

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
tioalchil sostituiti per applicazioni fotovoltaiche

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giacomo Galavotti

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Dott.ssa Francesca Di Maria
(ISOF-CNR Bologna)

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

INDICE

INTRODUZIONE	1
1. MATERIALI A BASE TIOFENICA	5
1.1 Oligo- e politiofeni coniugati	5
1.2 Sintesi di oligo- e politiofeni	9
1.2.1 Reazioni di cross-coupling	9
1.2.2 Reazioni di Suzuki e Suzuki–Miyaura	10
1.2.3 Reazione di Suzuki–Miyaura assistita da micro-onde	13
1.2.4 Reazione di bromurazione assistita da ultrasuoni	14
1.3 Proprietà degli oligo- e politiofeni	16
1.3.1 Proprietà elettriche ed ottiche	16
1.3.2 Self-assembly	19
1.4 Applicazioni dei materiali a base tiofenica	20
Bibliografia	26
2. SCOPO DELLA TESI	27
3. STRUMENTAZIONI E METODI	29
3.1 Spettroscopia di assorbimento	29
3.2 Spettroscopia di emissione	31
3.3 Micro-onde	33
3.4 Ultrasuoni	35

3.5	Cromatografia ad esclusione sterica.....	36
3.6	Analisi termiche	38
3.6.1	<i>Analisi termogravimetriche (TGA)</i>	38
3.6.2	<i>Calorimetria a scansione differenziale (DSC)</i>	40
3.7	Microscopia a forza atomica (AFM) e Kelvin Probe (KPFM).....	41
	Bibliografia	44
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	45
4.1	Sintesi degli oligomeri e polimeri	45
4.2	Analisi termiche	47
4.3	Misure fotofisiche: assorbimento ed emissione	50
4.4	Voltammetria ciclica	54
4.5	Studio della morfologia in film sottile di oligomeri e polimeri	56
4.6	Preparazione dei substrati e risultati sull'efficienza delle celle solari BHJ....	58
4.7	Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	60
5.	PARTE SPERIMENTALE	63
5.1	Apparecchiature.....	63
5.2	Sintesi dei building blocks.....	64
5.3	Spettri ¹ H-NMR e ¹³ C-NMR.....	90
6.	CONCLUSIONI	111

INTRODUZIONE

Nell'ultimo decennio sono stati sviluppati numerosi materiali π -coniugati contenenti unità tiofeniche per applicazioni in dispositivi organici a film sottile. ^[1, 2] In particolare, grazie alla possibilità di modulare le proprietà chimico-fisiche di questi materiali attraverso la facile funzionalizzazione dell'anello eteroaromatico e grazie alle loro proprietà di self-assembly ^[3], sono stati realizzati materiali molecolari e polimerici con eccellenti prestazioni in transistori a effetto campo (FET), diodi elettroluminescenti (OLED) e nel fotovoltaico organico (OPV).

Nel campo delle celle solari, la possibilità di creare dispositivi basati sull'utilizzo di materiali organici, rispetto ai dispositivi attualmente in commercio a base di silicio, ha suscitato grande interesse soprattutto per la possibilità di realizzare dispositivi su larga area con basso costo di produzione e su substrati flessibili. Gli oligo- e i politiofeni sono eccellenti candidati grazie alle ottime proprietà di trasporto di carica e alle caratteristiche di assorbimento di luce. In celle solari di tipo Bulk-Heterojunction (BHJ), ad esempio, il poli(3-esiltiofene) (P3HT) ^[4] è uno tra i materiali più studiati.

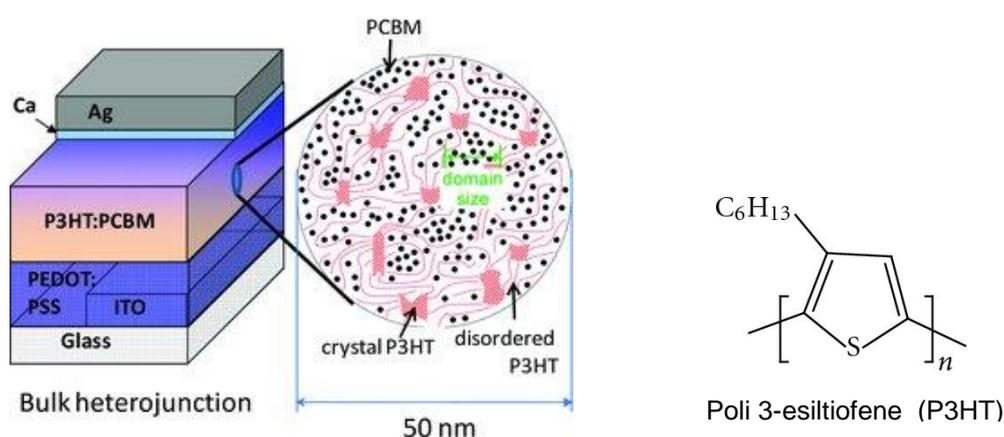


Figura 1 Schema di una cella solare di tipo BHJ a base di P3HT

Ad oggi, con il P3HT sono state raggiunte efficienze certificate superiori all'8%, variando sia parametri dipendenti dalla struttura molecolare, come ad esempio il peso molecolare, la regioregolarità delle catene alchiliche, il grado di

polidispersità, il grado di polimerizzazione, sia parametri da cui dipende l'organizzazione della *blend* donatore-accettore. ^[5, 6] In letteratura sono numerosi i polimeri riportati alternativi al P3HT come, ad esempio, il POD2T-DTBT che raggiunge efficienze superiori al 6% ^[7] o il PBDTT-DPP che arriva a raggiungere efficienze dell'8.6% in celle solari di tipo tandem. ^[8]

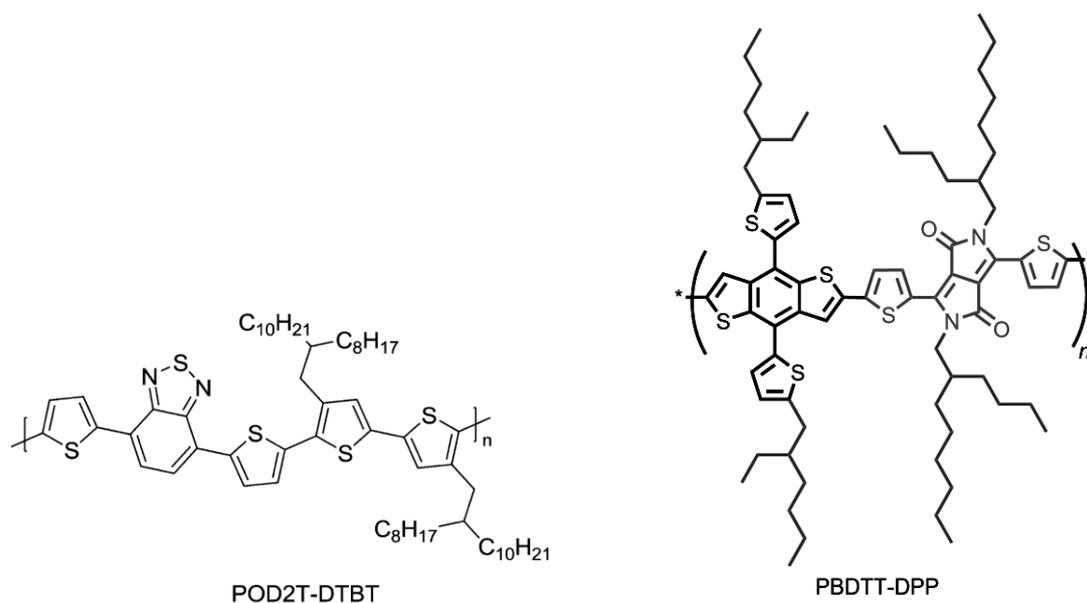


Figura 2 Polimeri coniugati alternativi al P3HT

Sono anche stati studiati lunghi oligomeri costituiti da più di dieci unità tiofeniche ^[9] che mimano il comportamento dei corrispondenti polimeri

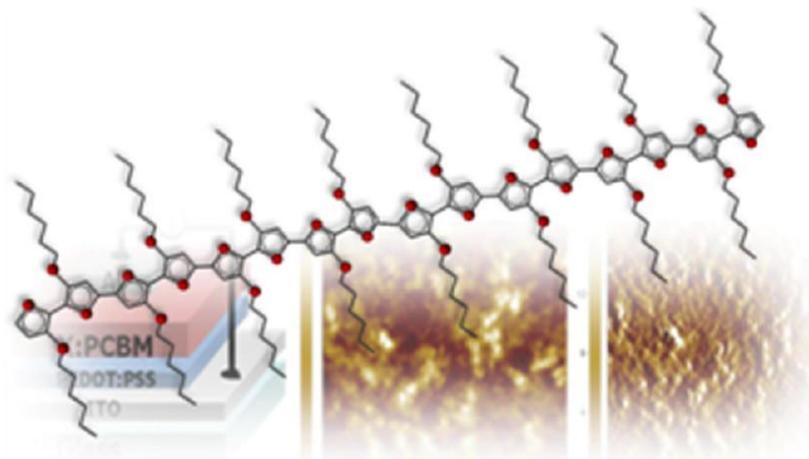


Figura 3 Esadecamero tiesiltiofenico

e “small molecules” [10, 11, 12] che grazie a strutture molecolari definite, riducono i problemi di riproducibilità e permettono di mettere meglio in relazione struttura e proprietà.

