

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Sintesi e caratterizzazione di oligo e politiofeni per
applicazioni in elettronica e biodiagnostica

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Simone Limberti

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Dott.ssa Francesca Di Maria

(ISOF-CNR Bologna)

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

INTRODUZIONE.....	9
--------------------------	----------

1 OLIGO E POLITIOFENI

1.1 Polimeri Conduttori.....	15
1.2 Sintesi e reattività di derivati tiofenici.....	17
1.2.1 <i>Aspetti generali sulla sintesi degli oligo e politiofeni.....</i>	<i>17</i>
1.2.2 <i>Reazione di Suzuki–Miyaura.....</i>	<i>20</i>
1.2.3 <i>Reazione di Suzuki–Miyaura assistita dalle micro-onde.....</i>	<i>22</i>
1.2.4 <i>Reazione di Stille.....</i>	<i>23</i>
1.2.5 <i>Reazione di ossidazione allo zolfo.....</i>	<i>25</i>
1.3 Caratteristiche degli oligo e politiofeni.....	27
1.4 Proprietà elettriche dei politiofeni e trasporto di carica.....	29
1.5 Applicazione dei materiali a base tiofenica.....	32
1.5.1 <i>Applicazione in campo tecnologico.....</i>	<i>32</i>
1.5.2 <i>Applicazione in campo biologico.....</i>	<i>36</i>

Bibliografia

2 STRUMENTAZIONI E METODI

2.1 Spettroscopia di assorbimento.....	41
2.2 Spettroscopia di emissione.....	44
2.3 Spettroscopia IR.....	47
2.4 Micro-Onde.....	50
2.5 Microscopia confocale.....	52
2.6 Cromatografia ad esclusione sterica.....	54

Bibliografia

3 SCOPO DELLA TESI.....57

4 RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Sintesi dei building-blocks S-monossido derivati.....	61
4.2 Sintesi dei building-blocks S,S-diossido derivati.....	63
4.3 Sintesi degli oligomeri con reazioni di cross-coupling.....	64
4.3.1 Sintesi di 2,3-di([2,2'-bitiofen]-5-il)benzotiofene 1-ossido.....	64
4.3.2 Sintesi di 3,5-dimetil-2,6-difenilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido.....	66
4.3.3 Sintesi di 2,6-bis(benzo[c][1,2,5]tiodiazo-4-il)-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d] Tiofene 4,4 diossido.....	67
4.3.4 Sintesi di : 3',4'-difetil-[2,2':5',2''-tertiofene]	69
3',4'-difetil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1'-ossido	
3',4'-difetil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1',1'-diossido	
4.4 Sintesi dei polimeri con reazioni di cross-coupling.....	71
4.5 Caratterizzazione UV-Visibile dei prodotti di cross-coupling.....	72
4.6 Misure Voltammetriche.....	78
4.7 Preparazione di un substrato per celle solari tipo BHJ.....	81
4.8 Applicazioni in campo biologico.....	84

Bibliografia

5 CONCLUSIONI.....87

6 PARTE SPERIMENTALE

Reagenti

Strumentazioni

Sintesi di 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene.....	90
Sintesi di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene.....	90
Sintesi di 2,3-dibromobenzo[b]tiofene 1-ossido.....	91
Sintesi di 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido.....	92

Sintesi di <i>2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene-1-ossido</i>	93
Sintesi di <i>2,5-dibromo-3,4-difenil(S,S-diossi)tiofene</i>	94
Sintesi di <i>2,3-di([2,2'-bitiofen]-5-il)benzo[b]tiofene 1-ossido</i>	95
Sintesi di <i>3,5-dimetil-2,6-difenilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido</i>	96
Sintesi di <i>4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaboron-2-il)-1,2,5-benzotiodiazolo</i>	97
Sintesi di <i>2,6-bis(benzo[c][1,2,5]tiodiazo-4-il)-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene 4,4-diossido</i>	98
Sintesi di <i>3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene]</i>	99
Sintesi di <i>3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1'-ossido</i>	100
Sintesi di <i>3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1',1'-diossido</i>	101
Sintesi di <i>Poli 3,4-difenil-[2,2'-bitiofene] 1-ossido</i>	102
Sintesi di <i>Poli 3,4-difenil-[2,2'-bitiofene] 1,1-diossido</i>	103
SPETTRI ¹H-NMR e ¹³C-NMR DEI PRODOTTI FINALI SINTETIZZATI	105

ACRONIMI E SIMBOLI

Å	amstrong	ml	millilitri
CDCl₃	cloroformio deuterato	MHz	megaHertz
cm	centimetro	m.p.	punto di fusione (melting point)
COOH	gruppo carbossilico	MS	massa
DCM	diclorometano	µA	microampere
DTTO	ditienotiofene	µL	microlitri
EDG	electron donating group (gruppo elettrone donatore)	mg	milligrammi
EI⁺	elettrofilo	min	minuti
EWG	electron withdrawing group (gruppo elettrone attrattore)	mmol	millimoli
eq.	equivalenti	m-CPBA	acido meta-cloroperbenzoico
E.S.I.	electro spray ionization	Na	sodio
eV	elettron volts	nm	nanometri
Et	etile	NMR	risonanza magnetica nucleare
EtOAc	acetato di etile	P3HT	poli 3-esil tiofene
g	grammi	Ph	gruppo fenile
GC	gas chromatography	PDI	polidispersità
GHz	gigaHertz	ppm	parti per milione
GPC	Gel Permeation Chromatography	PM	peso molecolare
h	ore	R – R^x	sostituenti generici
Hz	Hertz	R_f	fattore di ritenzione
ITO	Ittrio alluminio ossido	THF	tetraidrofurano
IR	infrarosso	TLC	cromatografia su lastra sottile
L	litro	UV	ultravioletto
M	molarità	V	volts
max	massimo	Vis	visibile
Me	metile	δ	chemical shift
MeOH	metanolo	J	costante di accoppiamento
		M⁺	massa ione molecolare
		v	frequenza

°C	gradi Celsius	c	velocità della luce
λ	lunghezza d'onda massima	<i>m</i>	posizione meta
m/z	massa/carica	<i>p</i>	posizione para
% w/w	percentuale massa/massa	S	siemens
Δ	temperatura di riflusso	s	secondi
ϵ	coefficiente di estinzione molare	T	trasmittanza
A	assorbanza		

INTRODUZIONE

Gli oligomeri e i polimeri del tiofene sono una classe rappresentativa molto importante di materiali funzionali coniugati. ^[1]

Sono materiali termicamente stabili e grazie alle loro proprietà di semiconduttori trovano largo impiego in molti campi di interesse tecnologico come, ad esempio, transistor ad effetto di campo, diodi elettroluminescenti, dispositivi ottici non lineari e celle fotovoltaiche. ^[2]

Per l'utilizzo di materiali a base tiofenica nel campo dei dispositivi organici per l'elettronica e optoelettronica è essenziale la determinazione delle caratteristiche morfologiche e di organizzazione supramolecolare allo stato solido. ^[3]

Più recentemente, oligomeri e polimeri hanno trovato applicazione anche in campo biologico come marcatori fluorescenti di proteine e oligonucleotidi ^[4] o come probes specifici per la rivelazione di patologie determinate da variazioni conformazionali di proteine. ^[5]

Il tiofene è molto versatile e questo permette una facile funzionalizzazione che consente di modularne le proprietà chimico-fisiche e funzionali.

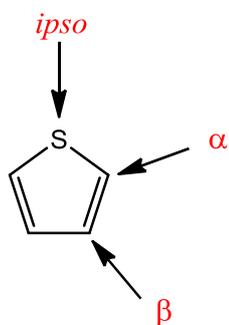


Figura 1 Possibili funzionalizzazioni dell'anello tiofenico

Tra gli appartenenti a questa famiglia di composti, uno di quelli di maggiore interesse applicativo è il poli(3-esiltiofene) (P3HT) ^[6] usato come materiale elettron donatore in celle solari di tipo *Bulk Hetero Junction* (BHJ).

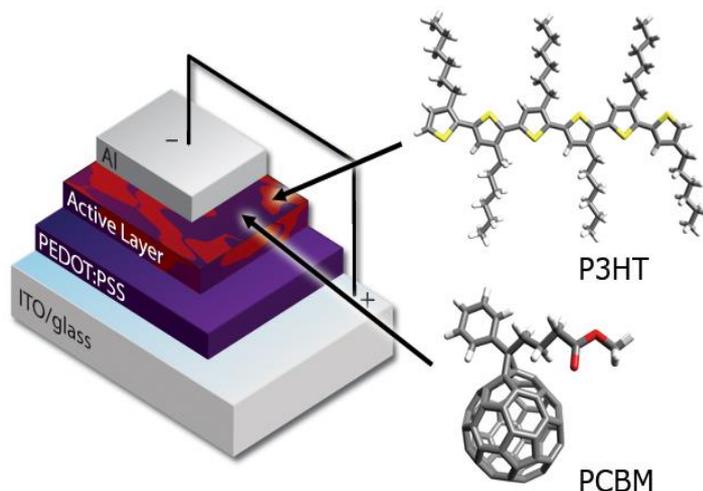


Figura 2 Schema di una cella solare di tipo BHJ dove gli strati attivi sono il P3HT (donatore) e PCBM (accettore)

Negli ultimi anni sono stati sintetizzati numerosi oligomeri e polimeri alternativi al P3HT al fine di migliorare le prestazioni dei dispositivi già in uso e massimizzare l'assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori in modo da abbassare il gap energetico. Tali polimeri sono costituiti da unità alternate di donatore (es. tiofene) ed accettore (es. benzotiodiazolo).^[7]

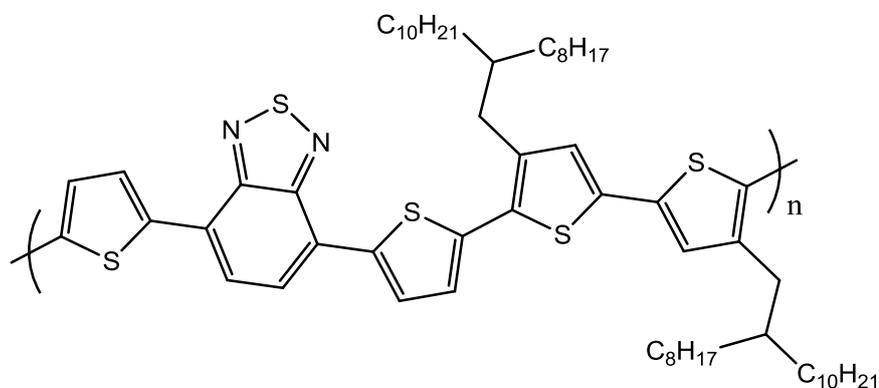


Figura 3 Struttura molecolare di un polimero alternato donatore-accettore

Ad oggi, invece il materiale accettore più utilizzato nelle celle solari BHJ è il PCBM. C'è tuttavia grande interesse nella sintesi di nuovi polimeri accettori per celle solari di tipo polimero donatore/polimero accettore che sono stati poco sviluppati.^[8]

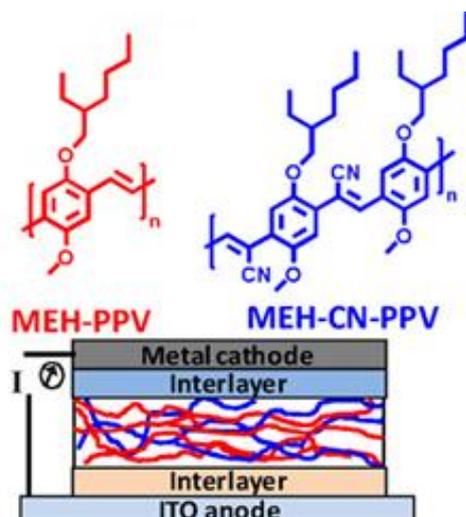


Figura 4 Schema di cella solare di tipo BHJ in cui gli strati attivi sono costituiti da polimeri

Recentemente sono stati anche riportati oligomeri del tiofene diossidati allo zolfo e utilizzati come materiali accettori, in blenda con il P3HT, in celle solari di tipo BHJ. ^[9]

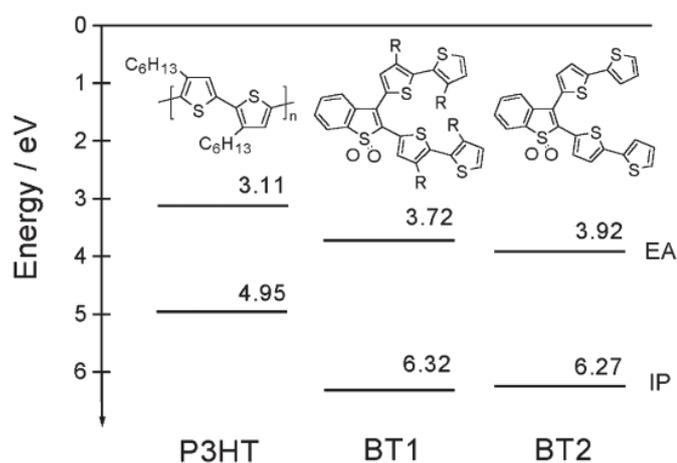


Figura 5 Valori di affinità elettronica e potenziali di ionizzazione relativi al P3HT e oligomeri del tiofene diossidati

Appare evidente come cambiando la natura dei sostituenti è possibile modulare finemente i livelli energetici HOMO e LUMO del materiale accettore.

Tra i materiali a base tiofenica per l'uso in campo biologico sono stati descritti esteri attivati quali ad esempio quelli riportati in figura 6. ^[10]

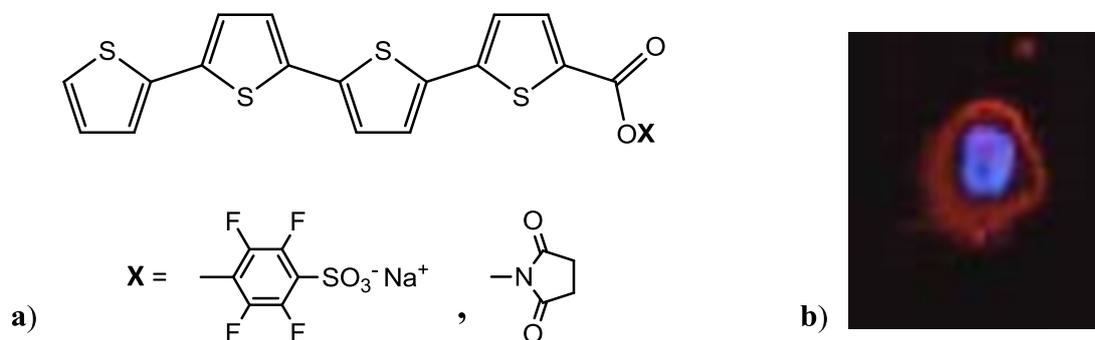


Figura 6 a) Struttura molecolare di esteri attivati del quatertiofene per marcatura di anticorpi monoclonali b) Immagine di un linfocita marcato con l'estere succinimidico.

Più recentemente è stata identificata una nuova classe di fluorofori ^[11] in grado di penetrare spontaneamente la membrana delle cellule viventi e colorare uniformemente il citoplasma sviluppando una fluorescenza di lunga durata senza mostrare attività citotossica. Inoltre è stato osservato che alcuni di questi fluorofori, derivati del DTTO-S,S diossido, interagiscono selettivamente con le proteine fibrillari del collagene in fibroblasti viventi portando alla formazione di microfibre fluorescenti (figura 7).

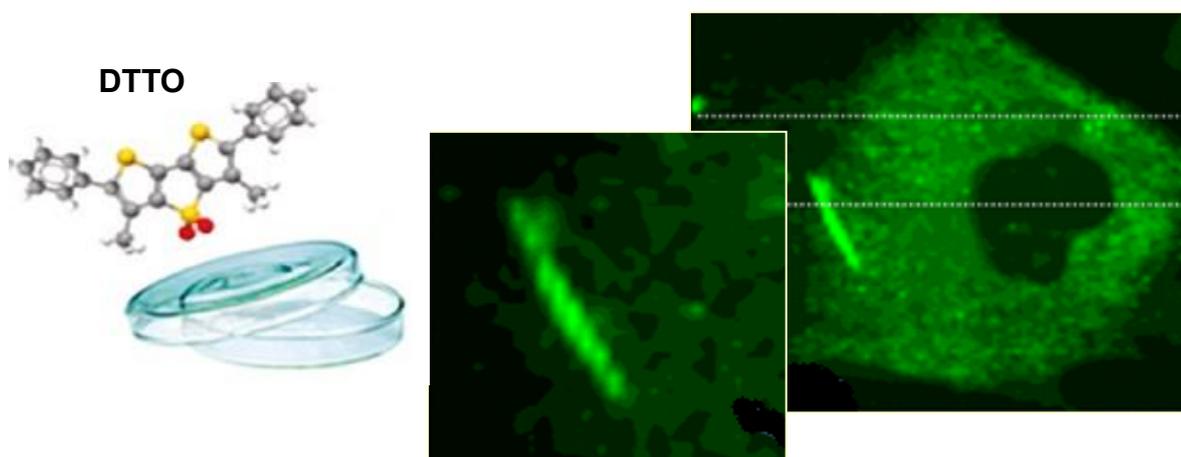


Figura 7 Immagine ottenuta con Laser Scanning Confocal Microscopy di una singola cellula di fibroblasti umani con formazione di una fibra elicoidale di bioconjugato collagene-DTTO

Questa tesi di laurea è suddivisa in cinque capitoli:

Capitolo 1: OLIGO E POLITIOFENI

Presentazione delle principali metodologie di sintesi dei materiali a base tiofenica e delle loro applicazioni

Capitolo 2: STRUMENTAZIONI E METODI

Teoria delle tecniche spettroscopiche utilizzate e illustrazione dei relativi apparati sperimentali

Capitolo 3: SCOPO DELLA TESI

Illustrazione riassuntiva del lavoro svolto

Capitolo 4: RISULTATI E DISCUSSIONI

Descrizione dei risultati sperimentali ottenuti dall'indagine combinata di analisi foto-fisiche e misure voltammetriche

Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE

Descrizione di tutti gli step sintetici e immagini relative alle caratterizzazioni $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$.

1 OLIGO E POLITIOFENI

1.1 Polimeri Conduttori

Negli ultimi decenni è stata sviluppata una nuova classe di materiali polimerici che ha rappresentato una svolta dal punto di vista tecnologico perché ha permesso di unire le proprietà elettriche dei metalli ai vantaggi delle materie plastiche più comuni come ad esempio la leggerezza, resistenza all'urto e alla corrosione.^[12]

Questi materiali prendono il nome di polimeri intrinsecamente conduttori o ICPs e sono generalmente caratterizzati da un sistema molto esteso di legami π coniugati, in cui sono alternati legami doppi o tripli $-C=C-$, $-C\equiv C-$ e legami singoli $-C-C-$.^[13]

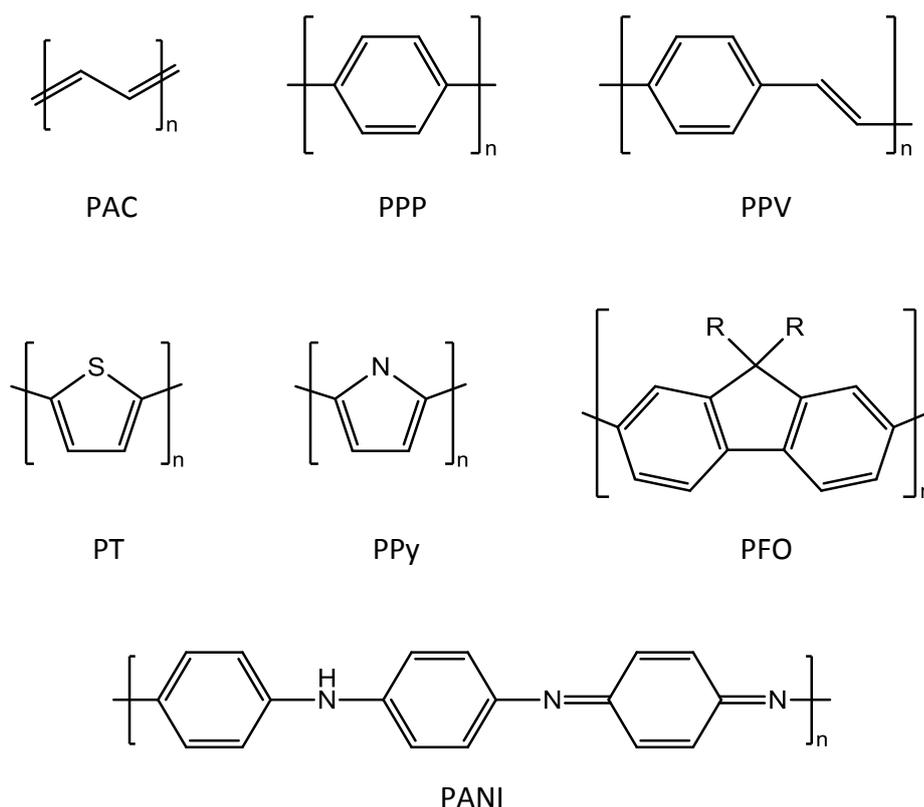


Figura 1.1.1 Rappresentazione di alcuni fra i più noti polimeri conduttori

Questa caratteristica strutturale consente una delocalizzazione elettronica su tutta la molecola conferendo sia una buona stabilità che una buona mobilità dei trasportatori di carica.

La struttura coniugata è anche responsabile del forte assorbimento di questi composti, soprattutto nella regione dell'UV-Visibile, proprietà che consente a questi materiali di trovare un largo impiego come rivestimenti antistatici, elettrodi, transistor ad effetto campo (OFET), diodi elettroluminescenti (OLED), celle fotovoltaiche.^[14]

Come accade spesso nel mondo della scienza, anche la scoperta dei polimeri conduttori avvenne in maniera del tutto casuale.

Fu uno studente del Prof. Shirakawa a sintetizzare involontariamente per la prima volta un polimero conduttore. Infatti, mentre stava lavorando sulla polimerizzazione dell'acetilene utilizzò erroneamente una soluzione di catalizzatore molto più concentrata rispetto agli standard previsti, e ottenne quindi un film molto sottile di poliacetilene.

Si vide che questo materiale possedeva una buona capacità di condurre l'elettricità e se il materiale veniva sottoposto a un processo di drogaggio (parziale ossidazione o riduzione), la conducibilità elettrica poteva raggiungere valori fino a circa 100 S cm^{-1} . Per questa scoperta a Shirakawa fu attribuito il Premio Nobel per la chimica nel 2000.^[15]

Tuttavia il poliacetilene fu poco sfruttato a livello industriale a causa della sua elevata reattività con l'ossigeno e l'umidità dell'aria, questo indusse numerosi chimici a perseguire lo studio e lo sviluppo di nuovi polimeri coniugati molto più stabili e prestanti.

Già all'inizio degli anni 80' molti studi furono dedicati alla sintesi e alla caratterizzazione di polimeri come i polipirroli, le polianiline ed anche i politiofeni.

1.2 Sintesi e reattività di derivati tiofenici

I politiofeni sono una classe rappresentativa molto importante di polimeri conduttori.

Sono materiali termicamente stabili e per le loro ottime proprietà chimico-fisiche trovano un largo impiego in molti campi di interesse tecnologico ad esempio come conduttori elettrici, dispositivi ottici non lineari, LED polimerici, transistor, celle fotovoltaiche. ^[16-17]

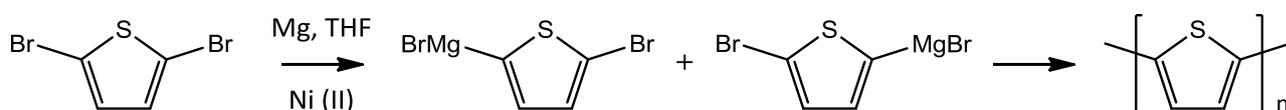
La chimica del tiofene è molto versatile e questo permette una facile funzionalizzazione che consente di modulare le sue caratteristiche chimico-fisiche a seconda del proprio impiego.

1.2.1 Aspetti generali sulla sintesi degli oligo e politiofeni

Il politiofene fu sintetizzato per la prima volta nel 1980 da parte di due gruppi di ricerca, uno diretto da Yamamoto e l'altro da Lin e Dudek. ^[18-19]

Svilupparono un processo sintetico molto simile in cui, principalmente, variava solo la natura del catalizzatore utilizzato.

La sintesi consisteva in due passaggi consecutivi: inizialmente il 2,5-dibromotiofene era fatto reagire con Mg in THF per ottenere l'analogo derivato di Grignard mono sostituito e, successivamente, questo veniva fatto reagire con se stesso tramite un meccanismo di policondensazione metallo catalizzata, per dare il polimero finale (schema 1.1).



Schema 1.1

Con questo metodo si otteneva un prodotto polimerico con elevato indice di polidispersità, inoltre la frazione più pesante era difficilmente processabile perché presentava una scarsa solubilità nei solventi organici più comuni. ^[20] Tali problematiche resero, in un primo momento, questo materiale molto poco attraente dal punto di vista industriale ma, se da un lato i risultati

erano scarsi, dall'altro la voglia di migliorare e perfezionare il metodo di sintesi e quella di progettare nuovi tipi di molecole divenne per numerosi scienziati una grande ambizione.

Un metodo che si dimostrò molto efficace per aumentare la processabilità di questi composti fu quello di introdurre gruppi alchilici in posizione β al tiofene. ^[21-23]

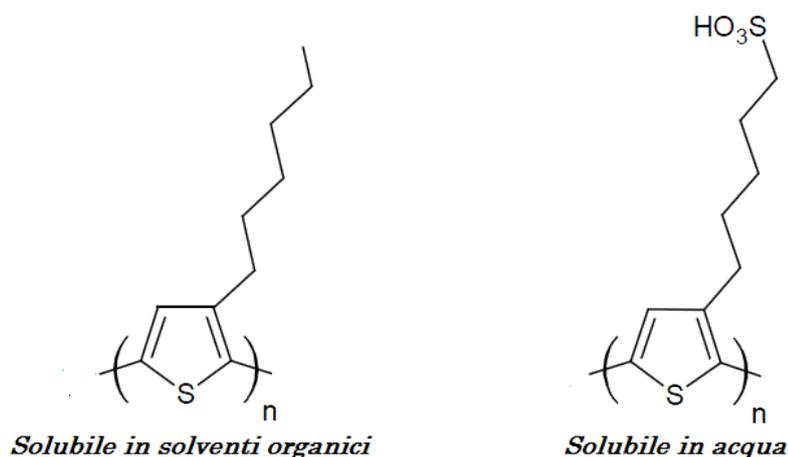


Figura 1.2.1 Esempi di politiofeni sostituiti in posizione β

Così facendo veniva indotta una maggiore distorsione fra le molecole di una catena polimerica, riducendo in parte le interazioni π - π stacking, che sono responsabili dell'impacchettamento molecolare di questi composti. ^[24-25]

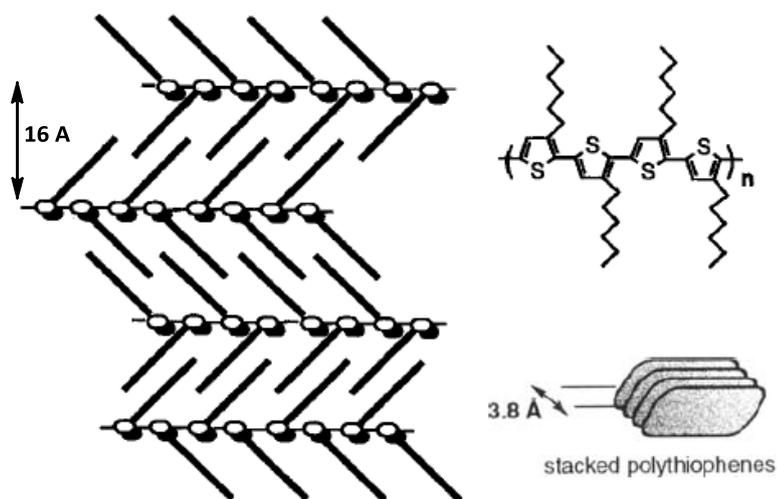
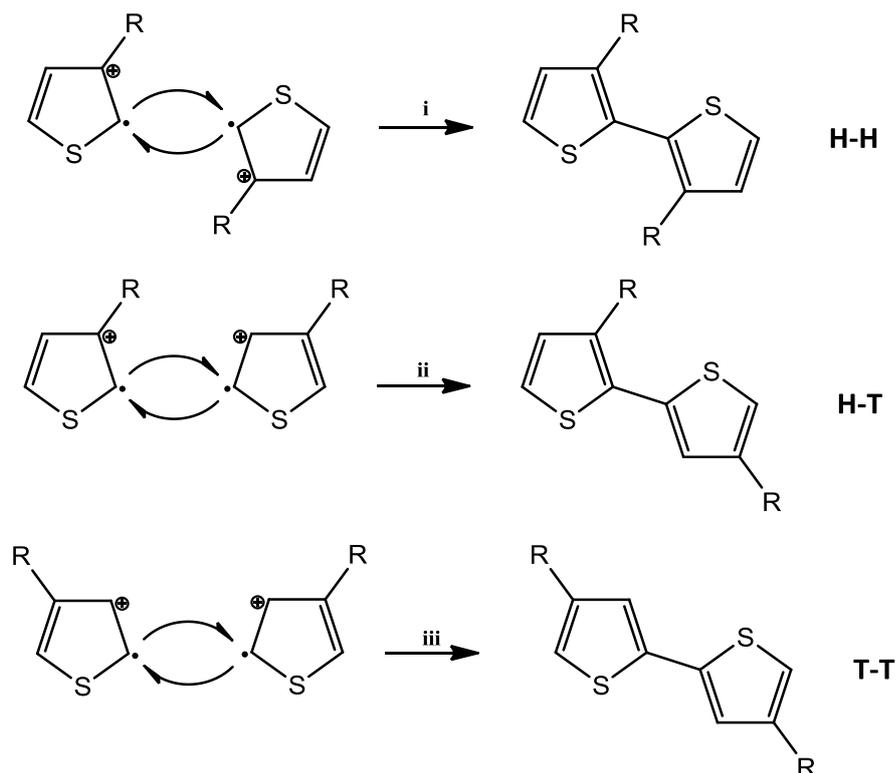


Figura 1.2.2 Esempio di self-assembly di un politiofene regioregolare β sostituito

Se da un lato l'introduzione delle catene laterali migliorava la solubilità del materiale dall'altro introduceva un ulteriore problema: quello della regio isomeria. Infatti il 3-alcilthiofene non essendo più una molecola simmetrica può unirsi con se stesso fra le posizioni 2-5', 2-2', 5-5', quindi secondo tre diverse orientazioni possibili ^[26-27] più comunemente chiamate testa – coda (HT), testa – testa (HH), coda – coda (TT) come mostrato nello schema 1.2.



