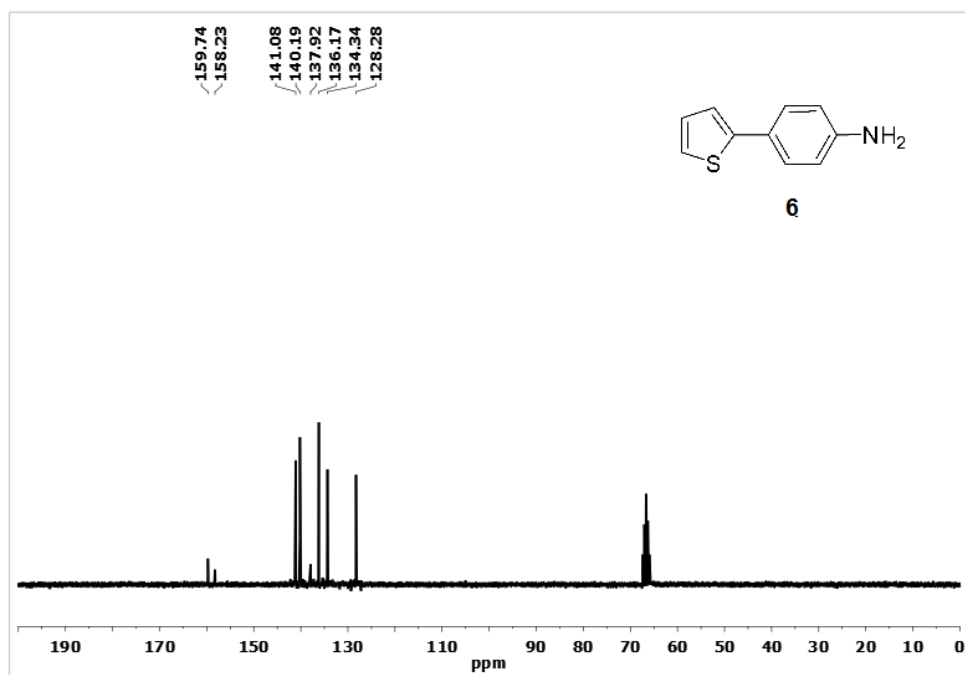


Figura (5.22): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 6

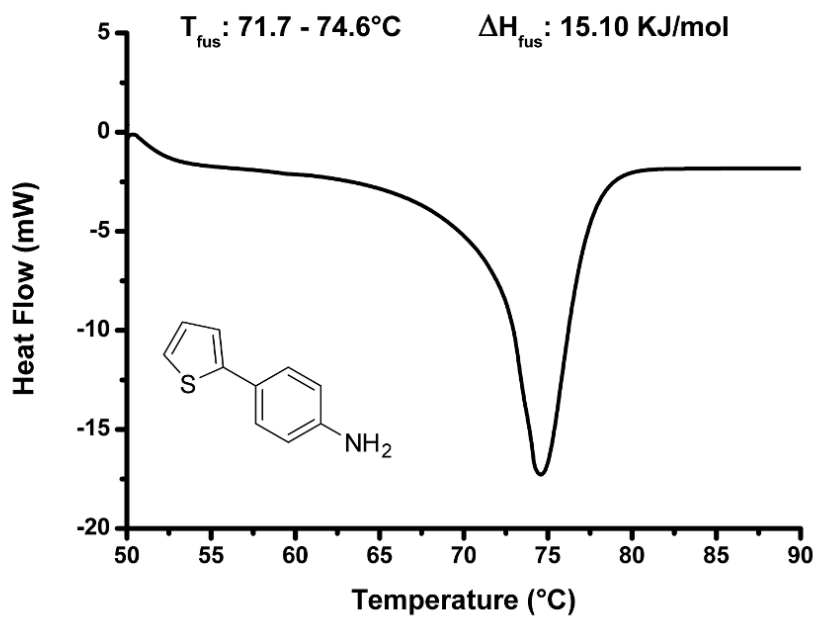


Figura (5.23): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di 6

## N-(4-(tien-2-il)fenil)acetammide (7a)

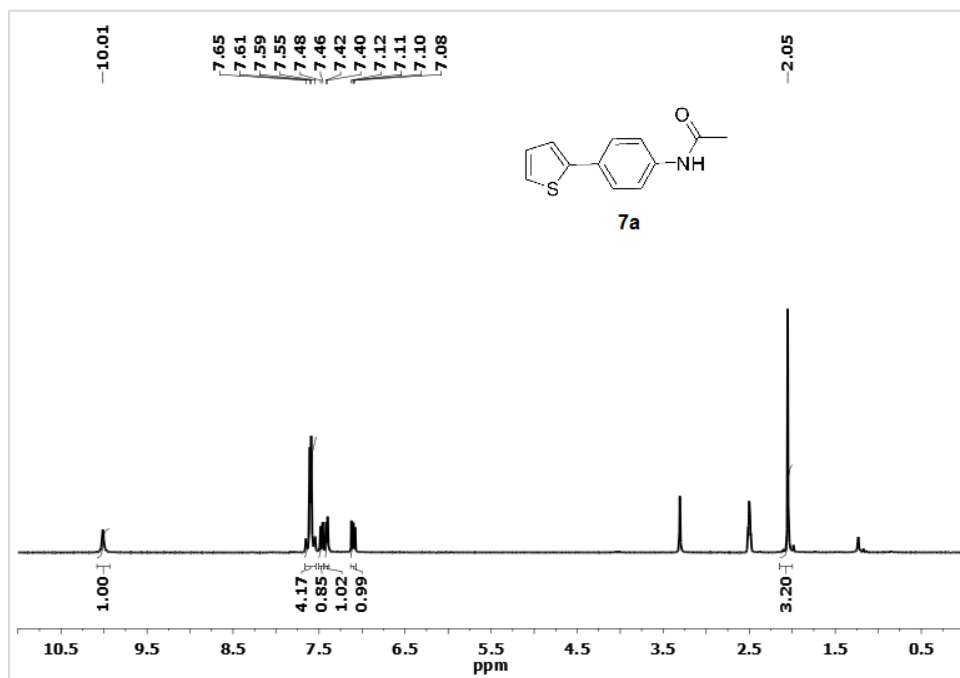


Figura (5.24): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) di 7a

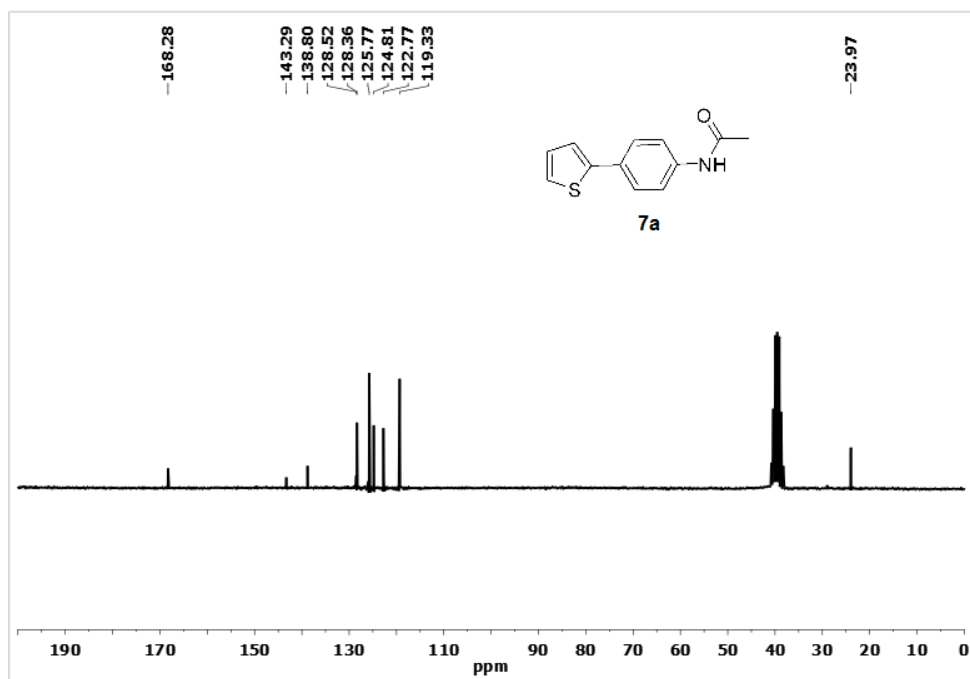
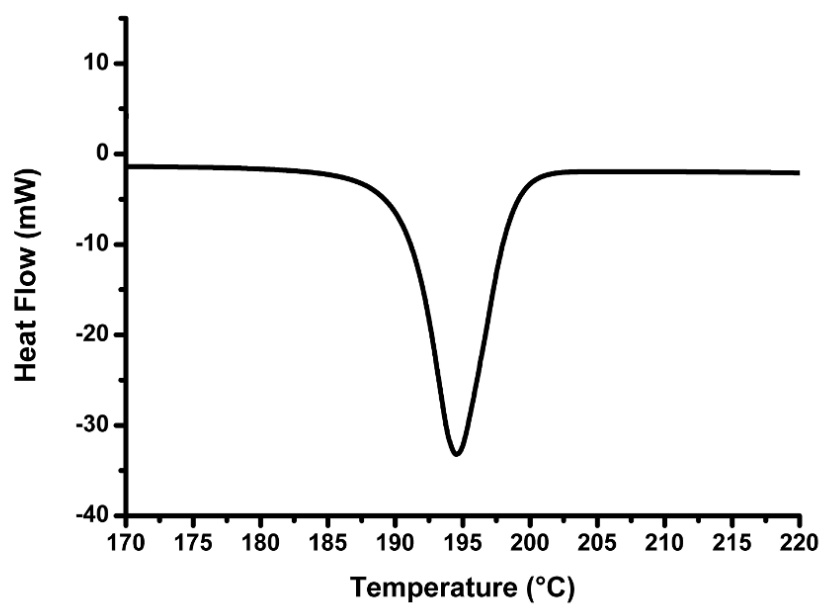


Figura (5.25): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) di 7a





**Figura (5.26):** *Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di 7a*

*tert*-butil *N*-(4-(tien-2-il)fenil) carbammato (7b)