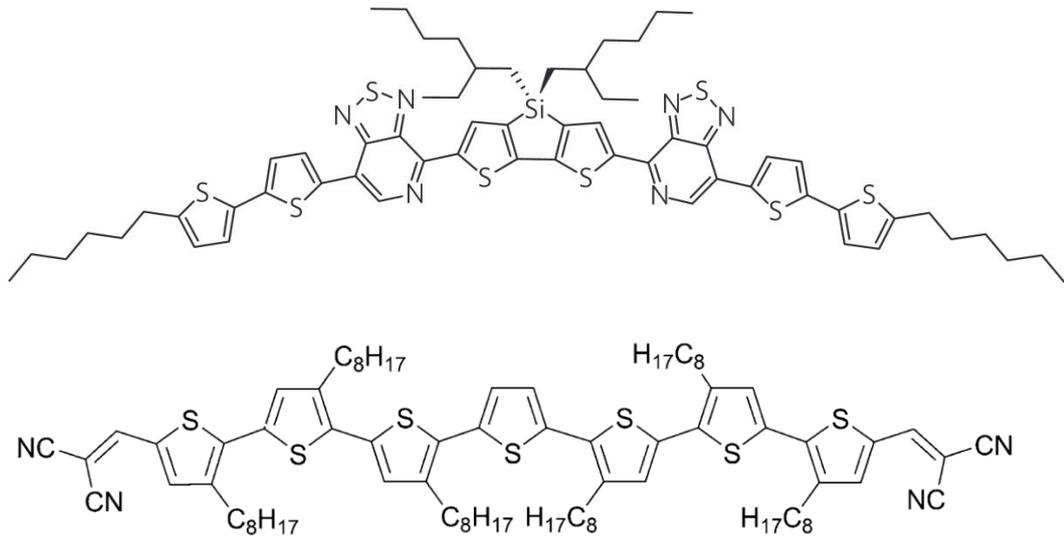


Figura 4 "Small molecules"

Per superare l'efficienza di conversione ottenuta con i polimeri classici come il P3HT è necessario progettare e sintetizzare materiali (polimeri o oligomeri) con precise caratteristiche: basso energy gap per aumentare l'assorbimento di luce, elevata mobilità di carica per avere una rapida estrazione delle cariche, posizione ottimale degli orbitali di frontiera per garantire una efficiente dissociazione dell'eccitone ed infine buona solubilità per migliorare la processabilità.

In questo contesto si inserisce il presente lavoro di tesi di laurea magistrale, che si articola nei seguenti capitoli:

CAPITOLO 1: MATERIALI A BASE TIOFENICA

Sono presentate le principali metodologie utilizzate per la sintesi di materiali a base tiofenica e le loro successive applicazioni in dispositivi organici.

CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI

È illustrato, in modo conciso, il lavoro sperimentale svolto.

CAPITOLO 3: STRUMENTAZIONI E METODI

Sono illustrate le tecniche di indagine utilizzate e i relativi apparati sperimentali, in particolare la spettrofotometria, la spettrofluorimetria tra le tecniche fotofisiche, l'AFM e KPFM tra quelle microscopiche ed infine le analisi termiche.

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

Sono descritti i risultati sperimentali ottenuti dall'indagine combinata di analisi fotofisiche, termiche, misure voltammetriche, analisi microscopiche e risultati su celle solari.

CAPITOLO 5: PARTE SPERIMENTALE

Sono descritti tutti gli step sintetici e sono riportate le caratterizzazioni $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$.

CAPITOLO 6: CONCLUSIONI

1. MATERIALI A BASE TIOFENICA

1.1 Oligo- e politiofeni coniugati

Oligomeri e polimeri con legami π -coniugati [13, 14, 15, 16, 17] presentano proprietà elettriche tipiche dei semiconduttori. 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 inconsciamente per la prima volta un polimero conduttore. Infatti mentre stava lavorando sulla polimerizzazione dell'acetilene utilizzando erroneamente una soluzione di catalizzatore molto più concentrata rispetto agli standard previsti, ottenne un film molto sottile di poliacetilene che possedeva una buona capacità di condurre l'elettricità; inoltre se il materiale veniva sottoposto a un processo di drogaggio (parziale ossidazione o riduzione), la conducibilità elettrica poteva raggiungere valori di circa $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Per questa scoperta a Shirakawa fu attribuito il Premio Nobel per la chimica nel 2000.

Questa capacità di conduzione riscontrata in sistemi molecolari ha dato l'impulso alla ricerca nel campo dell'elettronica organica, che si distingue dall'elettronica classica basata sulle proprietà conduttive di materiali inorganici, primo fra tutti il silicio.

Un materiale π -coniugato è composto da un'alternanza di legami singoli (σ) e doppi (π) che possono essere delocalizzati per effetto della risonanza. Questo tipo di struttura rende il sistema adatto al trasporto di elettroni (conduttore a canale n) o di lacune (conduttore a canale p). Un materiale formato da atomi di carbonio ibridati sp_2 risulterà perciò conduttore (o semiconduttore) a causa della presenza di tanti orbitali p_z tutti paralleli tra loro e perpendicolari al piano dei legami σ ; tra questi orbitali risulta altamente probabile lo scambio e il trasporto di elettroni e di lacune, determinando quindi le proprietà di conduzione del materiale organico.

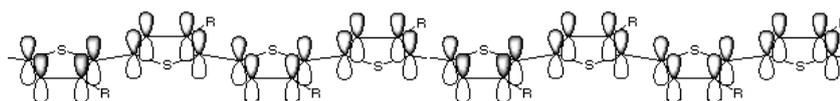


Figura 1.1-1 Orbitali p_z del politiofene

Infatti la sovrapposizione avviene lateralmente tra orbitali p_z di atomi adiacenti, ognuno contenente un elettrone spaiato. Si creano così, oltre allo scheletro di legami σ , un orbitale di legame (π) e uno di antilegame (π^*) che possono essere estesi a tutto il sistema molecolare per il principio della coniugazione. Questo fenomeno di delocalizzazione stabilizza fortemente la struttura creando un'energia di risonanza. Gli elettroni si trovano delocalizzati su tutta la struttura, e più questa è estesa, minore è la distanza tra i due orbitali π e π^* . L'orbitale π esteso a tutta la molecola o a parte di essa è dunque l'HOMO (orbitale molecolare occupato a più alta energia) mentre il π^* è il LUMO (orbitale molecolare non occupato a più bassa energia).

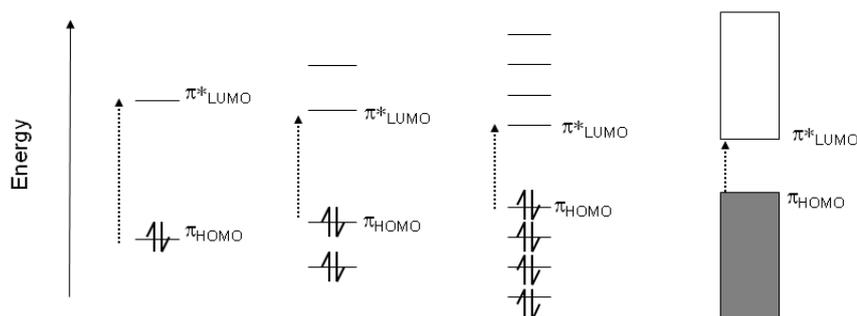


Figura 1.1-2 Gap HOMO/LUMO al variare dell'estensione della coniugazione

Considerando sistemi π -coniugati estesi, come ad esempio polimeri conduttori, via via che la catena polimerica si allunga diminuisce il gap HOMO/LUMO, si riduce la distanza tra i diversi orbitali molecolari di valenza, e allo stesso modo quella tra gli orbitali molecolari di antilegame, fino a che essi non si trovano ad essere talmente ravvicinati da diventare indiscernibili gli uni dagli altri. Si vengono così a creare due bande: quella di valenza, dove allo stato non eccitato si trovano gli elettroni, e quella di conduzione, dove questi saltano non appena ricevono l'energia sufficiente a superare il gap HOMO/LUMO. Questi materiali organici vengono identificati come semiconduttori in quanto anche in questo

caso la banda di conduzione e la banda di valenza non sono adiacenti, ma tra le due è presente un seppur piccolo gap di energia.

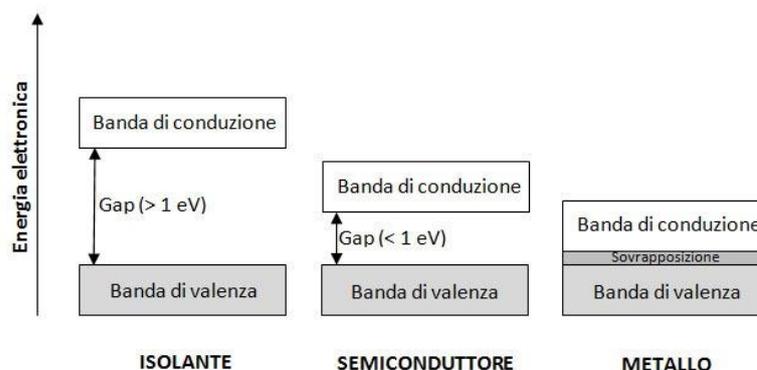


Figura 1.1-3 Bande di valenza, di conduzione e gap per isolanti, semiconduttori e metalli

Tra le diverse classi di polimeri coniugati i politiofeni ^[13, 18] sono tra i più studiati per l'elevata conducibilità, il basso costo di sintesi, la resistenza al calore, l'assenza di tossicità e l'elevata stabilità degli stati neutro e drogato. Allo stato neutro, infatti, il politiofene è stabile fino a 350°C in aria e fino a 900°C in atmosfera inerte; la ragione di questa stabilità dipende dall'alto potenziale redox. Dal punto di vista della struttura, i politiofeni possono esistere sotto varie forme, dal materiale completamente amorfo a un materiale con una ben sviluppata struttura cristallina, a seconda del metodo di preparazione. Nella maggioranza dei casi, comunque, la struttura è di tipo semicristallino. I politiofeni non sostituiti hanno il difetto di non essere processabili in quanto insolubili e infusibili a causa del forte impaccamento fra le catene macromolecolari che interagiscono fra loro. Per essere processabili i politiofeni devono quindi essere funzionalizzati in modo da ridurre l'impaccamento e quindi l'interazione tra le catene politiofeniche. Il modo più semplice è quello di introdurre in posizione 3 catene alchiliche di diversa lunghezza, che fungano da plastificanti interni, ottenendo 3-alchiltiofeni. Se da un lato l'introduzione delle catene laterali migliora la solubilità del materiale, dall'altro introduce un ulteriore problema, quello della regioisomeria. Infatti il 3-alchiltiofene non essendo più una molecola simmetrica può unirsi con se stesso, secondo tre diverse orientazioni possibili, tra le posizioni 2-5', 2-2', 5-5', più comunemente chiamate testa-coda (HT), testa-testa (HH) e coda-coda (TT). Si ottengono così tre diversi regioisomeri caratterizzati da diverse proprietà

chimico–fisiche. Gli accoppiamenti HH e TT sfavoriscono la coplanarità facendo così diminuire la lunghezza media di coniugazione, mentre un polimero contenente solo accoppiamenti HT avrà ordine conformazionale maggiore, un alto ordine a lungo raggio e quindi una maggiore cristallinità, ma soprattutto una maggiore planarità e quindi una coniugazione più estesa perché permette la sovrapposizione degli orbitali dei singoli anelli.