Schema 1.2

Si ottengono così tre diversi regioisomeri caratterizzati da diverse proprietà chimico – fisiche.

Per superare questo problema nell'ultimo ventennio sono state sviluppate nuove strategie sintetiche in grado di ottenere selettivamente solo una delle tre possibili orientazioni.

Uno dei primi metodi sperimentati prevedeva la sintesi per via elettrochimica dei tre dimeri regioisomeri, e solo dopo averli separati, quello di interesse veniva utilizzato come monomero nella reazione di polimerizzazione in presenza di cloruro ferrico (FeCl_3). ^[28-29]

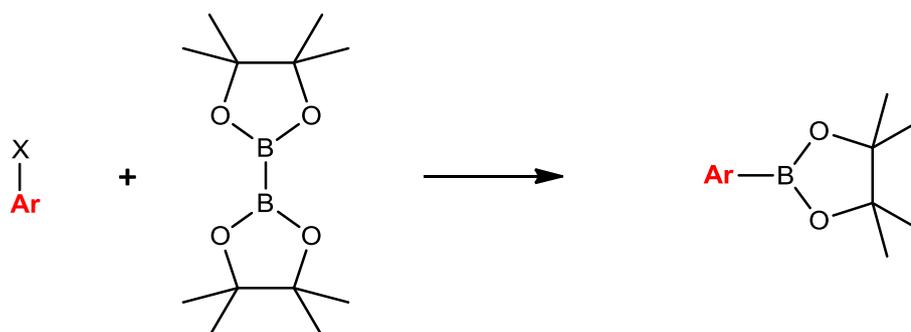
Successivi metodi per la preparazione dei poli-3-n-alcilthiofeni regioregolari furono quello di McCullough ^[30] e quello di Rieke-Chen ^[31].

Ben presto queste via sintetiche vennero abbandonate, sia per questioni ambientali sia perché stavano emergendo nuovi processi catalitici superiori ai precedenti.

1.2.2 Reazione di Suzuki–Miyaura

Oggi uno dei metodi più efficienti e innovativi per la formazione di nuovi legami carbonio-carbonio (C-C), molto importanti nella sintesi organica, è la reazione di cross-coupling di Suzuki–Miyaura.^[32]

La preferenza per questa reazione rispetto ad altre ben note come ad esempio la reazione di Negishi, la Stille, la Himaya non è un caso: infatti la Suzuki–Miyaura offre molti vantaggi come le condizioni di reazione, che sono più blande rispetto agli altri metodi sopra menzionati, tollera una varietà di gruppi funzionali, è molto selettiva e genera pochi sottoprodotti. Inoltre, i derivati boronici (esteri o acidi) utilizzati, oltre ad essere commercialmente disponibili o comunque facilmente preparabili tramite borilazione dell'analogo alogeno derivato (schema 1.3), risultano essere non tossici.^[33-35]



Schema 1.3

La Suzuki–Miyaura prevede l'utilizzo di derivati boronici in presenza di alogenuri arilici (bromuri o ioduri) o triflati e catalizzatori a base di Pd (0) o Pd (II) in solventi organici. Inoltre l'aggiunta di una base, come ad esempio K_2CO_3 , Cs_2CO_3 o KF, consente di accelerare la reazione.^[33]

Il ciclo catalitico di una generica reazione di cross-coupling prevede tre passaggi distinti e consecutivi. Nel primo step si ha l'addizione ossidativa dell'alogenuro arilico al complesso di Pd(0) che passa a Pd(II) formando il corrispondente alogenuro organo palladato (R-Pd-X): questo risulta essere lo stadio più lento del ciclo catalitico e quindi quello determinante. Nello step successivo avviene la transmetallazione fra il complesso di palladio formato e l'organo metallo per dare un nuovo complesso diorgano palladio (R-Pd-R'); infine l'eliminazione riduttiva porta alla formazione del nuovo legame carbonio-carbonio fra i due substrati organici rigenerando il catalizzatore.^[36]

Nel ciclo catalitico proposto da Suzuki–Miyaura l'alogenuro nel complesso R-Pd-X è sostituito da uno ione alcossido o idrossido, a seconda della base usata, per formare le specie più reattive R-Pd-OR' o R-Pd-OH.^[37]

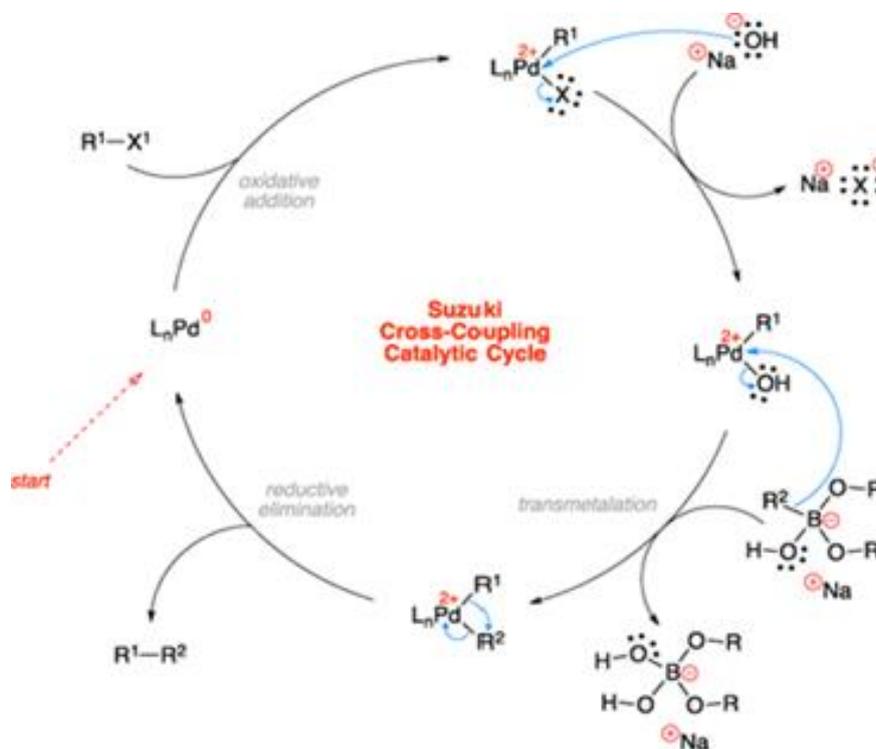
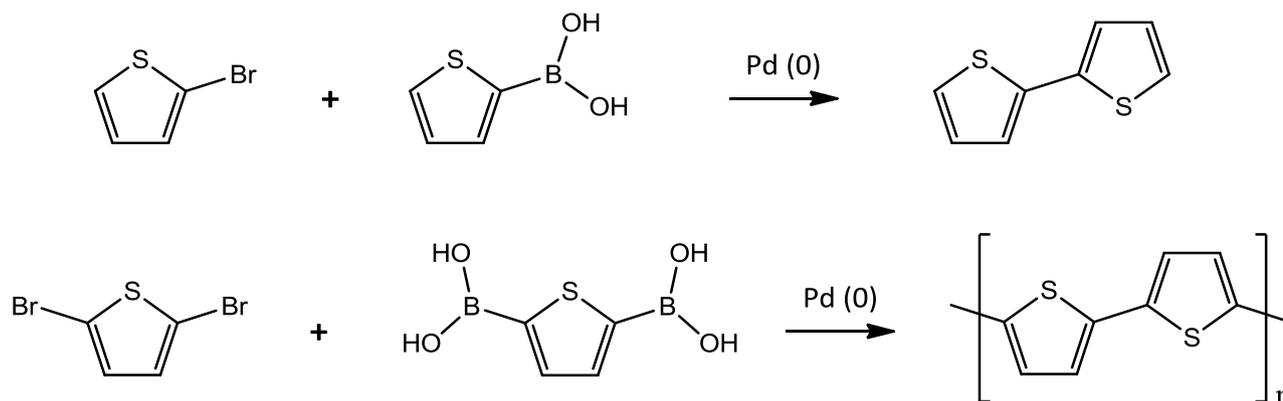


Figura 1.2.3 Ciclo catalitico proposto per la reazione di Suzuki–Miyaura

I derivati aromatici clorurati vengono raramente impiegati come precursori per la reazione di Suzuki–Miyaura, perché sono molto meno reattivi, nelle stesse condizioni di reazioni, rispetto agli omologhi alogeno derivati superiori.

E' stato visto che, nel caso in cui si utilizzino reagenti molto ingombranti, è possibile utilizzare catalizzatori analoghi a quelli di Pd (0) ma a base di Ni (0), per via della sua maggiore reattività, ottenendo buoni risultati.^[38]

Anche utilizzando derivati borilati e alogenati a base tiofenica, si osserva la formazione del legame C-C fra le unità tiofeniche coinvolte secondo lo schema 1.4 riportato.



Schema 1.4

Questo risulta essere un metodo molto versatile per la preparazione di oligomeri e polimeri a base tiofenica.

1.2.3 Reazione di Suzuki–Miyaura assistita dalle micro-onde

Un passo avanti nel perfezionamento della Suzuki–Miyaura è stato quello di adottare un sistema di riscaldamento non convenzionale che prevede l'utilizzo delle microonde come fonte di calore.

Questo metodo si è dimostrato molto più vantaggioso rispetto al sistema di riscaldamento convenzionale, consentendo non solo di operare in condizioni termiche più blande ma portando sia ad un abbassamento drastico dei tempi di reazione, passando da diverse ore a pochi minuti,^[39] che ad un aumento delle conversioni. Inoltre con questo sistema è possibile utilizzare solventi acquosi come componenti in miscele binarie.

E' stata riportata recentemente in letteratura la rapida preparazione di diversi oligotiofeni con solventi acquosi^[40] impiegando solo 5 minuti di irraggiamento alle micro-onde, quando invece l'utilizzo del riscaldamento convenzionale portava ad ottenere gli stessi prodotti in rese più basse e tempi maggiori.

1.2.4 Reazione di Stille

Un altro metodo altrettanto importante per la formazione di legami carbonio-carbonio (C-C), è la reazione di cross-coupling di Stille palladio catalizzata che utilizza, come organo metallo, un organostannano.^[41]

Il coupling di Stille è molto utilizzato in sintesi organica, vista l'eccellente compatibilità con diversi gruppi funzionali^[42] quali CO_2R , CN , OH , CHO , NO_2 , che lo rende utilizzabile anche nell'ambito della sintesi di sostanze organiche naturali; infatti ha giocato un ruolo decisivo per la Total Syntesis della rapamicina^[43] e dinemicina^[44].

Nel ciclo catalitico proposto da Still, riportato nella figura 1.2.4, sono coinvolti un alogenuro aromatico e un organostannano di formula generale $\text{R}^2\text{SnR}_3'''$, che può essere preparato per esempio a partire o dal corrispondente derivato litiato (R^2Li) mediante reazione con trialchil stannil cloruro ($\text{R}_3'''\text{SnCl}$) o dall'alogenuro (R^2X) con esalchilidistannano ($\text{R}_3'''\text{Sn-SnR}_3'''$). In genere R^2 , che prende parte alla formazione del legame C-C, può essere un gruppo alchilile, alchenile, arile, benzile o allile mentre R''' tipicamente è un metile o butile.^[45]

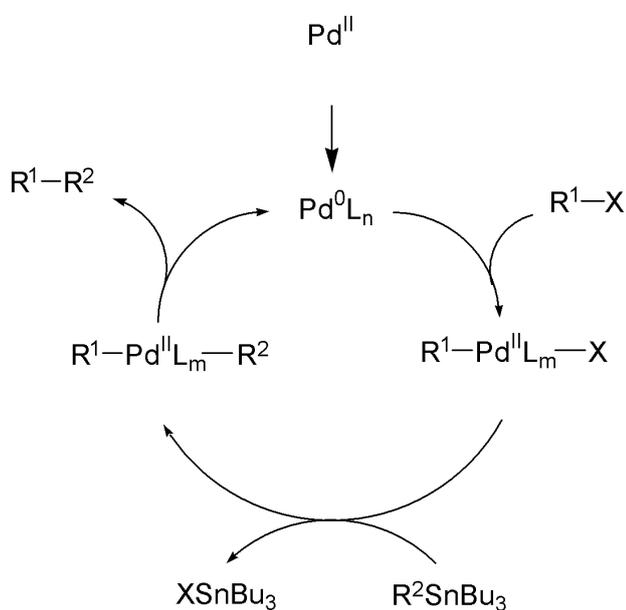


Figura 1.2.4 Ciclo catalitico proposto per la reazione di Stille

Come catalizzatori per la sintesi vengono principalmente usati complessi di Pd (0), che possono essere ottenuti dagli omologhi di Pd (II), per riduzione in situ.

Alcuni esempi di catalizzatori tipicamente impiegati sono: Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(dppp)Cl₂, Pd(dppf)Cl₂, Pd(Tetrakis).^[42]

L'aggiunta di additivi specifici, come sali di rame tipo CuI e sali a base di fluoro come CsF, migliora significativamente la velocità di reazione accelerandola di circa 100 volte.

In particolare, solventi polari come diossano, NMP o DMF rallentano il processo di transmetallazione, step determinante del ciclo catalitico, ma in presenza di rame si genera una specie organorameica che è molto più reattiva e riesce quindi a velocizzare questo meccanismo come riportato in figura 1.2.5. Inoltre, in presenza di F⁻, i sali di Bu₃SnX (X = I, Br, Cl) generano la specie insolubile Bu₃SnF (polimerica) e quindi facilmente eliminabile per filtrazione, semplificando il work-up.^[46]

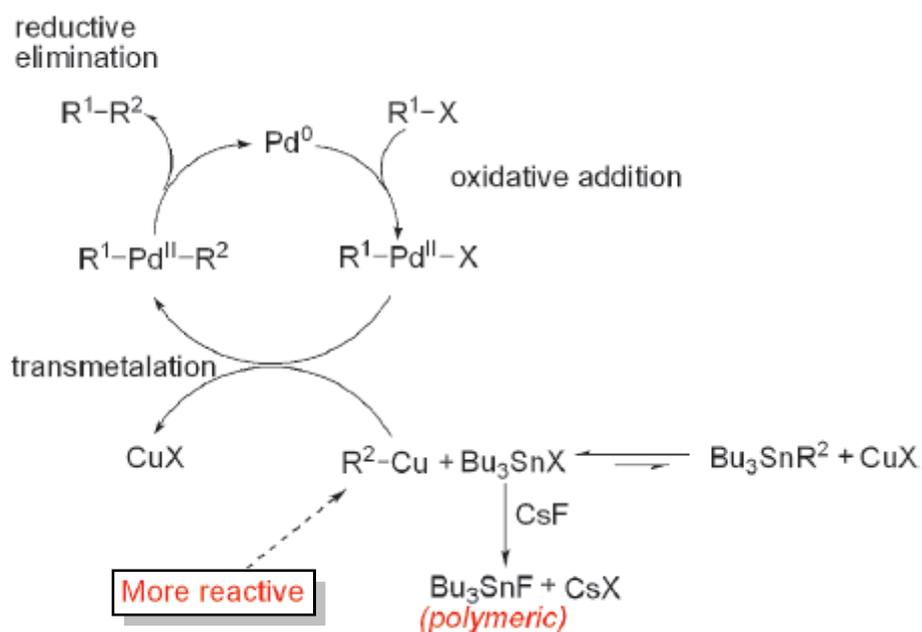


Figura 1.2.5 Effetto dei sali in solventi polari nella reazione di Stille

Gli svantaggi principali sono la tossicità dei composti di stagno e loro bassa polarità, che li rende scarsamente solubili in acqua, di conseguenza i prodotti di reazione sono necessariamente purificati mediante cromatografia su colonna per rimuovere i residui lipofili di stagno. Entrambe le questioni precludono l'uso della reazione di Stille su larga scala.

1.2.5 Reazione di ossidazione allo zolfo^[47]

Una delle prime reazioni scoperte per quanto riguarda i composti organici solforati (**1**) è proprio l'ossidazione dello zolfo con cui si riesce ad ottenere due specie molto importanti in chimica organica, i solfossidi (**2**) e i solfoni (**3**).

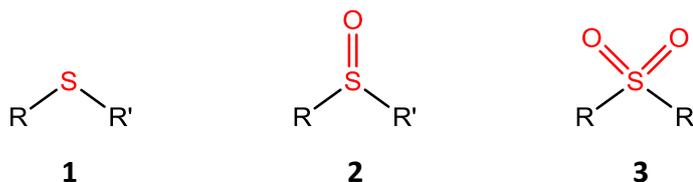
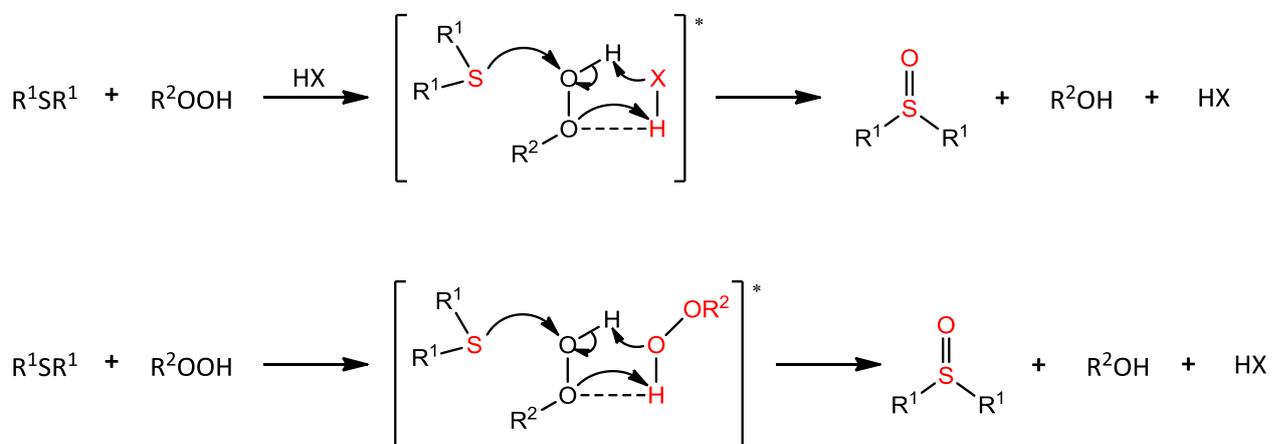


Figura 1.2.6 Rappresentazione di composti organici solforati (**1**), solfossidi (**2**) e solfoni (**3**).

Da tempo questi composti hanno suscitato un certo interesse nell'ambito scientifico sia per lo studio dei meccanismi di reazione di ossidazione ma anche per le proprietà biologiche che possiedono alcune molecole che contengono questi gruppi funzionali.

Per ossidare l'atomo di zolfo a solfossido è previsto l'uso di un agente ossidante e i più comunemente usati sono i perossidi organici in presenza o meno di un acido di media forza a temperatura ambiente.

Il meccanismo generale di reazione è descritto nello schema 1.5 sotto riportato.



Schema 1.5

Nella reazione acido catalizzata il ruolo dell'acido è quello di facilitare la perdita del gruppo uscente ROH, ed è quindi indispensabile affinché la reazione proceda più velocemente verso i prodotti; in assenza di acido, la reazione procederebbe in modo diverso seguendo invece una cinetica del secondo ordine.

Per ossidare l'atomo di zolfo a solfone vengono invece impiegati agenti ossidanti molto più forti come i peracidi, la cui formula generale è $RC(O)OOH$ e il meccanismo di reazione proposto è il medesimo di quello appena visto.

La natura del sostituente R gioca un ruolo fondamentale sul potere ossidante del peracido: generalmente più R è elettronegativo più è forte il peracido. Infatti passando da acido perossi trifluoroacetico a acido perossiacetico si osserva una diminuzione del potere ossidante.

In ordine di potere ossidante decrescente si riportano i seguenti peracidi:



Oltre alla natura della specie ossidante anche quella del solfuro organico è importante per migliorare le velocità di reazione, infatti sostituenti elettron-donatori legati all'atomo di zolfo favoriscono la sostituzione nucleofila sul perossido.

I gruppi possono essere classificati secondo un ordine decrescente di reattività:



Negli ultimi una certa attenzione è stata rivolta ai derivati ossidati del tiofene (**4**) e (**5**), perché hanno mostrato interessanti proprietà chimico fisiche che possono essere sfruttate creando nuovi materiali innovativi per il settore tecnologico. ^[48]



Figura 1.2.7 Rappresentazione di derivati tiofenici ossidati allo zolfo

Il problema di questi sistemi riguarda la loro sintesi che prevede l'utilizzo di condizioni spinte di reazione. Infatti è richiesto un largo eccesso di peracidi che generalmente sono tossici ed esplosivi e portano ad ottenere rese basse.

1.3 Caratteristiche degli oligo e politiofeni

Negli oligo e poli tiofeni generalmente gli anelli sono disposti secondo una conformazione planare rigida di tipo *S-anti* lungo tutta la catena, con un periodo di ripetizione di circa 7,8 Å. ^[49]

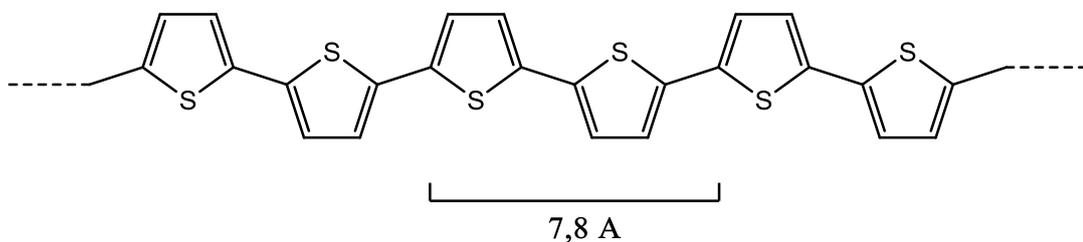


Figura 1.3.1 Esempio di politiofene con conformazione *S-anti*

Questi materiali sono caratterizzati da una forma *aromatica* nello stato fondamentale e una forma *chinoide* nello stato eccitato.

La forma aromatica è caratterizzata da legami singoli fra i vari anelli tiofenici che permettono la parziale rotazione attorno all'asse di congiunzione, quindi la molecola può torcersi con facilità riducendo la delocalizzazione elettronica. La forma *chinoide*, invece, è caratterizzata da legami doppi fra i vari anelli tiofenici che impediscono la rotazione attorno all'asse di legame e costringono la molecola ad adottare una conformazione planare; questo comporta una maggiore sovrapposizione degli orbitali pz e quindi una maggiore delocalizzazione elettronica. Lo stato eccitato si presenta dunque più planare rispetto allo stato fondamentale. ^[50]

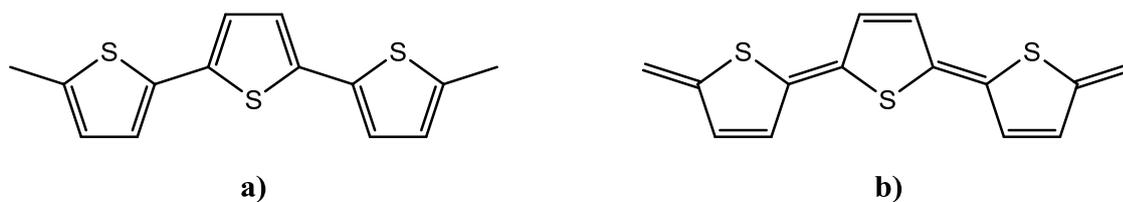


Figura 1.3.2 a) Forma aromatica b) Forma *chinoide*.

L'introduzione di gruppi sostituenti in posizione β ai vari anelli tiofenici induce una torsione tra gli anelli con conseguente riduzione della sovrapposizione degli orbitali pz, determinando così un aumento dell'Energy gap HOMO – LUMO e un *blue-shift* dell'energia di assorbimento.

E' noto che lo stato di aggregazione dei materiali tiofenici dipende strettamente dal tipo di sostituzione dello scheletro aromatico. La struttura più comune per gli oligo tiofeni non sostituiti è quella ad *herringbone*, o lisca di pesce, caratterizzata da assi molecolari paralleli fra di loro e piani molecolari inclinati di circa 60° per la repulsione elettrostatica di elettroni π delle diverse molecole (figura 1.3.3). Le singole molecole invece si presentano con una conformazione planare e con anelli in configurazione *anti*, ovvero sono ruotati di 180° l'uno rispetto all'altro. ^[51]

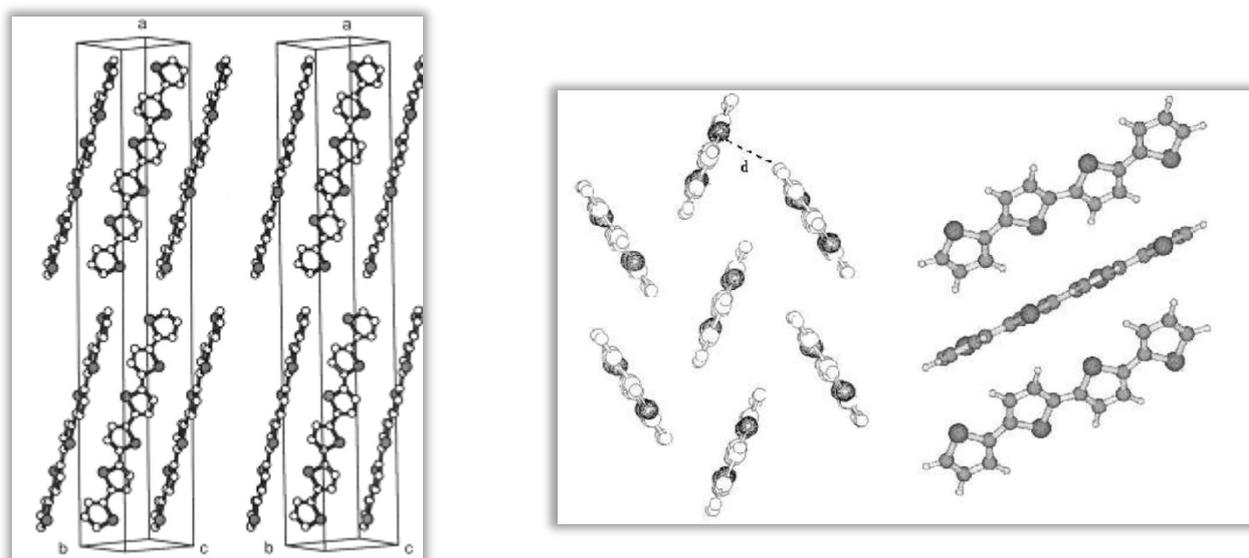


Figura 1.3.3 Esempio di self-assembly di un politiofene non sostituito

Gli oligo tiofeni sostituiti in β con vari gruppi alchilici invece si impacchettano nella struttura π - π *stacking* in cui le molecole, disposte su piani paralleli, possono essere distorte adottando una configurazione *syn*, come mostrato in figura 1.3.4, a causa dell'effetto dei sostituenti.

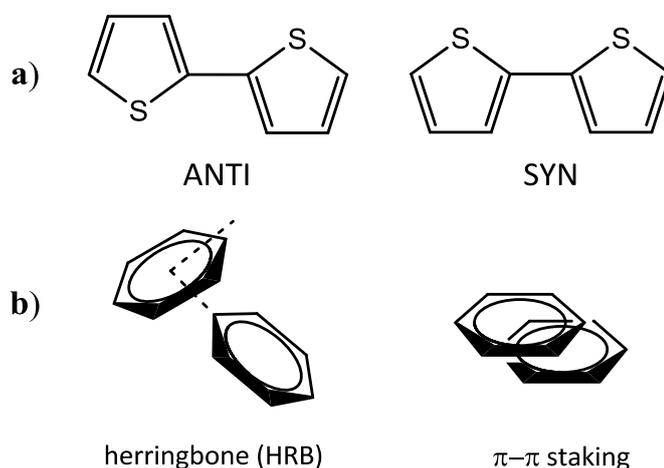


Figura 1.3.4 a) Configurazione *anti* e *syn* di due anelli tiofenici adiacenti b) Struttura *herringbone* e π - π *stacking* di oligotiofeni nello stato solido.

1.4 Proprietà elettriche dei politiofeni^[49] e trasporto di carica^[52]

I politiofeni, quando si trovano in uno stato energetico eccitato, generano delle specie chiamate eccitoni o polaroni, che sono molto diverse da quelle dei semiconduttori inorganici come il silicio cristallino, pur presentando la stessa struttura a bande nello stato fondamentale. La separazione di carica genera una permutazione dell'alternanza dei legami singoli e doppi su un certo numero di subunità monomeriche, provocando una distorsione della catena polimerica.

Uno schema molto esemplificativo che rappresenta la situazione del politiofene soggetto a separazione di carica è mostrata in figura 1.4.1.

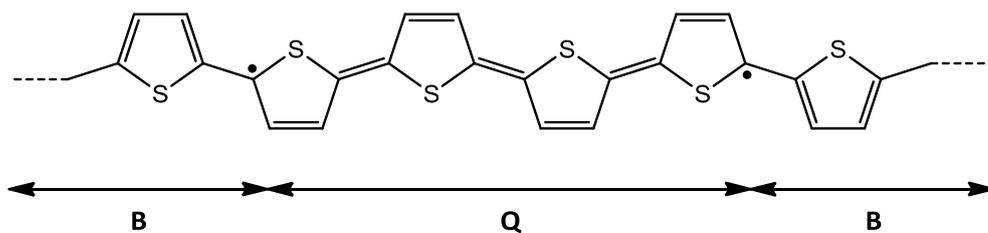


Figura 1.4.1 Dominio B (benzenoide) e Q (*chinoide*) in una catena politiofenica

Possiamo riconoscere i domini principali: quello B che rappresenta la forma benzenoide, energeticamente più stabile e quello Q che rappresenta la forma *chinoide*.