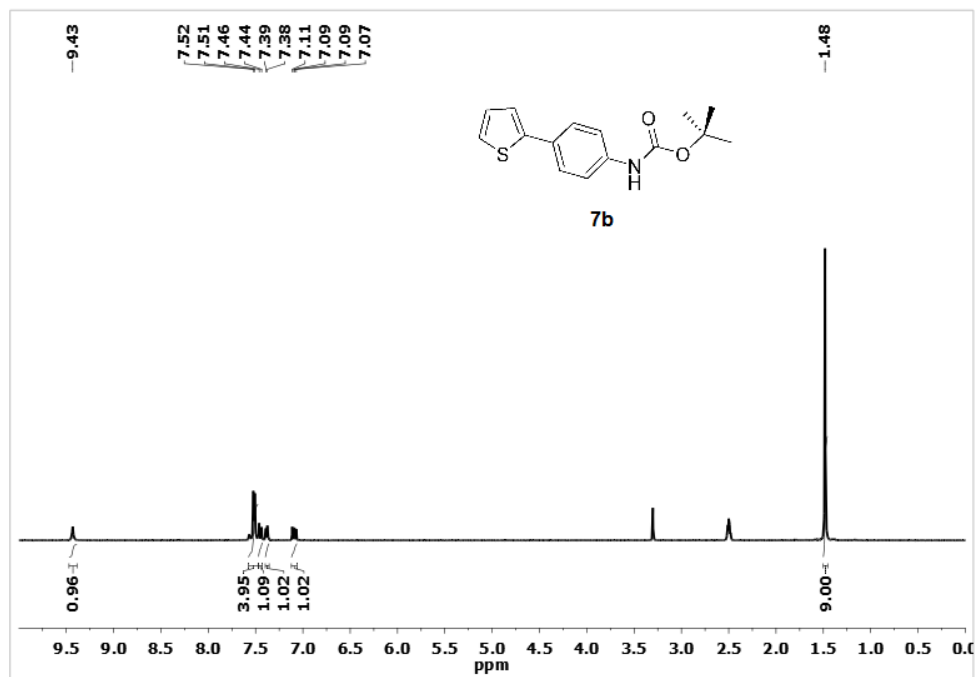


Figura (5.27): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 7b

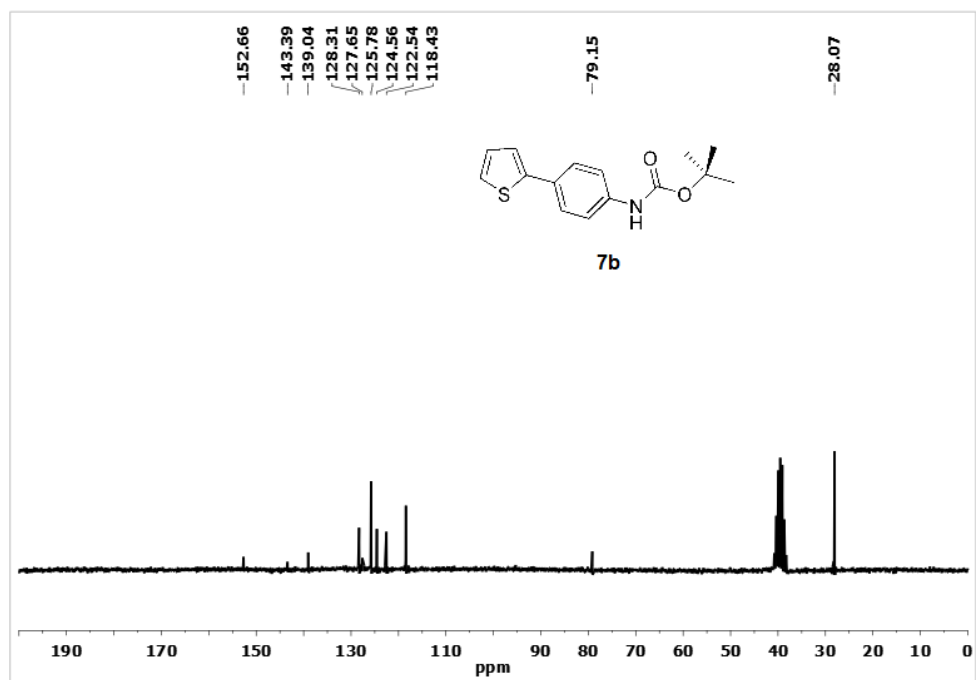


Figura (5.28): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (63 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 7b