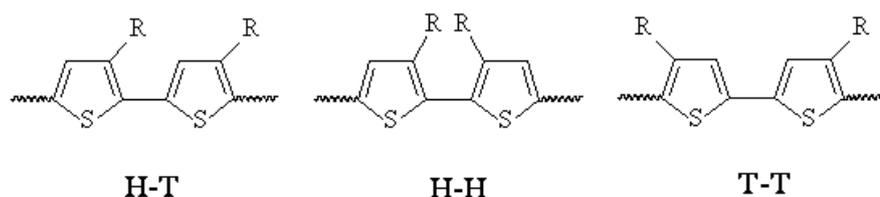


Figura 1.1-4 Politiofeni con concatenamenti testa-coda (HT), testa-testa (HH) e coda-coda (TT)

Il politiofene può andare incontro facilmente a sostituzione nella posizione 3 e ciò permette di modulare solubilità e processabilità, stereoregolarità, estensione della coniugazione, valore di band-gap, comportamento redox e conducibilità. Tutte queste caratteristiche proprie del politiofene, ma non degli altri polimeri conduttori, ne hanno fatto un materiale tra i più studiati dal punto di vista della sintesi, della caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica, del modello teorico di trasporto elettronico e delle applicazioni.

L'importanza degli oligotiofeni, o degli oligomeri in generale, sta nel fatto che, a differenza dei politiofeni, la loro lunghezza, cioè la loro struttura chimica, è ben definita ed è quindi possibile studiare le possibili correlazioni tra struttura molecolare e proprietà. Gli oligotiofeni sono a loro volta delle molecole coniugate poiché gli atomi di carbonio sono ancora legati tra di loro con legami alternativamente doppi e singoli. Gli elettroni π sono delocalizzati lungo tutta la catena oligomerica e la delocalizzazione aumenta all'aumentare della lunghezza della catena e quindi del numero di anelli di tiofene da cui è costituita. Rispetto ai politiofeni, gli oligotiofeni hanno una maggiore solubilità ma in genere formano film sottili non uniformi se depositati da soluzione. Inoltre, come nei politiofeni, la solubilità può essere migliorata con l'introduzione di gruppi sostituenti in posizioni β che li rendono solubili nei più comuni solventi organici.

1.2 Sintesi di oligo- e politiofeni

1.2.1 Reazioni di cross-coupling

Nel 2010 il Nobel per la chimica fu vinto da Heck, Suzuki e Negishi per gli studi compiuti sulle reazioni di cross-coupling tra alogenuri o pseudo-alogenuri e reagenti organo-metallici, mediate da metalli di transizione. Tali reazioni differiscono per il derivato organometallo utilizzato (B, Zn, Cu, Sn, Mg) e consentono la formazione di legami C-C attraverso un ciclo catalitico, secondo quanto comunemente accettato nel caso di catalizzatori a base di palladio ^[19].

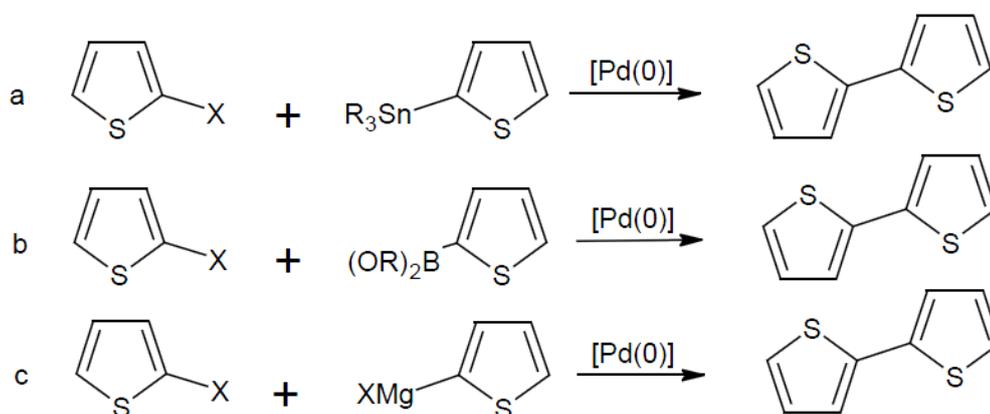


Figura 1.2-1 Possibili reazioni di cross-coupling per l'accoppiamento di due anelli tiofenici:
(a) Stille, (b) Suzuki, (c) Kumada

La specie cataliticamente attiva è costituita da M^0 che può essere introdotto come tale nella miscela di reazione o formarsi, in situ, a partire da specie di M^{II} mediante un processo di riduzione effettuato dallo stesso reagente organometallico o anche da parte di un'altra specie riducente; la specie cataliticamente attiva formata subirebbe quindi un'addizione ossidativa ad opera dell'alogenuro, conducendo ad un intermedio che, mediante uno stadio di transmetallazione seguito da una eliminazione riduttiva, fornirebbe il prodotto di reazione ripristinando, nello stesso tempo, la specie catalitica. In questo processo generalmente lo stadio lento è costituito dalla transmetallazione ma, in dipendenza dalla natura dell'alogenuro può, in qualche caso, accadere che divenga cineticamente determinante lo stadio di addizione ossidativa.

1.2.2 Reazioni di Suzuki e Suzuki–Miyaura

Pubblicata per la prima volta nel 1979 da Akira Suzuki, questa reazione è un metodo molto versatile e utilizzato, per formare legami attraverso coupling C-C tra aril alogenuri e acidi organoboronici, catalizzato da Pd⁰.

Ogni reazione di cross-coupling di Suzuki ^[20] (figura 1.2-2) consta di tre stadi:

- addizione ossidativa dove l'alogenuro arilico viene addizionato al catalizzatore metallico;
- trans-metallazione che vede l'ingresso dell'acido boronico;
- eliminazione riduttiva che porta alla formazione del prodotto rigenerando il catalizzatore.

L'*addizione ossidativa* è lo stadio cineticamente determinante, dove il centro metallico del catalizzatore viene inserito all'interno del legame Br-Ar dell'alogenuro arilico (con meccanismo non ancora del tutto compreso). L'inserzione del metallo, in questo caso palladio, porta all'ossidazione del Pd⁰ a Pd^{II}, dove i due elettroni persi dal palladio vanno a ridurre il carbonio arilico. Al fine di rendere possibile la reazione, è necessario che il catalizzatore presenti siti di coordinazione liberi, per poter coordinare il carbonio arilico dell'alogenuro. Il Pd agisce da nucleofilo, cedendo due elettroni d ad un orbitale di antilegame dell'alogenuro arilico (la specie elettrofila) ed indebolendo il legame C-X.

La *trans-metallazione* riguarda l'introduzione sul centro metallico di un secondo gruppo organico. A tale scopo l'acido boronico necessita di essere attivato in modo tale da indebolire il legame C-B, operazione ottenuta attraverso l'ausilio di una base (NaOH o NaHCO₃). La base attacca il boro, metallo capace di accettare ulteriore carica negativa, ed indebolisce il suo legame con il carbonio. Si genera l'ATO-complesso dell'acido boronico che è la specie attiva nella reazione di trans-metallazione, nella quale il legante bromo della specie catalitica attiva viene scambiato con il legante dell'ATO-complesso. Si ottiene un complesso a geometria planare quadrata con due configurazioni possibili, la cis e la trans. Delle due configurazioni solo nella cis i due gruppi aromatici si trovano nella geometria giusta per poter interagire e formare il legame C(sp₂)-C(sp₂).

L'*eliminazione riduttiva*, reazione opposta all'addizione ossidativa, che conclude la reazione prevede un riarrangiamento elettronico interno al complesso ottenuto, con la consecutiva formazione del legame C(sp₂)-C(sp₂) tra i leganti aromatici. Come risultato del riarrangiamento avviene il rilascio della nuova specie accoppiata ed il ripristino del catalizzatore.

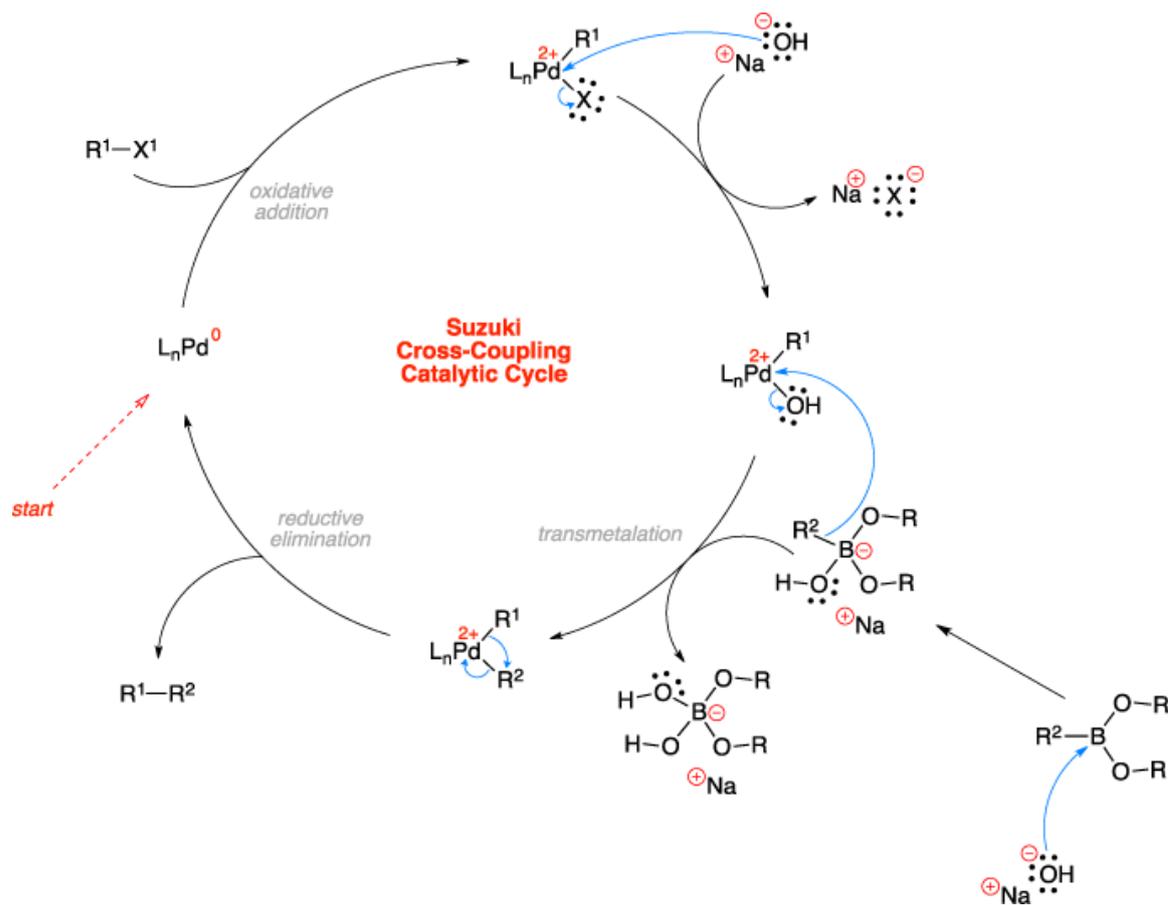


Figura 1.2-2 Ciclo catalitico del cross-coupling di Suzuki

Una variante molto interessante della Suzuki è la cosiddetta reazione di Suzuki-Miyaura, molto simile al coupling appena descritto se non per la presenza di una specie diboronica, sempre acido o estere (es. bispinacolato di diboro).