La stabilità può essere misurata come differenza di energia per unità ripetute tra le due fasi.

Quando prevale la forma Q vuol dire che la catena polimerica si trova in una situazione ad alta energia, mentre quando il dominio Q è confinato fra due domini B siamo in un caso di parziale destabilizzazione energetica. In particolare, quando si ha separazione di carica confinata in un punto sulla catena polimerica, l'accoppiamento elettrone-reticolo potrebbe stabilizzare l'eccitone elementare, presente nel dominio Q. La separazione di carica può essere indotta attraverso vari metodi di doping o mediante foto eccitazione.

Il polarone può essere visualizzato come uno stato localizzato a più alta energia in cui gli elettroni di valenza, popolano dei livelli energetici localizzati all'interno della banda proibita.

Questo si traduce in una variazione dell'assorbimento ottico (e quindi del colore) del materiale.

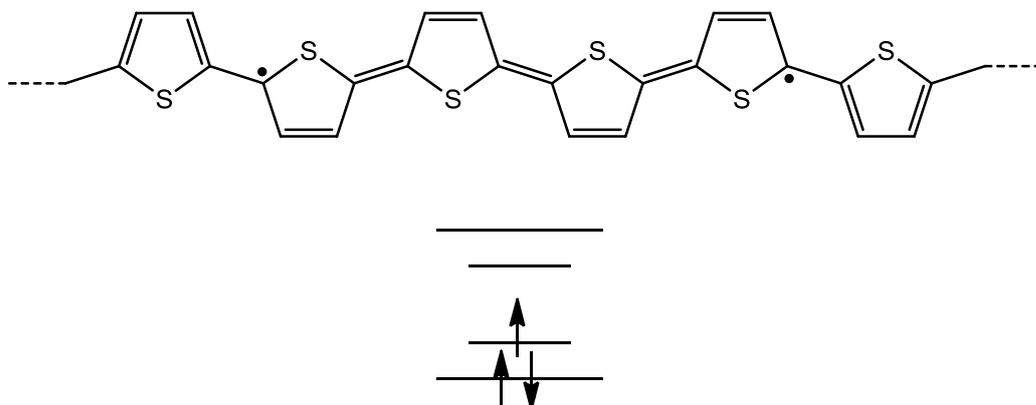


Figura 1.4.2 Esempio di polarone in una catena politiofenica dove gli elettroni occupano stato localizzato a più alta energia

L'estensione spaziale dei polaroni è stata calcolata per vari polimeri coniugati e, nel caso specifico del politiofene, corrisponde a una lunghezza che comprende circa cinque unità monomeriche.

E' di fondamentale importanza per la scienza dei materiali capire con quali meccanismi avviene il trasporto di carica. In letteratura è riportato che, per un sistema unidimensionale, il disordine molecolare favorisce la localizzazione della carica e un buon contributo è dato dall'interazione elettrone-reticolo (lattice). Questo dovrebbe essere vero per i polimeri conduttori ad alto disordine molecolare; in tal caso, il trasporto di carica può essere descritto analogamente al trasporto per *hopping* classico dei sistemi amorfi o non cristallini.

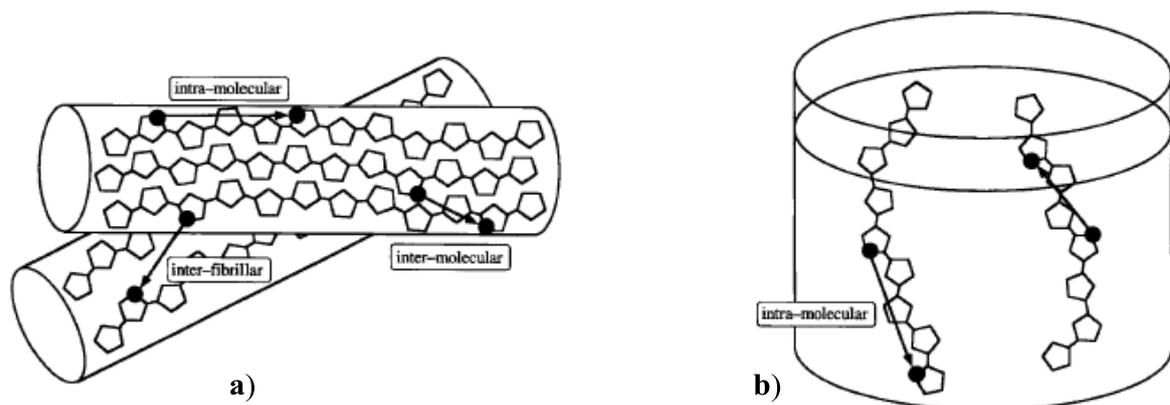


Figura 1.4.3 Rappresentazione del trasporto di carica nei PTs **a)** allo stato solido **b)** in soluzione

Il politofene e i suoi derivati sono classificati come polimeri conduttori di tipo p e quindi vengono spesso interfacciati con materiali metallici e questo gioca un ruolo decisamente importante per creare una giunzione p-n propria di molti tipi di dispositivi elettronici.

Uno studio fatto sui politiofene regioregolari, riportato da Yoon et al., dimostra che il trasporto di carica avviene proprio secondo un meccanismo di *hopping*.

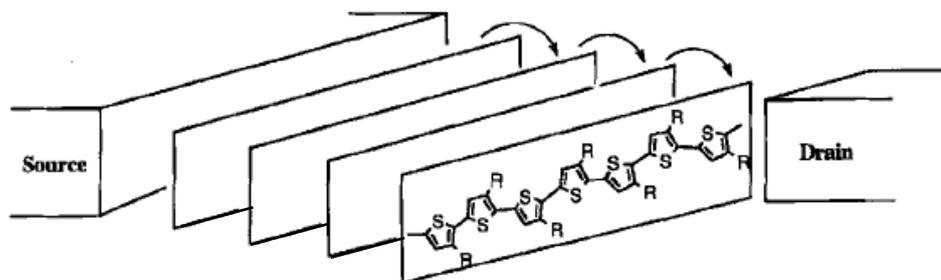


Figura 1.4.4 Rappresentazione di trasporto di carica intermolecolare mediante *hopping*

Si possono distinguere due casi limite, a seconda che questi materiali siano vicini o meno alla giunzione metallo-isolante.

In prossimità della giunzione metallo-isolante, la resistività presenta un andamento che dipende dalla temperatura secondo il modello di Mott e quindi il trasporto di carica avviene per *hopping*, mentre nella parte più distante il disordine molecolare e la formazione di "isole metalliche" disomogenee mascherano tale processo.

1.5 Applicazione dei materiali a base tiofenica

1.5.1 Applicazioni in campo tecnologico

Celle solari ^[53]

Come già detto gli oligo e i politiofeni rappresentano un'importante classe di materiali semiconduttori nota ormai da tempo. Sono impiegati in numerosi campi tecnologici sia per le loro ottime proprietà chimico-fisiche ma anche per la loro stabilità termica e la loro robustezza. Una fra le più importanti aree applicative è quella del fotovoltaico: infatti numerose pubblicazioni designano questi materiali di tipo organico fra i migliori presenti sul mercato per la progettazione di nuove celle solari del tipo *Bulk Hetero Junction*.

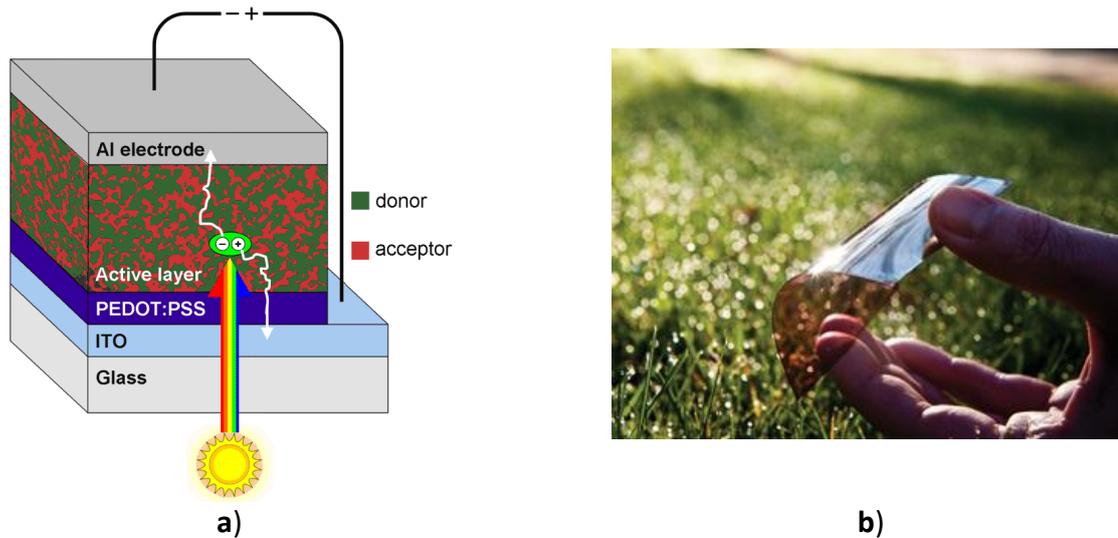


Figura 1.5.1 a) Schema di una cella solare di tipo BHJ e b) Applicazione su substrati flessibili

Questi sono dispositivi capaci di convertire l'energia solare in energia elettrica per mezzo di una superficie attiva (*layer*) costituita da un materiale donatore di tipo p ed uno accettore di tipo n. Nell'ultimo decennio gli oligo e i politiofeni sono stati impiegati come materiali donatori (tipo p) per le loro caratteristiche elettrondonatrici. Fra i più noti ricordiamo il poli3-esil tiofene (P3HT), col quale sono stati ottenuti valori certificati di efficienza superiori al 9%. Generalmente come materiale accettore viene usato il Fenil-C61-butirrato di metile (PCBM) viste le sue eccellenti proprietà nonostante sia molto costoso.

Il circuito è chiuso interponendo la superficie attiva fra due elettrodi: il catodo, che generalmente è un materiale che ha subito un processo di drogaggio come l'ITO, e l'anodo, composto da uno strato metallico come alluminio o, più raramente, oro.

Dalla letteratura emerge l'esigenza sia di progettare nuove molecole capaci di avere uno spettro di assorbimento che si estende su tutta la regione del visibile, in modo da migliorare l'efficienza di conversione, sia di sintetizzare materiali alternativi al PCBM al fine di abbassare eventuali costi di produzione.

Diodi emettitori di luce (LEDs, OLEDs) ^[54]

I composti a base tiofenica hanno trovato un largo impiego anche come materiali organici attivi in diodi emettitori di luce OLEDs.

Infatti, la capacità di modulare le proprietà ottiche con l'introduzione di gruppi funzionali in posizione β alla catena principale ha permesso di disporre di una vasta gamma di materiali emettitori che ricoprono una buona parte dello spettro visibile (dal violetto all'infrarosso).

I LEDs sono dispositivi a giunzione $p-n$, realizzati con materiali semiconduttori che sono in grado di emettere radiazione luminosa nel visibile quando vengono opportunamente eccitati da un campo elettrico esterno.

Le radiazioni elettromagnetiche emesse vanno dall'infrarosso al visibile. In particolare, quando emettono luce nello spettro del visibile (rosa, giallo, verde, blu), sono detti LED o VLED, mentre sono detti IRED, quando emettono nello spettro dell'infrarosso.

I LED sono impiegati come elementi visualizzatori in dispositivi alfanumerici, come i display, in virtù delle piccole dimensioni realizzabili, della bassa potenza assorbita e della rapidità di risposta. Gli OLED (organic light emitting diodes) sono attualmente usati per fabbricare schermi sottili e brillanti a basso consumo e a basso costo.



Figura 1.5.2 Rappresentazione di LED commerciali

Microelettronica ^[55]

Un altro settore dove questi composti vengono impiegati è quello della microelettronica dove vengono sfruttate proprietà come la reversibilità elettrochimica che consente di progettare pile ricaricabili e dispositivi elettrocromici.

Questi ultimi sono impiegati soprattutto nella fabbricazione di finestre auto-oscuranti per edifici, autovetture o accessori auto.

Transistor ad effetto campo ^[56]

Un ultimo esempio applicativo è quello nei FET o transistori a effetto di campo.

Questi dispositivi sono generalmente composti dal *substrato* e da tre elettrodi, il *gate* (G), il *source* (S), e il *drain* (D). Se il modulo della tensione tra gate e source (V_{GS}) è al di sopra di una certa soglia (V_{TH}), tra source e drain c'è un canale conduttivo di cariche positive o negative. L'applicazione di un potenziale tra drain e source (V_{DS}) crea quindi una corrente tra i medesimi. Il valore della corrente (I_{DS}) è controllato dalla tensione V_{GS} .

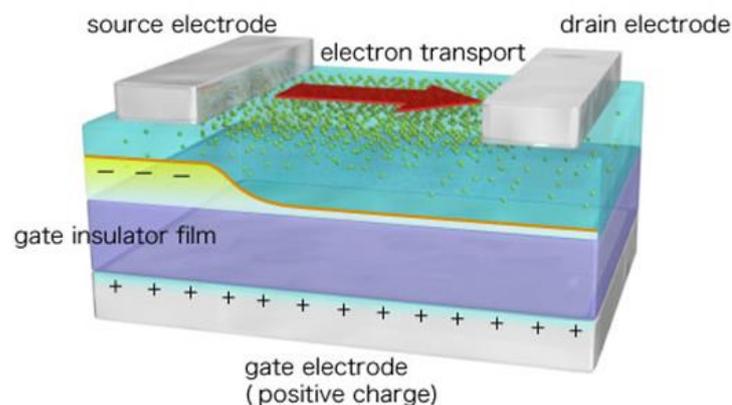


Figura 1.5.3 Rappresentazione schematica di un FET

1.5.2 Applicazione in campo biologico ^[57]

Un ruolo molto importante è rappresentato da una nuova classe di materiali polimerici coniugati idrosolubili, più propriamente definiti polielettroliti coniugati o (CPEs).

Alcuni tipi di politiofeni rientrano in questa classe di composti, per i quali la solubilità in acqua viene conferita attraverso un'attenta scelta dei gruppi funzionali in posizione β alla catena principale.

Questa facoltà, unita alle proprietà ottiche di questi composti ormai già noti in letteratura, ha permesso di sviluppare nuovi strumenti di rilevazione versatili ed efficaci per biomolecole quali DNA, RNA, proteine e sostanze patogene permettendo ai politiofeni CPEs di essere largamente impiegati in numerosi ambiti come l'analisi genetica, screening di farmaci, analisi ambientali e alimentari e bioimaging di malattie neurodegenerative.

La sintesi controllata di questi materiali e una migliore comprensione delle interazioni specifiche con i substrati considerati, ha consentito di migliorare o addirittura di creare nuovi sensori chimici e biologici sempre più specifici.

Alcuni fra i più importanti politiofeni idrosolubili sono rappresentati in figura 1.5.4.

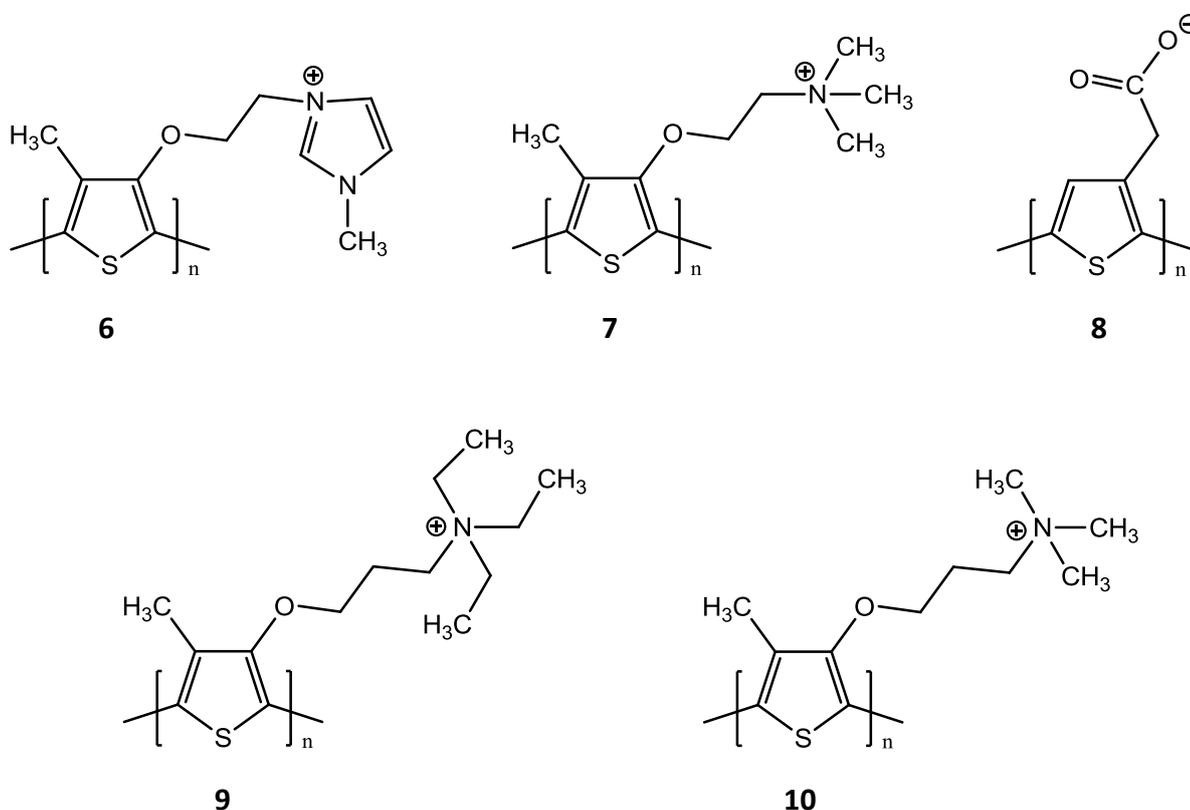


Figura 1.5.4 Alcuni esempi di polielettroliti idrosolubili a base tiofenica

Questa classe di tiofeni contiene catene laterali ioniche che li rende solubili in acqua, e questo consente loro di interagire con l'ambiente biologico per via elettrostatica piuttosto che con legami covalenti.

Alcuni dei polimeri sopra riportati sono stati ampiamente studiati e utilizzati come sensori colorimetrici, specifici per l'identificazione di acidi nucleici; essi interagiscono in maniera elettrostatica coi gruppi fosfato della struttura laterale della catena del DNA, portando così ad una variazione della λ di assorbimento.

In un recente lavoro di Leclerc et. al. ^[58] è stato osservato che il polimero (6) mostrato in Figura 1.5.4 presenta una diversa variazione nello spettro di assorbimento quando interagisce in maniera elettrostatica con una singola elica di DNA rispetto a quando interagisce con la doppia elica.

Questo è dovuto ad un diverso tipo di interazione elettrostatica e ad una diversa conformazione che il polimero adotta quando interagisce con i due diversi substrati.

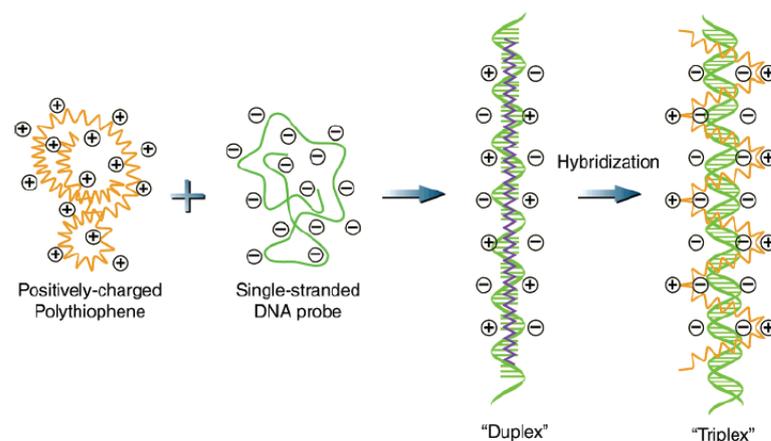


Figura 1.5.5 Illustrazione schematica per il riconoscimento di sequenze del DNA con derivati del politiofene

Ulteriori ingegnerizzazioni di questi materiali li hanno resi selettivi nel riconoscimento di specifiche sequenze di DNA utili per la codificazione e manipolazione genetica che consente la diagnosi e il trattamento di malattie genetiche note come l'Alzheimer e il Parkinson. ^[59]

BIBLIOGRAFIA

- 1 I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 2 Volume Set*, John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
- 2 N. Camaioni, G. Ridolfi, V. Fattori, L. Favaretto, G. Barbarella, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2220–2225.
- 3 M. A. Loi, E. da Como, F. Dinelli, M. Murgia, R. Zamboni, F. Biscarini, M. Muccini, *Nature Materials*, **2005**, 4, 81–85.
- 4 G. Barbarella, M. Zambianchi, A. Ventola, E. Fabiano, F. Della Sala, G. Gigli, M. Anni, A. Bolognesi, L. Polito, M. Naldi, M. Capobianco, *Bioconjugate Chem.*, **2006**, 17 (1), 58–67.
- 5 a) K.P.R. Nilsson, S. Joshi-Barr, O. Winson, C. J. Sigurdson, *J. Neurosci.*, **2010**, 30 (36), 12094–12102;
b) K.P.R. Nilsson, A. Herland, P. Hammarstrom, O. Inganäs, *Biochemistry*, **2005**, 44 (10), 3718–3724.
- 6 J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711–738.
- 7 K. H. Ong, S. L. Lim, J. Li, H. K. Wong, H. S. Tan, T. T. Lin, L. C. H. Moh, J. C. deMello, Z. K. Chen, *Polym. Chem.*, **2013**, 4, 1863–1873.
- 8 A. Facchetti, *Materials Today*, **2013**, 16, 4.
- 9 N. Camaioni, G. Ridolfi, V. Fattori, L. Favaretto, G. Barbarella, *Applied Physics Letters*, **2004**, 84, 11.
- 10 M. Zambianchi, F. Di Maria, A. Cazzato, G. Gigli, M. Piacenza, F. Della Sala, G. Barbarella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10892–10900.
- 11 I. Palamà, F. Di Maria, I. Viola, E. Fabiano, G. Gigli, C. Bettini, G. Barbarella, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 17777–17785.
- 12 H. S. Nalwa Editor, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, **1997**, John Wiley & Sons.
- 13 M. Jeffries-El, R.D. McCullough, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, 3rd edn (Eds. T. A. Skotheim and J. R. Reynolds), CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- 14 M. Leclerc, *Optical and Electrochemical Transducers Based on Functionalized Conjugated Polymers*, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, No. 18.
- 15 M. Leclerc and J.F. Morin, *Design and Synthesis of Conjugated Polymers*, pref., **2010**, by Wiley-VCH.
- 16 M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers 2nd Edition*, (Eds.: T. Skotheim, J. Reynolds, R. Elsenbaumer), Inc., New York, NY, USA, **1998**.
- 17 M. Dekker, *Handbook of Conducting Polymers*, (Eds.: T. Skotheim), Inc., New York, NY, USA, **1986**.
- 18 T. Yamamoto, K. Sanekika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1980**, 18, 9.
- 19 J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18, 2869.
- 20 D. Fichou and Weinheim, *Handbook of oligo and polythiophenes*, New York, Wiley-VCH, **1999**, Cap. 1, pag. 2.
- 21 G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1346.
- 22 R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, **1986**, 1, 635.
- 23 M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 873.
- 24 R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodl, *Synth. Met.*, **1986**, 15, 169.
- 25 Y. Ikenoue, J. Chiang, A. O. Patil, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2983.
- 26 M. Sato, H. Morii, *Polym. Commun.*, **1991**, 32, 42.
- 27 M. Sato, H. Morii, *Macromolecules*, **1991**, 24, 1196.
- 28 M. Zagorska, B. Krishe, *Polymer*, **1990**, 31, 1379.
- 29 B. Krische, J. Hellberg, C. Lilja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 19, 1476.
- 30 R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 904.
- 31 T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10087.
- 32 N. Miyaoura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.
- 33 N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- 34 S. P. Stanforth, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 263.
- 35 W. Li, D. P. Nelson, M. S. Jensen, R. S. Hoerrner, D. Cai, R. D. Larsen, P. J. Reider, *J. Org. Chem.*,

- 2002, 67, 5394–5397.
- 36 N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth., Catal.*, **2006**, 348, 609–679.
- 37 A. A. C. Braga, N.H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9298–9307.
- 38 S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8024.
- 39 F. Di Maria and G. Barbarella, *J. of Sulfur Chemistry*, **2013**.
- 40 S. Alesi, F. Di Maria, M. Melucci, D. J. Macquarrie, R. Luque and G. Barbarella, *Green Chem.*, **2008**, 10, 517.
- 41 T. N. Mitchell, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds., F. Diederich, P.J. Stang), Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
- 42 Denis Fichou and Weinheim, *Handbook of oligo and polythiophenes*, New York, Wiley-VCH, **1999**, Cap. 3, pag. 102.
- 43 K. C. Nicolaou, T. K. Chakraborty, A. D. Piscopio, N. Minowa, P. Bertinato, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 115, 4419–4420.
- 44 M. D. Shair, T. Y. Yoon, K. K. Mosny, T. C. Chou, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9509–9525.
- 45 (a) H. Azizian, C. E. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 215, 49; (b) A. N. Kashin, I. G. Bumagina, N. A. Bumagin, V. N. Bakunin, I. P. Beletskaya, *J. Org. Chem. USSR*, **1981**, 17, 789.
- 46 V. F. Slagt, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, and R. M. Kellogg, *Review, Practical Aspects of Carbon-Carbon Cross-Coupling Reactions Using Heteroarenes*, *Organic Process Research & Development*, **2010**, 14, 44.
- 47 S. Patai, *Supplement E The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues*, John Wiley & Sons., **1980**, Cap 13, p. 542 – 543.
- 48 F. Mariano, M. Mazzeo, Y. Duan, G. Barbarella, L. Favaretto, S. Carallo, R. Cingolani, G. Gigli, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 063510.
- 49 Denis Fichou and Weinheim, *Handbook of oligo and polythiophenes*, New York, Wiley-VCH, **1999**, Cap. 2, pag. 45-46.
- 50 R. S. Becker et al., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18683.
- 51 G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J. L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater*, **1996**, 7, 1337-1341.
- 52 Denis Fichou and Weinheim, *Handbook of oligo and polythiophenes*, New York, Wiley-VCH, **1999**, Cap. 2, pag. 60-63.
- 53 Y. Liang, S. Xiao, D. Feng, L. Yu, *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, 7866–7871.
- 54 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund & W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, 397, 121-128.
- 55 R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Le Scienze*, **1998**, 236, 86.
- 56 J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials 2nd Edition*, CRC Press, US, **1991**.
- 57 B. Liu and G. C. Bazan., *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications First Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2013**, Cap. 7.
- 58 H. A. Ho, M. Boissinot, M.G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dor'e, D. Boudreau, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41 (9), 1548–1551.
- 59 B. Liu and G. C. Bazan., *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications First Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2013**, Cap. 9.

2 STRUMENTAZIONI E METODI

I composti studiati in questa tesi sono stati caratterizzati mediante strumentazioni e tecniche indicate nei paragrafi seguenti

2.1 Spettroscopia di assorbimento

Generalmente, l'interazione luce-materia può verificarsi per scattering, diffusione, riflessione o assorbimento.^[1] Quest'ultimo è un fenomeno che riguarda il trasferimento di energia della radiazione incidente alla materia, attraverso un processo di modificazione temporanea (definito transizione) dello stato energetico di una molecola. A seconda dell'energia della radiazione elettromagnetica che interagisce con la materia, si possono avere transizioni di spin elettronico o nucleare, rotazionali, vibrazionali o elettroniche.^[2]

In particolare, le transizioni elettroniche inducono un cambiamento dello stato elettronico fondamentale di una molecola, variandone il momento dipolare.^[3]

Per una molecola, gli orbitali coinvolti in questo tipo di fenomeno sono quelli di frontiera e vengono generalmente indicati con gli acronimi HOMO e LUMO, ovvero rispettivamente l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Il termine SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital*, orbitale molecolare singolarmente occupato) viene invece utilizzato per descrivere la struttura elettronica di una specie radicalica.^[4]

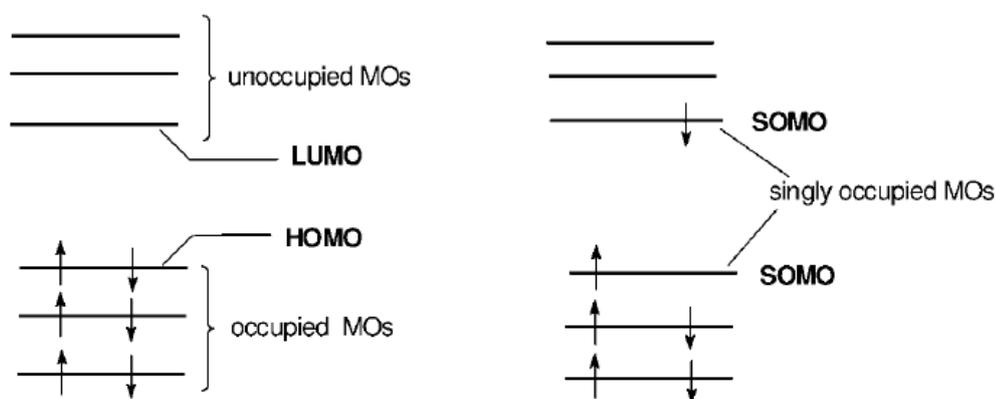


Figura 2.1.1 Classificazione degli orbitali molecolari rispetto all'occupazione degli elettroni

Quando una molecola viene eccitata mediante assorbimento di fotoni ad opportuna energia:

$$E_{\text{fotone}} = h\nu = E_n - E_0 \quad \text{eq. 2.1}$$

dove: E_n = energia dell'LUMO E_0 = energia dell'HOMO

uno dei due elettroni passa dall'orbitale molecolare HOMO di legame (σ o π) o di non legame (n) nello stato fondamentale, all'orbitale molecolare LUMO di antilegame (σ^* o π^*) ad energia superiore. Le transizioni elettroniche possibili in una molecola sono riportate in figura 2.1.2. ^[5]

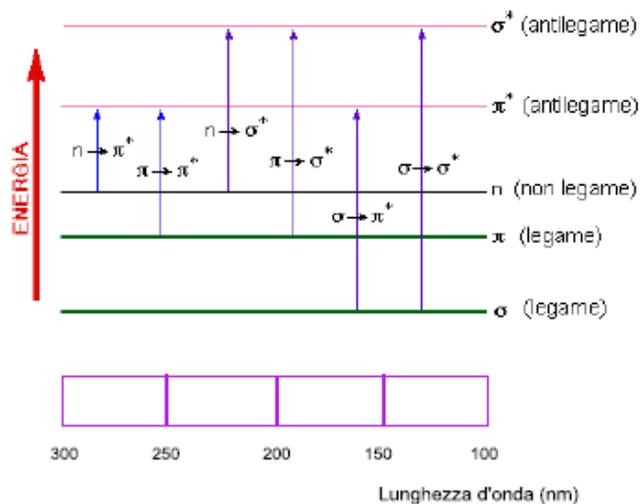


Figura 2.1.2 Transizioni elettroniche possibili

E' possibile determinare dal punto di vista quantitativo le sostanze che assorbono nell'intervallo dell' UV-Visibile attraverso la legge di Lambert-Beer riportata nell'equazione 2.2 ^[6]

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{eq. 2.2}$$

in cui l'assorbanza dipende dalla concentrazione molare c , dal coefficiente di estinzione molare ε e dal cammino geometrico l . Il coefficiente ε è correlabile alla intensità della luce emessa durante l'assorbimento di e.m. e quindi è correlabile con la struttura molecolare della sostanza stessa: maggiore è il coefficiente ε maggiore sarà l'intensità.