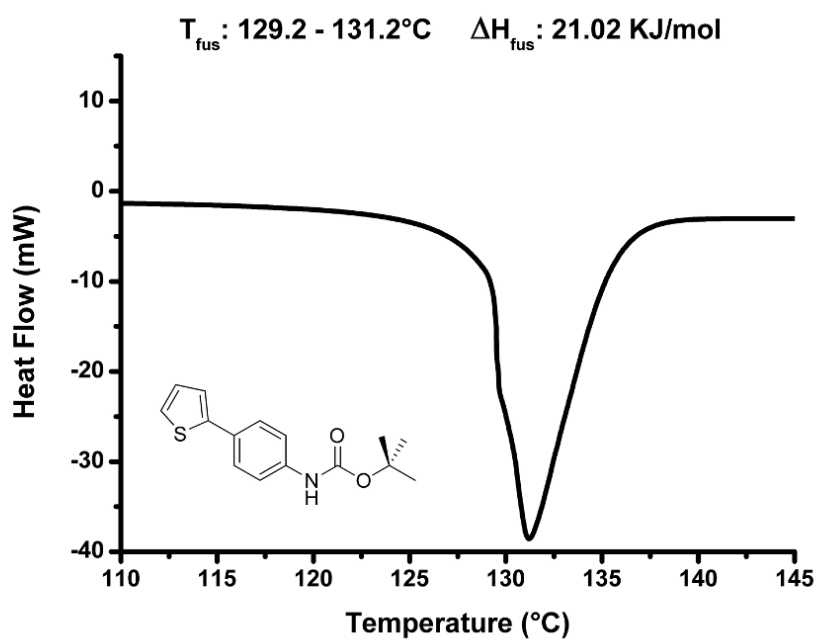


Figura (5.29): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di **7b**

## acido tien-2-il boronico (8)

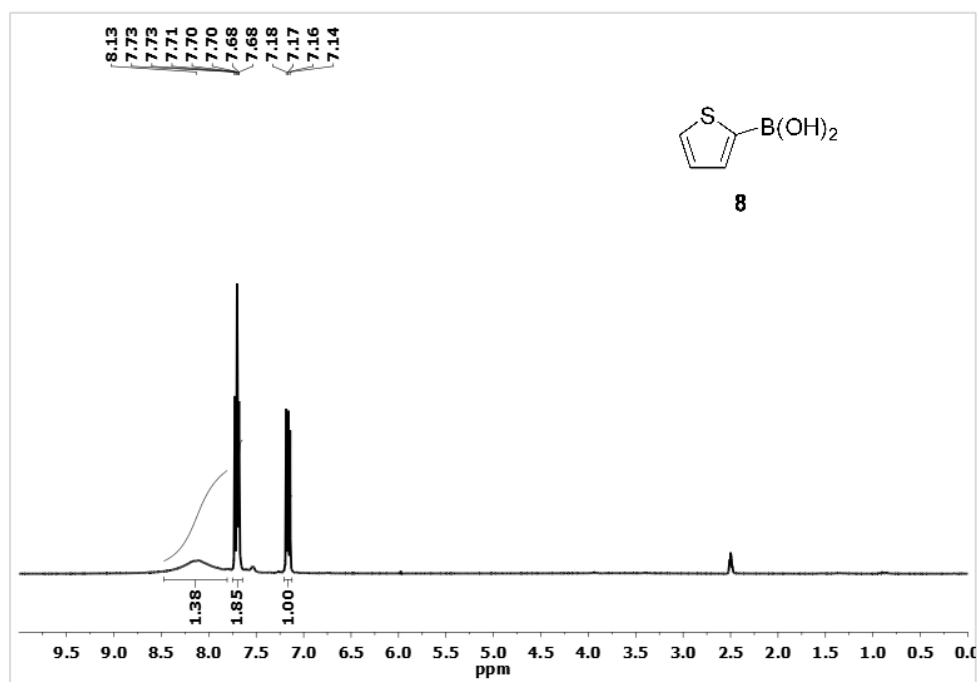


Figura (5.30): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 8

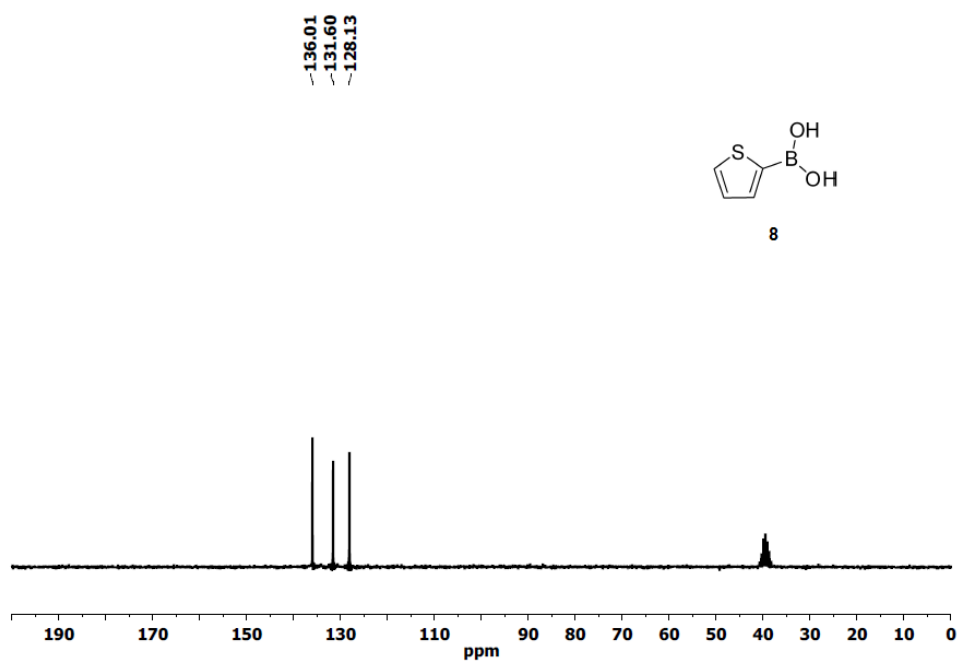


Figura (5.31): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 8

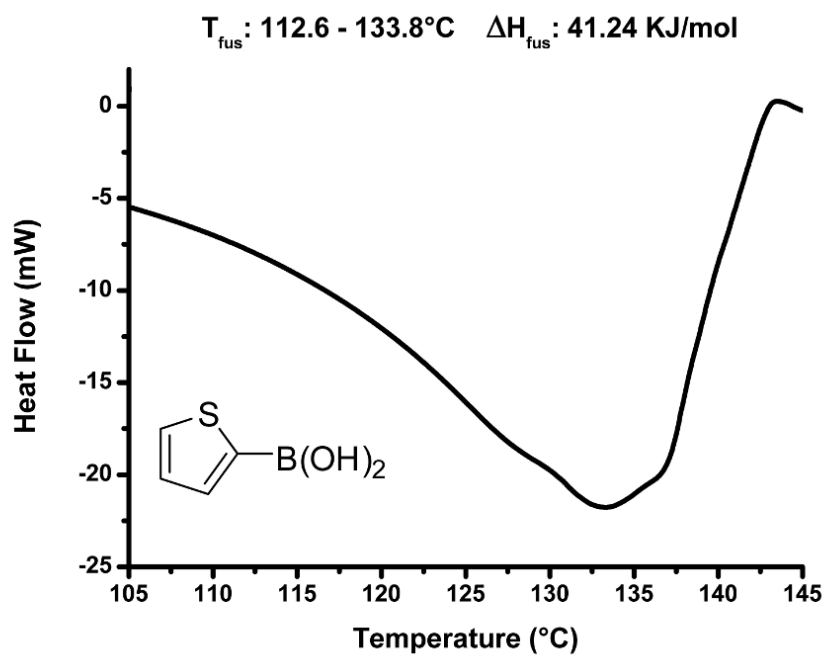


Figura (5.32): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di 8

## N-(4-iodofenil) acetammide (9a)

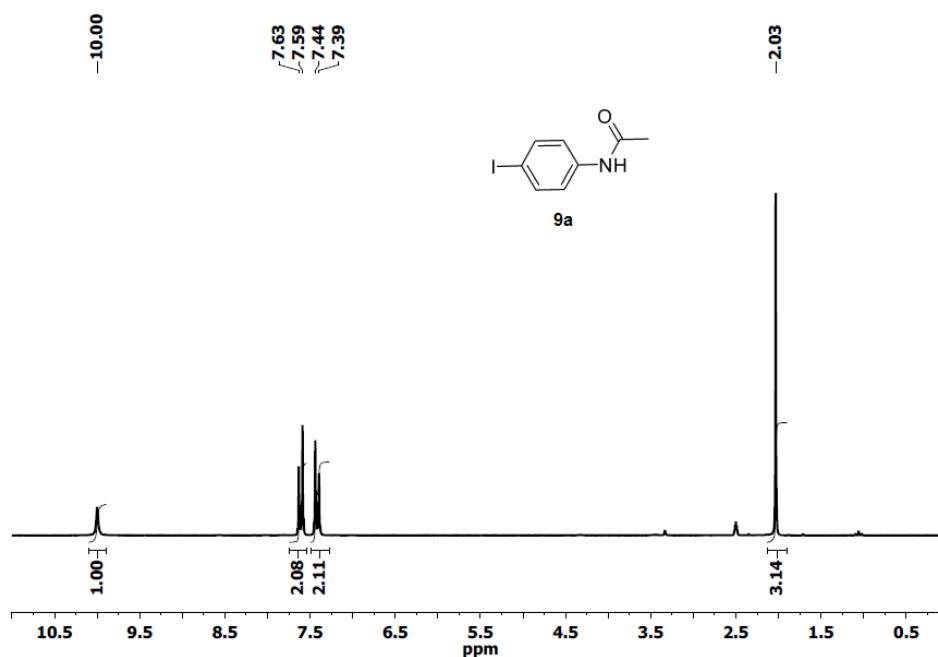


Figura (5.33): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 9a

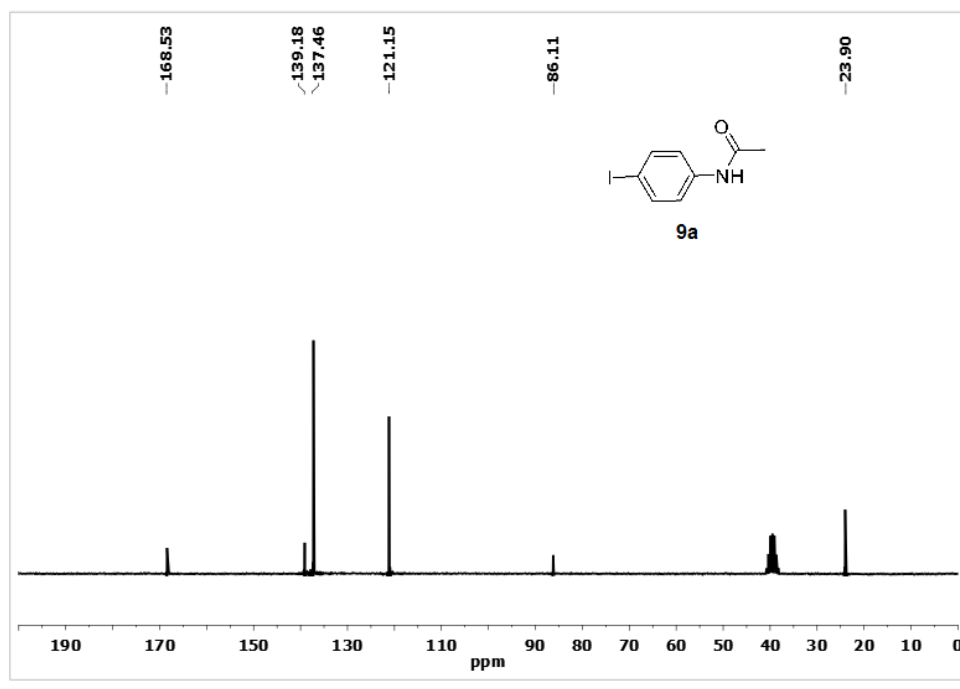


Figura (5.34): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 9a

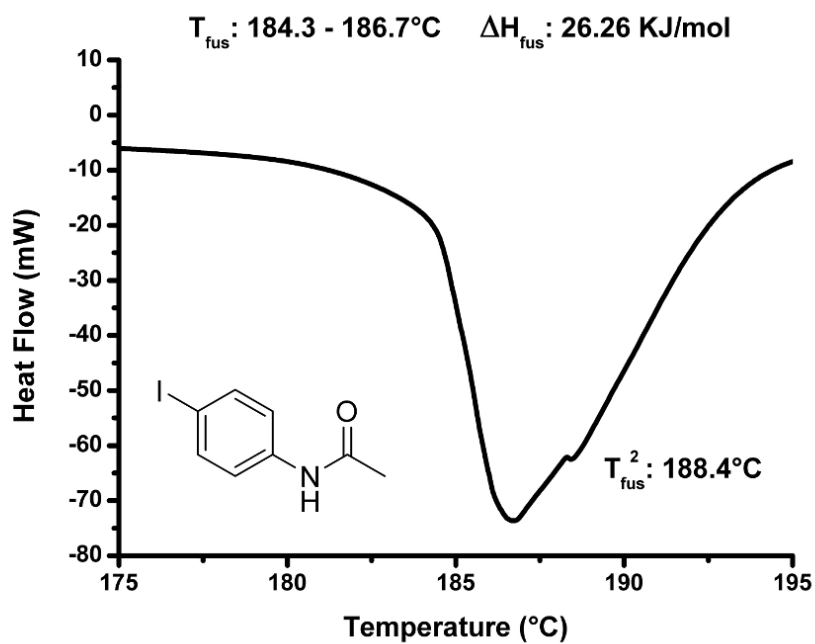


Figura (5.35): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  di **9a**

*tert*-butil *N*-(4-iodofenil) carbammato (**9b**)

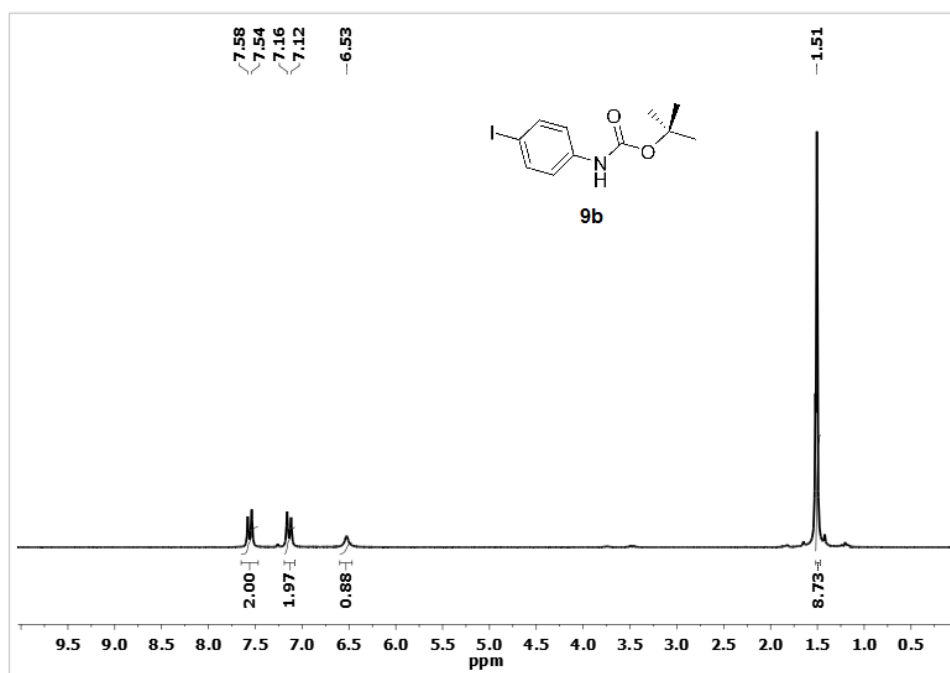


Figura (5.36): Spettro <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) di **9b**

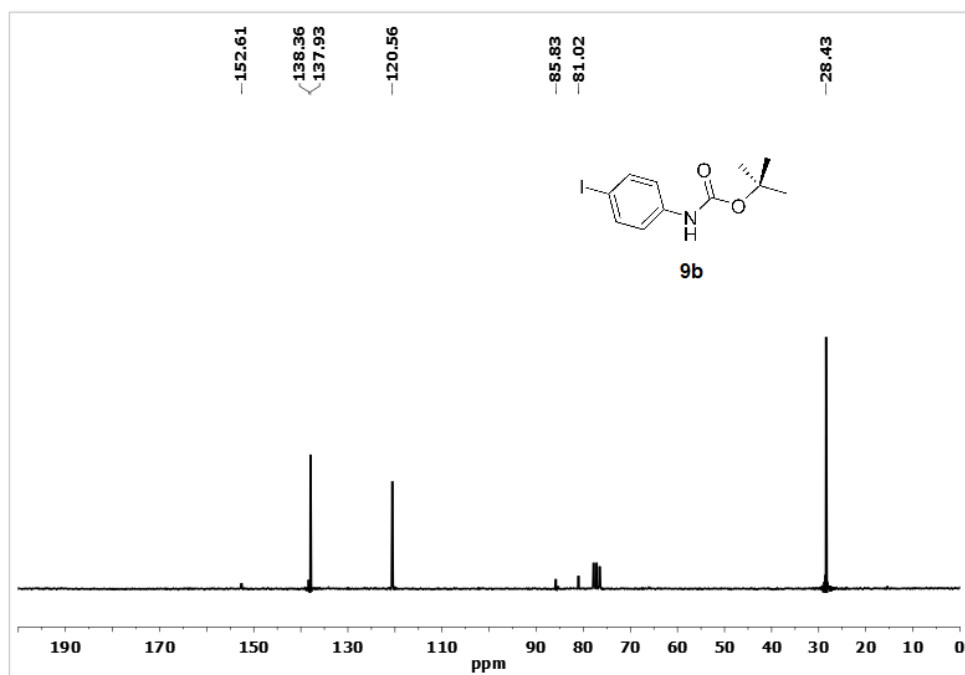


Figura (5.37): Spettro <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) di **9b**