L'utilizzo di acidi boronici è stato un'innovazione vantaggiosa da molti punti di vista: tali derivati sono stabili in acqua e in solventi polari e hanno bassa reattività nei confronti di vari gruppi funzionali. Il loro uso è stato massiccio da quando si è scoperto che presentano reattività nei confronti di molecole elettrofile. Negli anni è stata messa a punto una vasta gamma di reazioni,

specialmente di coupling C-C, aprendo le porte a una nuova strada sintetica innovativa e a basso impatto ambientale.

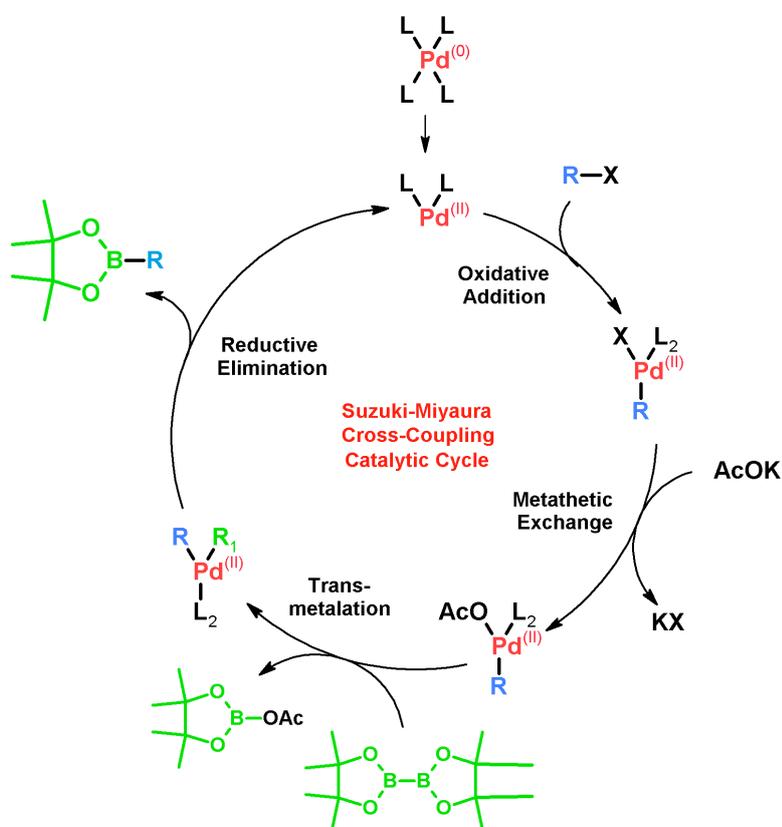


Figura 1.2-3 Ciclo catalitico della reazione di Suzuki-Miyaura con bispinacolato di diboro

Dal punto di vista della reattività, è stato riconosciuto che intorno all'atomo di boro si coordinano le basi cariche negativamente, incrementando la nucleofilicità dello stesso e facilitando il trasferimento del gruppo arilico o alchilico al carbonio dell'altro reagente, comunemente elettrofilo. Nel processo di transmetalazione tra R-Pd-X e l'acido organoboronicico, la reattività è data dal carattere carbanionico del gruppo del borano: in questo caso, però, è un carboanione molto debole. Per questo motivo, si opera con derivati organoboronicici tetracoordinati o, come di consueto, con derivati tricoordinati ma con l'aggiunta di una base. È stato dimostrato che in queste condizioni, i gruppi sul boro hanno un'elettronegatività 5.5 volte maggiore rispetto al triorganoborano da solo. Inoltre, è stato comprovato che sia composti $(sp_3)C-B$ (alchilboro) sia $(sp_2)C-B$ (aril- e alchenil-) danno cross-coupling facilmente e presentano elevate rese e selettività.

La preferenza per la reazione di Suzuki-Miyaura in questo lavoro di tesi rispetto ad altre ben note, come ad esempio la reazione di Negishi, la Stille, la Himaya, non è un caso; infatti questa reazione offre molti vantaggi come le condizioni di reazione, che sono più blande, tollera una varietà di gruppi funzionali, è molto selettiva e genera pochi sottoprodotti. Inoltre, i derivati boronici utilizzati, oltre ad essere commercialmente disponibili, non sono tossici.

1.2.3 Reazione di Suzuki-Miyaura assistita da micro-onde

Un ulteriore potenziamento della Suzuki, reazione già di per sé molto efficace, è stato quello di abbinarla alla tecnica della sintesi con micro-onde. La reazione di Suzuki alle micro-onde si può considerare una procedura quasi di routine: ad oggi, gli studi riportati in letteratura sono numerosi e riguardano modificazioni veloci di varie strutture eterocicliche, anche di interesse farmacologico e biologico. 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, che ad un aumento delle rese. Inoltre con questo sistema è possibile utilizzare solventi acquosi come componenti in miscele binarie (es. THF/H₂O). L'acqua offre notevoli vantaggi: è economica, facilmente disponibile, non tossica e non infiammabile. Per la prima volta, il coupling C-C tramite Suzuki è stato sperimentato alle micro-onde da Scherf et al. Tre esteri boronici naftalenici differientemente sostituiti sono stati accoppiati con 4,4'-didecil-2',5'-dibromoetereftalofenone utilizzando Pd come catalizzatore

La sintesi di polimeri via Suzuki ^[21] è piuttosto recente. Il primo esempio è riportato in un lavoro condotto nel 1997, dove però si opera con riscaldamento convenzionale. Si tratta, nello specifico, di un'applicazione per sintetizzare materiali emettitori di luce: si fanno reagire un derivato del 2,7-dibromofluorene e il 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-9,9-dioctilfluorene, con Pd(PPh₃)₄ come catalizzatore.

L'utilizzo delle micro-onde ha reso possibile la polimerizzazione anche dei reagenti più impediti stericamente, impossibile nelle condizioni di reazioni tradizionali. In generale, si tratta di reazioni che partono da monomeri bifunzionalizzati che, reagendo con diborano, danno inizio ad una polimerizzazione a stadi. Un passo avanti notevole si è fatto quando, al pari delle sintesi organiche, anche per le polimerizzazioni si è cominciata a usare l'acqua come solvente, per le sue proprietà dielettriche, favorevoli a questo tipo di approccio sintetico. Per quanto riguarda i politiofeni, il primo esempio di reazione di Suzuki alle micro-onde è stato pubblicato ad opera di Barbarella et al.^[22]: si tratta della sintesi di un oligomero del tiofene, in condizioni bulk, catalizzata da $[PdCl_2(dppf)]$, con KF come base, in un micro-onde Synthewave 402. I tempi di reazione si aggirano intorno ai 10 minuti, il massimo di temperatura che si raggiunge è di 70 °C, con rese quasi dell'80%.

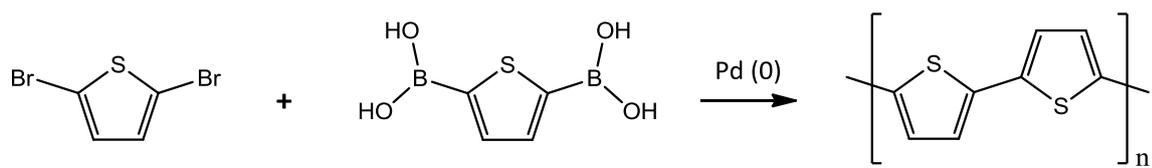


Figura 1.2-4 Sintesi di politiofene via Suzuki

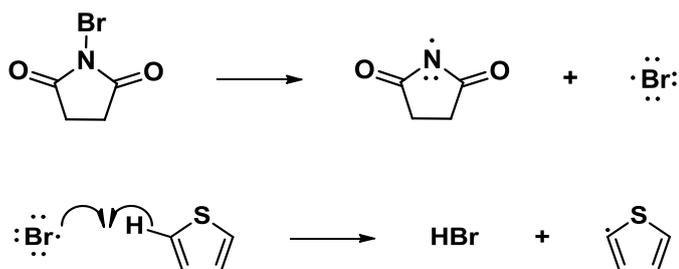
1.2.4 Reazione di bromurazione assistita da ultrasuoni

La reazione di bromurazione del tiofene è una reazione di sostituzione elettrofila aromatica il cui meccanismo esatto ad oggi è ancora sconosciuto: le ipotesi più accreditate vertono su un meccanismo di tipo radicalico o ionico.

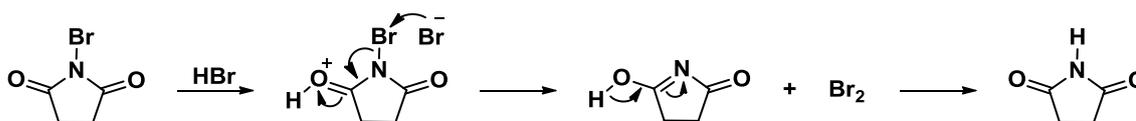
Una valida alternativa all'utilizzo di Br_2 molecolare come fonte di bromo è la N-bromosuccinimide (NBS), che, a differenza del bromo, si presenta come una polvere facilmente maneggiabile e meno irritante. La NBS mantiene bassa la concentrazione di bromo durante la reazione e riduce quindi possibili reazioni secondarie.

Nonostante l'uso di NBS, si pensa che l'agente alogenante sia il Br_2 , generato nei seguenti step:

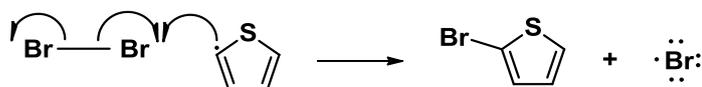
- Il legame N-Br della NBS viene scisso omoliticamente per dare un atomo di bromo che strappa un idrogeno dall'anello tiofenico, con formazione di un tiofene radicale.