L'equazione esprime la diminuzione dell'intensità luminosa di un fascio monocromatico lungo un cammino ottico l .

L'assorbanza è inoltre legata alla trasmittanza dalla seguente equazione:

$$A = \log (1 / T) \quad \text{eq. 2.3}$$

con T uguale al rapporto tra la luce trasmessa I_1 (o non assorbita) ed I_0 la luce incidente.

Lo strumento che permette di fare misure di trasmittanza/assorbanza in funzione della lunghezza d'onda è lo spettrofotometro, di cui di seguito si riporta uno schema a blocchi:

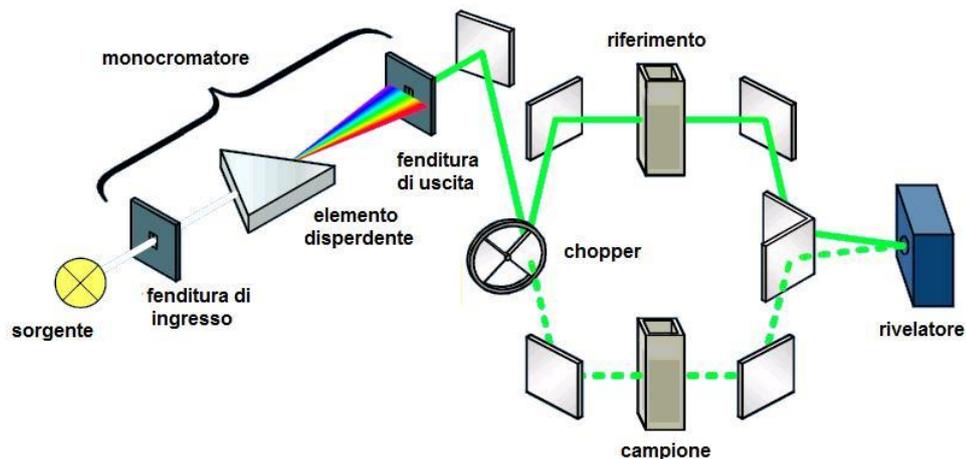


Figura 2.1.3 Schema a blocchi di uno spettrofotometro a doppio raggio

Tale strumento è composto da una sorgente luminosa costituita da due lampade, una al tungsteno per coprire il range spettrale da 900 nm a 320 nm e una al deuterio che irradia da 320 nm a 190 nm, da un monocromatore in grado di selezionare una particolare lunghezza d'onda nella banda larga delle radiazioni emesse dalla sorgente, da un apposito portacampione e da un rivelatore (fotomoltiplicatore) in grado di convertire il segnale luminoso trasmesso in un segnale elettrico.

2.2 Spettroscopia di emissione

Il tempo di vita medio di una transizione elettronica è dell'ordine di 10^{-15} s, quindi una molecola, mediante assorbimento di energia elettromagnetica, passa rapidamente in uno stato elettronico eccitato per poi tornare su quello fondamentale rilasciando l'energia accumulata con diversi meccanismi che hanno probabilità diverse fra loro di avvenire. ^[5]

Il principio di Franck – Condon assume che una transizione elettronica avviene quindi, senza cambio di posizione dei nuclei in una molecola. Essendo più piccoli, gli elettroni si muovono più velocemente, pertanto il moto dei nuclei diventa praticamente trascurabile.

La transizione elettronica avviene in modo verticale e, a seconda dello spostamento della curva di potenziale dello stato elettronico eccitato rispetto a quello fondamentale, la molecola può cadere in uno dei livelli vibro – rotazionali a maggiore energia dello stato elettronico eccitato (figura 2.2.1).

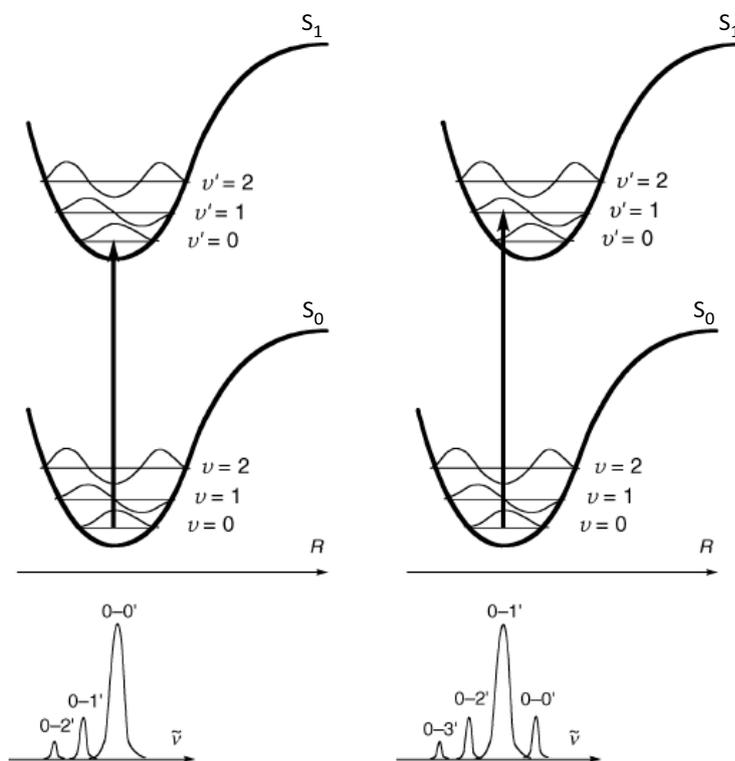


Figura 2.2.1 Illustrazione di una transizione secondo il principio di Franck – Condon

Dunque, la molecola, rilassa sul livello vibrazionale più basso del primo stato elettronico eccitato dissipando parte dell'energia assorbita in maniera non radiativa (sotto forma di calore) per poi decadere sullo stato elettronico fondamentale seguendo o un processo di decadimento radiativo o uno di tipo non radiativo. Nel primo caso si ha il fenomeno della fluorescenza dove avviene l'emissione di un fotone a energia inferiore rispetto a quello precedentemente assorbito, nel secondo caso invece l'energia accumulata viene dissipata tramite rilascio di calore. I grafici di emissione sono spostati a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelli di assorbimento (*Stokes shift*) proprio per il fatto che il fotone rilasciato ha un'energia minore rispetto a quello assorbito.

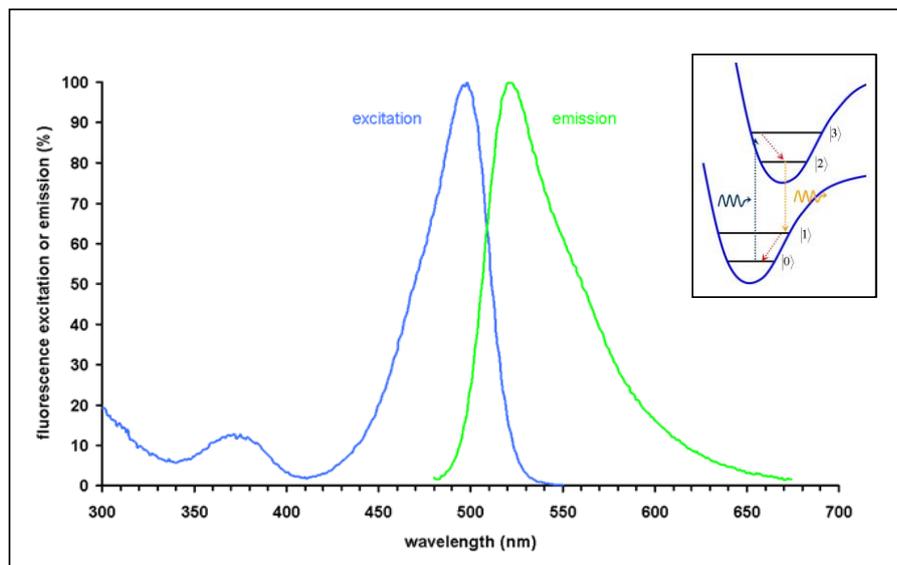


Figura 2.2.2 *Stokes shift* fra lo spettro di assorbimento e quello di emissione

Lo strumento che permette di registrare gli spettri di emissione di una molecola è lo spettrofluorimetro mostrato in figura 2.2.3.

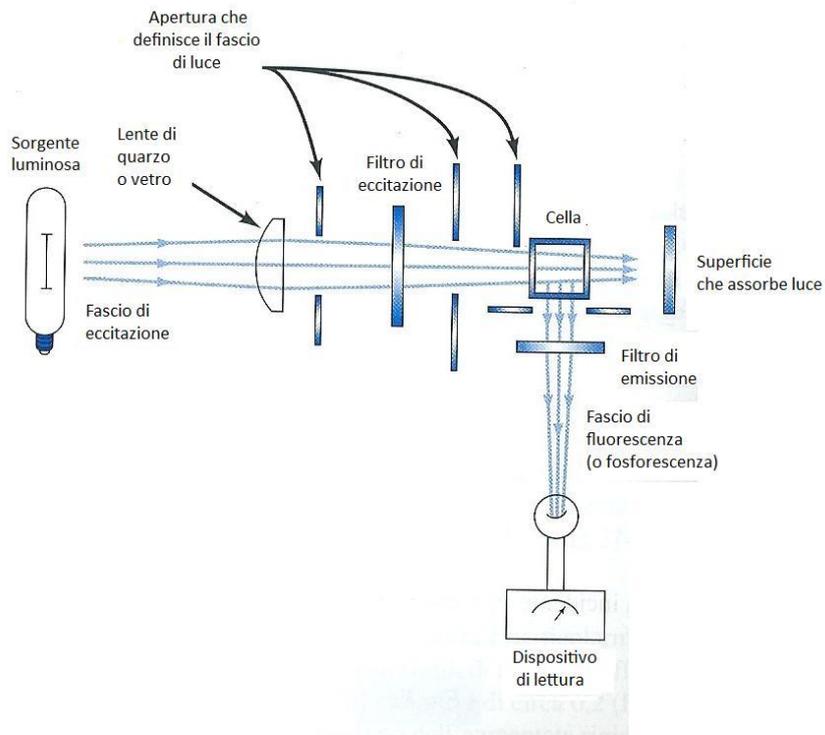


Figura 2.2.3 Schema a blocchi di uno spettrofluorimetro

La strumentazione comprende una sorgente di radiazione nello spettro UV e visibile (lampada allo Xenon), un monocromatore di emissione e uno di eccitazione, un portacampione e un sistema di rivelazione posto a 90° rispetto al raggio incidente, che comprende un fotomoltiplicatore di riferimento usato per correggere lo spettro di emissione della lampada ed un fotomoltiplicatore utilizzato per rilevare il segnale di emissione dell'analita.

2.3 Spettroscopia IR ^[7]

La spettrofotometria IR si basa sull'assorbimento, da parte delle molecole, di radiazioni elettromagnetiche con lunghezze d'onda comprese tra 780 e 100000 nm. Quest'ampia gamma spettrale viene generalmente suddivisa in tre regioni principale:

- IR vicino o NIR (Near Infrared) da 780 a 2500 nm (ovvero da 13000 a 4000 cm^{-1})
- IR medio o MIR (Mid Infrared) da 2500 a 50000 nm (ovvero da 4000 a 200 cm^{-1})
- IR lontano o FIR (Far Infrared) da 50000 a 100000 nm (ovvero da 200 a 10 cm^{-1})

La regione più interessante dal punto di vista analitico è il MIR che fornisce informazioni riguardanti la struttura delle molecole, in particolare quelle organiche, mentre le altre due regioni riguardano per lo più la caratterizzazioni di composti inorganici o metallorganici.

Le radiazioni IR intervengono sull'oscillazione periodica delle distanze di legame fra i vari atomi che compongono una molecola.

I fenomeni coinvolti in questo tipo di interazioni possono essere spiegati secondo due diversi modelli: il modello classico dell'oscillatore armonico e il modello quantistico.

Secondo il modello classico una molecola si comporta come un sistema di oscillatori armonici, dove ogni legame chimico viene semplificato come una molla che collega i due atomi coinvolti in un legame.

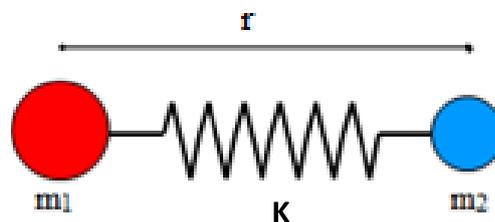


Figura 2.3.1 Schematizzazione di due atomi con masse m_1 m_2 legati da una molla con costante elastica k

Per un oscillatore armonico di questo tipo vale la legge di Hook:

$$F = -kx \quad \text{eq. 2.4}$$

dove F sta a indicare la forza elastica di richiamo, k è la costante di forza e x lo spostamento dalla posizione di equilibrio.

La forza elastica di richiamo agisce in senso opposto allo spostamento dalla posizione di equilibrio, perciò il secondo membro dell'equazione 2.4 è preceduto dal segno meno.

L'oscillazione delle due masse attorno alla posizione di equilibrio è un tipo di moto ondulatorio, caratterizzato da una frequenza di oscillazione (ν) che dipende dalle masse in oscillazione e dalla costante di forza del legame chimico:

$$\nu = (1/2\pi) \cdot (k/\mu)^{1/2} \quad \text{eq. 2.5}$$

dove μ è la massa ridotta:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

L'energia associata a ogni vibrazione possibile per un dato oscillatore è espressa dalla relazione

$$E_{\text{vibr}} = h \cdot \nu \quad \text{eq. 2.6}$$

Quando il sistema assorbe energia conserva la propria frequenza naturale di oscillazione, quindi le oscillazioni diventano più ampie e rapide perché le masse si devono muovere più velocemente per conservare la stessa frequenza.

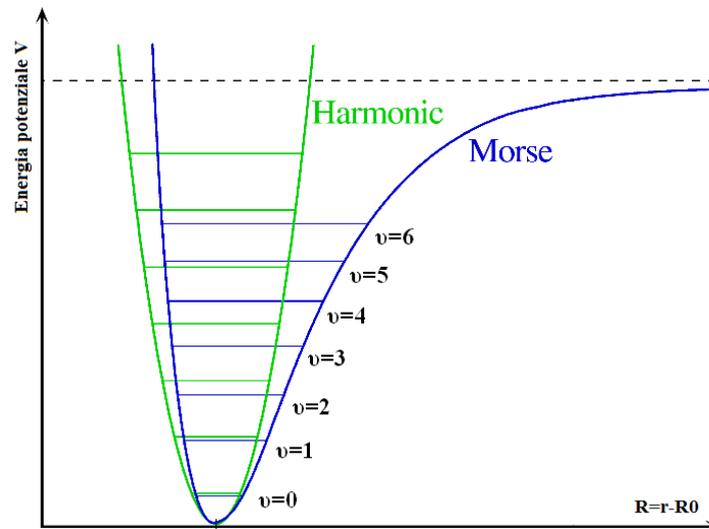


Figura 2.3.2 Rappresentazione della curva di oscillazione armonica teorica e quella reale (di Morse)

Secondo questo modello, un oscillatore di questo tipo può entrare in risonanza con una radiazione elettromagnetica solo se questa possiede una frequenza uguale o multipla della frequenza naturale di oscillazione. Non solo, lo scambio di energia può aver luogo solo se sono rispettate le regole di selezione generali dove il passaggio di una molecola dallo stato fondamentale allo stato eccitato deve comportare una variazione del momento dipolare.

Il modello quantistico riprende le basi del modello classico modificando l'equazione che esprime l'energia associata a ogni vibrazione che viene considerata quantizzata e assume tutti i valori:

$$E_{\text{vibr}} = (a + 1/2) \cdot h \cdot \nu \quad \text{eq. 2.7}$$

Da questa equazione si osserva che anche quando $a=0$, quindi nello stato vibrazionale fondamentale, la molecola è sempre in oscillazione secondo l'equazione 2.8:

$$E_{\text{vibr}} = 1/2 \cdot h \cdot \nu \quad \text{eq. 2.8}$$

Le principali oscillazioni che si possono osservare con la spettroscopia IR sono i moti vibrazionali che causano allungamenti e deformazioni dei legami chimici (stretching e banding).

Lo spettrofotometro è costituito da una sorgente di luce infrarossa, un interferometro, un porta-campioni regolabile, un rilevatore del segnale ottico in uscita, che viene infine elaborato da un sistema di raccolta del segnale basato sull'interferometro di Michelson e la trasformata di Fourier. In figura 2.3.3 è riportato lo schema del cammino ottico della luce nello strumento.



Figura 2.3.3 Rappresentazione di uno spettrofotometro IR

2.4 Micro-Onde (MW)^[8]

La radiazione elettromagnetica delle micro-onde cade nel range di frequenza tra 0.3 e 300 GHz. Tutti i forni microonde, da quelli domestici a quelli utilizzati in laboratorio, operano alla frequenza di 2.45 GHz, che corrisponde ad una lunghezza d'onda di 12.24 cm.

La componente elettrica di un campo elettromagnetico genera calore attraverso due meccanismi principali: polarizzazione dipolare e conduzione ionica. L'irradiazione del campione porta all'allineamento dei dipoli e degli ioni con il campo elettrico applicato e facendo variare il campo i dipoli e gli ioni tendono a riallinearsi con esso: l'attrito tra le molecole e il cambiamento della costante dielettrica determinano una perdita di energia sotto forma di calore. La quantità di calore generata è direttamente proporzionale all'abilità che possiede la matrice di allinearsi alla frequenza del campo applicato, non avviene perdita di calore, invece, se il dipolo non ha abbastanza tempo per allinearsi o se si orienta troppo velocemente. La capacità di liberare calore da parte del materiale o del solvente utilizzato dipende dalle sue proprietà dielettriche.

Si tratta di riuscire a convertire l'energia elettromagnetica in calore ad una certa frequenza e temperatura e ciò si determina mediante il cosiddetto fattore di perdita $\tan\delta$:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{eq. 2.9}$$

cioè il rapporto tra la perdita dielettrica (ϵ''), che indica l'efficienza della conversione della radiazione in calore, e la costante dielettrica (ϵ'), che quantifica la polarizzabilità della molecola. Affinché l'assorbimento risulti efficiente, è necessario un elevato valore di $\tan\delta$ (>0.5).

Solvent	$\tan\delta$	Solvent	$\tan\delta$
ethylene glycol	1.350	DMF	0.161
ethanol	0.941	1,2-dichloroethane	0.127
DMSO	0.825	water	0.123
2-propanol	0.799	chlorobenzene	0.101
formic acid	0.722	chloroform	0.091
methanol	0.659	acetonitrile	0.062
nitrobenzene	0.589	ethyl acetate	0.059
1-butanol	0.571	acetone	0.054
2-butanol	0.447	tetrahydrofuran	0.047
1,2-dichlorobenzene	0.280	dichloromethane	0.042
NMP	0.275	toluene	0.040
acetic acid	0.174	hexane	0.020

Figura 2.4.1 Fattori di perdita $\tan\delta$ per diversi solventi

Solventi senza un momento di dipolo permanente, come tetraclorometano o benzene, sono praticamente trasparenti alle microonde, tuttavia bisogna precisare che un valore $\tan\delta$ basso non preclude l'utilizzo del solvente stesso, poiché vi sono sia substrati sia reagenti o catalizzatori, che, per la loro polarità, garantiscono già da soli un riscaldamento più che sufficiente, inoltre possono essere aggiunti additivi polari, come i liquidi ionici, che incrementano il livello di assorbimento del mezzo.

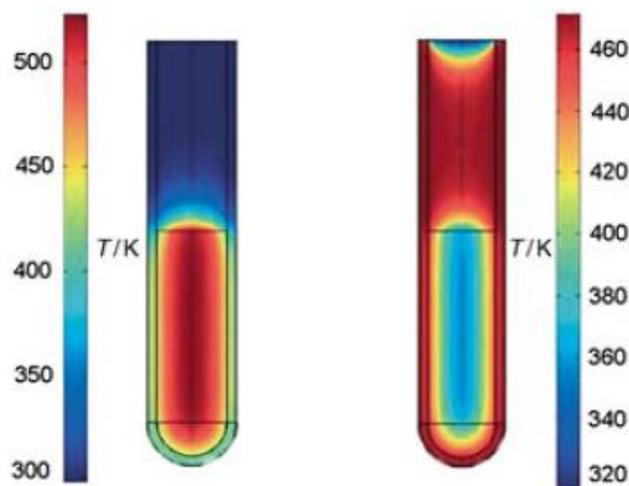


Figura 2.4.2 Confronto tra i profili di temperatura dopo 1 minuto di riscaldamento alle micro-onde (sinistra) e su bagno ad olio (destra)

I reattori impiegati sono solitamente costituiti da materiali semi-trasparenti alle microonde, come borosilicati, quarzo o teflon, che hanno il risultato di invertire il gradiente di temperatura, rispetto ai metodi di riscaldamento convenzionali.

2.5 *Microscopia confocale* ^[9]

Questa tecnica consente di acquisire immagini o analisi spettroscopiche con la massima risoluzione spaziale ottenibile da un sistema ottico a campo remoto. In questi sistemi le immagini vengono formate focalizzando un laser sul campione mediante un microscopio confocale e raccogliendo il segnale ottico in funzione della posizione del fuoco sul campione. La posizione del fuoco viene variata mediante una scansione del campione e l'immagine viene ricostruita punto per punto. L'idea che sta alla base della microscopia confocale è quella di focalizzare il segnale raccolto dall'obiettivo di un microscopio su di un filtro spaziale. Quest'ultimo è costituito da uno schermo opaco con un piccolo foro di dimensioni paragonabili a quelle dell'immagine di un oggetto di dimensioni pari alla risoluzione dell'obiettivo. La risoluzione spaziale di questo sistema composto è migliore di quella del singolo microscopio senza filtro spaziale ed è vicina al limite teorico di diffrazione. Il miglioramento è il risultato del fatto che sul rivelatore può arrivare solamente il segnale che si trova nell'immagine del foro del filtro spaziale.

I vantaggi principali della microscopia confocale si trovano soprattutto nel miglioramento della risoluzione verticale, cioè nella direzione normale al piano focale. Per questo motivo applicazioni che richiedono la ricostruzione tridimensionale piano per piano di immagini di oggetti semitrasparenti, come per es., campioni biologici, fanno ampio uso di questa tecnica. Un altro miglioramento introdotto dal filtro spaziale è che la luce diffusa dal campione non desiderata viene bloccata prima di arrivare al rivelatore. In pratica il valore della risoluzione limite è confrontabile alla lunghezza d'onda del laser, che può essere selezionata a seconda dell'applicazione, ed è in genere compresa tra 100 nm e 1 μm . Altri fattori che influenzano la risoluzione sono il sistema di componenti ottici e la lunghezza d'onda della radiazione laser nel mezzo in cui si trova l'oggetto.

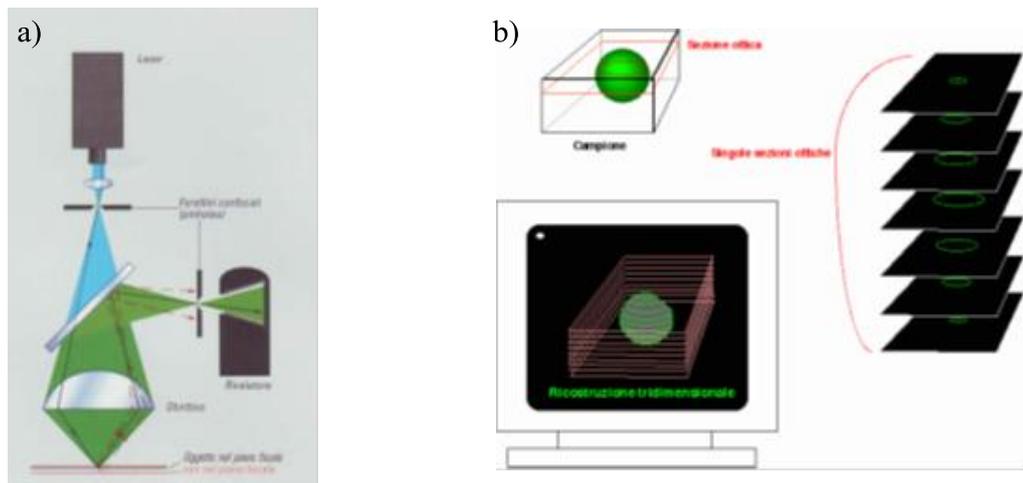


Figura 2.5.1 a) Rappresentazione schematica del principio di funzionamento del microscopio confocale
b) Ricostruzione tridimensionale del campione.

2.6 Cromatografia ad esclusione sterica ^[10]

La cromatografia di esclusione (Size Exclusion Chromatography, SEC) permette di separare i componenti di una miscela in base alle dimensioni molecolari. Generalmente la fase stazionaria è composta da un polimero in forma di gel mentre la fase mobile può essere un solvente organico, e in tal caso si parla di Gel Permeation Chromatography (GPC), oppure acqua o una soluzione tampone e quindi si parla di Gel Filtration Chromatography (GFC).

Durante l'eluizione, le molecole della miscela che presentano dimensioni più piccole di quelle dei pori del gel, vengono trattenute in tempi diversi in quanto riescono a penetrare all'interno dei pori; mentre le molecole che presentano dimensioni maggiori vengono escluse e quindi attraversano molto rapidamente la colonna, cioè usciranno con un volume di eluzione minore rispetto alle prime.

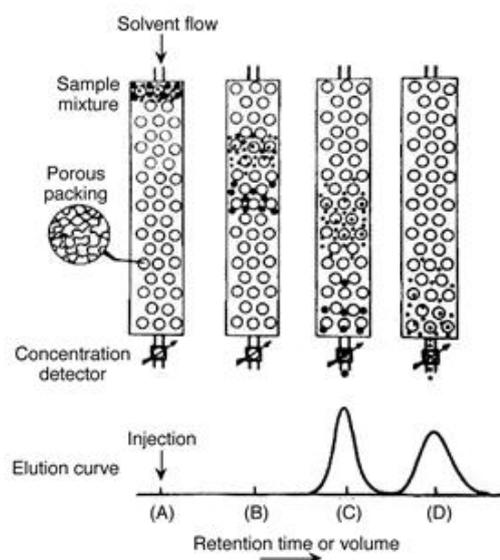


Figura 2.6.1 Separazione di sostanze a diverso PM con GPC

Rispetto a un determinato gel, le molecole di una miscela possono avere tre diversi comportamenti:

1. le molecole che hanno dimensioni tali da non poter penetrare nei pori sono escluse dal gel
2. alcune molecole possono penetrare in parte nei pori di gel occupando solo una frazione del volume interno e quindi vengono frazionate

3. le molecole di dimensioni minori di quelle dei più piccoli pori del gel possono penetrare in tutto il volume interno e quindi sono completamente permeate dal gel.

Le prestazioni di un determinato tipo di gel possono essere correlate a quattro parametri :

1. Il limite di esclusione che esprime la massa molare della più piccola molecola che viene esclusa dai pori del gel.
2. Il limite di permeazione che esprime la massa molare della più grande molecola che può penetrare in tutto il volume intero del gel.
3. L'intervallo di frazionamento che esprime l'intervallo delle masse molarie delle molecole che vengono frazionate dal gel.
4. La distribuzione dei pori che esprime un intervallo di valori relativi alle dimensioni dei pori di un determinato gel perché le dimensioni non sono tutte uguali.

Questa tecnica viene sfruttata soprattutto per la determinazione del peso molecolare medio numerico (M_n) e del peso molecolare medio ponderale (M_w) dei polimeri con cui è possibile risalire al valore dell'indice di polidispersità che è un fattore molto importante per le applicazioni dei materiali polimerici.

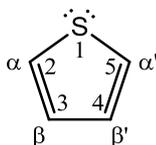
Le analisi vengono fatte riferendosi a delle rette di tarature costruite utilizzando campioni polimerici a PM noto e si determinano i loro volumi di ritenzione. Questo metodo fornisce risultati esatti solo nel caso in cui si effettuino determinazioni sullo stesso tipo polimero utilizzato per costruire la retta di taratura. Molto spesso come polimero di riferimento è utilizzato il polistirene con cui è possibile ottenere polimeri mono dispersi a vari pesi molecolari, quindi per analisi su polimeri diversi si ricava un PM relativo.