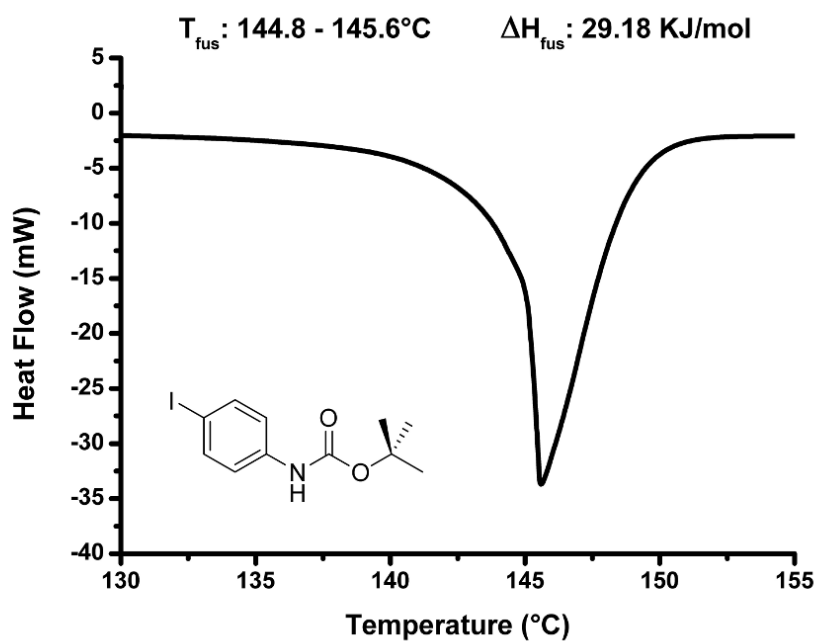
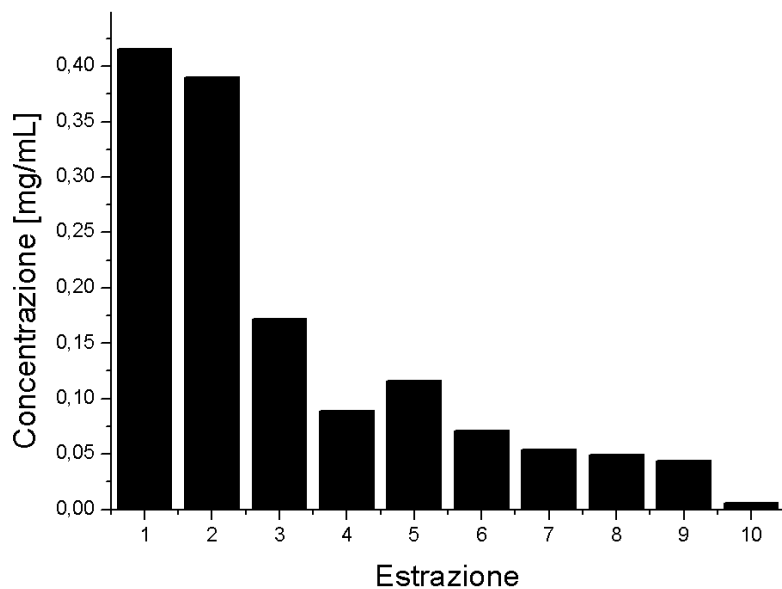
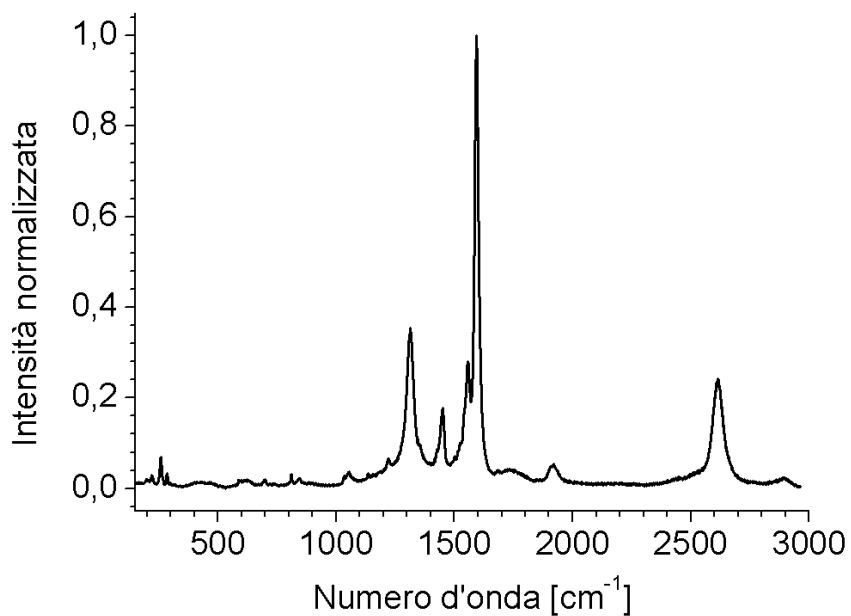


Figura (5.38): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di **9b**

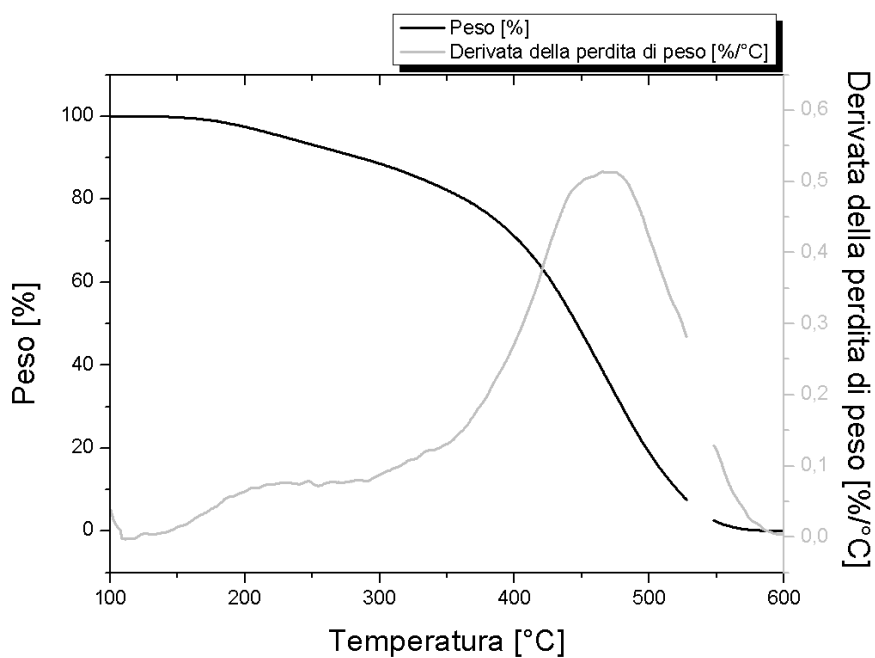
## Campione 11



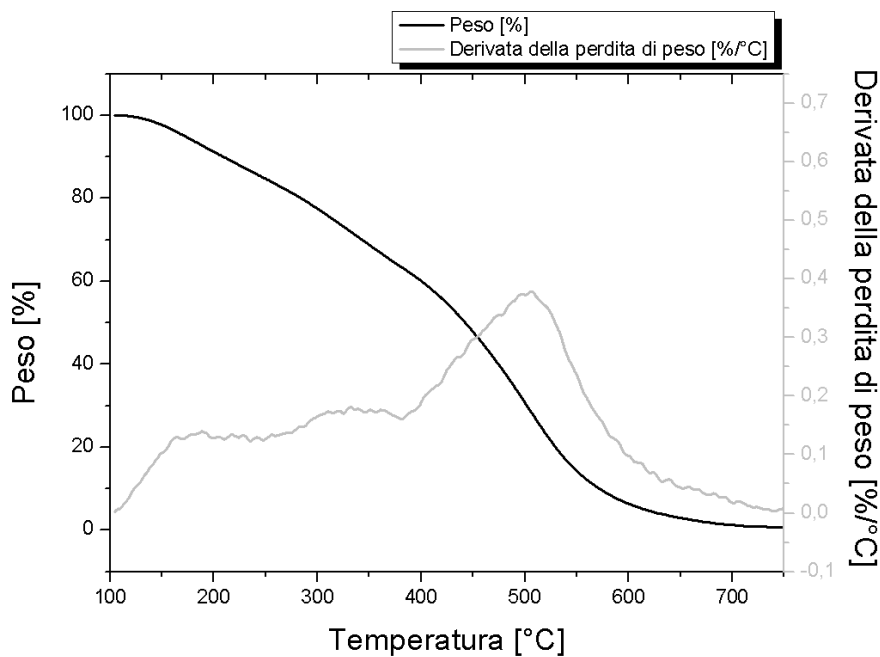
**Figura (5.39):** Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT **11**



**Figura (5.40):** Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di **11**



**Figura (5.41):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione **11** e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.42):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione **11** e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)

*tert*-butil *N*-(4-([2,2'-ditiofen]-5-il)fenil) carbammato (13)

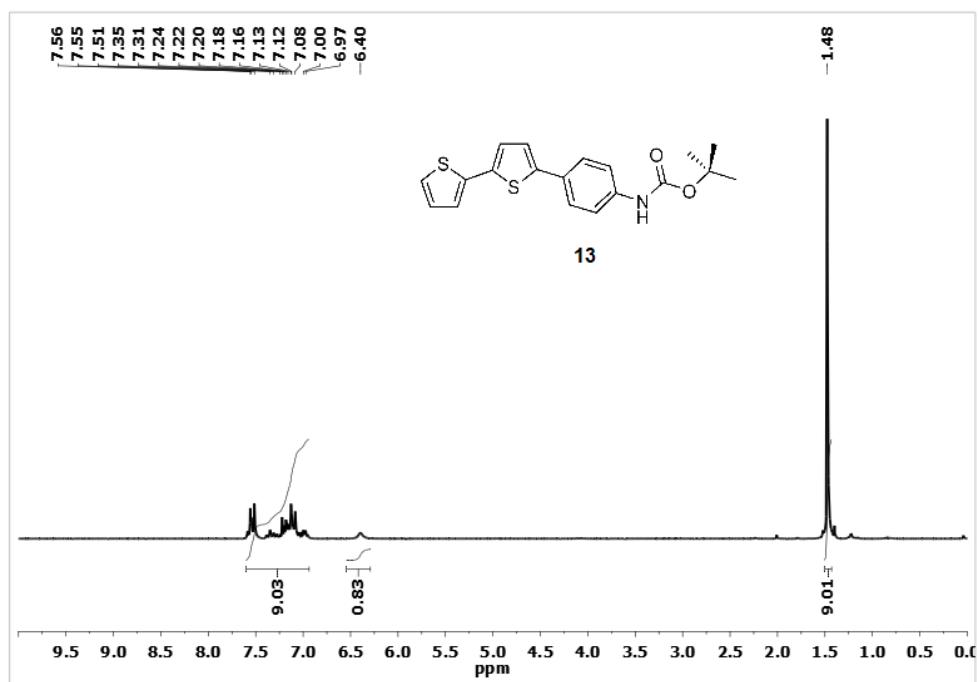
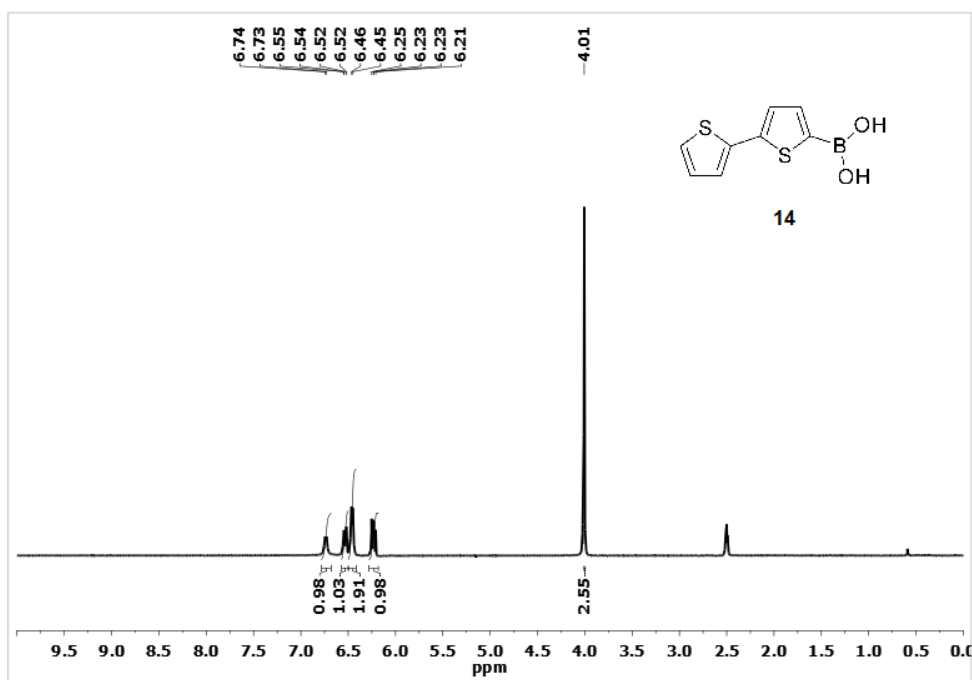
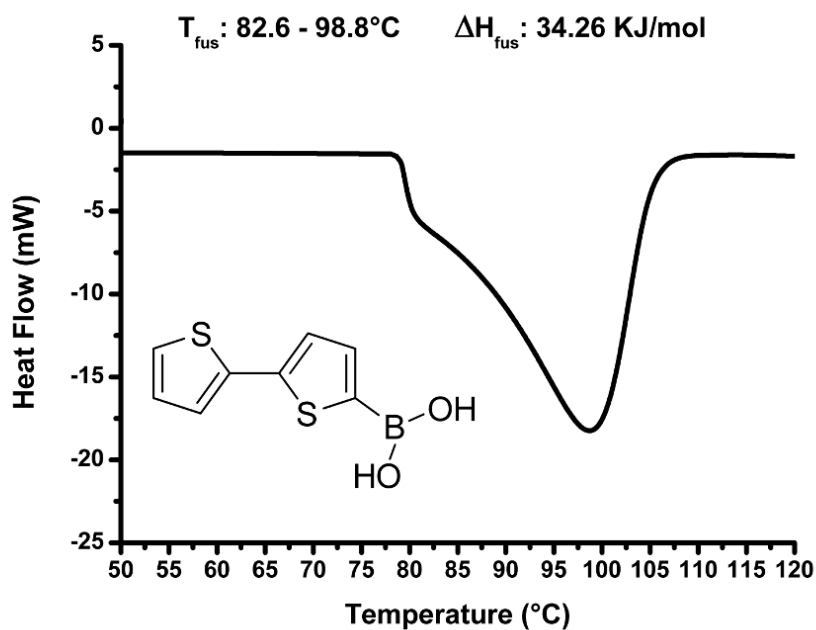