- H-Br così formatasi reagisce con la NBS per dare Br_2 .

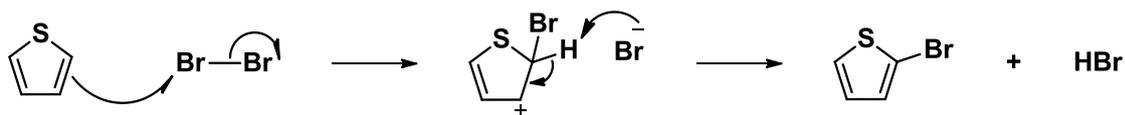


- La molecola di bromo reagisce con il tiofene radicale precedentemente formato, rilasciando un nuovo atomo di Br che può iniziare nuovamente il ciclo.



Evidenze sperimentali mostrano che l'utilizzo degli ultrasuoni come tecnologia abilitante porta ad una diminuzione dei tempi di reazione e ad un aumento delle rese.

Alla luce del meccanismo generalmente accettato per le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, la bromurazione del tiofene con Br_2 molecolare può essere spiegata come segue:



La nube di elettroni π del doppio legame adiacente all'atomo di zolfo dell'anello tiofenico, attacca un'estremità della molecola di bromo. Successivamente l'anello tiofenico perde la sua aromaticità diventando instabile. L'altra estremità della molecola Br_2 sottrae il protone per ristabilire l'aromaticità dell'anello e stabilizzare quindi la molecola. Si ottiene così il 2-bromotiofene e una molecola di HBr.

1.3 Proprietà degli oligo- e politiofeni

1.3.1 Proprietà elettriche ed ottiche

Le proprietà elettriche ed ottiche degli oligomeri e dei polimeri coniugati dipendono dall'estensione degli orbitali molecolari che danno luogo a bande praticamente continue di valenza e di conduzione. Le due bande risultano separate da un salto energetico, detto "energy gap" (E_g), che diminuisce all'aumentare del numero dei doppi legami coniugati della molecola. L'energy gap è di 1 eV o più per i materiali isolanti, inferiore a 1 eV per i semiconduttori e pressoché nullo per i conduttori. I polimeri tradizionali presentano una struttura elettronica tipica degli isolanti e dei semiconduttori: la banda di valenza è completamente occupata mentre quella di conduzione è vuota e l'energy gap è elevato. Per ottenere una buona conducibilità è quindi necessario ridurre il gap energetico e quindi la distanza tra gli orbitali di valenza e di conduzione, per permettere così agli elettroni di essere eccitati alla banda di conduzione.

La conducibilità dei polimeri coniugati è influenzata da vari fattori come:

- l'orientazione delle catene polimeriche del materiale. In particolare catene allineate disposte parallelamente massimizzano la conducibilità; infatti, il trasporto di cariche avviene generalmente intra-catena ma, nel caso in cui vi sia un forte impaccamento, sono possibili anche meccanismi inter-catena, con salti di elettroni da una catena all'altra. Inoltre, vista

l'anisotropia dei materiali, sarà favorita la conduzione in una direzione rispetto all'altra.

- la presenza di impurezze, che possono produrre difetti che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso le catene di polimero, andando quindi ad interferire con la mobilità elettronica.
- la presenza di difetti strutturali, ovvero regioirregolarità, limitata planarità e atomi di carbonio ibridati sp_3 che possono causare la diminuzione dell'estensione di coniugazione.

I polialchiltofeni presentano interessanti fenomeni di cromismo connessi con la loro conformazione. Da diversi studi infatti risulta che la struttura predominante, quando il polimero è disciolto in una miscela solvente-non solvente o a basse temperature, è quella coplanare, ordinata, mentre in presenza di un buon solvente o ad alte temperature la struttura predominante è quella disordinata, il che dà luogo a fenomeni di termocromismo e solvatocromismo.

Il fenomeno del termocromismo consiste nel cambiamento di colore del polimero allo stato solido, dovuto a cambiamenti di temperatura. Aumentando la temperatura si ha la transizione da una conformazione della catena principale ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, quindi distorta, con una minore lunghezza media di coniugazione, dovuta ad un aumento del disordine delle catene laterali.

Il solvatocromismo è invece un fenomeno che si osserva quando ad una soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica e la lascia libera di raggiungere conformazioni più ordinate e planari e quindi a minore energia interna. Esso risulta particolarmente interessante poiché si presta a caratterizzazioni attraverso la spettroscopia UV-visibile del polimero in varie miscele solvente/non solvente. La differenza di energia tra gli orbitali π - π^* , che danno luogo a transizioni elettroniche nello spettro del visibile, risulta inversamente proporzionale all'estensione di coniugazione delle catene poliofeniche; pertanto modificazioni strutturali, indotte dall'abbassamento di temperatura o dall'aggiunta di un non solvente, si tradurranno in un cambio di colore del polimero.

Anche gli oligotiofeni hanno ricevuto notevole attenzione per via della loro alta stabilità chimica e per la possibilità di modulare facilmente le loro proprietà ottiche sia variandone la lunghezza della catena sia mediante l'introduzione lungo la catena coniugata di differenti gruppi sostituenti, aventi l'effetto di distorcerla e far salire in energia lo stato eccitato. In questo modo si riesce ad ottenere un'emissione in un largo intervallo di colori, dal blu al vicino infrarosso. Queste proprietà li hanno resi ottimi candidati come materiali attivi in diodi emettitori di luce (LEDs) basati su molecole organiche. Tuttavia, non si è potuto sfruttare completamente queste proprietà a causa della loro bassa efficienza di fotoluminescenza in stato solido, tipicamente inferiore all'1%.



Figura 1.3-1 Fotoluminescenza di oligotiofeni in soluzione

In soluzione, indipendentemente dal solvente, gli oligotiofeni non sostituiti presentano invece efficienze di fotoluminescenza abbastanza alte, che aumentano all'aumentare del numero di anelli di tiofene fino a diventare praticamente costanti. Queste proprietà possono essere studiate in soluzioni a bassa molarità in cui le molecole sono così distanti l'una dall'altra da non interagire tra loro. La stessa cosa non si può dire nello stato solido in cui ci sono le interazioni intermolecolari, di tipo elettrostatico debole o di tipo Van der Waals, che tengono insieme la struttura. L'introduzione nella catena di gruppi sostituenti induce una torsione della stessa che influenza i processi di decadimento. In soluzioni diluite, dove le molecole possono essere considerate isolate, gli oligotiofeni si presentano generalmente più distorti nello stato fondamentale che in quello eccitato. L'efficienza di fotoluminescenza è dunque maggiore per molecole planari.

1.3.2 Self-assembly

La geometria degli oligotiofeni nello stato solido può essere molto diversa da quella della singola molecola e dipende molto da come si impacchettano le molecole. È noto che lo stato di aggregazione dei materiali tiofenici dipende strettamente dal tipo di sostituzione dello scheletro aromatico. La struttura più comune in cui si impacchettano gli oligotiofeni non sostituiti è la struttura *herringbone*, cioè a lisca di pesce, caratterizzata dagli assi molecolari paralleli tra di loro e i piani molecolari inclinati di circa 60° a causa della repulsione elettrostatica tra gli elettroni π delle diverse molecole. Le singole molecole si presentano con una conformazione planare e con gli anelli tiofenici in configurazione anti, cioè con gli anelli tiofenici adiacenti ruotati di 180° l'uno rispetto all'altro. Gli oligotiofeni sostituiti in posizione β con gruppi alchilici si impacchettano, invece, nella struttura π - π *stacking* in cui le molecole, disposte su piani paralleli, possono essere distorte e in configurazione *syn*, a causa dell'effetto dei sostituenti.

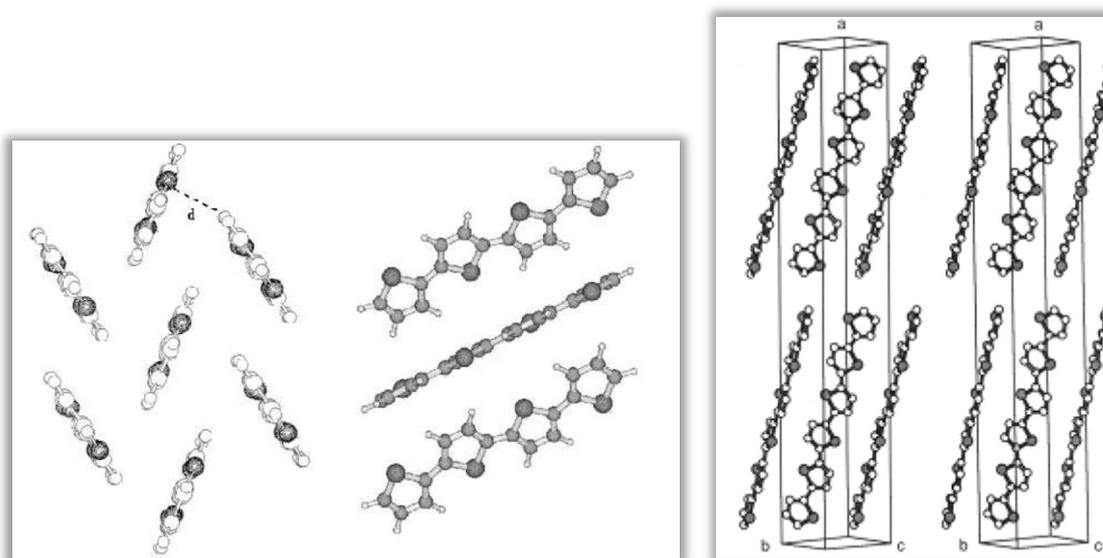


Figura 1.3-2 Self-assembly nella struttura *herringbone* di un oligotiofene non sostituito

1.4 Applicazioni dei materiali a base tiofenica ^[23]

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.

Non sorprende il notevole interesse della ricerca nei confronti di questi materiali, in quanto permettono di combinare le proprietà conduttrici, tipiche dei materiali metallici, con quelle intrinseche dei polimeri.

Le applicazioni di questi materiali a base tiofenica sono numerose:

- Batterie ricaricabili ad alta potenza

Dal punto di vista commerciale, le applicazioni basate sulla reversibilità elettrochimica sono le più sfruttate, soprattutto per le batterie ricaricabili. Le innovazioni, che ne hanno determinato il successo, sono la possibilità di modellare a piacimento la geometria delle batterie, l'estrema leggerezza delle stesse e l'assenza di sostanze tossiche, il che ne rende più facile lo smaltimento. Da anni esistono batterie a bottone Li-polimeriche ricaricabili per orologi, ad elevata capacità e ciclabilità, oppure batterie pieghevoli (in fogli) estremamente versatili, perché variano la loro capacità allungando o accorciando la lunghezza del "rotolo" ^[14].