BIBLIOGRAFIA

- 1** B. E. Jones, *Cassell's Cyclopaedia of Photography*, The Literature of Photography, **1973**, 126.
- 2** B. Mehta, M. Mehta *Organic Chemistry*, PHI Learning Pvt. Ltd., **2005**, 1032-1034.
- 3** G. A. F. Hendry, J. D. Houghton, *Natural Food Colorants*, Springer, **1996**, 116.
- 4** M. E. Salice, *La Tintura Naturale*, Sonzogno, **1979**.
- 5** W. Schnabel, *Polymers and Light. Fundamentals and Technical Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, **2007**, Cap 1.
- 6** D. A. Skoog, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, **2009**, pag. 62-66.
- 7** R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, *Analisi Chimica Strumentale 2ed Edizione*, **2005**, Vol. B, Cap.9.
- 8** C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, 2nd Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., **2012**.
- 9** J. B. Pawley, *Handbook of Biological Confocal Microscopy 3rd ed*, Berlin, Springer, **2006**.
- 10** R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, *Analisi Chimica Strumentale 2ed Edizione*, **2005**, Vol. C, Cap.14.

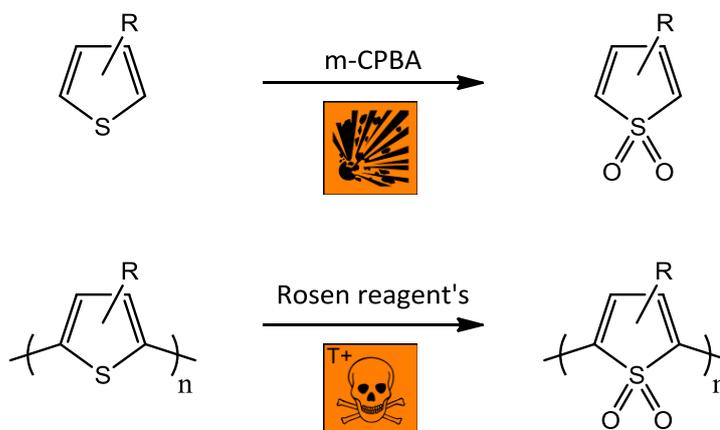
3 SCOPO DELLA TESI

I tiofeni sono composti eterociclici aromatici a cinque termini che contengono un atomo di zolfo.

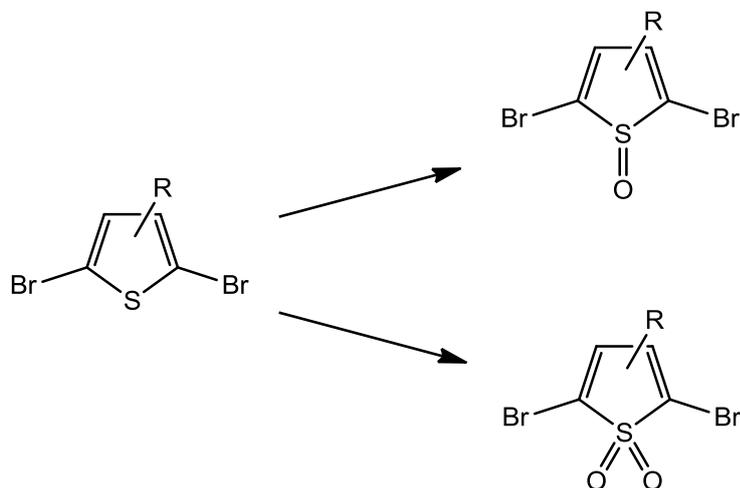


Le proprietà chimiche e fisiche dei composti tiofenici possono essere modulate sia introducendo gruppi funzionali nelle posizioni α e β del tiofene ma anche variando lo stato di ossidazione dell'atomo di zolfo attraverso un processo controllato di ossidazione. In particolare, è stato osservato che i derivati tiofenici diossidati mostrano un aumento significativo dell'affinità elettronica rispetto agli omologhi neutri, e in molti casi gli atomi di ossigeno fanno sì che le molecole siano più distanti le une dalle altre evitando il quenching in emissione e aumentando le rese quantiche.

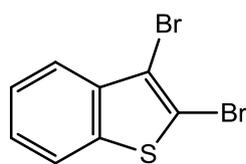
Tuttavia la sintesi di questi materiali prevede l'utilizzo necessario di agenti ossidanti come l'acido meta-cloroperbenzoico (m-CPBA) o il reagente di Rozen, implicando condizioni di reazione spinte e al contempo rischiose, come evidenziato nello schema seguente:



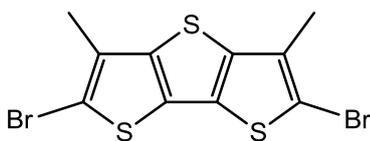
- Uno degli obiettivi di questa tesi è stato lo sviluppo di metodi versatili per la mono e di-ossidazione selettiva allo zolfo del tiofene di building-blocks dibromurati di diversa natura:



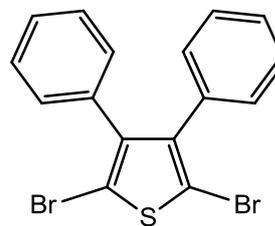
I building-blocks utilizzati sono i seguenti:



11



12

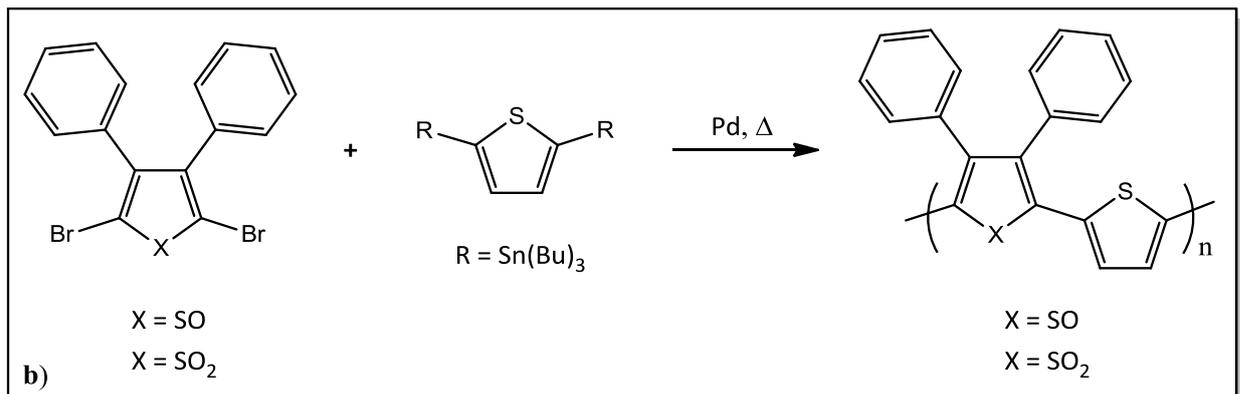
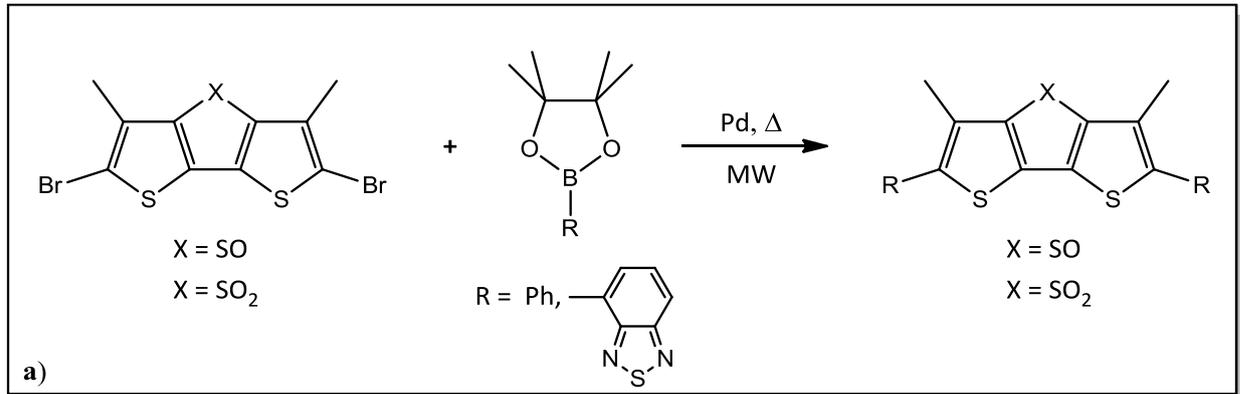


13

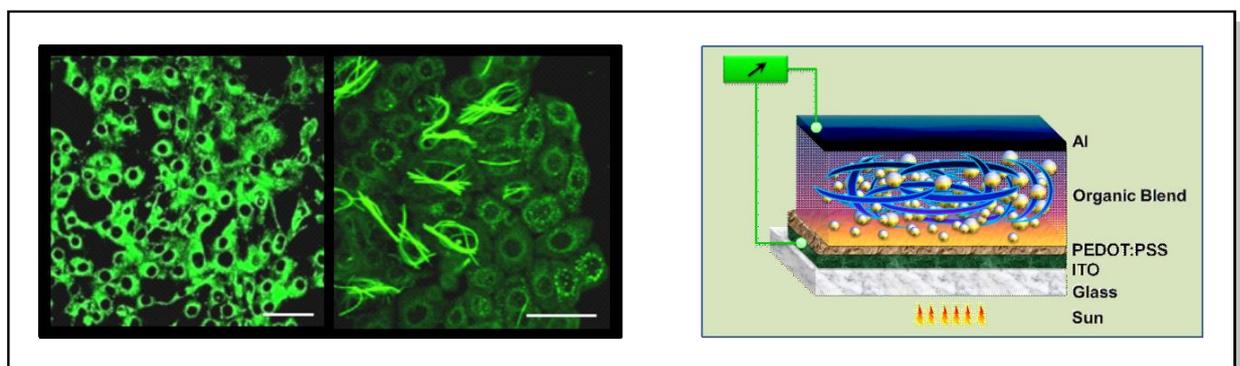
Tali strutture sono note in letteratura e in particolare i derivati *S,S*-diossido sono già stati utilizzati come building-blocks di prodotti per l'elettronica e la biodiagnostica.

Nel caso invece degli omologhi *S*-monossido derivati, la letteratura non riporta nessun loro processo di sintesi e quindi queste specie sono state poco studiate perché molto difficili da ottenere, soprattutto in buone rese.

- Successivamente ci si è prefissati l'obiettivo di impiegare i building-blocks *S*-monossido e *S,S*-diossido derivati per la sintesi di **a)** oligomeri e **b)** polimeri tramite reazioni di cross-coupling Palladio catalizzate.



- Infine i derivati tiofenici ottenuti sono stati testati in campo fotovoltaico e biologico.



4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Sintesi dei building-blocks *S*-monossido derivati

Durante questo lavoro di tesi è stata messa a punto una metodologia di ossidazione generale grazie alla quale è stato possibile ottenere in maniera selettiva e con buone rese sia i derivati tiofenici *S*-monossido che *S,S*-diossido. Sono stati utilizzati come substrati di partenza nelle reazioni di monossidazione i composti **(11)**, **(12)** e **(13)**.

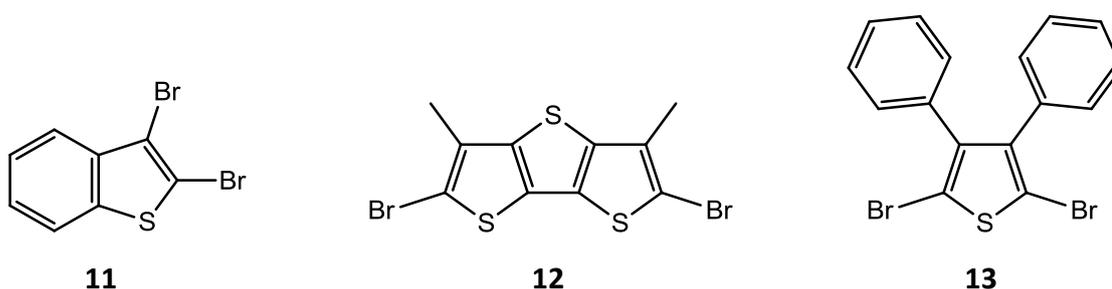
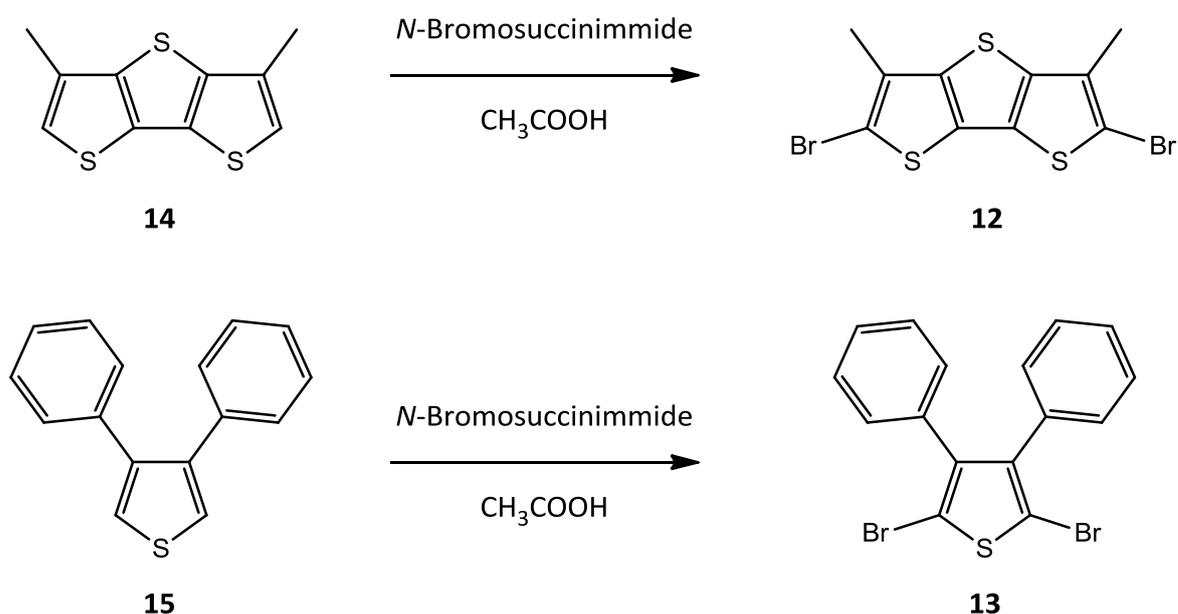


Figura 4.1.1 Building-blocks dibromurati

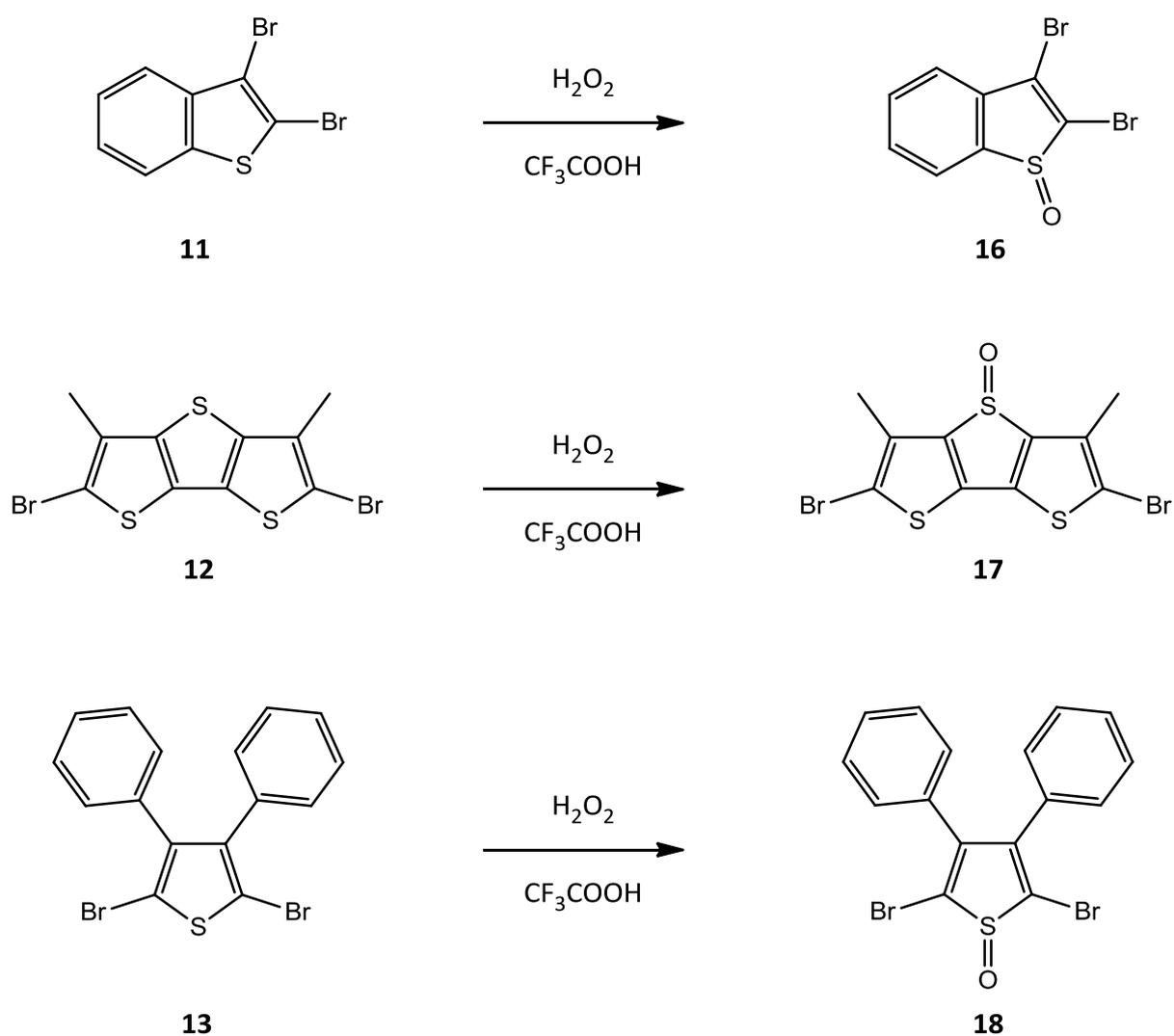
Mentre il composto **(11)** è un prodotto commercialmente disponibile, i derivati dibromurati **(12)** e **(13)** sono stati ottenuti mediante reazione di bromurazione dei composti **(14)** e **(15)**, per trattamento con *N*-bromosuccinimide in presenza di acido acetico secondo lo schema 4.1.



Schema 4.1

I prodotti purificati sono stati ottenuti con rese >99% e l'analisi $^1\text{H-NMR}$ effettuata in soluzione di CDCl_3 ha mostrato la scomparsa dei picchi relativi agli idrogeni in posizione α al tiofene, più precisamente a 6.95 ppm per quanto riguarda il composto (**14**) e a 7.95 ppm per il composto (**15**) confermando la sintesi di entrambi i prodotti.

Successivamente sui derivati (**11**), (**12**) e (**13**) è stato messo a punto il processo di monossidazione; questo prevede l'utilizzo di H_2O_2 come agente ossidante in presenza di acido trifluoroacetico (CF_3COOH) a basse temperature secondo lo schema 4.2.



Schema 4.2

L'analisi di spettrofotometria IR ha evidenziando la presenza del picco a 1037 cm^{-1} per il prodotto (**16**), a 1034 cm^{-1} per (**17**) e a 1075 cm^{-1} per (**18**), che sono compresi nell'intervallo dei valori tipici dello stretching del gruppo funzionale solfossido (S=O). Inoltre le strutture (**16**), (**17**) e (**18**) sono state anche confermate tramite l'analisi di spettrometria di massa, osservando i valori, sempre nell'ordine descritto, di $m/z = 331, 421$ e 433 per gli ioni molecolari $[M+Na]^+$.

Pertanto questo metodo di ossidazione si è dimostrato molto efficace infatti i prodotti (**16**) e (**17**) sono stati ottenuti, dopo purificazione su colonna cromatografica, con rese $>90\%$ mentre il prodotto (**18**) con una resa del 75% ; questa sottile differenza può essere attribuita al diverso grado di aromaticità del sistema, meno aromatico più facile da ossidare.

Comunque questo è stato un ottimo risultato perché la sintesi di questi nuovi building-blocks ha permesso di sintetizzare nuovi composti interessanti per le loro proprietà elettroniche.

4.2 Sintesi dei building-blocks *S,S*-diossido derivati

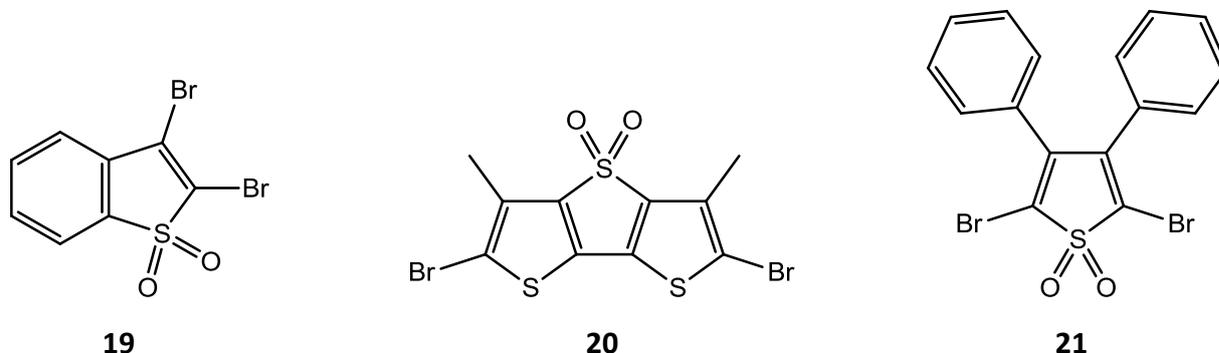
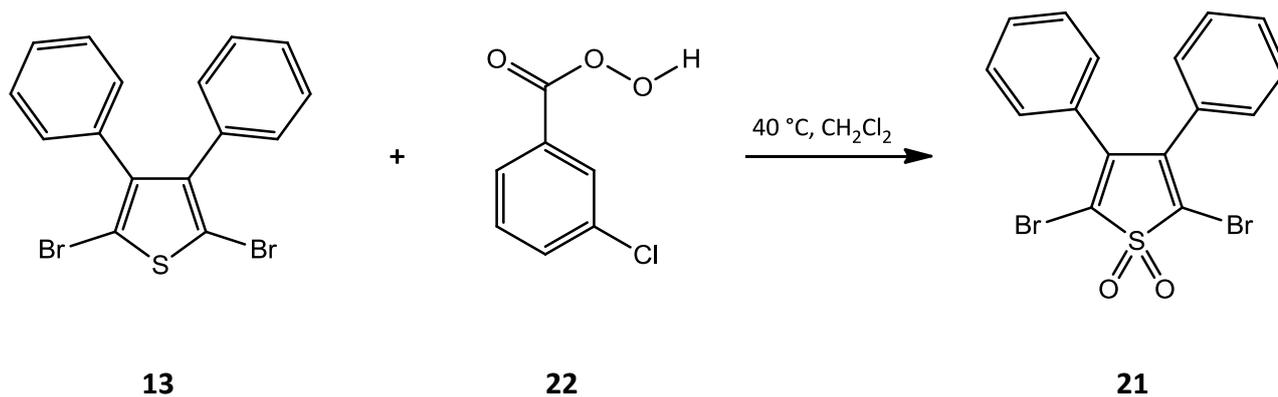


Figura 4.2.1 Building-blocks dibromurati *S,S*-diossido derivati

I building-blocks (**19**) e (**20**) sono stati sintetizzati, come indicato in precedenza, dal gruppo della dott.ssa Barbarella; il composto (**21**) è stato invece sintetizzato utilizzando l'acido metacloroperbenzoico (*m*-CPBA) (**22**) in ambiente anidro impiegando come solvente CH_2Cl_2 . L'ausilio della temperatura (40°C) in questa reazione non solo ha permesso un miglioramento dei tempi ma anche un aumento delle rese.



Schema 4.3

L'analisi spettroscopica $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 ha mostrato la presenza di un tripletto a 7.35 ppm e due doppietti rispettivamente a 7.29 e 7.03 ppm relativi agli idrogeni dei due gruppi fenilici che nel composto (**13**) davano come segnali due multipletti rispettivamente a 7.24 e 7.06 ppm: questo shift a valori di ppm più alti indica un effetto deschermante che esercitano i due ossigeni nei confronti dell'anello tiofenico. L'analisi di spettrometria di massa ha ulteriormente confermato la sintesi del prodotto (**21**) osservando un picco molecolare pari a $m/z = 426$ per lo ione $[\text{M}]^+$.

Il prodotto (**21**) è stato isolato con una resa $>90\%$ ma i tempi di reazione sono molto lunghi e questo può rappresentare un limite di produzione su larga scala.

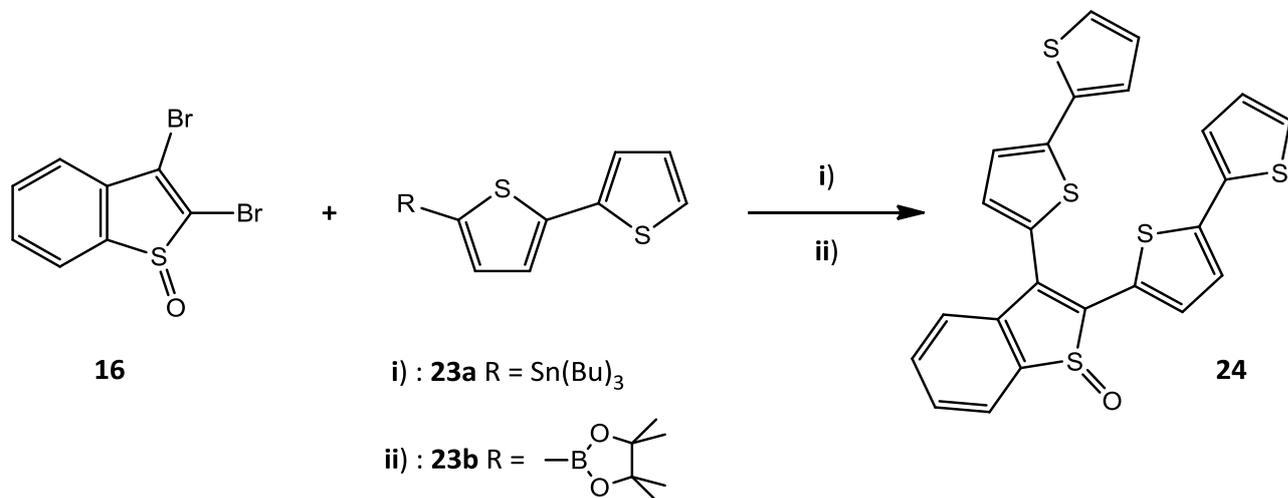
4.3 Sintesi degli oligomeri con reazioni di cross-coupling

4.3.1 Sintesi di 2,3-di([2,2'-bitiofen]-5-il)benzotiofene 1-ossido

Per la sintesi del composto 2,3-di([2,2'-bitiofen]-5-il)benzotiofene 1-ossido (**24**) sono stati parallelamente impiegati due metodi diversi di cross-coupling, quello di Stille e quello di Suzuki-Miyaura, in modo da confrontare le rese e le selettività e individuare la via sintetica migliore da seguire.

Nel primo caso il derivato (**16**) è stato trattato con 2,2'-bitiofene-5-tributilstannano (**23a**) in presenza di Pd Tetrakis, come catalizzatore, in toluene alla temperatura di riflusso.

Nel secondo caso, invece, il derivato (**16**) è stato trattato con 2,2'-bitiofene-5-boro pinacol estere (**23b**) in THF e H₂O, in presenza di NaHCO₃ come base e Pd(dppf)Cl₂ come catalizzatore ed irraggiato alle micro-onde per 30 min.



Schema 4.4 i) **Stille**: Pd Tetrakis, Toluene, 110 °C; ii) **Suzuki–Miyaura**: NaHCO₃, Pd(dppf)Cl₂, THF- H₂O, MW, 80 °C.

Il prodotto (**24**) è stato ottenuto con entrambi i metodi di cross-coupling ma con rese e selettività nettamente diverse. Infatti con la reazione di Stille il prodotto isolato è stato ottenuto con una resa >90% anche se questa reazione genera sottoprodotti con R_f molto simili al prodotto desiderato e quindi più difficili da eliminare mediante purificazione cromatografica su gel di silice, mentre con la reazione di Suzuki–Miyaura la resa si è abbassata al 30%, ma i sottoprodotti generati sono stati inferiori e più facilmente separabili.

Pertanto, in queste condizioni, il metodo di sintesi migliore per ottenere il prodotto (**24**) si è dimostrato il cross-coupling di Stille.

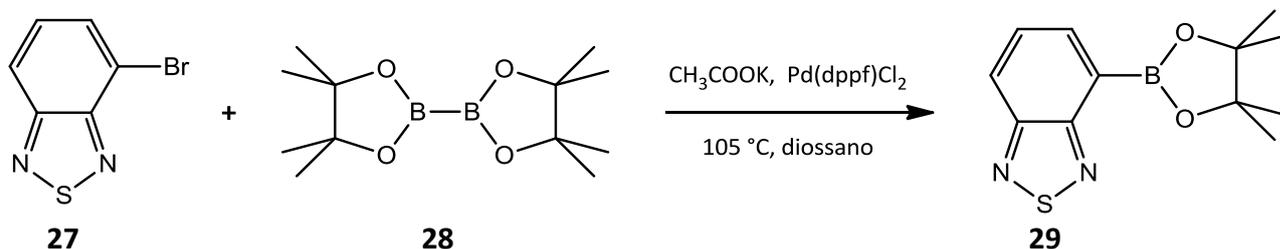
L'analisi spettroscopica ¹H-NMR e ¹³C-NMR in CDCl₃ hanno confermato la presenza del composto (**24**) mostrando i picchi relativi ai quattro gruppi tiofenici, inoltre l'analisi di spettrofotometria IR ha confermato la presenza del gruppo funzionale SO, evidenziando il picco a 1034 cm⁻¹.

La reazione di Suzuki–Miyaura si è dimostrata molto efficiente per la sintesi del prodotto (**26**) perché ha consentito non solo di lavorare in condizioni termiche più blande (75 °C) ma di ottenere il prodotto in tempi molto brevi (pochi minuti) e con una resa del 71%.