Figura (5.43): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di **9b**

## acido [2,2'-ditiofen]-5-il boronico (14)

Figura (5.44): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 9bFigura (5.45): Analisi DSC con tasso di riscaldamento di  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  di 14

## 2,2'-ditiofene (15)

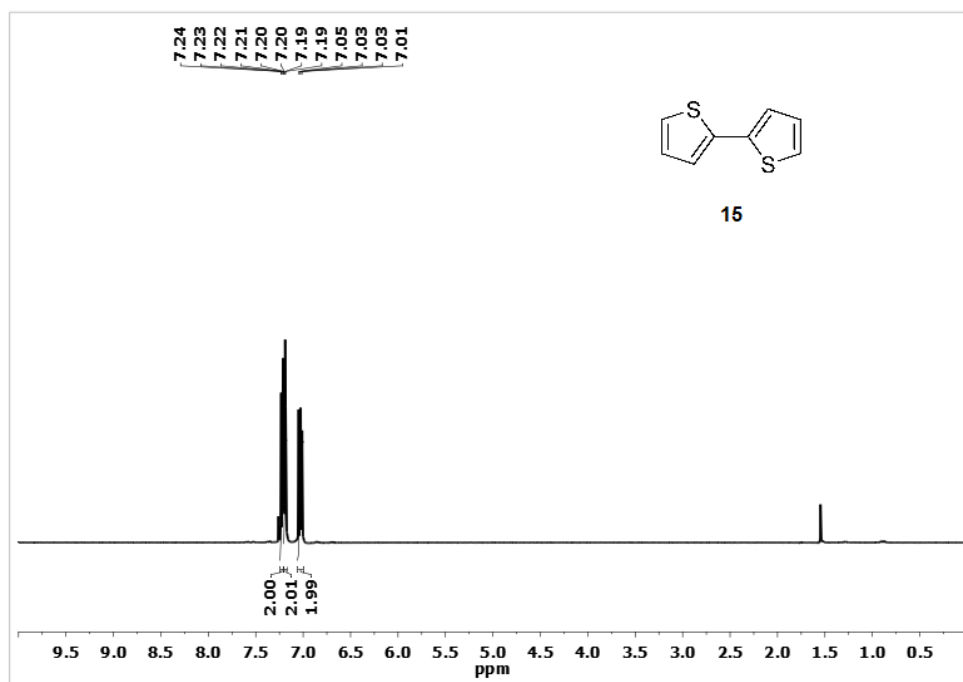
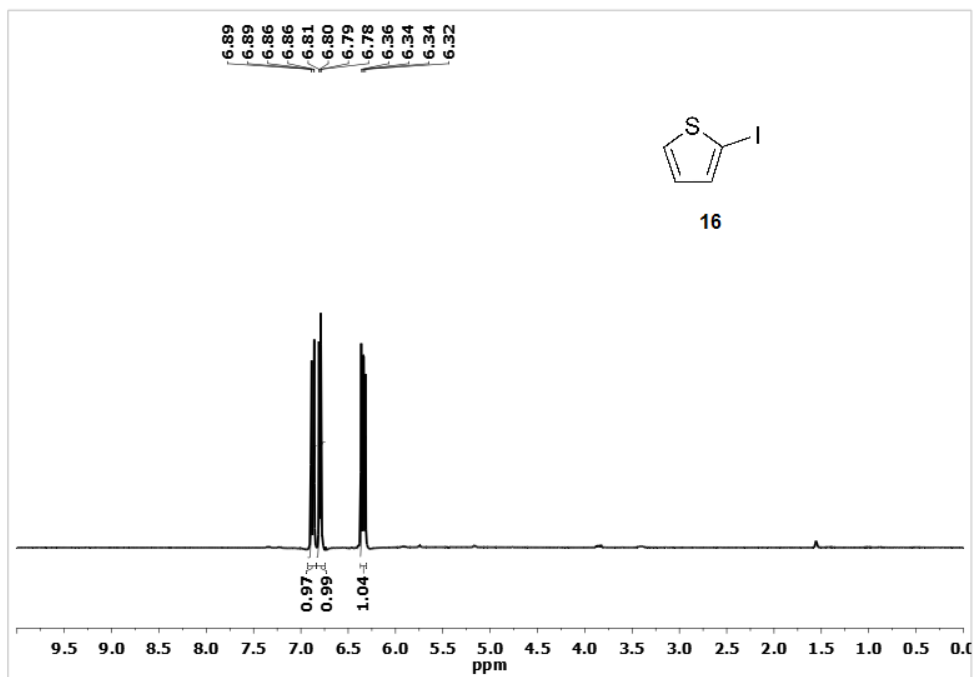
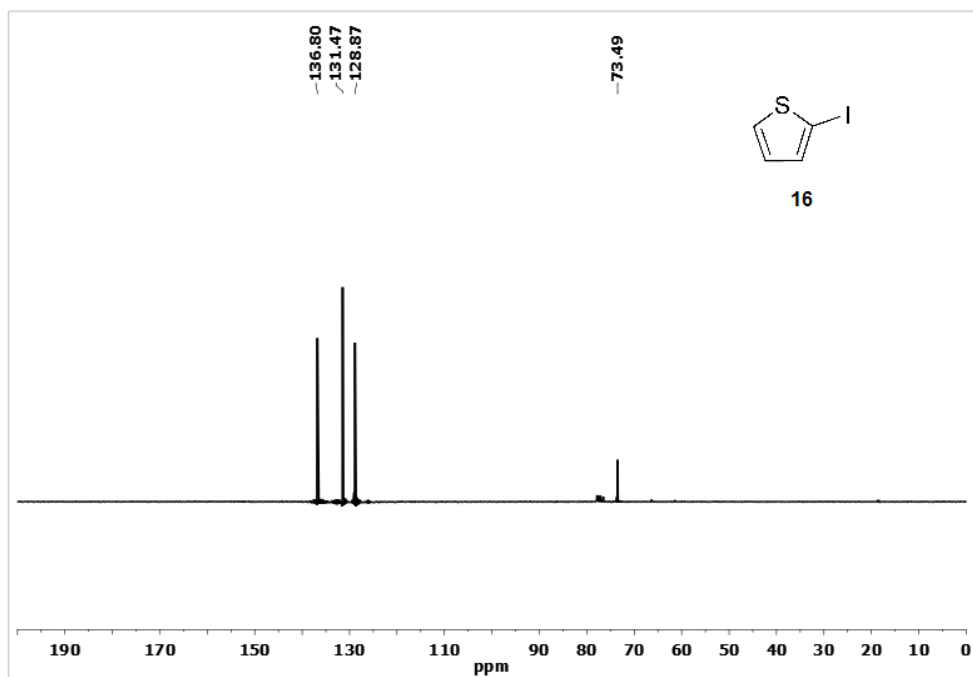


Figura (5.46): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di 15

## 2-iodotiofene (16)

Figura (5.47): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di 16Figura (5.48): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di 16