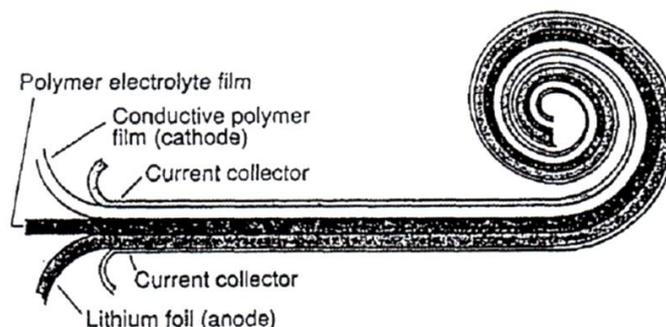


Figura 1.4-1 Design di una batteria laminata della Basf-Varta

▪ Celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche ^[24] sono uno dei modi più allettanti per utilizzare l'energia solare, come inesauribile fonte pulita e rinnovabile di energia elettrica. Le celle tradizionali a base inorganica utilizzano il silicio, ma recentemente si studiano nuovi materiali semiconduttori polimerici ed organici. Un successo notevole si è raggiunto con le celle fotovoltaiche cosiddette "Bulk-Heterojunction", basate sulla miscelazione di un polimero elettrone-donatore, che forma lo strato fotoattivo, e un elettrone-accettore, che deve essere solubile in modo da interpenetrarsi nello strato di polimero. Il tutto si trova tra due elettrodi, uno positivo (ITO) e uno negativo (Al). Sull'anodo è in genere depositato uno strato di PEDOT-PSS (poli 3,4-etilenediossitiolfene:poli stirenesulfonato), un polimero conduttore trasparente, che svolge la funzione sia di planarizzazione dello strato di ITO, consentendo di conseguenza una deposizione più uniforme dello strato attivo, sia di interfaccia per il trasferimento di lacune dallo strato attivo all'anodo. Questo polimero evita inoltre l'ossidazione del materiale fotoattivo, che altrimenti starebbe in diretto contatto con l'elettrodo. Gli oligo- e i politiofeni sono stati nell'ultimo decennio impiegati come materiali donatori per le loro caratteristiche elettrondonatrici, fra i più noti ricordiamo il poli 3-esiltiofene, ottenendo valori certificati di efficienze superiori all'8%. L'elettrone-accettore più utilizzato è un derivato del fullerene, il [6,6]-fenil-C61-metilestere dell'acido butirrico (PCBM), che presenta solubilità migliore nei comuni solventi organici rispetto al C60. Un polimero donatore ideale, è quello che possiede un basso gap energetico e un'elevata mobilità delle cariche positive: esso deve assorbire il flusso di fotoni solari e deve anche permettere il loro veloce trasporto lungo la sua catena principale. 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.

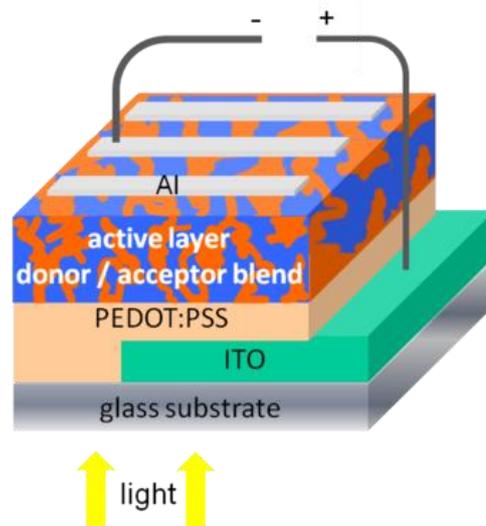


Figura 1.4-2 Rappresentazione schematica di una “Bulk-Heterojunction Solar Cell”

- Dispositivi elettrocromici

Altra applicazione in cui trovano impiego i composti di questa famiglia sono i dispositivi elettrocromici, che sfruttano il contrasto cromatico che si verifica passando dalla forma conduttrice a quella isolante del polimero conduttore, a causa dell'applicazione di un potenziale esterno. L'elettrocromismo è un fenomeno di variazione del colore, indotto in un materiale attraverso processi elettrochimici reversibili; in altre parole, si hanno cambiamenti nella zona spettrale del visibile, associati al processo reversibile di drogaggio-dedrogaggio. Questi dispositivi sono sistemi multistrato capaci di cambiare colore in seguito ad un processo elettrochimico dovuto alla variazione di potenziale fra i vari strati. Alcuni polimeri coniugati mostrano infatti un marcato cambio elettrocromico nel visibile tra la forma conduttrice (ossidata) e la forma neutra e sono dei buoni materiali per dispositivi impiegati commercialmente nella fabbricazione di finestre auto-oscuranti, autovetture, accessori auto, sensori e display.

- Schermi elettromagnetici

Da non sottovalutare è la proprietà dei polimeri conduttori di assorbire radiazioni elettromagnetiche a bassa frequenza: questo permette di utilizzarli come schermi elettromagnetici per eliminare la fuga di radiazioni dai terminali dei calcolatori.

▪ Dispositivi elettroluminescenti

Il dispositivo elettroluminescente di maggiore interesse è il LED (diodo emettitore di luce). I LED sono dei dispositivi a giunzione p-n, realizzati con particolari semiconduttori. Il fenomeno su cui si basano i dispositivi consiste nell'emissione di radiazione elettromagnetica provocata da un campo elettrico applicato ad un solido (elettroluminescenza). L'elettroluminescenza è, in sostanza, la conversione diretta di energia elettrica in energia luminosa, che inizialmente venne rilevata nei semiconduttori inorganici. Le radiazioni elettromagnetiche emesse vanno dall'infrarosso al visibile. I LED sono impiegati come elementi visualizzatori e, in particolare, nella realizzazione di indicatori 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) ^[25] sono attualmente usati per fabbricare schermi sottili, brillanti, a basso consumo e a basso costo. A differenza dei LED inorganici, quelli polimerici sono molto più versatili in quanto le loro proprietà fisiche possono facilmente essere modificate variando la struttura chimica. Al fine di ottimizzare le prestazioni ed ottenere emissioni di vari colori, è stata decisiva l'attività di sintesi di nuovi materiali anche polimerici (PLED), come ad esempio i polialchiltofeni, che hanno buone proprietà di conduzione delle cariche. Infine, è oggetto di studi recenti un'enorme varietà di copolimeri, che comprendono sia unità con funzioni di emettitori sia unità che si occupano del trasporto di carica.

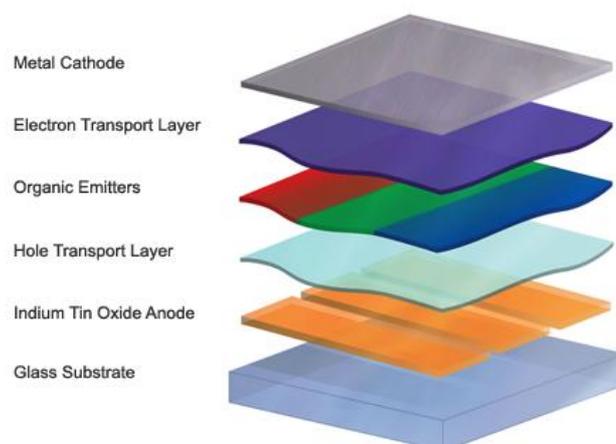


Figura 1.4-3 Rappresentazione schematica di un OLED

- Dispositivi per l'elettronica

Per quanto riguarda l'elettronica, i polimeri sono sperimentati in diodi, transistori, piste conduttrici di circuiti stampati di nuova concezione e nella sostituzione di giunzione a semiconduttore convenzionali.

Un esempio applicativo è quello nei FET o transistori a effetto di campo [26]. 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 (VGS) è al di sopra di una certa soglia (VTH), tra source e drain c'è un canale conduttivo di cariche positive o negative. L'applicazione di un potenziale tra drain e source (VDS) crea quindi una corrente tra i medesimi. Il valore della corrente (IDS) è controllato dalla tensione VGS.

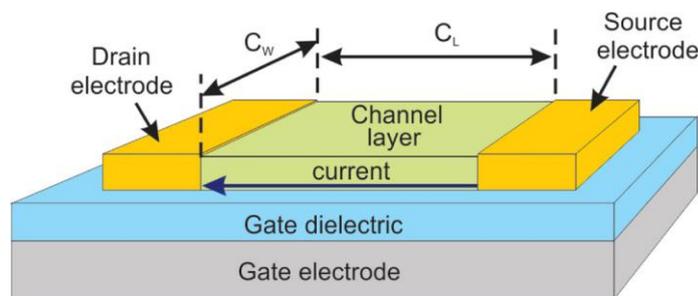


Figura 1.4-4 Rappresentazione schematica di un FET

- Analisi in campo biologico [27, 28]

Infine, un ruolo molto importante è rappresentato da una nuova classe di materiali polimerici coniugati idrosolubili o più propriamente definiti polielettroliti coniugati (CPEs). L'idrosolubilità unita alle proprietà ottiche di questi composti, ormai già note in letteratura, ha permesso di sviluppare nuovi strumenti di rilevazione versatili ed efficaci per biomolecole quali DNA, RNA, proteine e sostanze patogene, permettendo ai poliofeni CPEs di essere largamente impiegati in numerosi ambiti come l'analisi genetica, screening di farmaci, analisi ambientali e alimentari e bioimaging di malattie neurodegenerative. Questa classe di tiofeni contiene catene laterali ioniche che li rende solubili in acqua, fatto che consente di interagire con l'ambiente biologico per via elettrostatica piuttosto che con legami covalenti.

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 come l'Alzheimer e il Parkinson.