4.3.3 Sintesi di 2,6-bis(benzo[*c*][1,2,5]tiodiazo-4-il)-3,5-dimetilditieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]tiofene 4,4-diossido

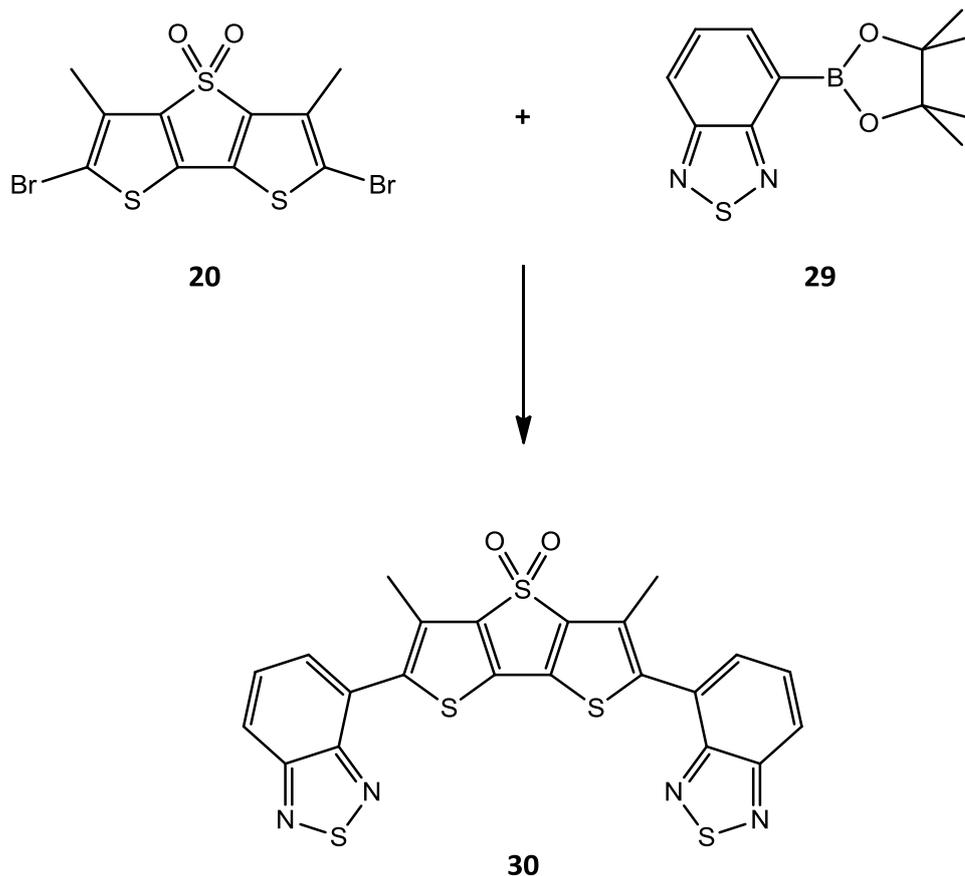
Per la sintesi del composto (**30**) è stato necessario sintetizzare il building-blocks (**29**) da utilizzarlo come derivato borilato per la reazione di Suzuki–Miyaura.

La sintesi riportata in letteratura prevede il trattamento in atmosfera inerte del 4-bromo benzotiodiazolo (**27**) con bis-boro pinacol estere (**28**) in diossano anidro utilizzando CH₃COOK come base e Pd(dppf)Cl₂ come catalizzatore scaldando a 105 °C per 2h.



Schema 4.6

L'analisi spettroscopica ¹H-NMR in CDCl₃ ha mostrato la presenza di due doppietti a 8.17 e 8.11 ppm attribuibili agli idrogeni in posizione orto e para rispetto al boro e un doppietto di doppietti a 7.60 ppm relativo all'idrogeno in posizione meta; lo shift di questi segnali a valori di ppm più alti rispetto a quelli del composto di partenza (**27**) e la presenza del singoletto a 1.45 ppm dei metili del gruppo pinacolo, hanno reso conferma della presenza del prodotto (**29**). Inoltre questi dati corrispondevano con quelli riportati in letteratura. Il prodotto isolato è stato ottenuto con una resa del 90% e impiegato nella reazione di cross-coupling in presenza del building-blocks (**20**) con le condizioni di reazione analoghe a quelle descritte per la sintesi del prodotto (**24**).



Schema 4.7

L'analisi spettroscopica $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 ha mostrato la presenza di un singoletto a 2.55 ppm attribuibile agli idrogeni dei gruppi metilici, di un doppietto di doppietti a 8.08 ppm e un multipletto a 7.71 ppm entrambi relativi agli idrogeni dei due gruppi benzotriazolici, mostrando uno shift verso ppm più bassi in accordo col fatto che sono legati ad un sistema elettron ricco come il ditienotiofene.

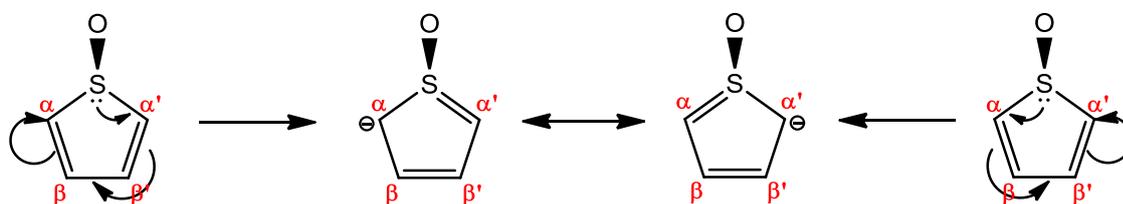
L'analisi di spettrofotometria IR ha confermato la presenza del gruppo funzionale SO_2 evidenziando il picco a 1299 cm^{-1} . Inoltre la struttura è stata ulteriormente confermata tramite l'analisi di spettrometria di massa, osservando il valore $m/z = 549$ per lo ione molecolare $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Il prodotto isolato è stato ottenuto con una resa 60%.

L'analisi spettroscopiche $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ in CDCl_3 hanno confermato la presenza dei composti (**32**), (**33**) e (**34**) mostrando i picchi relativi ai gruppi tiofenici in posizione α e α' dell'anello principale, inoltre l'analisi di spettrofotometria IR ha confermato la presenza del gruppo funzionale SO per il prodotto (**33**) evidenziando il picco a 1051 cm^{-1} e la presenza del gruppo funzionale SO_2 per il prodotto (**34**) evidenziando il picco a 1302 cm^{-1} . Inoltre le strutture sono state ulteriormente confermate tramite l'analisi di spettrometria di massa, osservando i valori, sempre nell'ordine descritto, di $m/z = 423, 439$ e 455 per gli ioni molecolari $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Tabella 4.2

Prodotti	Resa % Stille	Tempi di reazione Stille	Resa % Suzuki	Tempi di reazione Suzuki
32	74	15 h	80	15 min
33	66	20 h	70	30 min
34	65	20 h	70	30 min

Le strutture (**32**), (**33**) e (**34**) sono particolarmente interessanti perché l'aumento progressivo dello stato di ossidazione dell'atomo di zolfo comporta una variazione della struttura elettronica dell'anello tiofenico. Infatti la specie S-ossido dispone ancora di un doppietto di non legame delocalizzabile sull'anello e quindi presenta ancora un carattere aromatico (schema 4.9), mentre la specie S,S-diossido si comporta come un sistema butadienico.



Schema 4.9

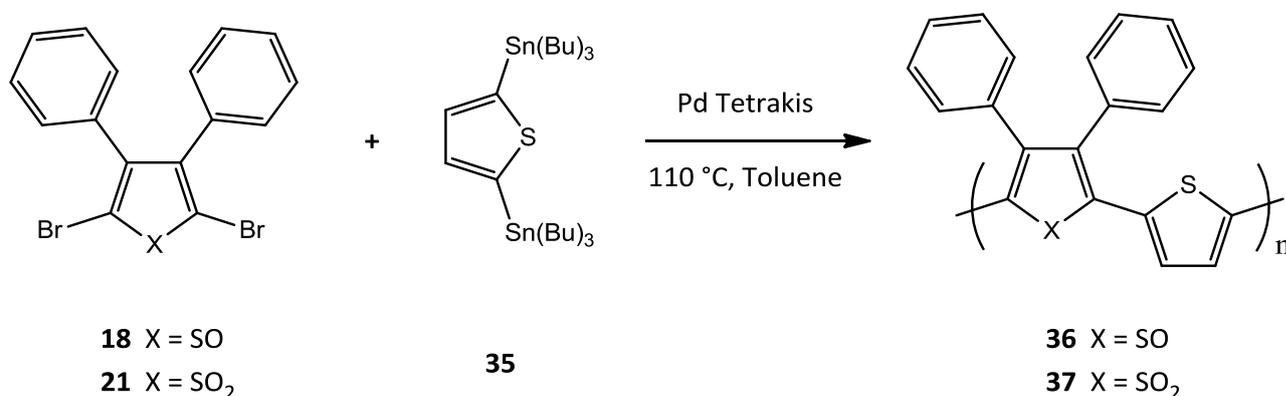
Inoltre la presenza degli atomi di ossigeno genera un incremento del momento dipolare, rendendo l'anello tiofenico meno elettronrico.

4.4 Sintesi dei polimeri con reazioni di cross-coupling

I dibromo tiofeni (**18**) e (**21**) sono stati utilizzati anche come building-blocks per ottenere polimeri alternati donatore-accettore.

Sono state fatte prove di polimerizzazione su piccola scala impiegando come metodo di cross-coupling quello di Stille.

La reazione è stata eseguita trattando i derivati (**18**) e (**21**) con il 2,5-tiofen-bis(terbutil stannano) (**35**) in presenza di Pd tetrakis come catalizzatore in toluene alla sua T° di ebollizione.



Schema 4.10

I primi tentativi di polimerizzazione hanno portato ad ottenere polimeri con basso peso molecolare, o meglio lunghi oligomeri formati da 14-16 unità ripetitive, come mostrano i dati ottenuti mediante gel permeation chromatography (GPC) riportati in tabella 4.3.

Tabella 4.3

Prodotti	Mw ^{a)} (g · mol ⁻¹)	PDI ^{b)}
36	5881	1.83
37	5320	1.83

a) Peso molecolare medio ponderale

b) Indice di polidispersità

4.5 Caratterizzazione UV-Visibile dei prodotti di cross-coupling

I composti (**24-26-30-32-33-34**) sono stati oggetto di uno studio spettroscopico mediante spettrofotometria UV-Visibile.

Gli spettri di assorbimento e di emissione di ciascun prodotto sono stati acquisiti in soluzione di CH_2Cl_2 puro ed i valori dei coefficienti di estinzione molare ϵ sono stati ottenuti eseguendo misure a concentrazione diversa ed interpolando i dati secondo il metodo di analisi di regressione lineare.

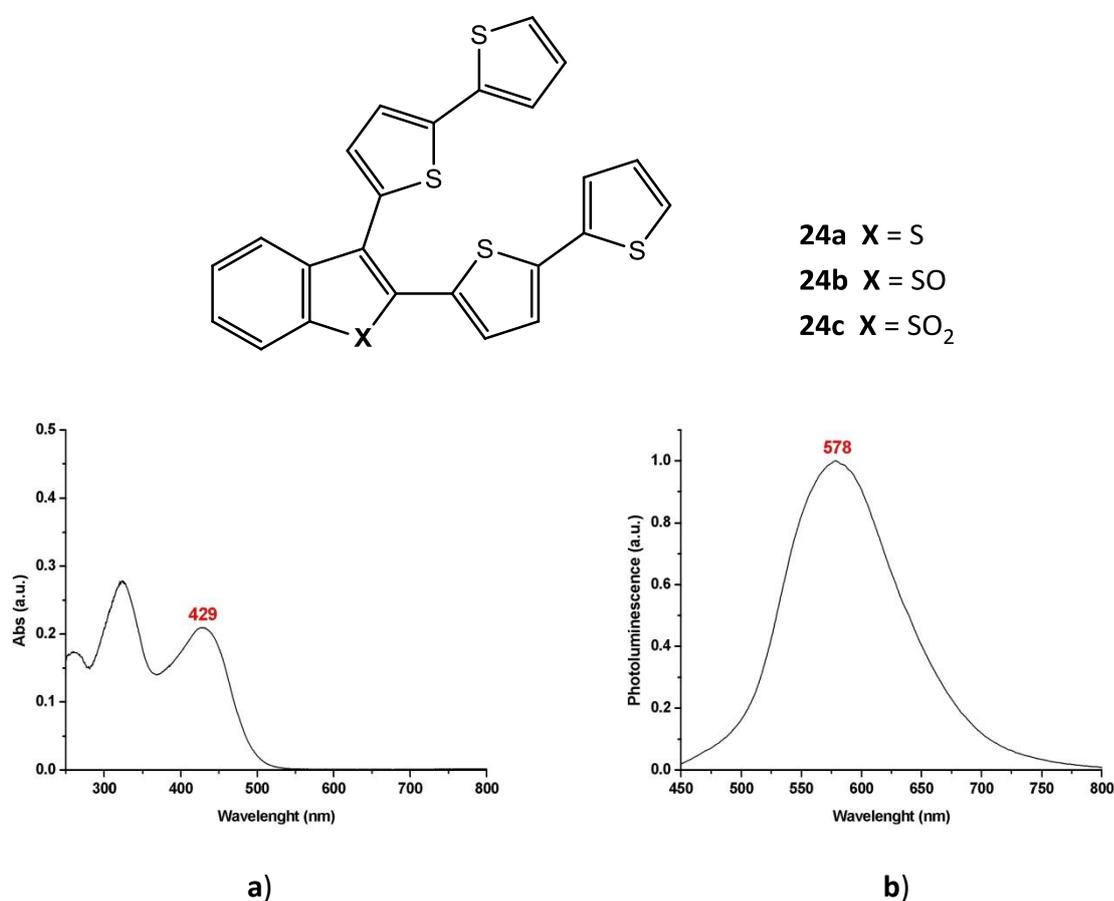


Figura 4.5.1 Spettro **a)** di assorbimento **b)** di emissione del composto (**24b**)

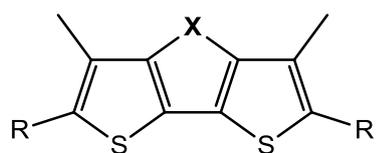
Tabella 4.4

Prodotti	λ_{\max} (nm)	λ_{PL} (nm)	$\Delta(\lambda_{\text{PL}} - \lambda_{\max})$ (nm)	ϵ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
24a	377	510	133	-
24b	429	578	149	11911
24c	430	580	150	-

La caratterizzazione ottica del prodotto (**24b**) ha mostrato, come riportato in tabella 4.4, valori di assorbimento a 429 nm e di emissione a 578 nm. Questi valori sono stati confrontati con gli omologhi derivati non ossidato (**24a**) e diossidato (**24c**) che sono stati recentemente riportati in letteratura, al fine di studiare l'influenza dello stato di ossidazione dello zolfo dell'anello tiofenico sulle proprietà ottiche.

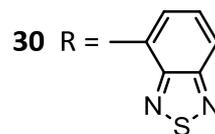
Confrontando i valori della λ_{\max} del prodotto (**24b**) con quelli del composto (**24a**) si osserva che la variazione dello stato di ossidazione dello zolfo causa uno spostamento batocromico di circa 50 nm della λ_{\max} di assorbimento dovuto ad un aumento della delocalizzazione elettronica dell'intero sistema.

L'ulteriore ossidazione dell'atomo di zolfo a diossido non porta a particolari cambiamenti. Infatti sia i valori di assorbimento che quelli di emissione rimangono invariati, il sistema raggiunge la massima delocalizzazione elettronica già con l'introduzione del primo atomo di ossigeno.

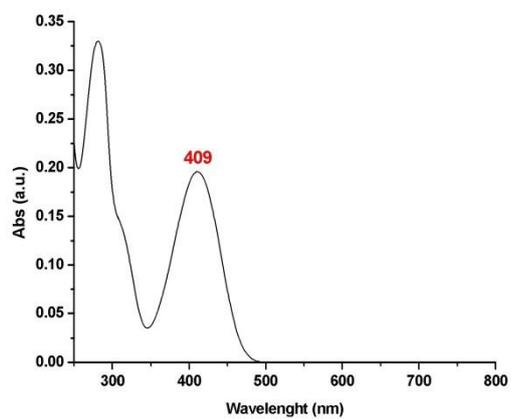


26a R = Ph, X = SO

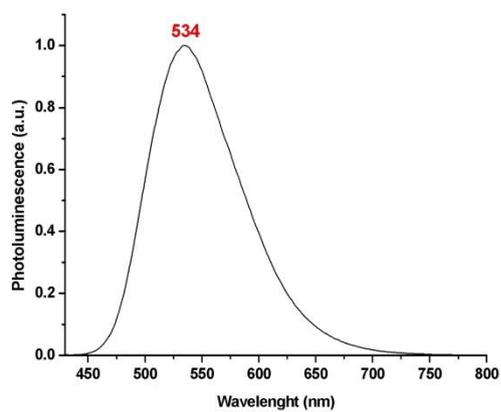
26b R = Ph, X = SO₂



26a

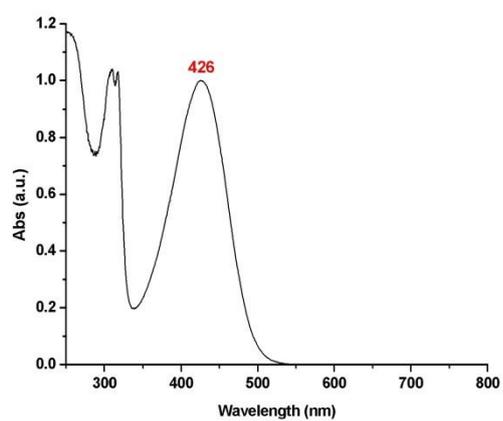


a)

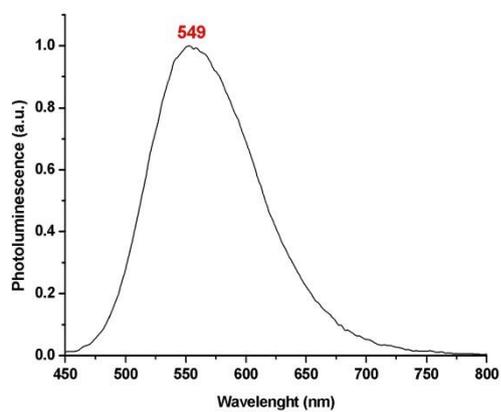


b)

30



a)



b)

Figura 4.5.2 Spettri **a)** di assorbimento **b)** di emissione dei composti **(26a)** e **(30)**

Tabella 4.5

Prodotti	λ_{\max} (nm)	λ_{PL} (nm)	$\Delta(\lambda_{\text{PL}} - \lambda_{\max})$ (nm)	ϵ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
26a	409	534	134	8219
26b	408	514	106	18030
30	426	549	123	21426

Anche per la classe di prodotti (**26a**) e (**30**), avente come cuore centrale il dietieno tiofene (DTTO) riportato in figura 4.5.2, sono state studiate le proprietà spettroscopiche al variare sia dello stato di ossidazione dello zolfo centrale e al variare dei gruppi sostituenti laterali.

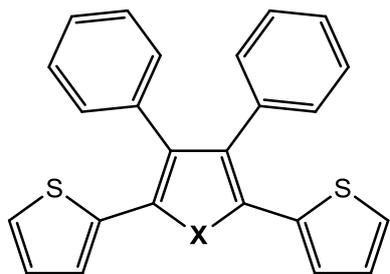
I due prodotti sintetizzati sono stati sottoposti ad analisi spettrofotometrica UV-Vis e i valori ottenuti sono stati confrontati con quelli del composto (**26b**) recentemente riportato in letteratura.

Dai dati ottenuti e riportati in tabella 4.5 si può osservare che in questo caso la variazione dello stato di ossidazione dello zolfo centrale non causa notevoli cambiamenti sulla λ_{\max} di assorbimento, infatti sia il DTTO S-monossido (**26a**) che il DTTO S,S-diossido (**26b**) mostrano massimi di assorbimento uguali, invece determina uno spostamento batocromico del massimo di emissione di 20 nm quindi si ha un aumento complessivo dello *Stokes Shift*.

L'introduzione dei gruppi R benzotiodiazolo al posto dei gruppi fenilici sul DTTO determina uno spostamento batocromico del massimo di assorbimento di circa 20 nm.

Questo è dovuto all'effetto del gruppo benzotiodiazolo, che mostra un forte carattere elettron attrattore (EWG) e che esercita sul sistema π del DTTO, delocalizzando gli elettroni π in misura maggiore.

L'andamento osservato per i valori di ϵ è in linea con l'effetto ipercromico sul cromoforo riportato dall'aumento dello stato di ossidazione dello zolfo e con l'introduzione di gruppi di tipo EWG.



32 X = S

33 X = SO

34 X = SO₂

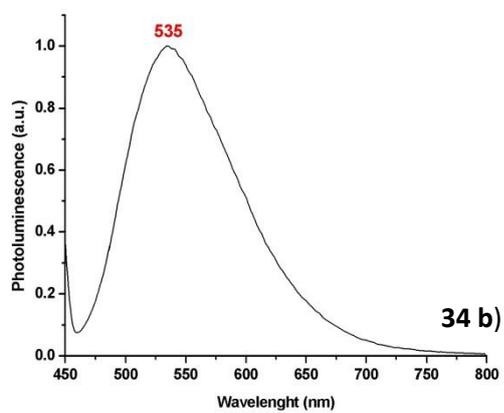
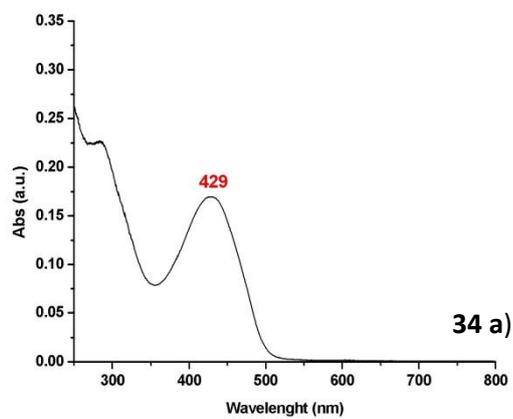
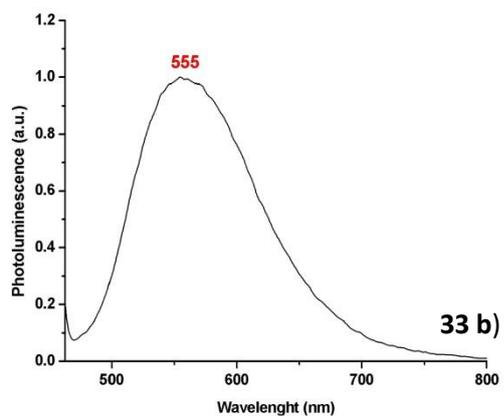
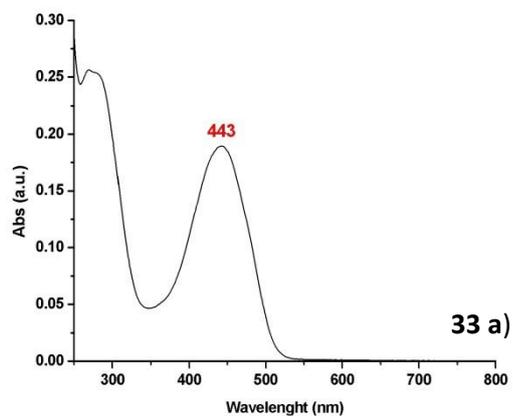
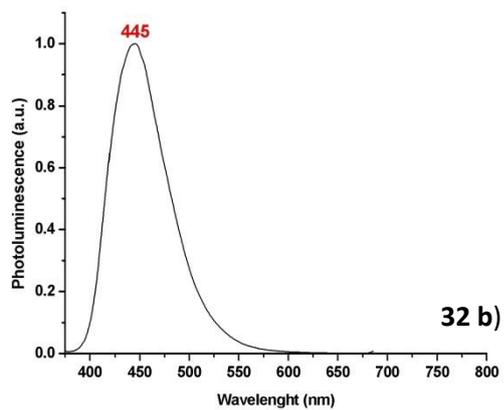
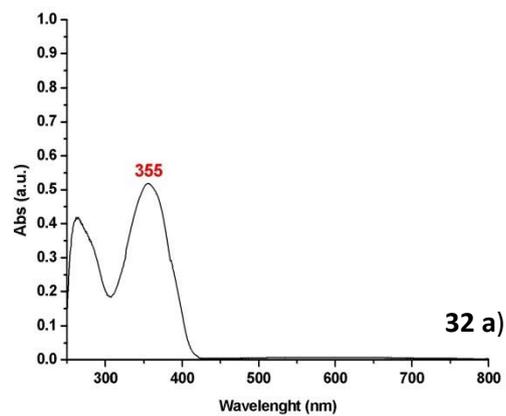


Figura 4.5.3 Spettri a) di assorbimento b) di emissione dei composti (**32**), (**33**) e (**34**)

Tabella 4.6

Prodotti	λ_{\max} (nm)	λ_{PL} (nm)	$\Delta(\lambda_{\text{PL}} - \lambda_{\max})$ (nm)	ϵ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
32	355	445	90	29132
33	443	555	112	7553
34	429	535	106	9164

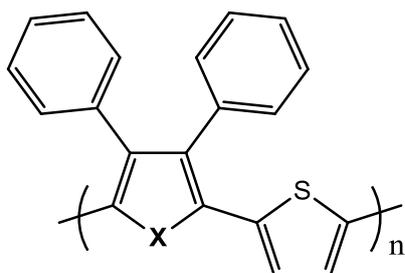
Sono stati inoltre studiati sistemi tiofenici diversamente ossidati, (**32**), (**33**) e (**34**), che non contengono anelli condensati.

L'analisi di spettrofotometria UV-Vis ha mostrato dei dati molto interessanti per i tre prodotti; infatti, dai valori della λ_{\max} di assorbimento, si nota un marcato effetto batocromico di circa 80 nm passando dalla specie non ossidata (**32**) all'S-monossido (**33**), mentre passando alla specie S,S-diossido (**34**) si nota un blue-shift di circa 15 nm.

L'introduzione di un atomo di ossigeno induce una maggiore delocalizzazione elettronica per effetto mesomero (-M) e induttivo (-I) sul sistema π del tiofene.

E' importante inoltre notare che mentre nei derivati S-monossido viene mantenuta l'aromaticità dell'anello come nel tiofene classico, nei derivati S,S-diossido viene persa e quindi queste specie si comportano come sistemi butadienici. Quindi la presenza di un numero diverso di atomi di ossigeno legati allo zolfo determina differenti proprietà ottiche.

Si può quindi evidenziare che i sistemi tiofenici aventi cuore centrale piano come nel caso delle strutture (**24-a-b-c**) e (**26-a-b**) è stato osservato che i sistemi S-monossido e S,S-diossido possiedono le stesse λ_{\max} di assorbimento. Questo può essere spiegato considerando che queste strutture presentano già una certa planarità conferita appunto dagli anelli condensati e questo compensa la perdita di aromaticità del sistema quando si passa alla specie S,S-diossido. Questa capacità viene persa quando si considerano sistemi più distorti come nel caso dei composti (**32**), (**33**) e (**34**).

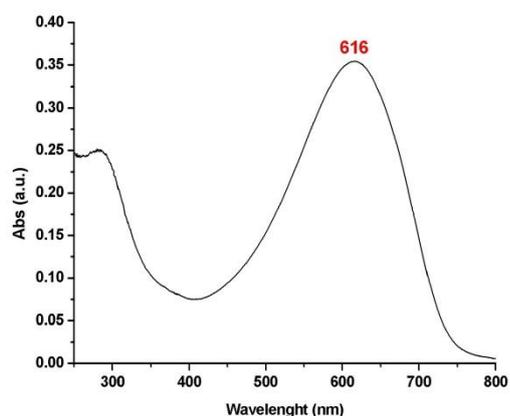


36 X = SO

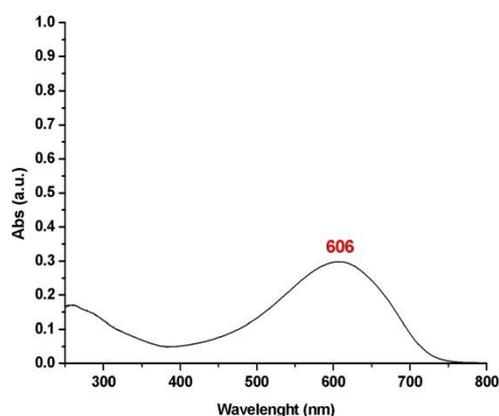
37 X = SO₂

36

37



a)



b)

Figura 4.5.4 Spettri di assorbimento dei composti **a)** (36) **b)** (37)

Per quanto riguarda le specie (36) e (37) è possibile fare le stesse considerazioni viste per i composti (33) e (34) perché gli andamenti delle λ_{\max} di assorbimento sono uguali.

L'andamento osservato per i valori di ϵ è in linea con l'effetto ipercromico sul cromoforo riportato dall'aumento dello stato di ossidazione dello zolfo e con l'introduzione di gruppi di tipo EWG.

4.6 Misure Voltammetriche

I potenziali redox di 1 mM/L dei prodotti (32), (33) e (34) sono stati misurati a temperatura ambiente in CH₂Cl₂ con 0.2 M/L di (C₂H₅)₄NBF₄. In questa soluzione il potenziale SCE risulta essere -0.475 V vs. ferrocene/ferrocenio.