## Campione 17

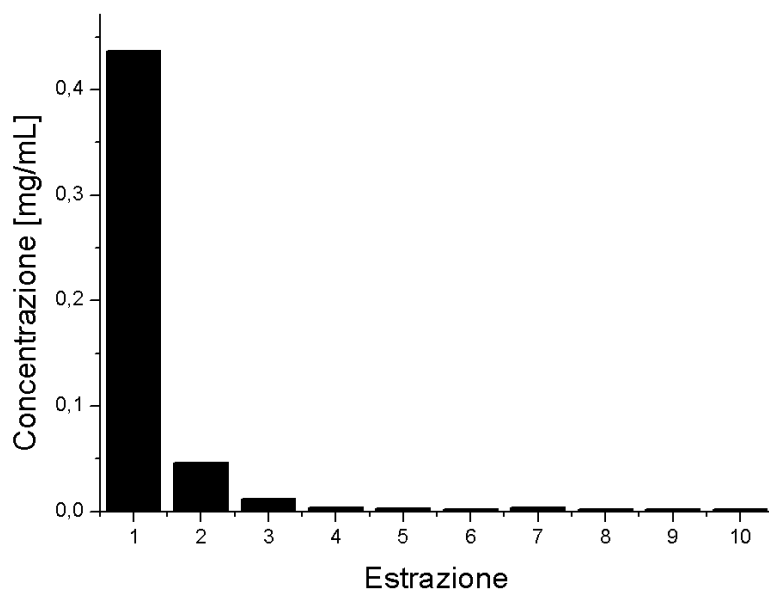


Figura (5.49): Profili di estrazione in DMF del campione di SWNT 17

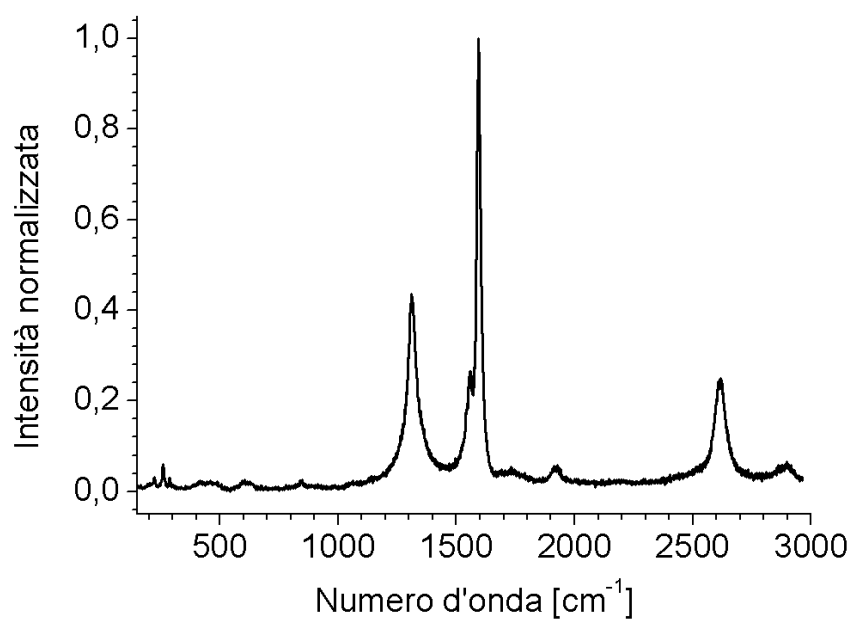
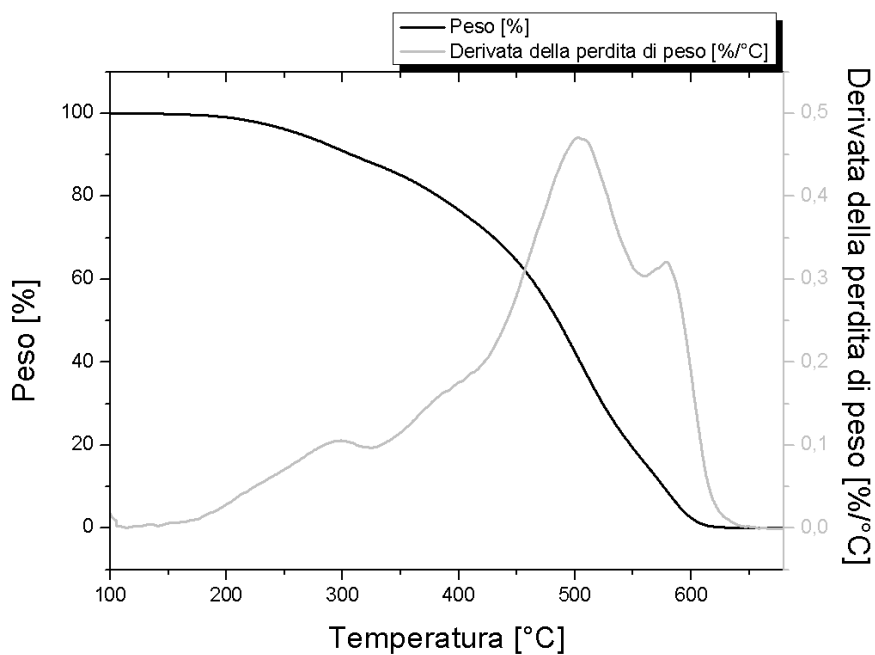
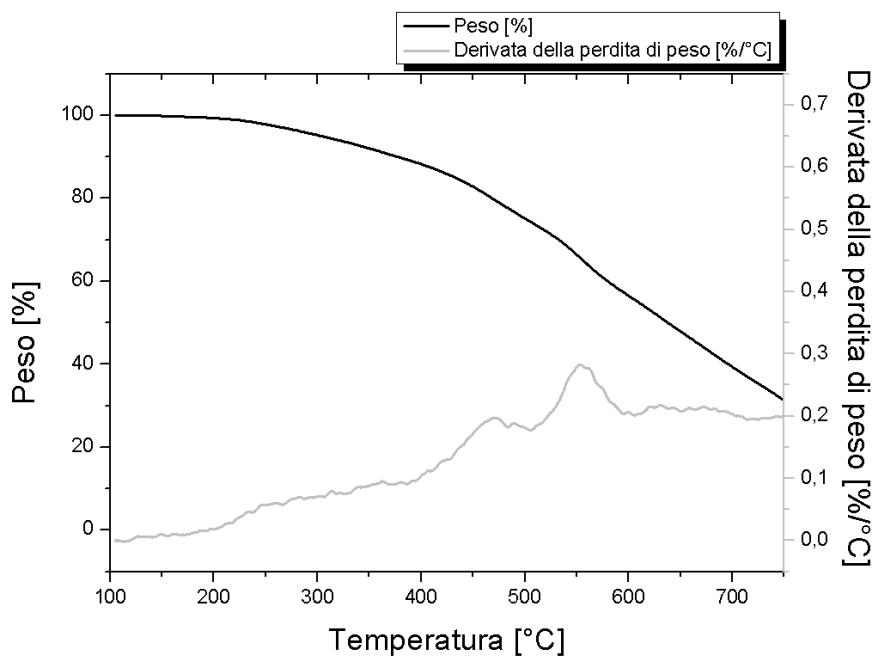


Figura (5.50): Spettro microRaman normalizzato per la frazione di nanotubi derivatizzati più solubile di 17





**Figura (5.51):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di aria per il campione 17 e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)



**Figura (5.52):** Termogramma (in nero) acquisito in atmosfera di azoto per il campione 17 e relativa derivata della perdita di peso (in grigio)

*tert*-butil *N*-(4-([5-bromotiofen]-2-il)fenil) carbammato (19)

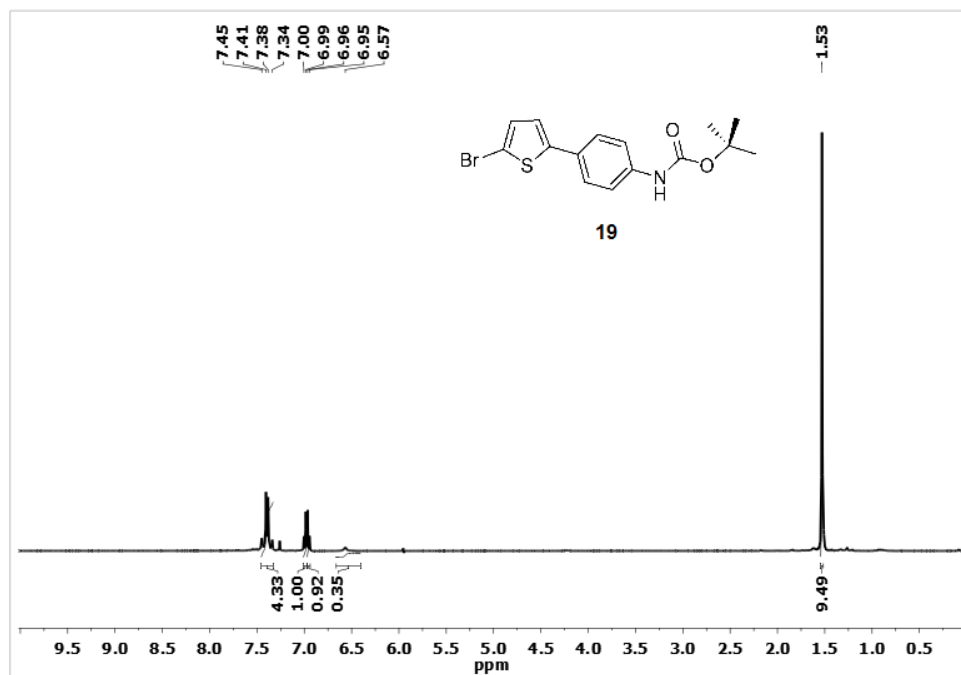


Figura (5.53): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di 19

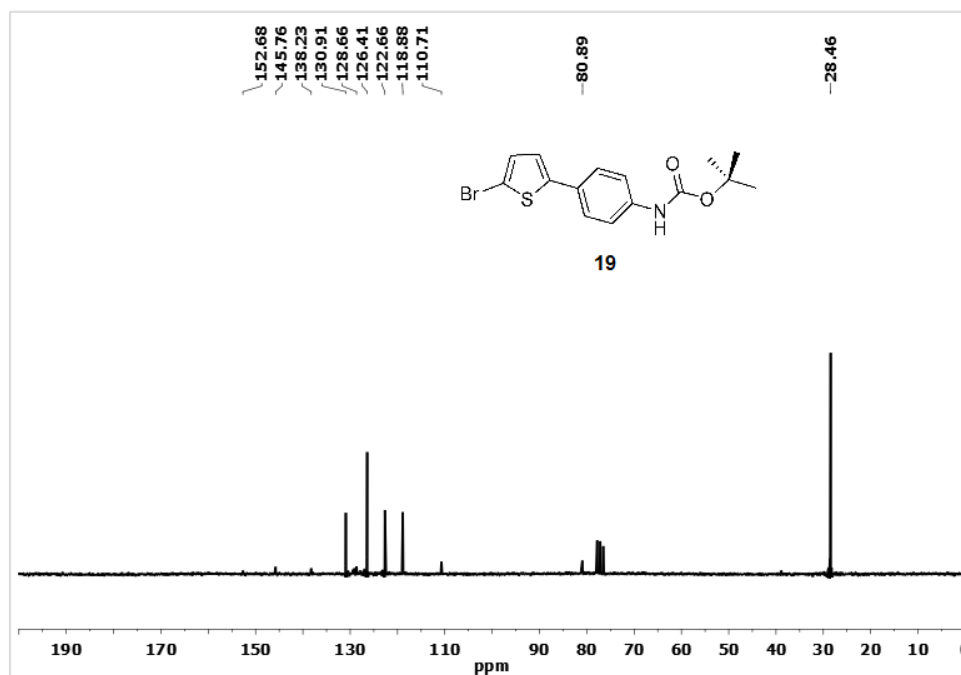
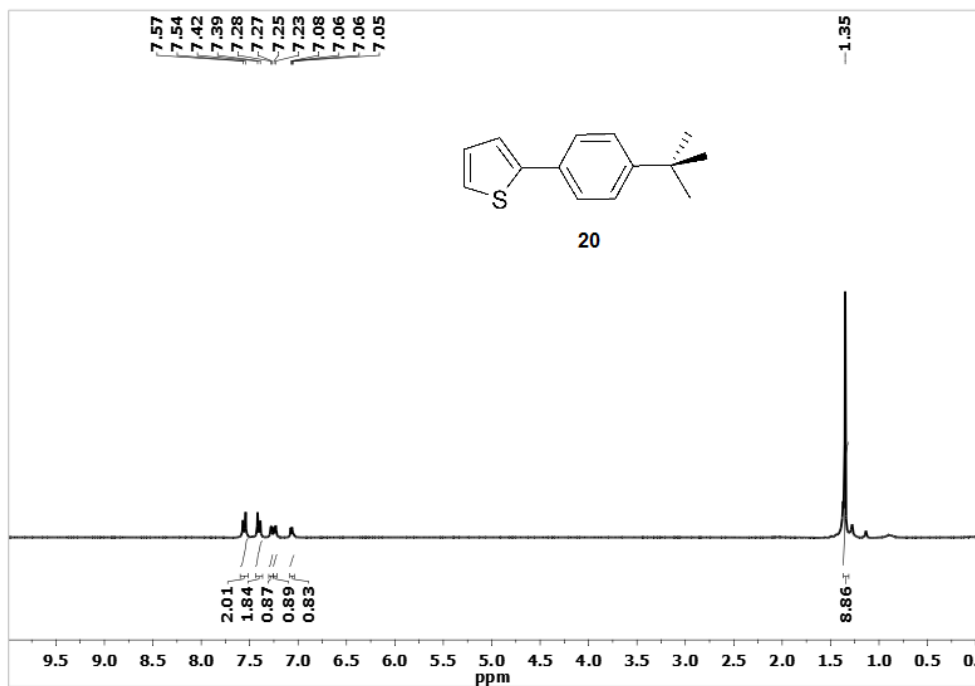
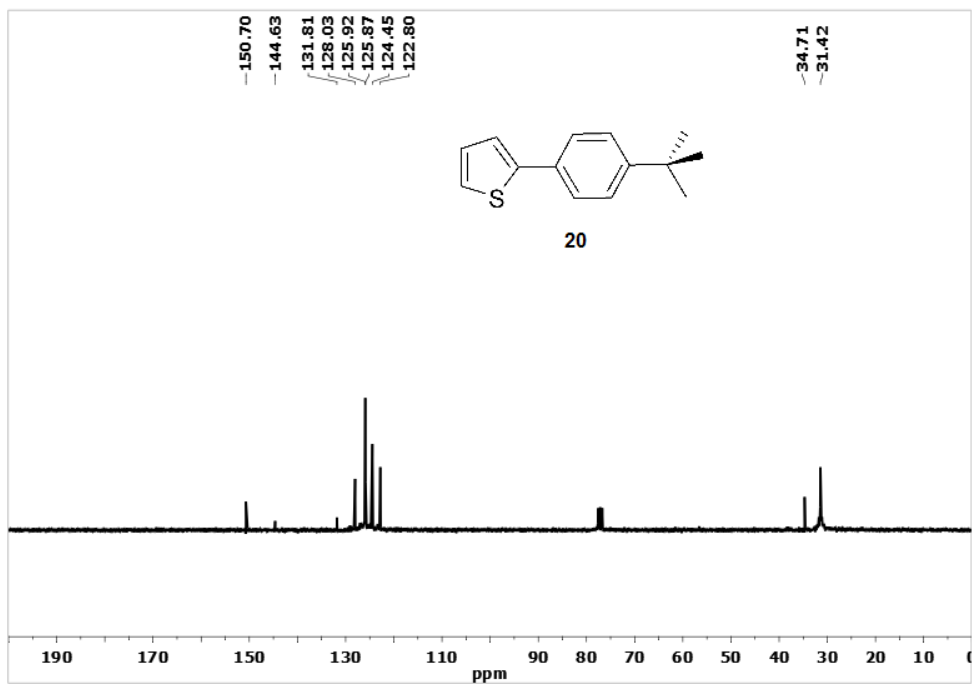