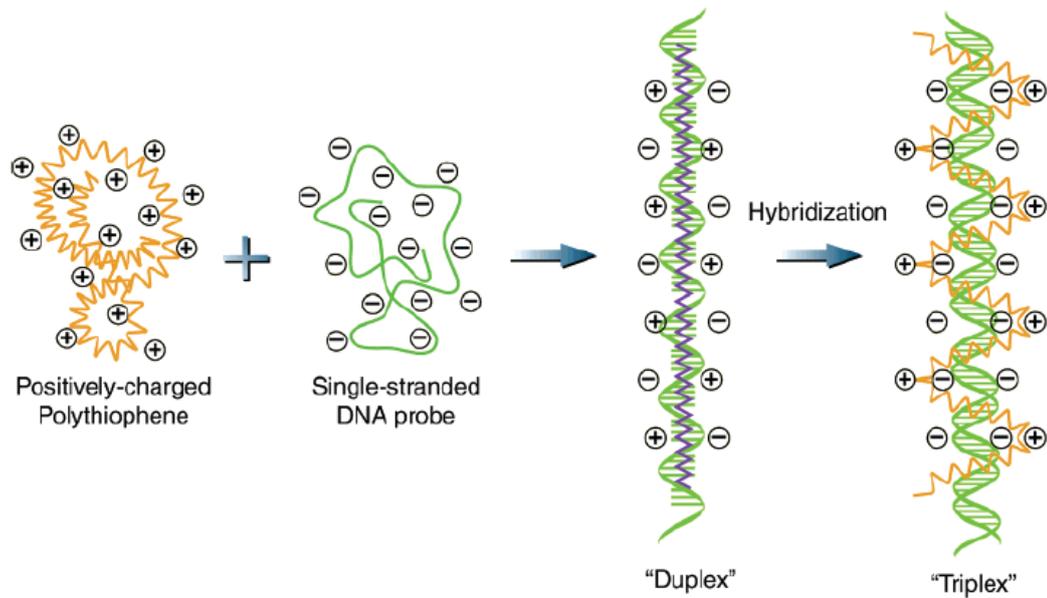


Figura 1.4-5 Riconoscimento di sequenze di DNA con derivati del politiofene

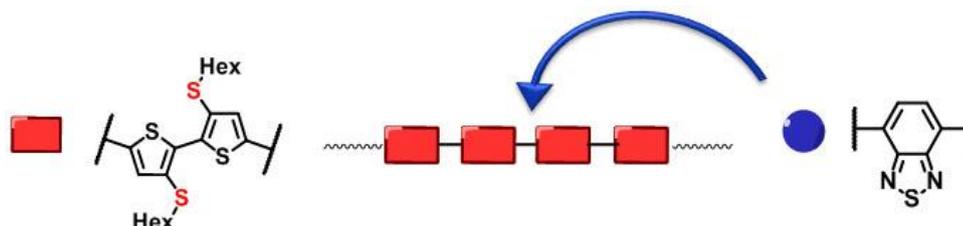
Bibliografia

- 1 I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, Handbook of thiophene-based materials, Wiley, Chichester (K), 2009.
- 2 J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, Z. Bao, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 6724-6746.
- 3 M. A. Loi, E. da Como, F. Dinelli, M. Murgia, R. Zamboni, F. Biscarini, M. Muccini, Nature Materials, 2005, 4, 81-85.
- 4 J. Roncali, Chem. Rev., 1992, 92, 711-738.
- 5 Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7943-7949.
- 6 Adv. Mater. 2008, 20, 240-245.
- 7 Polym. Chem., 2013, 4, 1863.
- 8 Nat. Photon 2012, 6, 180-185.
- 9 Macromolecules, 2012, 45 (20), 8284-8291.
- 10 Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2020-2067.
- 11 J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 8484-8487.
- 12 Nature Materials 2012, 11, 44-48.
- 13 Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 3, H. S. Nalwa Editor, 1997.
- 14 R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, Le Scienze, 236 (1988), p. 86.
- 15 G. P. Gardini, A. Berlini, La Chimica e l'Industria, 73 (1991), p. 764.
- 16 W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, Polymer, 37 (1996).
- 17 Handbook of conducting polymers, A. Di Terje A. Skotheim and John R. Reynold, CRC Press, US, 2007.
- 18 Handbook of thiophene-based materials, I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, Wiley, Chichester (K), 2009.
- 19 Li, J.J., Gribble, G.W., "Palladium in Heterocyclic Chemistry" Elsevier, Amsterdam, 2000.
- 20 A. Suzuki, J. Org. Chem., 1999, 576, 147-168.
- 21 R. Hoogenboom and U. S. Schubert, Macromol. Rapid Commun., 2007, 28, 368-386.
- 22 M. Melucci, G. Barbarella, G. Sotgiu, J. Org. Chem., 2002, 67, 8877.
- 23 A. Bolognesi, M. Catellani, Bollettino AIM, 1995, 77, 11-64.
- 24 Yongye Liang, Shengqiang Xiao, Danqin Feng, and Luping Yu, J. Phys. Chem. 2008, 112, 7866-7871.
- 25 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.
- 26 Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, J. M. G. Cowie, CRC Press, 2nd Edition, US, 1991.
- 27 B. Liu and G. C. Bazan., Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013.
- 28 H. A. Ho, M. Boissinot, M.G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dor'é, D. Boudreau, M. Leclerc, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41 (9), 1548-1551.

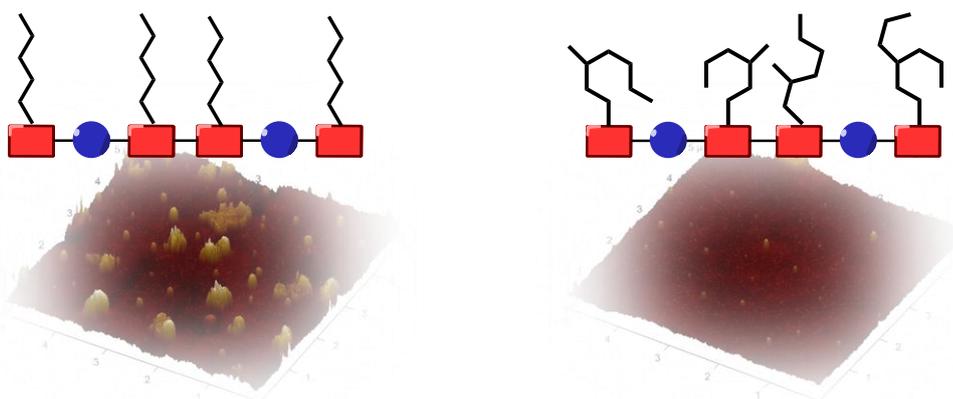
2. SCOPO DELLA TESI

Il lavoro di tesi, svolto presso i laboratori dell'ISOF-CNR, si è articolato nei seguenti punti:

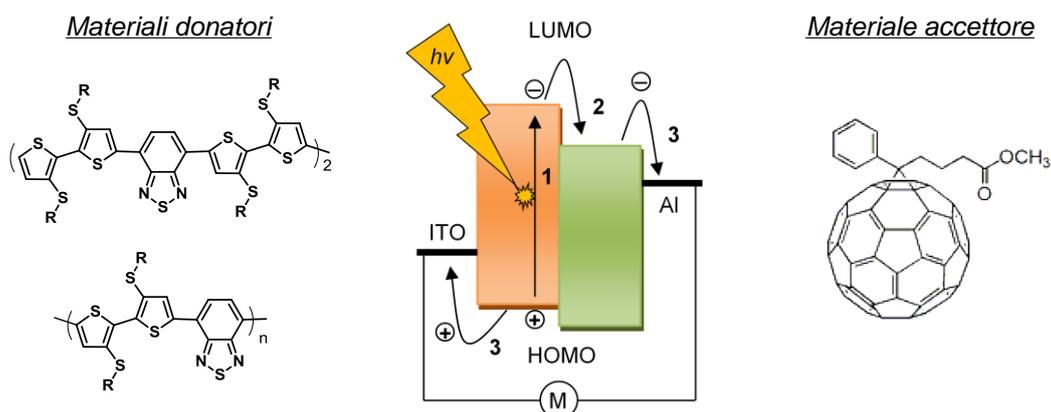
- sintesi di oligo- e politiofeni tioalchil sostituiti con inserzione di unità benzotiadiazolo per massimizzare l'assorbimento ed abbassare il gap energetico;



- studio dell'effetto della ramificazione del gruppo tioalchilico sull'organizzazione supramolecolare allo stato solido e successiva ottimizzazione della morfologia del film solido variando metodi di deposizione e solventi;



- applicazione degli oligomeri e dei polimeri sintetizzati come materiali donatori in celle fotovoltaiche di tipo Bulk-Heterojunction (BHJ) in presenza di fenil-C61-butirrato di metile (PCBM) come materiale accettore.



3. STRUMENTAZIONI E METODI

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

3.1 Spettroscopia di assorbimento ^[1]

Generalmente, l'interazione luce-materia può verificarsi per scattering, diffusione, riflessione o assorbimento. Quest'ultimo è un fenomeno che riguarda il trasferimento di energia della radiazione incidente alla materia, attraverso un processo di modificazione temporanea 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.

In particolare, le transizioni elettroniche inducono un cambiamento dello stato elettronico fondamentale di una molecola, variandone il momento dipolare. 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. Quando una molecola viene eccitata mediante assorbimento di fotoni ad opportuna energia 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.

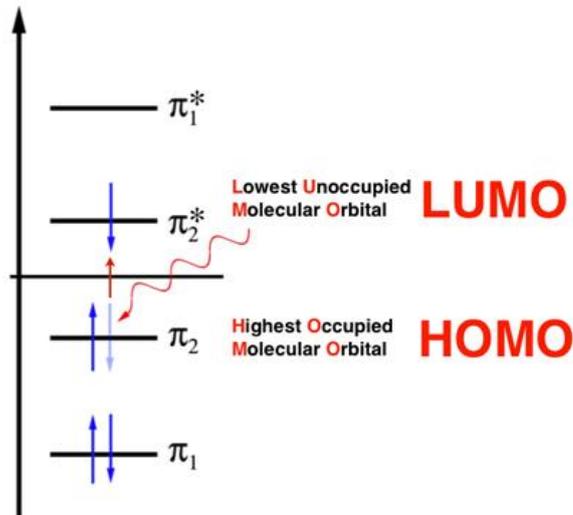


Figura 3.1-1 Transizione elettronica HOMO-LUMO

Attraverso la legge di Lambert-Beer è possibile determinare dal punto di vista quantitativo tutte le sostanze che assorbono nell'intervallo dell'UV-Visibile:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Nell'espressione, l'assorbanza A dipende dalla concentrazione molare c , dal coefficiente di estinzione molare ϵ e dal cammino geometrico l . Il coefficiente ϵ è correlato all'intensità che la sostanza colorata è in grado di impartire al mezzo liquido: maggiore è il coefficiente ϵ maggiore sarà l'intensità della colorazione. L'equazione esprime la diminuzione dell'intensità luminosa di un fascio monocromatico lungo un cammino ottico infinitesimo dx di un mezzo.

L'assorbanza è inoltre legata alla trasmittanza dall'equazione:

$$A = \log (1 / T)$$

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

Lo strumento che permette di fare misure di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda è lo spettrofotometro, schematizzato in figura 3.1-2.