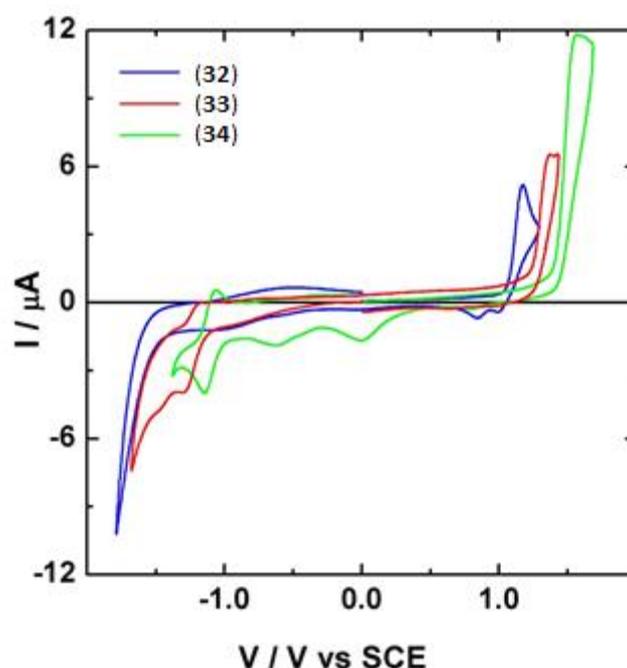


Figura 4.6.1 Voltammetrie cicliche a 0.1 V/s in CH_2Cl_2 dei composti **(32)**, **(33)** e **(34)**

La figura 4.6.1 mette a confronto i voltammogrammi relativi a **(32)**, **(33)** e **(34)** in soluzione. Si osserva che tutte e tre le molecole mostrano onde di ossidazione irreversibili ai potenziale $E^{1/2}$ riportati in tabella 4.7; per quanto riguarda le onde di riduzione si osserva che mentre il composto **(32)** mostra una riduzione al di fuori della finestra elettrochimica dell'elettrolita di supporto (< -1.8), i composti **(33)** e **(34)** mostrano onde di riduzione quasi-reversibili secondo i potenziali E^0 riportati in tabella 4.7. Di seguito vengono riportati i potenziali di ossidazione e riduzione misurati e le energie di HOMO e LUMO da essi calcolate.

Tabella 4.7

Materiali	$E^{1/2}_{\text{ox}}$ (V)	E^0_{rid} (V)	E _{gap}	HOMO (eV)	LUMO (eV)
(32)	1.10	< -1.8	> 2.9	5.72	< 2.9
(33)	1.29	-1.25	2.54	5.91	3.37
(34)	1.47	-1.11	2.58	6.09	3.51

Dai dati riportati in tabella 4.7 si osserva come l'introduzione dell'ossigeno, forte elettrone-attrattore, porti a una notevole diminuzione dell'Energia del LUMO e quindi una maggiore affinità elettronica, di almeno 0.55 eV nel caso del composto **(33)** e di 0.69 eV per il composto **(34)**, in confronto con **(32)**; si osserva inoltre un aumento dell'Energia del l'HOMO e quindi del potenziale di ionizzazione di circa 0.2 eV e 0.4 eV rispettivamente per **(33)** e **(34)**. L'introduzione del secondo atomo di ossigeno porta ad uno spostamento di entrambi gli orbitali verso energie più basse ottenendo però un Energy gap più ampio.

La figura 4.6.2 mette a confronto i voltammogrammi relativi, ai composti **(26a)**, **(26b)** e **(30)**, in soluzione:

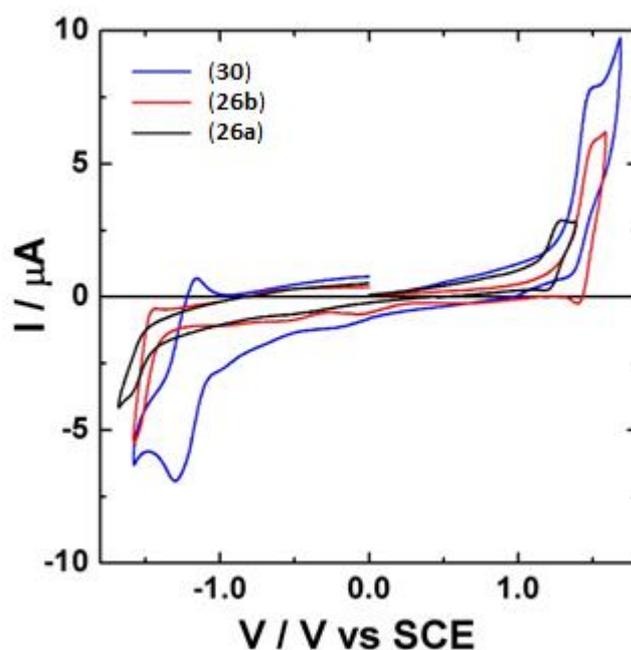


Figura 4.6.2 Voltammetrie a 0.1V/s CH_2Cl_2 dei composti **(26a)**, **(26b)** e **(30)**

Si osserva che tutte e tre le molecole mostrano onde di ossidazione quasi-reversibili ai potenziale E° riportati in tabella 4.8; per quanto riguarda le onde di riduzione si osserva che mentre i prodotti **(26a)** e **(26b)** mostrano onde di riduzione irreversibili, il prodotto **(30)** mostra invece onda di riduzione quasi-reversibile secondo i potenziali riportati in tabella 4.8.

Tabella 4.8

Materiali	E^0_{ox} (V)	E^0_{rid} (V)	$E^{1/2}_{\text{rid}}$ (V)	Egap	HOMO (eV)	LUMO (eV)
(26a)	1.23	-	-1.53	2.76	5.85	3.09
(26b)	1.47	-	-1.48	2.95	6.09	3.14
(30)	1.46	-1.25	-	2.71	6.08	3.37

Anche per questa seconda famiglia di molecole si osserva lo stesso trend osservato con i trimeri visti prima; infatti confrontando i derivati (26a) e (26b), si osserva che anche in questo caso l'aggiunta del secondo atomo di ossigeno rende il potenziale di riduzione leggermente meno negativo (50 mV) mentre incide maggiormente sul potenziale di ossidazione spostandolo di circa 240 mV verso potenziali più positivi. Ciò è probabilmente imputabile alla perdita di aromaticità del DTTO e al maggiore effetto elettron attrattore del secondo atomo di ossigeno introdotto. Confrontando i prodotti (26b) e (30), che differiscono solo per la natura dei sostituenti terminali (il fenile elettron donatore in un caso e il benzotiodiazolo elettron attrattore nell'altro), si osserva che l'introduzione di quest'ultimo lascia il potenziale di ossidazione pressoché invariato mentre determina un abbassamento del potenziale di riduzione di circa 230 mV, quindi un significativo abbassamento del LUMO. Sembrerebbe che quest'ultimo sia principalmente localizzato sul benzotiodiazolo, mentre L'HOMO sia localizzato sul DTTO. Infatti i potenziali di ossidazione rimangono pressoché uguali.

4.7 Preparazione di un substrato per celle solari tipo BHJ

Le strutture (24b), (36) e (37) sono state testate come materiali accettori in matrici utilizzabili per celle solari polimeriche di tipo *Bulk Hetero Junction* (BHJ) in presenza dell'esadecamero tiofenico (T16) come materiale donatore.

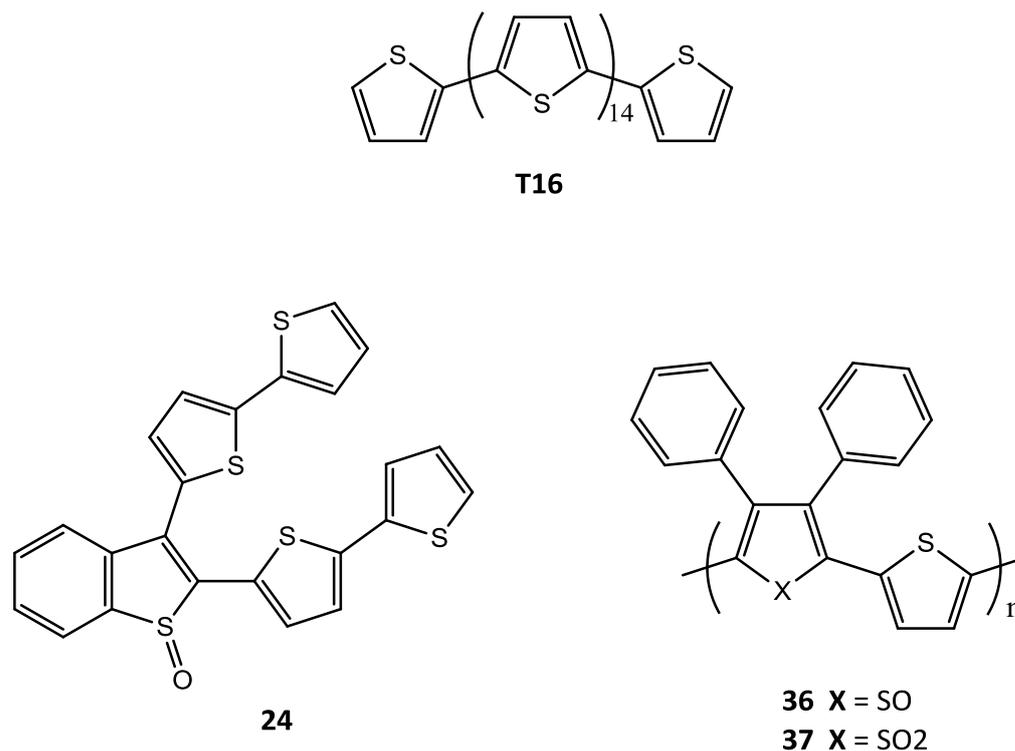


Figura 4.7.1

Il principio della conduzione di carica si basa sull'eccitazione degli elettroni, da parte di una fonte luminosa, che dall'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) del polimero (donatore) passano all'orbitale molecolare più basso non occupato (LUMO) e, successivamente, anziché tornare all'HOMO dello stesso, se è presente un LUMO a energia intermedia (accettore organico) passano in quell'orbitale, per poi decadere. Questo comportamento si può apprezzare facendo prove di fotoluminescenza della blenda costituita da materiale donatore e accettore: il fatto che non si osservi emissione indica che il passaggio elettronico è avvenuto. Per verificare che la cella solare funzioni, si applica ad essa una differenza di potenziale: in questo modo si stabilisce se il sistema è anche in grado di condurre la carica in un percorso più lungo (dall'anodo al catodo) o se, al contrario, vi siano fenomeni di "spegnimento", cioè di interruzione della conduzione. La driving force per il trasferimento degli elettroni fotoindotto è data dalla differenza di energia tra gli orbitali LUMO dei due materiali. Se il livello del LUMO del donatore è troppo vicino al LUMO dell'accettore, si ha una bassa probabilità che l'elettrone si trasferisca e generi corrente. Al contrario, se il LUMO del polimero è maggiore, aumenta anche il trasferimento di carica. Gli studi sulla conducibilità della blenda realizzata sono ancora in corso. Tuttavia sono state fatte misure UV e PL e sono stati registrati i primi risultati.

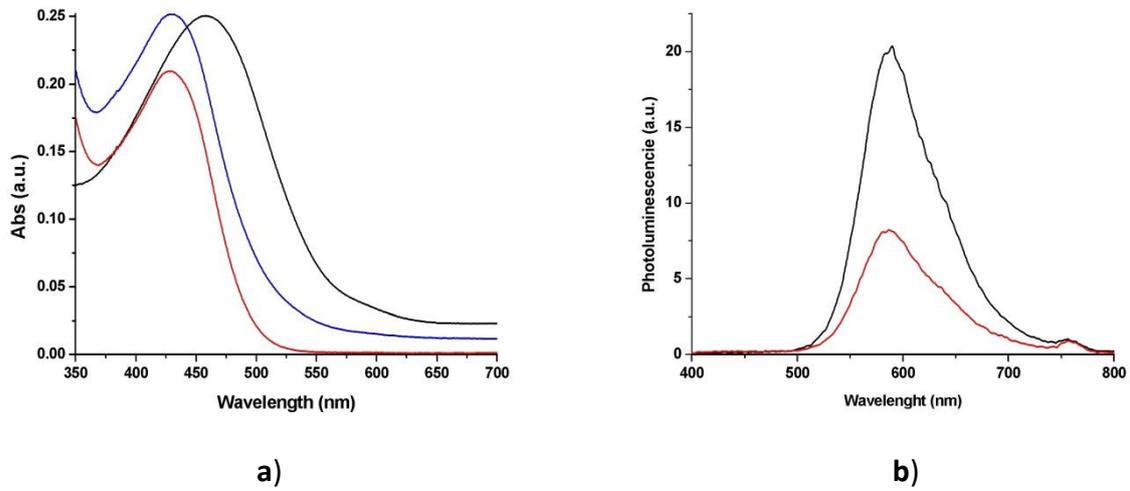


Figura 4.7.2 Spettri di a) assorbimento: **T16** (nero), **(24)** (rosso) e blenda (blu). b) di emissione: **T16** (nero), blenda (rosso)

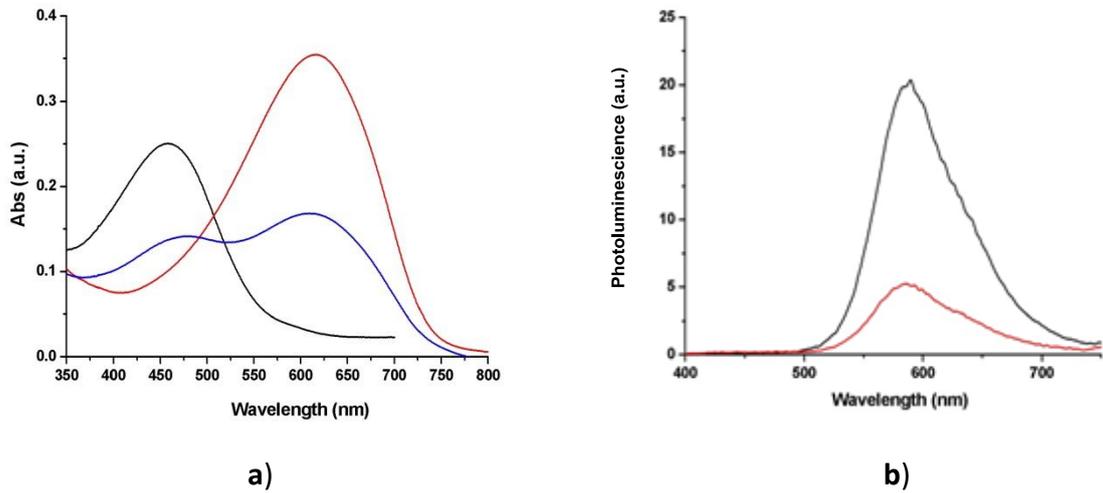


Figura 4.7.3 Spettri di a) assorbimento: **T16** (nero), **(36)** (rosso) e blenda (blu), b) di emissione: **T16** (nero), blenda (rosso)

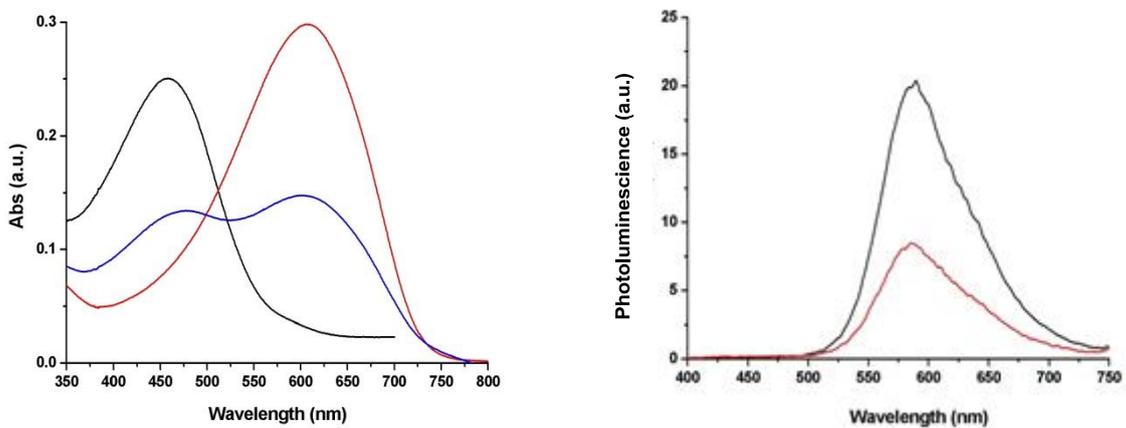


Figura 4.7.4 Spettri di a) assorbimento: **T16** (nero), **(37)** (rosso) e blend (blu). b) di emissione: **T16** (nero), blend (rosso)

Gli spettri di emissione delle figure 4.7.(2-3-4) mostrano un buon risultato, indicativo del fatto che vi è trasferimento elettronico dal donatore all'accettore in tutti e tre i casi, con conseguente attenuazione del segnale di emissione.

4.8 Applicazioni in campo biologico

Il composto (**34**) è stato testato come colorante in cellule viventi siglate NIH 3T3, in analogia al DTTO. I dati preliminari mostrano che questo prodotto non è tossico e non altera la vivibilità cellulare. Anche questo fluoroforo presenta il giusto bilancio tra idrofilicità/idrofobicità e i requisiti stereoelettronici necessari per attraversare spontaneamente la membrana cellulare. Esso infatti inizialmente attraversa spontaneamente la membrana cellulare formando aggregati globulari nel citoplasma visibili con il *Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM)* (figura 4.8.1), che persistono anche dopo 48 ore, periodo durante il quale le cellule proliferano e la fluorescenza viene trasmessa da cellula madre a cellula figlia.

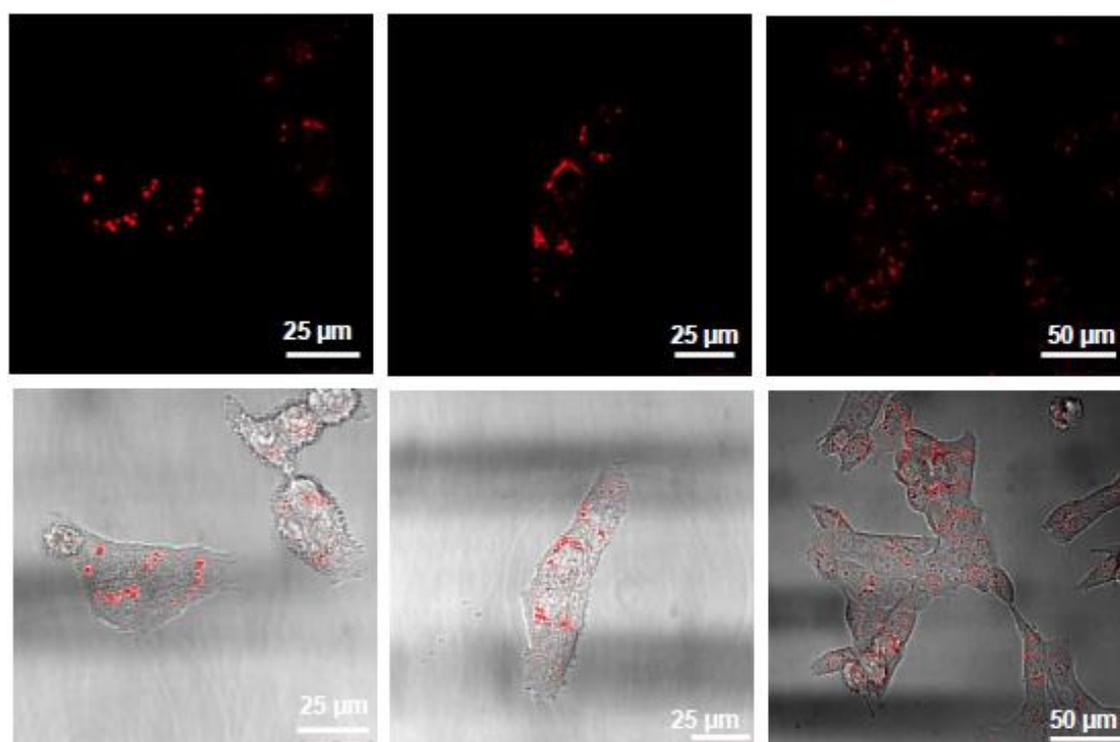


Figure 4.8.1 Immagini ottenute con LSCM di cellule NIH 3T3 trattate con il fluoroforo (**34**) dopo 1 h

Dopo 72 h si osserva la formazione di fibre rosse orientate in modo casuale: verosimilmente, come il DTTO, anche questo nuovo fluoroforo viene utilizzato dalla cellula e assemblato in proteine, formando fibre costituite da proteine-colorante.

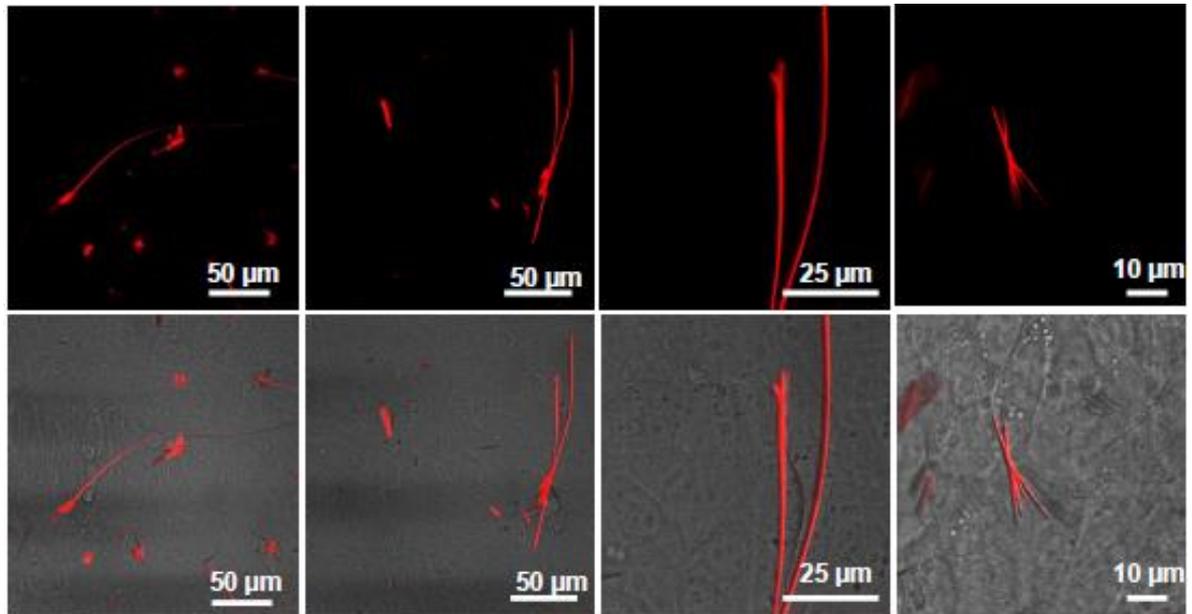


Figure 4.8.2 Immagini ottenute con LSCM di cellule NIH 3T3 trattate con il fluoroforo (34) dopo 72 h

Attualmente sono in corso ulteriori analisi relative allo studio della natura di queste fibre prodotte.

5 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi, svolto su composti a base tiofenica, è stato messo a punto un nuovo metodo di sintesi che permette di monossidare in maniera selettiva l'atomo di zolfo dell'anello tiofenico. E' stata anche perfezionata la metodologia di sintesi per la diossidazione di questi composti con l'ausilio della temperatura, che ha permesso sia di ridurre i tempi di reazione che di aumentarne le rese.

E' stata effettuata una soddisfacente caratterizzazione dei composti finali sia dal punto di vista spettroscopico che elettrochimico. Nel primo caso è stata messa in evidenza la relazione che esiste fra l'andamento dei massimi di assorbimento e di emissione e il diverso stato di ossidazione dei composti tiofenici diversamente sostituiti, mentre nel secondo è stato riportato l'andamento elettrochimico sempre al variare sia dello stato di ossidazione dell'atomo di zolfo che dei sostituenti laterali.

Ottimi risultati sono stati ottenuti nell'applicazione di questi materiali in test biologici effettuati su cellule NIH 3T3. Infatti il fluoroforo (**34**), che è stato scelto come struttura test per questo esperimento, ha dimostrato la stessa capacità del DTTOPh-S,S-diossido (**26b**) di penetrare spontaneamente la membrana delle cellule viventi e colorare uniformemente il citoplasma sviluppando una fluorescenza di lunga durata senza mostrare attività citotossica. Inoltre è stato anche dimostrato che questo nuovo fluoroforo interagisce selettivamente con le proteine formando fibre costituite da proteine-colorante.

I prodotti (**26**), (**30**) e (**33**) sono in fase di sperimentazione, comunque tenendo conto di questi risultati, si può pensare allo sviluppo di nuovi tipi di fluorofori a base tiofenica (S-ossido, S,S-diossido) dove l'ingegnerizzazione sia del cuore centrale che delle catene laterali può consentire a questi prodotti di essere sempre più selettivi nel riconoscimento di specifici substrati biologici consentendo anche di eseguire diagnosi più accurate per la rilevazione di malattie di tipo genetico.

Le strutture (**24b**), (**36**) e (**37**) sono state testate come materiali accettori in matrici utilizzabili per celle solari polimeriche di tipo *Bulk Hetero Junction* (BHJ) in presenza dell'esadecamero tiofenico (T16) come materiale donatore. Prove preliminari mostrano risultati incoraggianti tuttavia gli studi sulla conducibilità della blenda realizzata sono ancora in corso.

Per quanto riguarda i primi tentativi di polimerizzazione dei composti (**18**) e (**21**), i risultati ottenuti saranno utili per migliorare le condizioni di reazione al fine di ottenere polimeri a più alto peso molecolare.

6 PARTE SPERIMENTALE

Reagenti

I reagenti che sono stati utilizzati di cui non è stata riportata la sintesi, sono commercialmente disponibili (Sigma-Aldrich, Fluka) e sono stati impiegati senza essere stati sottoposti a ulteriori purificazioni.

Strumentazioni

Gli spettri ^1H NMR e ^{13}C NMR sono stati acquisiti usando una strumentazione *Mercury* 400 MHz. I valori di chemical shift sono stati espressi in δ (ppm) rispetto al riferimento TMS. Le notazioni s, d, t, q e m sono riferite alle molteplicità del segnale. La notazione br indica l'allargamento del chemical shift di risonanza e le costanti di accoppiamento sono indicate con J in Hertz (Hz).

Gli spettri infrarossi sono stati fatti per deposizione dell'analita su matrice di NaCl e acquisiti con l'apparecchio *PERKIN ELMER – Spectrum BX, FT-IR System*.

Le analisi di massa sono state acquisite con la strumentazione *Thermo Scientific LCQ Feet*, riportando il rapporto massa su carica (m/z) dello ione molecolare.

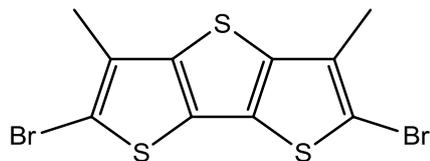
Gli spettri di assorbimento UV-VIS sono stati registrati con l'apparecchio Perkin Elmer Lambda 20 e gli spettri in fotoluminescenza (PL) sono stati ottenuti con spettrometro Perkin Elmer LS50B, utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm e preparando i campioni in CH_2Cl_2 .

Il forno a microonde utilizzato per le reazioni è il Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) equipaggiato con agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura; le reazioni sono state condotte in un reattore di vetro (capacità 10 ml) sigillato con un setto.

I pesi molecolari dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni di THF, mediante cromatografia per permeazione su gel (GPC), utilizzando una pompa HPLC LAb Flow 2000, un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel Mixed 5μ MXL ed un rivelatore Uv-Vis Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni di polistirene standard monodisperso.

I valori di R_f si riferiscono a TLC su lastre di gel di silice di spessore di 0.25 mm (Merck F₂₅₄). Le TLC sono state rivelate con lampada UV (λ : 254 nm, λ : 365 nm).

Sintesi di 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene

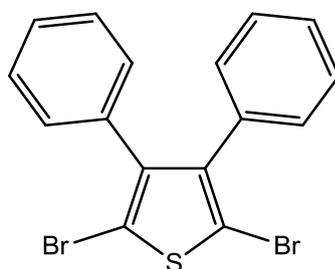


12

A una soluzione di 3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene (150 mg, 0.67 mmol), in CH_2Cl_2 (20 mL) è aggiunta in tre volte *N*-Bromosuccinimide (262 mg, 1.47 mmol, 2.2 eq.). La miscela risultante è mantenuta in agitazione a 20 °C per 24 h. La fase organica è lavata con H_2O (2 x 15 mL), seccata su Na_2SO_4 e infine evaporata a pressione ridotta. Si ottiene un solido color giallo pallido setoso (253 mg, >99%).

^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 2.37 (s, 6H) ppm.

Sintesi di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene

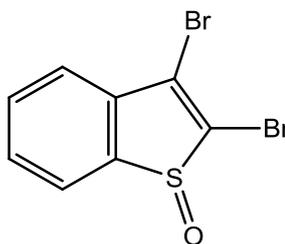


13

A una soluzione di 3,4-difeniltiofene (300 mg, 1.27 mmol, 1 eq.), in DCM (10 mL) è aggiunta in tre volte *N*-Bromosuccinimide (498 mg, 2.80 mmol, 2.2 eq.). La miscela è mantenuta in agitazione per 1 h poi è aggiunto CH_3COOH (2 x 2 mL), e la reazione è mantenuta in agitazione a 20 °C per 24 h. La fase organica è lavata con H_2O (2 x 15 mL) e NaHCO_3 sat. (2 x 15 mL), seccata su Na_2SO_4 e infine evaporata a pressione ridotta. Si ottiene un solido color giallo pallido (500 mg, >99%).

^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 7.26 – 7.22 (m, 8H), 7.07 – 7.05 (m, 2H) ppm.

Sintesi di 2,3-dibromobenzo[b]tiofene 1-ossido



16

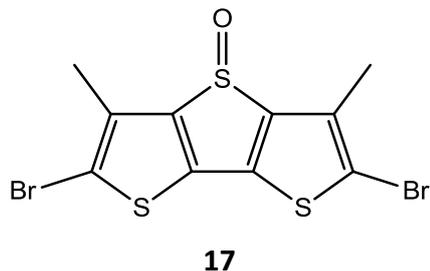
A una soluzione di 2,3-dibromobenzo[b]tiofene (50 mg, 0.171 mmol), in CH₂Cl₂ anidro (6 mL) è aggiunto CF₃COOH (3 mL) a - 15 °C in 20 min. La miscela risultante è mantenuta in agitazione a - 15 °C per 20 min, quindi è aggiunta g.g. H₂O₂ 30% v/v (70 µL, 0.685 mmol, 4 eq) e la reazione è mantenuta in agitazione a tale temperatura per 7,5 h. La fase organica è quindi lavata con NaHCO₃ 30% (2 x 15 mL) e H₂O (2 x 15 mL) e infine seccata su Na₂SO₄ ed evaporata a pressione ridotta. Il grezzo, color giallo sabbia, è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:18:2 v/v, R_f = 0.45 con eluente Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido color bianco latte (51 mg, >99%).