Figura (5.54): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di 19

2-4-(*tert*-butil)fenil) tiofene (20)Figura (5.55): Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 20Figura (5.56): Spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) di 20



# Bibliography

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater* **2007**, *6*, 183–191.
- (2) Vyacheslav, I. S.; Ivan, V. S. *Russian Chemical Reviews* **1993**, *62*, 419.
- (3) Wang, X.; Li, Q.; Xie, J.; Jin, Z.; Wang, J.; Li, Y.; Jiang, K.; Fan, S. *Nano Letters* **2009**, *9*, 3137–3141.
- (4) Monthioux, M.; Kuznetsov, V. L. *Carbon* **2006**, *44*, 1621–1623.
- (5) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (6) Popov, V. N. *Materials Science and Engineering: R* **2004**, *43*, 61–102.
- (7) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220–222.
- (8) Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Chapelle, M. L. de la; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. *Nature* **1997**, *388*, 756–758.
- (9) Dekker, C. *Physics Today* **1999**, *52*, 22–28.
- (10) Morales, A. M.; Lieber, C. M. *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- (11) Cassell, A. M.; Raymakers, J. A.; Kong, J.; Dai, H. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6484–6492.
- (12) Tibbetts, G. G.; Devour, M. G.; Rodda, E. J. *Carbon* **1987**, *25*, 367–375.
- (13) Chhowalla, M.; Teo, K. B. K.; Ducati, C.; Rupesinghe, N. L.; Amaratunga, G. A. J.; Ferrari, A. C.; Roy, D.; Robertson, J.; Milne, W. I. *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 5308–5317.
- (14) Merkulov, V. I.; Lowndes, D. H.; Wei, Y. Y.; Eres, G.; Voelkl, E. *Applied Physics Letters* **2000**, *76*, 3555–3557.
- (15) Meyyappan, M.; Lance, D.; Alan, C.; David, H. *Plasma Sources Science and Technology* **2003**, *12*, 205.
- (16) Wei, Y. Y.; Eres, G.; Merkulov, V. I.; Lowndes, D. H. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 1394–1396.

- (17) Dai, H. In, Dresselhaus, M., Dresselhaus, G., Avouris, P., Eds.; Topics in Applied Physics, Vol. 80; Springer Berlin / Heidelberg: 2001, pp 29–53.
- (18) Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1999**, *313*, 91–97.
- (19) Yoder, C. Common Bond Energies (D) and Bond Lengths (r)., 2012.
- (20) Cheng, H. M.; Li, F.; Su, G.; Pan, H. Y.; He, L. L.; Sun, X.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 3282–3284.
- (21) Liu, Z.; Zhang, Q.; Qin, L.-C. *Physical Review B* **2005**, *71*, 245413.
- (22) Guan, L.; Suenaga, K.; Iijima, S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 459–462.
- (23) Bachilo, S. M.; Strano, M. S.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Weisman, R. B. *Science* **2002**, *298*, 2361–2366.
- (24) Hamada, N.; Sawada, S.-i.; Oshiyama, A. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 1579–1581.
- (25) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezu, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555–2558.
- (26) Kane, C. L.; Mele, E. J. *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 1932–1935.
- (27) Liu, X.; Pichler, T.; Knupfer, M.; Golden, M. S.; Fink, J.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Physical Review B* **2002**, *66*, 045411.
- (28) Peigney, A.; Laurent, C.; Flahaut, E.; Bacsa, R. R.; Rousset, A. *Carbon* **2001**, *39*, 507–514.
- (29) Kazaoui, S.; Minami, N.; Jacquemin, R.; Kataura, H.; Achiba, Y. *Physical Review B* **1999**, *60*, 13339–13342.
- (30) Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Heer, W. A. d. *Science* **1998**, *280*, 1744–1746.
- (31) Poncharal, P.; Berger, C.; Yi, Y.; Wang, Z. L.; Heer, W. A. de *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 12104–12118.
- (32) Sundqvist, P.; Garcia-Vidal, F. J.; Flores, F.; Moreno-Moreno, M.; Gómez-Navarro, C.; Bunch, J. S.; Gómez-Herrero, J. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2568–2573.
- (33) Charlier, J. C.; Ebbesen, T. W.; Lambin, P. *Physical Review B* **1996**, *53*, 11108–11113.
- (34) Chico, L.; Crespi, V. H.; Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 971–974.

- (35) Fonseca, A.; Perpète, E. A.; Galet, P.; Champagne, B.; Nagy, J. B.; André, J. M.; Ph, L.; Lucas, A. A. *Journal of Physics B - Atomic, Molecular and Optical Physics* **1996**, *29*, 4915.
- (36) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* **1996**, *53*, 2044–2050.
- (37) Dai, H.; Wong, E. W.; Lieber, C. M. *Science* **1996**, *272*, 523–526.
- (38) Hone, J.; Llaguno, M. C.; Biercuk, M. J.; Johnson, A. T.; Batlogg, B.; Benes, Z.; Fischer, J. E. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2002**, *74*, 339–343.
- (39) Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A. *Physical Review B* **1999**, *59*, R2514–R2516.
- (40) Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tomànek, D. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 4613–4616.
- (41) Balasubramanian, K.; Burghard, M. *Small* **2005**, *1*, 180–192.
- (42) Sgobba, V.; Guldi, D. M. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 165–184.
- (43) Campestrini, S.; Corvaja, C.; DeNardi, M.; Ducati, C.; Franco, L.; Maggini, M.; Meneghetti, M.; Menna, E.; Ruaro, G. *Small* **2008**, *4*, 350–356.
- (44) Loi, M. A.; Gao, J.; Cordella, F.; Blondeau, P.; Menna, E.; Bártová, B.; Hébert, C.; Lazar, S.; Botton, G. A.; Milko, M.; Ambrosch-Draxl, C. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1635–1639.
- (45) Gao, J.; Blondeau, P.; Salice, P.; Menna, E.; Bartova, B.; Hébert, C.; Leschner, J.; Kaiser, U.; Milko, M.; Ambrosch-Draxl, C.; Loi, M. A. *Small* **2011**, *7*, 1807–1815.
- (46) Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. *Nature* **1998**, *396*, 323–324.
- (47) Nakashima, N.; Tomonari, Y.; Murakami, H. *Chemistry Letters* **2002**, *31*, 638–639.
- (48) Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3838–3839.
- (49) Star, A.; Liu, Y.; Grant, K.; Ridvan, L.; Stoddart, J. F.; Steuerman, D. W.; Diehl, M. R.; Boukai, A.; Heath, J. R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 553–560.
- (50) Monthieux, M.; Smith, B. W.; Burteaux, B.; Claye, A.; Fischer, J. E.; Luzzi, D. E. *Carbon* **2001**, *39*, 1251–1272.
- (51) Li, Z.; Luo, G.; Wei, F.; Huang, Y. *Composites Science and Technology* **2006**, *66*, 1022–1029.

- (52) Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *Chemical Physics Letters* **1998**, *296*, 188–194.
- (53) Tagmatarchis, N.; Prato, M. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 437–439.
- (54) Campidelli, S.; Sooambar, C.; Lozano Diz, E.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Prato, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12544–12552.
- (55) Bottari, G.; Torre, G. de la; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6768–6816.
- (56) Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D.; Vázquez, E.; Prato, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 4206–4209.
- (57) Stephenson, J. J.; Sadana, A. K.; Higginbotham, A. L.; Tour, J. M. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4658–4661.
- (58) Syrgiannis, Z.; Hauke, F.; Rohrl, J.; Hundhausen, M.; Graupner, R.; El-emes, Y.; Hirsch, A. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008*, 2544–2550.
- (59) Gebhardt, B.; Graupner, R.; Hauke, F.; Hirsch, A. *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010*, 1494–1501.
- (60) Guo, Z.; Du, F.; Ren, D.; Chen, Y.; Zheng, J.; Liu, Z.; Tian, J. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3021–3030.
- (61) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 11151–11159.
- (62) Yadav, S. K.; Mahapatra, S. S.; Cho, J. W.; Lee, J. Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11395–11400.
- (63) Wang, R.; Chen, J.; Cao, W. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 189–193.
- (64) Galli, C. *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 765–792.
- (65) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 201–207.
- (66) Wildgoose, G. G.; Leventis, H. C.; Davies, I. J.; Crossley, A.; Lawrence, N. S.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2375–2382.
- (67) Masheter, A. T.; Wildgoose, G. G.; Crossley, A.; Jones, J. H.; Compton, R. G. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3008–3014.



- (68) Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J. *Small* **2010**, *6*, 1125–1130.
- (69) Bahr, J. L.; Tour, J. M. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3823–3824.
- (70) Kooi, S. E.; Schlecht, U.; Burghard, M.; Kern, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1353–1355.
- (71) Strano, M. S.; Dyke, C. A.; Usrey, M. L.; Barone, P. W.; Allen, M. J.; Shan, H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Tour, J. M.; Smalley, R. E. *Science* **2003**, *301*, 1519–1522.
- (72) Marcoux, P. R.; Hapiot, P.; Batail, P.; Pinson, J. *New Journal of Chemistry* **2004**, *28*, 302–307.
- (73) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *Langmuir* **2004**, *21*, 280–286.
- (74) Bureau, C.; Pinson, J. USE OF A DIAZONIUM SALT IN A METHOD FOR MODIFYING INSULATING OR SEMI CONDUCTIVE SURFACES, AND RESULTING PRODUCTS., 2008.
- (75) DeTar, D. F.; Ballentine, A. R. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 3916–3920.
- (76) DeTar, D. F.; Kwong, S. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 3921–3925.
- (77) DeTar, D. F.; Turetzky, M. N. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1745–1750.
- (78) DeTar, D. F.; Turetzky, M. N. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 3925–3928.
- (79) DeTar, D. F.; Turetzky, M. N. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 3928–3932.
- (80) Chen, B.; Flatt, A. K.; Jian, H.; Hudson, J. L.; Tour, J. M. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4832–4836.
- (81) Ghilane, J.; Martin, P.; Fontaine, O.; Lacroix, J.-C.; Randriamahazaka, H. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1060–1063.
- (82) Pazo-Llorente, R.; Bravo-Diaz, C.; Gonzalez-Romero, E. *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, *2004*, 3221–3226.
- (83) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5883–5884.

- (84) Adenier, A.; Bernard, M.-C.; Chehimi, M. M.; Cabet-Deliry, E.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Pinson, J.; Podvorica, F. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4541–4549.
- (85) Adenier, A.; Barré, N.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. *Surface Science* **2006**, *600*, 4801–4812.
- (86) Combellas, C.; Jiang, D.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *Langmuir* **2008**, *25*, 286–293.
- (87) Mévellec, V.; Roussel, S.; Tessier, L.; Chancelon, J.; Mayne-L’Hermite, M.; Deniau, G.; Viel, P.; Palacin, S. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 6323–6330.
- (88) Shewchuk, D. M.; McDermott, M. T. *Langmuir* **2009**, *25*, 4556–4563.
- (89) Brunetti, F. G.; Herrero, M. A.; Munoz, J. d. M.; Diaz-Ortiz, A.; Alfonsi, J.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vázquez, E. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8094–8100.
- (90) Rubio, N.; Herrero, M. A.; Meneghetti, M.; Diaz-Ortiz, A.; Schiavon, M.; Prato, M.; Vazquez, E. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 4407–4413.
- (91) Pinson, J.; Podvorica, F. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 429–439.
- (92) Belin, T.; Epron, F. *Materials Science and Engineering: B* **2005**, *119*, 105–118.
- (93) Krasheninnikov, A. V. *Solid State Communications* **2001**, *118*, 361–365.
- (94) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 631–634.
- (95) Kuhlmann, U.; Jantoljak, H.; Pfander, N.; Bernier, P.; Journet, C.; Thomsen, C. *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 237–240.
- (96) Kastner, J.; Pichler, T.; Kuzmany, H.; Curran, S.; Blau, W.; Weldon, D. N.; Delamesiere, M.; Draper, S.; Zandbergen, H. *Chemical Physics Letters* **1994**, *221*, 53–58.
- (97) Xu, M.-H.; Pu, L. *ChemInform* **2003**, *34*.
- (98) He, B.; Li, Y.; Feng, X.; Zhang, G. *ChemInform* **2004**, *35*.
- (99) Jung, D. Y.; Ko, C. H.; Kim, Y. H. *ChemInform* **2004**, *35*.
- (100) Stylianakis, M. M.; Mikroyannidis, J. A.; Kymakis, E. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94*, 267–274.
- (101) Arepalli, S.; Nikolaev, P.; Gorelik, O.; Hadjiev, V. G.; Holmes, W.; Files, B.; Yowell, L. *Carbon* **2004**, *42*, 1783–1791.
- (102) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99.

- (103) Mamedov, A. A.; Kotov, N. A.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Wicksted, J. P.; Hirsch, A. *Nat Mater* **2002**, *1*, 190–194.
- (104) Freiman, S. W.; Hooker, S. A.; Migler, K. D.; Arepalli, S. *NIST Manuscript Publication Search* **2008**, 72.
- (105) Fréin, C.; Barron, A. **2009**.
- (106) Mansfield, E.; Kar, A.; Hooker, S. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *396*, 1071–1077.
- (107) Aloï, M.; Tournemaine, F. *Economic Modelling* **2011**, *28*, 1683–1695.
- (108) Schou, P. *Environmental and Resource Economics* **2000**, *16*, 211–227.
- (109) Liu, B. Y.; Jordan, R. C. *Solar Energy* **1960**, *4*, 1–19.
- (110) Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6689–6735.
- (111) King, R.; Boca, A.; Hong, W.; Liu, X.; Bhusari, D.; Larrabee, D.; Edmondson, K.; Law, D.; Fetzer, C.; Mesropian, S.; Karam, N. *Advanced Photovoltaics* **2009**, 55–61.
- (112) Green, M. A.; Zhao, J.; Wang, A.; Wenham, S. R. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *65*, 9–16.
- (113) Best Research-Cell Efficiencies., Sept. 2012.
- (114) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (115) Kawashima, T.; Ezure, T.; Okada, K.; Matsui, H.; Goto, K.; Tanabe, N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **2004**, *164*, 199–202.
- (116) Grätzel, M. *Photochemistry Reviews* **2003**, *4*, 145–153.
- (117) Kippelen, B.; Bredas, J.-L. *Energy and Environmental Science* **2009**, *2*, 251–261.
- (118) Guo, J.; Liang, Y.; Szarko, J.; Lee, B.; Son, H. J.; Rolczynski, B. S.; Yu, L.; Chen, L. X. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *114*, 742–748.
- (119) Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4971–5004.
- (120) Lioudakis, E.; Othonos, A.; Alexandrou, I. *Nanoscale Research Letters* **2008**, *3*, 278–283.
- (121) Shaw, P. E.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 3516–3520.
- (122) Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. *Chemical Communications* **2006**, 3279–3289.

- (123) Clarke, T. M.; Durrant, J. R. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6736–6767.
- (124) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619–3623.
- (125) Thompson, B.; Frechet, J. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 58–77.
- (126) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297–302.
- (127) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
- (128) Po, R.; Maggini, M.; Camaioni, N. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *114*, 695–706.
- (129) Savenije, T. J.; Grzegorzczak, W. J.; Heeney, M.; Tierney, S.; McCulloch, I.; Siebbeles, L. D. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15116–15120.
- (130) Cataldo, S.; Salice, P.; Menna, E.; Pignataro, B. *Energy and Environmental Science* **2012**, *5*, 5919–5940.
- (131) Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8297–8301.
- (132) Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Huffman, C. B.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1998**, *282*, 429–434.
- (133) Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 8839–8842.
- (134) S. Duesberg, G.; Burghard, M.; Muster, J.; Philipp, G. *Chemical Communications* **1998**, 435–436.
- (135) Goutam, P. J.; Singh, D. K.; Giri, P. K.; Iyer, P. K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 919–924.
- (136) Maultzsch, J.; Pomraenke, R.; Reich, S.; Chang, E.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Molinari, E.; Strano, M. S.; Thomsen, C.; Lienau, C. *Physical Review B* **2005**, *72*, 241402.
- (137) The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>., 2002.
- (138) Mihailetchi, V. D.; Duren, J. K. J. van; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 43–46.

- (139) Short Single Walled Nanotubes 90 wt 1-2 nm OD.
- (140) Kim, S. S.; Na, S. I.; Jo, J.; Tae, G.; Kim, D. Y. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4410–4415.
- (141) Nish, A.; Hwang, J.-Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J. *Nat Nano* **2007**, *2*, 640–646.
- (142) Schuettfort, T.; Nish, A.; Nicholas, R. J. *Nano Letters* **2009**, *9*, 3871–3876.
- (143) Stranks, S. D.; Weisspfenning, C.; Parkinson, P.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Nicholas, R. J. *Nano Letters* **2010**, *11*, 66–72.
- (144) Ferguson, A. J.; Blackburn, J. L.; Holt, J. M.; Kopidakis, N.; Tenent, R. C.; Barnes, T. M.; Heben, M. J.; Rumbles, G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2406–2411.
- (145) Geng, J.; Zeng, T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16827–16833.
- (146) Holcombe, T. W.; Woo, C. H.; Kavulak, D. F. J.; Thompson, B.; Frechet, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14160–14161.
- (147) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 904–912.
- (148) Wen, L.; Duck, B. C.; Dastoor, P. C.; Rasmussen, S. C. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4576–4578.
- (149) Zhai, L.; Pilston, R. L.; Zaiger, K. L.; Stokes, K. K.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2002**, *36*, 61–64.
- (150) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 250–253.
- (151) Gronowitz, S.; Cederlund, B.; Hornfeldt, A. *Chem. Scr.* **1974**, *5*, 217.
- (152) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324–4333.
- (153) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10087–10088.
- (154) Iovu, M. C.; Sheina, E. E.; Gil, R. R.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649–8656.
- (155) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17542–17547.
- (156) Achord, B. C.; Rawlins, J. W. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8634–8639.
- (157) Goerlitzer *Pharmazie* **1996**, *51*, 386.
- (158) Hoffman; Gronowitz *Arkiv foer Kemi* **1960**, *16*, 501.

- (159) Hrobárik, P.; Hrobáriková, V.; Sigmundová, I.; Zahradník, P.; Fakis, M.; Polyzos, I.; Persephonis, P. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 8726–8736.
- (160) Jin, Y.; Zhou, Z.-Y.; Tian, W.; Yu, Q.; Long, Y.-Q. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* **2006**, *16*, 5864–5869.
- (161) Johnson, J. R.; Campen, M. G. V.; Grummitt, O. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 111–115.
- (162) Knapp, D. M.; Gillis, E. P.; Burke, M. D. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6961–6963.
- (163) Goetze, J. Cyanine dyes derived from thienylbenzoxazoles and silver halide emulsions sensitized therewith., DE1957A027720, 1957.
- (164) Yokoyama, A.; Maruyama, T.; Tagami, K.; Masu, H.; Katagiri, K.; Azumaya, I.; Yokozawa, T. *Organic Letters* **2008**, *10*, 3207–3210.
- (165) Goetze, J. Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen., A 27720 IVa/57b, 1959.
- (166) Almena Perea Juan, J.; Schwarm, M.; Drauz, K.; Reichert, D.; Krimmer, H.-P. Preparation of N-methyl-3-hydroxy-3-(2-thienyl)propylamine via novel thiophene derivatives containing carbamate groups as intermediates., WO/2003/070720, 2003.
- (167) Shi, Y.; Hill, R. B. M.; Yum, J.-H.; Dualeh, A.; Barlow, S.; Gratzel, M.; Marder, S. R.; Nazeeruddin, M. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6619–6621.
- (168) Giordani, S.; Bergin, S. D.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15708–15718.
- (169) Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2340–2350.
- (170) Clark, M. D.; Krishnamoorti, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20861–20868.
- (171) Salice, P.; Maity, P.; Rossi, E.; Carofiglio, T.; Menna, E.; Maggini, M. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 9092–9094.
- (172) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Nano Letters* **2010**, *10*, 751–758.
- (173) Bouilly, D.; Cabana, J.; Meunier, F.; Desjardins-Carriere, M.; Lapointe, F.; Gagnon, P.; Larouche, F. L.; Adam, E.; Paillet, M.; Martel, R. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4927–4934.

- (174) Cheng, G.; Luo, M. *European Journal of Organic Chemistry* **2011**, 2011, 2519–2523.
- (175) Chang, Y. J.; Chou, P.-T.; Lin, S.-Y.; Watanabe, M.; Liu, Z.-Q.; Lin, J.-L.; Chen, K.-Y.; Sun, S.-S.; Liu, C.-Y.; Chow, T. J. *Chemistry – An Asian Journal* **2012**, 7, 572–581.
- (176) Kim, D.-S.; Ahn, K. H. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, 6831–6834.





# Ringraziamenti

Eccoci arrivati ai ringraziamenti.

Non sono mai stato molto bravo in queste cose, ma nel corso della mia vita ho conosciuto alcune persone che meritano di essere ringraziate per quello che hanno significato per me!

Innanzitutto voglio ringraziare i *miei genitori*: senza il loro affetto non solo non sarei nato, ma non sarei stato minimamente in grado di superare le difficoltà (piccole e grandi) che nel corso degli anni ho incontrato. Voglio ringraziare mio fratello *Tizzy*, perché ogni volta che ho il piacere di vederlo mi ricorda che c'è sempre (e dico sempre!) un modo spensierato di affrontare ogni singola giornata.

Un ringraziamento particolare va a *J*, per la sua vera amicizia e per la sua vicinanza, anche in momenti in cui non sempre era facile starmi vicino.

Oltre a lui, devo ringraziare *Roby, Daniela, Davidozzo e Sara*, e tutti i ragazzi/e che ho conosciuto all'Università di Padova.

Ringrazio gli amici di Calvisano, per avermi accettato così come sono. In particolare *Mikele, Nik, Lerio, Marco e Seba*, con cui spesso mi diverto e con cui, spesso, vinco a Chiamata! ;D

Ringrazio *Lorenzo*, il mio compagno di stanza, per avermi sopportato in questo anno!

Saluto il *Gelmo*, l'unica persona che nonostante tutto quello che abbiamo passato insieme ancora riesce a stupirmi!

Ringrazio il prof *Enzo Menna*, il cui aiuto si è reso necessario per lo svolgimento della mia Tesi!

Saluto *Christian*: il miglior dottorando di chimica organica che io abbia mai conosciuto e mio idolo in laboratorio!

In questo momento un pensiero va a *Patrizio*, colui che mi ha fatto capire che *nessuno* è perfetto, anzi, ma che nonostante tutto è necessario andare avanti ed accettare quello che si vede nell'altro.

...ma l'ultimo pensiero lo voglio lasciare alle nonne *Mary e Lina*, a nonno *Santo* ed a *Marco*, che sempre mi guardano dall'Alto.