IR: ν_{\max} (NaCl) 3445, 2923, 1651, 1470, 1037 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.87 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.63 - 7.51 (m, 3H) ppm.

GC-MS m/z 308 (100%) [M⁺].

Sintesi di 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido

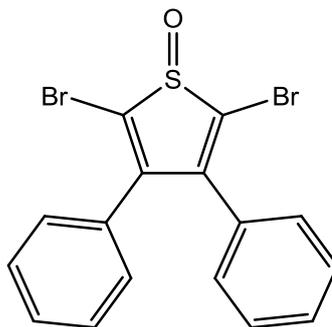


A una soluzione di 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene (20 mg, 0.052 mmol), in CH₂Cl₂ anidro (1 mL) è aggiunto CF₃COOH (0.5 mL) a - 15 °C in 10 min. La miscela risultante è mantenuta in agitazione a - 15 °C per 15 min, è aggiunta g.g. quindi H₂O₂ 30% v/v (10.7 µL, 0.209 mmol, 4 eq) e la reazione è mantenuta in agitazione a tale temperatura per 7.5 h. La fase organica è quindi lavata con NaHCO₃ 30% (2 x 15 mL) e H₂O (2 x 15 mL) e infine seccata su Na₂SO₄ ed evaporata a pressione ridotta. Il grezzo, color giallo sabbia, è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:18:2 v/v, R_f = 0.3 con eluente Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido color giallo limone fluorescente (19 mg, 90%).

IR: ν_{\max} (NaCl) 3454, 2363, 1631, 1388, 1071, 1034 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 2.39 (s, 6H) ppm.

ES-MS m/z 421 (100%) [M+Na]⁺.

Sintesi di *2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene-1-ossido***18**

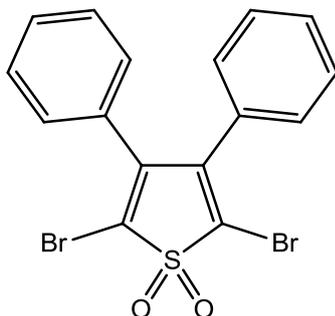
A una soluzione di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene (20 mg, 0.051 mmol), in CH_2Cl_2 anidro (1 mL) è aggiunto CF_3COOH (0.5 mL) a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in 10 min. La miscela risultante è mantenuta in agitazione a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ per 15 min, quindi è aggiunta g.g. H_2O_2 30% v/v (21 μL , 0.203 mmol, 4 eq) e la reazione è mantenuta in agitazione a tale temperatura per 24 h. La fase organica è quindi lavata con NaHCO_3 30% (2 x 15 mL) e H_2O (2 x 15 mL) e infine seccata su Na_2SO_4 ed evaporata a pressione ridotta. Il grezzo, color giallo sabbia, è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH_2Cl_2 80:20 v/v, Cicloesano : CH_2Cl_2 70:30 v/v, Cicloesano : CH_2Cl_2 : EtOAc 80:18:2 v/v, $R_f = 0.45$ con eluente Cicloesano : CH_2Cl_2 : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido color giallo sabbia (15,6 mg, 75%).

IR: ν_{max} (NaCl) 3461, 2922, 1753, 1587, 1443, 1274, 1075 cm^{-1} .

^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 7.54 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.47 - 7.33 (m, 4H), 7.29 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.03 (d, $J=7.2$ Hz, 2H) ppm.

ES-MS m/z 433 (100%) $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Sintesi di **2,5-dibromo-3,4-difenil(S,S-diossi)tiofene**



21

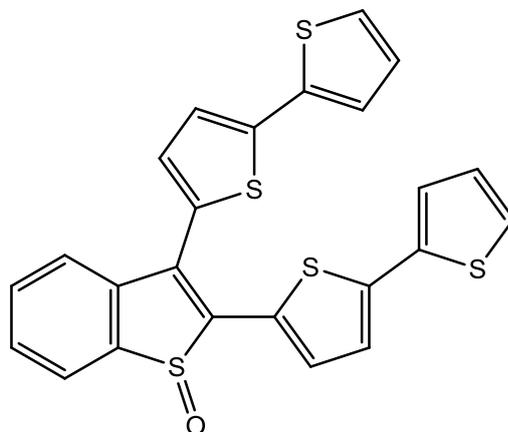
Una soluzione di *m*-CPBA (394 mg, 2.28 mmol, 3 eq.) in CH₂Cl₂ (3 mL) è anidrificata su Na₂SO₄ e aggiunta g.g. a una soluzione di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene (300 mg, 0.761 mmol, 1 eq.), in CH₂Cl₂ (5 mL). La miscela risultante, in atmosfera inerte e anidra, è mantenuta in agitazione a 40 ° C per 24 h dopodiché altro *m*-CPBA (6 eq.) è aggiunto come descritto e la reazione è mantenuta in agitazione a 40 ° C per 96 h. La fase organica è separata per decantazione e il solido è lavato con CH₂Cl₂ (3 x 3 mL). I lavaggi sono riuniti alla fase organica che è quindi lavata con KOH 30% (2x 15 mL), NaHCO₃ 30% (2 x 15 mL) e Brine (2 x 15 mL) e infine seccata su Na₂SO₄ ed evaporata a pressione ridotta. Il grezzo, color giallo sabbia, è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 60:40 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:18:2 v/v). Si ottiene un solido color giallo sabbia (308 mg, 95%).

IR: ν_{\max} (NaCl) 3461, 1625, 1587, 1443, 1307, 1075 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.35 (t, *J*=7.6 Hz, 4H), 7.29 (d, *J*=8 Hz, 4H), 7.03 (d, *J*=7.6 Hz, 2H) ppm.

GC-MS m/z 426 (100%) [M⁺].

Sintesi di **2,3-di([2,2'-bitiofen]-5-il)benzo[b]tiofene 1-ossido**



24

Una miscela di 2,3-dibromobenzo[b]tiofene 1-ossido (30 mg, 0.097 mmol), 2,2'-bitiofene-5-tributilstannano (97.5 mg, 0.214 mmol, 2.2 eq.) e Pd Tetrakis (0.004 mmol) in Toluene anidro (7 mL), è posta in ambiente anidro e scaldata a 110 °C per 24 h. Il grezzo color marrone scuro è evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:18:2 v/v, R_f = 0.47 con eluente Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido color rosso-arancio (46,6 mg, 94%).

UV/Vis: λ_{max} (ε) (CH₂Cl₂) 429 nm (11911), λ_{em}. (CH₂Cl₂) 578 nm.

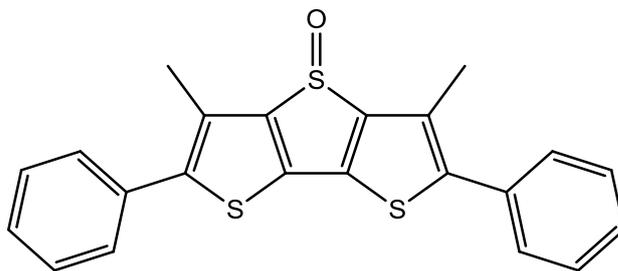
IR: ν_{max} (NaCl) 3442, 2923, 2361, 1621, 1446, 1034 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.96 (d, J=7.6 Hz, 1H), 7.59 (d, J=4.0 Hz, 1H), 7.55 – 7.45 (m, 2H), 7.45 (d, J=6.8 Hz, 1H), 7.29 – 7.28 (m, 2H), 7.26 (d, J=3.6 Hz, 1H), 7.22 (dd, J=5.2 Hz, J'=1.6 Hz, 1H), 7.16 (d, J=3.6 Hz, 1H), 7.141 – 7.122 (m, 2H), 7.06 (dd, J=5.2 Hz, J'=3.6 Hz, 1H), 6.97 (dd, J=5.2 Hz, J'=3.6 Hz, 1H) ppm.

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) (δ) 143.8, 142.2, 141.1, 140.9, 140.0, 136.5, 136.4, 132.6, 131.5, 131.0, 130.6, 130.4, 130.1, 128.6, 128.0, 127.9, 126.4, 125.4, 125.2, 124.8, 124.6, 124.3, 124.0, 123.9 ppm.

ES-MS ^{m/z} 478 (100%) [M]⁺.

Sintesi di **3,5-dimetil-2,6-difenilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido**



26

Una miscela di fenil-1-boro pinacol estere (20.6 mg, 0.100 mmol, 4 eq.), 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene-4-ossido (10 mg, 0.025 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (0.0025 mmol) e NaHCO₃ (12.7 mg, 0.150 mmol, 6 eq.) in THF/H₂O 2.2 : 0.8 è irradiata con le microonde a 75 °C per 15 min. Il grezzo di reazione è evaporato a pressione ridotta e il solido color marrone scuro è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:17:3 v/v). Si ottiene un solido giallo limone fluorescente (7 mg, 71%).

UV/Vis: λ_{\max} (ϵ) (CH₂Cl₂) 409 nm (8219), λ_{em} . (CH₂Cl₂) 534 nm.

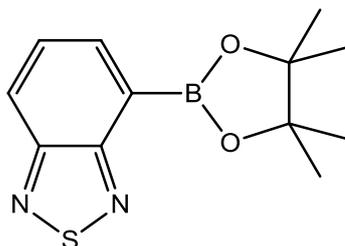
IR: ν_{\max} (NaCl) 3462, 2919, 1732, 1598, 1442, 1028 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.46 – 7.47 (m, 2H), 7.37 – 7.42 (m, 8H), 2.53 (s, 6H) ppm.

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) (δ) 155.1, 153.1, 143.0, 137.6, 135.2, 131.2, 129.7, 129.2, 125.9, 122.0, 13.2 ppm.

ES-MS m/z 415 (100%) [M+Na]⁺.

Sintesi di 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaboron-2-il)-1,2,5-benzotiodiazolo



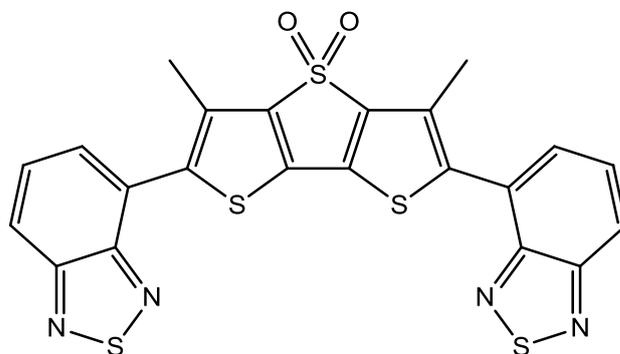
29

Una miscela di 4-bromo-1,2,5-benzotiodiazolo (50 mg, 0.233 mmol, 1 eq.), diboro bis(pinacolato) (71 mg, 0.279 mmol, 1.2 eq.) e CH_3COOK (65 mg, 0.665 mmol, 2.86 eq.) in THF (3 mL), è mantenuta in atmosfera inerte purgando N_2 per 20 min, quindi è stato aggiunto $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.012 mmol,) e la miscela risultante è scaldata a 105 °C per 1 h. Dopo raffreddamento a 20 °C, poi a 0°C, è stato aggiunto etere dietilico (5 mL); la miscela risultante è quindi filtrata e infine lavata con brine (3 x 10 mL). La fase organica è separata, filtrata, seccata su Na_2SO_4 ed evaporata a pressione ridotta. Il grezzo color giallo è infine lavato con pentano (5 x 2 mL) ottenendo un solido color bianco-giallo pallido (56 mg, 90%).

^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 8.17 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.60 (t, $J = 6$ Hz, 1H) 1.45 (s, 12H) ppm.

^{13}C NMR: (100 MHz, CDCl_3) (δ) 157.0, 154.4, 138.5, 128.5, 124.3, 84.1, 24.7 ppm.

Sintesi di 2,6-bis(benzo[c][1,2,5]tiodiazo-4-il)-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene 4,4-diossido



30

Una miscela di 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaboron-2-il)-1,2,5-benzotiodiazolo (60 mg, 0.046 mmol, 4 eq.), 2,6-dibromo-3,5-dimetilditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofene 4,4-diossido (5 mg, 0.012 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (0.0012 mmol) e NaHCO₃ (6 mg, 0.072 mmol, 6 eq.) in THF/H₂O 2.2 : 0.8 è irradiata con le microonde a 80 °C per 20 min. Il grezzo di reazione è evaporato a pressione ridotta e il solido color marrone scuro è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:17:3 v/v). Si ottiene un solido rosso-arancio fluorescente (3,7 mg, 60%).

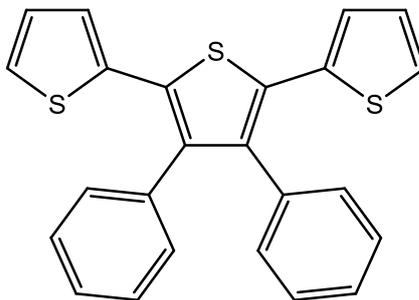
UV/Vis: λ_{\max} (ϵ) (CH₂Cl₂) 426 nm (21426), $\lambda_{\text{em.}}$ (CH₂Cl₂) 549 nm.

IR: ν_{\max} (NaCl) 3462, 2919, 2850, 1716, 1620, 1541, 1299, 1142 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 8.08 (dd, $J=8.4$ Hz, $J'=1.6$ Hz, 2H), 7.71 (m, 4H), 2.55 (s, 6H)ppm.

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) (δ) 155.2, 153.1, 143.0, 137.6, 135.2, 131.2, 129.8, 129.2, 125.9, 122.0, 13.2 ppm.

ES-MS m/z 549 (100%) [M+Na]⁺.

Sintesi di *3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene]***32**

Una miscela di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene (20 mg, 0.051 mmol), tributil-2-stanniltiofene (43.6 mg, 0.117 mmol, 2.3 eq.) e Pd Tetrakis (0.002 mmol) in Toluene anidro (5 mL), è posta in ambiente anidro e scaldata a 110 °C per 24 h. Il grezzo color marrone scuro è evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano, $R_f = 0.97$ con eluente Cicloesano). Si ottiene un solido color giallo opaco (15 mg, 74%).

UV/Vis: λ_{max} (ϵ) (CH_2Cl_2) 355 nm (29132), λ_{em} . (CH_2Cl_2) 455 nm.

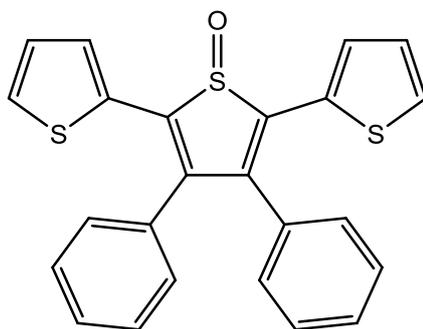
IR: ν_{max} (NaCl) 3454, 2922, 1727, 1598, 1439, 1222 cm^{-1} .

^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 7.20 (m, 8H), 7.11 (m, 4H), 6.97 (dd, $J=3.6$ Hz, $J'=1.2$ Hz, 2H), 6.89 (dd, $J=5.2$ Hz, $J'=3.6$ Hz, 2H) ppm.

^{13}C NMR: (100 MHz, CDCl_3) (δ) 139.9, 136.1, 135.9, 131.1, 130.7, 128.1, 127.4, 126.9, 125.9, 125.6 ppm.

GC-MS m/z 400 (100%) [M^+].

Sintesi di **3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1'-ossido**



33

Una miscela di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene-1-ossido (25 mg, 0.061 mmol), tributil-2-stanniltiofene (52.3 mg, 0.140 mmol, 2.3 eq.) e Pd Tetrakis (0.002 mmol) in Toluene anidro (5 mL), è posta in ambiente anidro e scaldata a 110 °C per 24 h. Il grezzo color marrone scuro è evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 80:20 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:18:2 v/v, R_f = 0.23 con eluente Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido color rosso-arancio (16,7 mg, 66%).

UV/Vis: λ_{max} (ϵ) (CH₂Cl₂) 443 nm (7553), λ_{em} . (CH₂Cl₂) 555 nm.

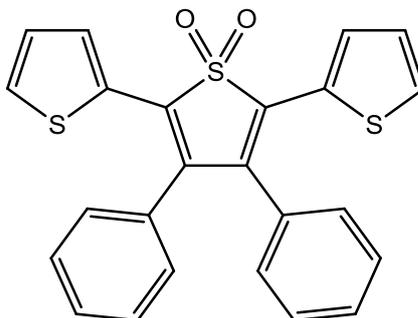
IR: ν_{max} (NaCl) 3460, 3102, 2929, 1605, 1420, 1051 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.58 (dd, $J=4$ Hz, $J'=1.2$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.21 (dd, $J=5.2$ Hz, $J'=1.2$ Hz, 2H), 7.09 (m, 8H), 7.02 (dd, $J=4.8$ Hz, $J'=4.8$ Hz, 2H) ppm.

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) (δ) 135.5, 131.6, 131.1, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 127.4 ppm.

ES-MS m/z 439 (100%) [M+Na]⁺.

Sintesi di 3',4'-difenil-[2,2':5',2''-tertiofene] 1',1'-diossido



34

Una miscela di 2,5-dibromo-3,4-difenil(*S,S*-diossi)tiofene (30 mg, 0.070 mmol), tiofene-2-acido boronico (54 mg, 0.422 mmol, 6 eq.), Pd(dppf)Cl₂ (0.007 mmol) e NaHCO₃ (35.5 mg, 0.422 mmol, 6 eq.), in THF/H₂O 2.2 : 0.8 è irradiata con le microonde a 80 °C per 30 min. Il grezzo di reazione è evaporato a pressione ridotta e il solido color marrone scuro è purificato per cromatografia su gel di silice (Cicloesano : CH₂Cl₂ 70:30 v/v, Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 80:17:3 v/v, R_f = 0.53 con eluente Cicloesano : CH₂Cl₂ : EtOAc 75:25:5 v/v). Si ottiene un solido rosso-arancio fluorescente (20,7 mg, 70%).

UV/Vis: λ_{max} (ε) (CH₂Cl₂) 429 nm (9164), λ_{em.} (CH₂Cl₂) 535 nm.

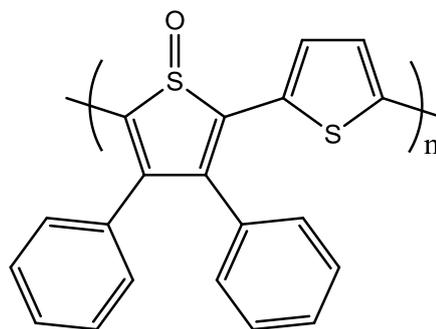
IR: ν_{max} (NaCl) 3450, 1613, 1420, 1301, 1143 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.75 (dd, *J*=3.6 Hz, *J*'=1.2 Hz, 2H), 7.29 (m, 8H), 7.11 (dd, *J*=8 Hz, *J*'=1.6 Hz, 2H), 7.07 (d, *J*=3.6 Hz, 2H), 7.06 (d, *J*=3.6 Hz, 2H) ppm.

¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃) (δ) 135.4, 131.5, 131.1, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 127.4 ppm.

ES-MS ^{m/z} 455 (60%) [M+Na]⁺.

Sintesi di Poli 3,4-difenil-[2,2'-bitiofene] 1-ossido



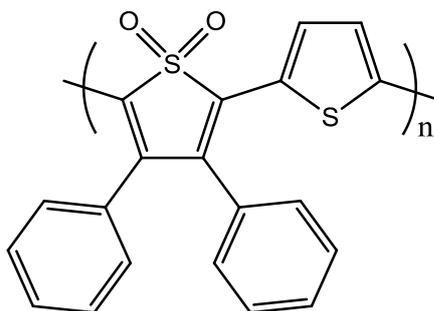
36

Una miscela di 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene-1-ossido (25 mg, 0.061 mmol), 2,5-tiofen-bis(terbutil stannano) (40.4 mg, 0.061 mmol, 1 eq.) e Pd Tetrakis (0.005 mmol) in Toluene anidro (5 mL), è posta in ambiente anidro e scaldata a 110 °C per 24 h. Il grezzo color marrone scuro è evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto è lavato con MeOH (3 x 5 mL), con Acetone(3 x 5 mL) e infine con Etere (3 x 5 mL), e infine è purificato per cromatografia ad esclusione sterica (GPC) con eluente CHCl₃. Si ottiene un solido color blu scuro-nero (17,1 mg)

UV/Vis: λ_{\max} (ϵ) (CH₂Cl₂) 616 nm.

IR: ν_{\max} (NaCl) 3467, 2922, 2362, 1721, 1619, 1441, 1054 cm⁻¹.

¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃) (δ) 7.52 (m), 7.21 (m), 6.75 (m), 6.99 (m) ppm.

Sintesi di Poli 3,4-difenil-[2,2'-bitiofene] 1,1-diossido**37**

Il procedimento di sintesi segue quello riportato nella procedura di sintesi per il composto *Poli 3,4-difenil-[2,2'-bitiofene] 1-ossido*, utilizzando 2,5-dibromo-3,4-difeniltiofene-1,1-diossido (25 mg, 0.059 mmol). Il prodotto è ottenuto come solido rosso scuro blu scuro-nero (17,0 mg)

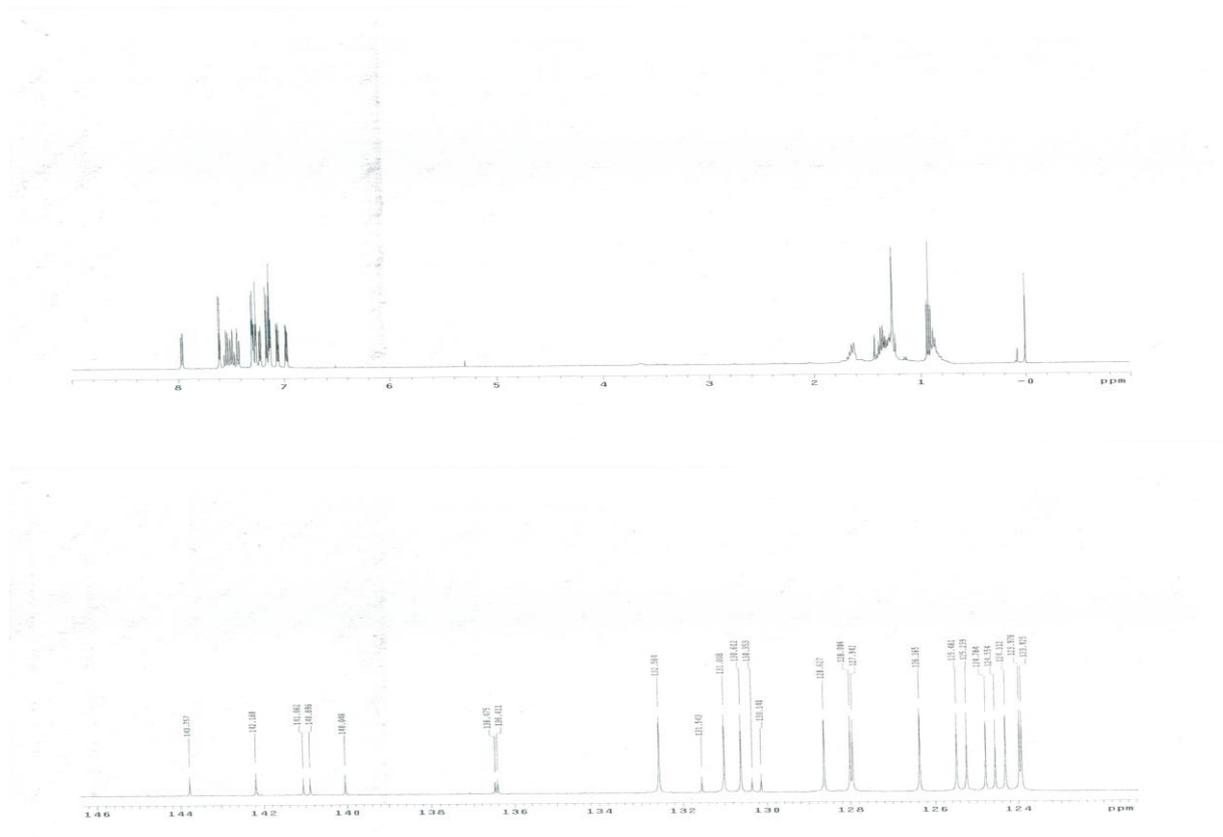
UV/Vis: λ_{\max} (ϵ) (CH_2Cl_2) 606 nm.

IR: ν_{\max} (NaCl) 3461, 2921, 1612, 1619, 1439, 1309, 1139 cm^{-1} .

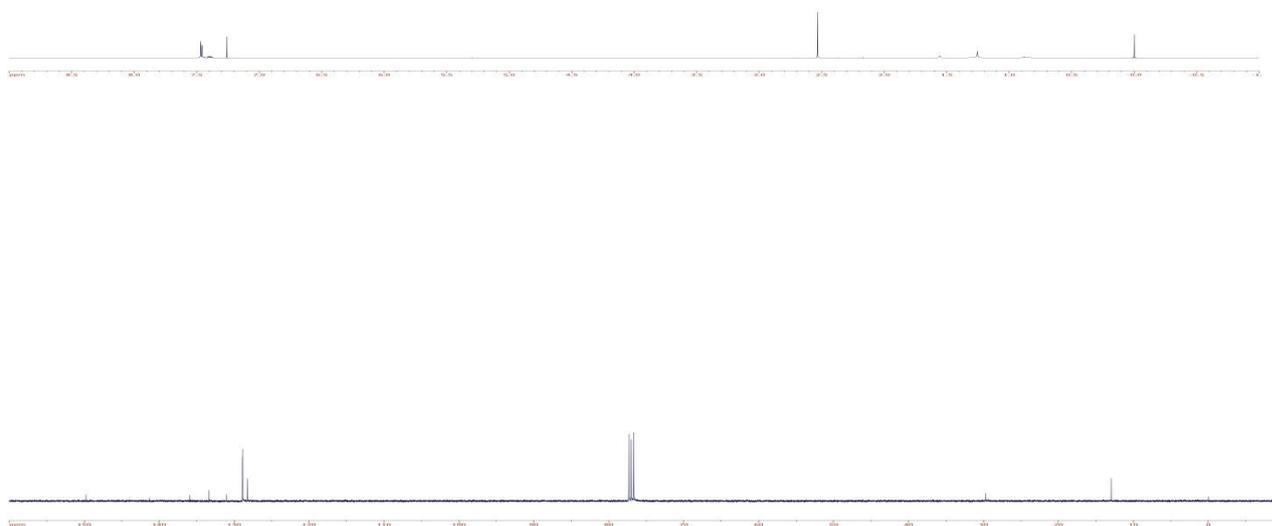
^1H NMR: (400 MHz, CDCl_3) (δ) 7.72 (m), 7.12 (m), 7.02 (m), 6.73 (m) ppm.

SPETTRI $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ DEI PRODOTTI FINALI SINTETIZZATI

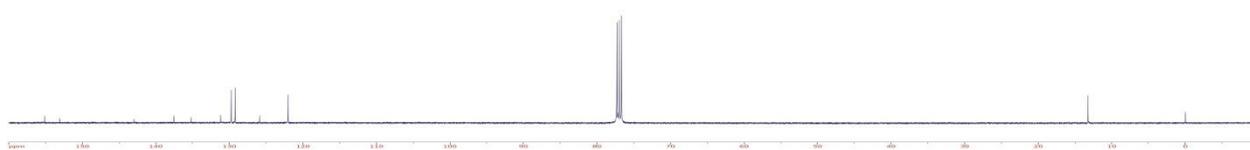
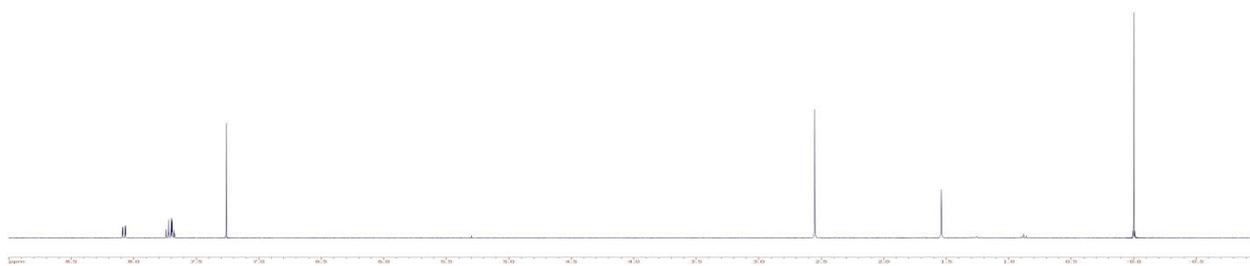
24



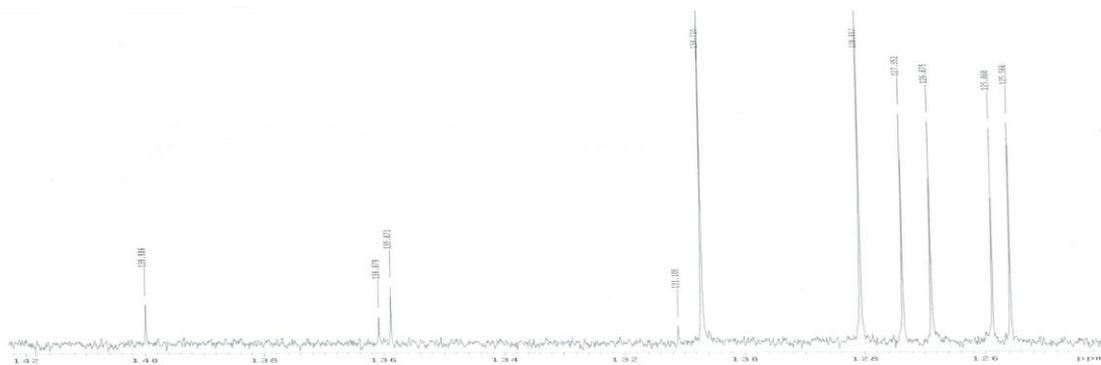
26



30



32



33



34