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.

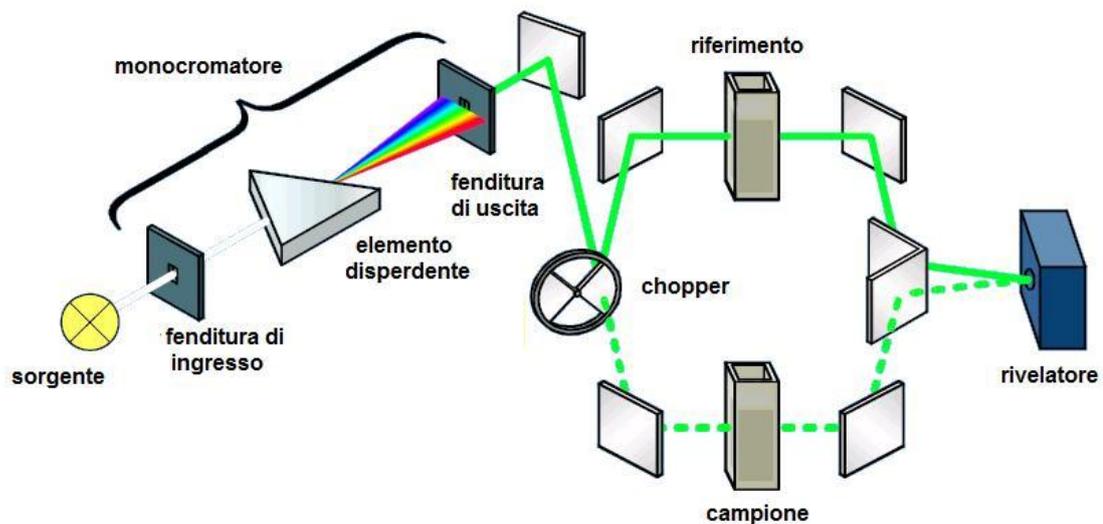


Figura 3.1-2 Schema sintetico di uno spettrofotometro a doppio raggio

3.2 Spettroscopia di emissione^[1]

Il tempo di vita medio di una transizione elettronica è dell'ordine di 10^{-8} s, quindi una molecola, mediante assorbimento di energia elettromagnetica, passa rapidamente in uno stato elettronico eccitato per poi tornare a quello fondamentale rilasciando l'energia accumulata con diversi meccanismi che hanno probabilità diverse fra loro di avvenire. 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.

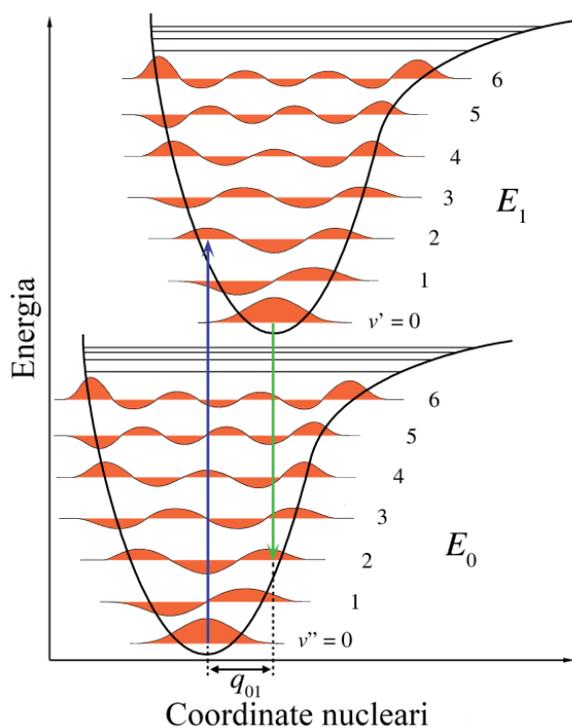


Figura 3.2-1 Curve di energia potenziale e stati vibrazionali di due livelli elettronici

La molecola rilassa sul livello vibrazionale più basso del primo stato elettronico eccitato, dissipando parte dell'energia assorbita in maniera non radiativa sottoforma 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 sottoforma di calore. I grafici di emissione sono spostati a lunghezze d'onda maggiori rispetto a quelli di assorbimento proprio per il fatto che il fotone rilasciato ha un'energia minore rispetto a quello assorbito. Lo strumento che permette di registrare gli spettri di emissione di una molecola è lo spettrofluorimetro, mostrato in figura 3.2-2.

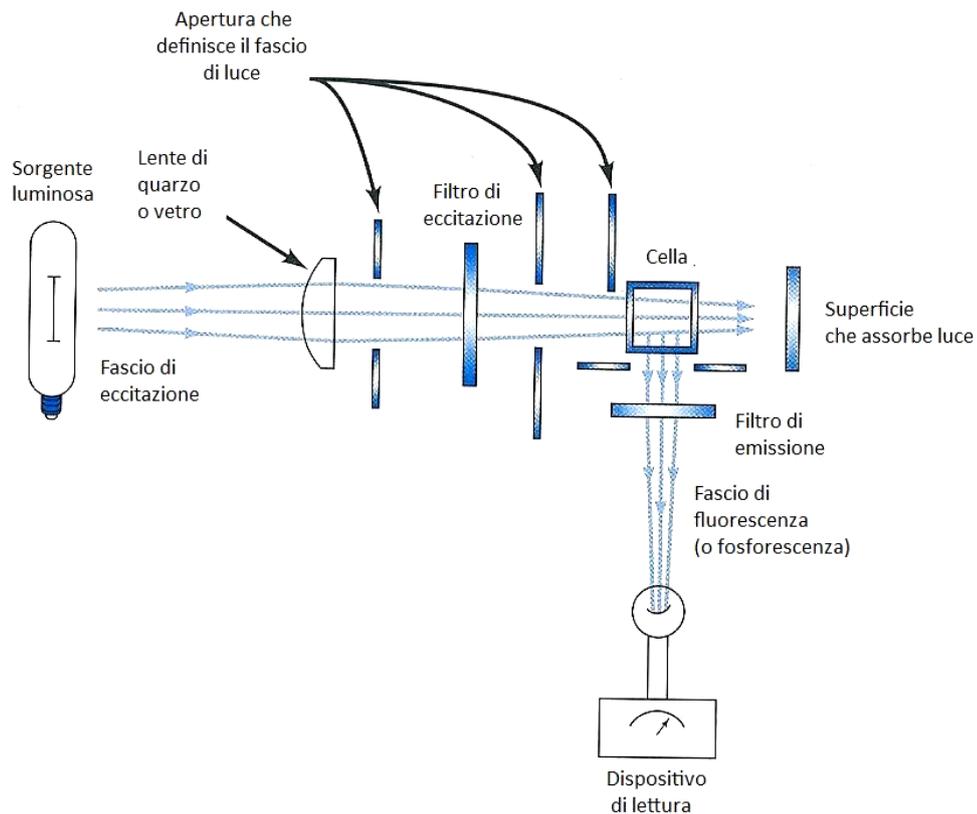


Figura 3.2-2 Schema sintetico di uno spettrofluorimetro

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 che comprende un fotomoltiplicatore di riferimento (per correggere lo spettro di emissione della lampada) ed un fotomoltiplicatore utilizzato per rilevare il segnale di emissione del campione.

3.3 Micro-onde ^[2, 3, 4]

La radiazione elettromagnetica delle micro-onde cade nell'intervallo di frequenze tra 0.3 e 300 GHz. Tutti i forni a micro-onde, 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, variando 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 invece perdita di calore 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. Solventi senza un momento di dipolo permanente, come tetraclorometano o benzene, sono praticamente trasparenti alle micro-onde, tuttavia bisogna precisare che questo 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 liquidi ionici, che incrementano il livello di assorbimento del mezzo.

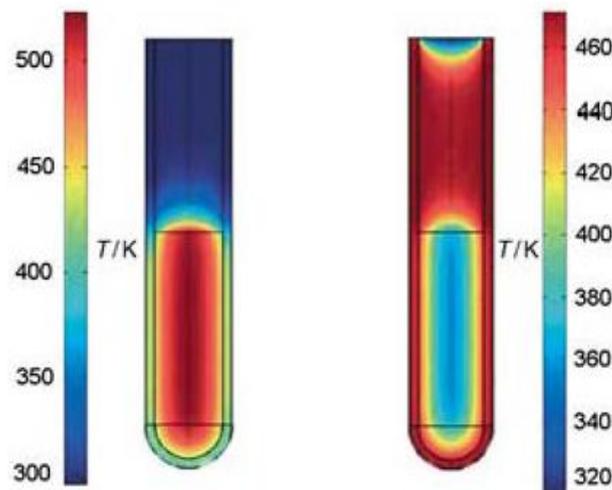


Figura 3.3-1 Profili di temperatura dopo 1 min di riscaldamento alle micro-onde e in bagno d'olio

I reattori impiegati sono solitamente costituiti da materiali semi-trasparenti alle micro-onde, come borosilicati, quarzo o teflon, ed hanno la caratteristica di invertire il gradiente di temperatura rispetto ai metodi di riscaldamento convenzionali.

3.4 Ultrasuoni

Diverse teorie sono state sviluppate per spiegare il fenomeno della rottura dei legami chimici ad opera di una radiazione sonora di 20 kHz e tutte concordano nell'affermare che alla base della sonochimica c'è il fenomeno della cavitazione acustica, che è la formazione, lo sviluppo ed il collasso implosivo di bolle all'interno di un liquido sottoposto ad un intenso campo ultrasonoro.

In un mezzo liquido, infatti, le onde ultrasoniche generate da un trasduttore creano onde di pressione e di depressione ad altissima velocità.

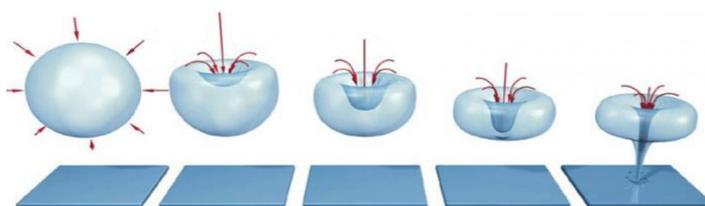


Figura 3.4-1 Collasso implosivo di una bolla di cavitazione

Quando la pressione negativa supera la resistenza a trazione molecolare del liquido, parte la cavitazione: si formano milioni di bolle che, durante le fasi di compressione e rarefazione crescono fino ad implodere, liberando energia e provocando un violento ed improvviso cambiamento della temperatura e della pressione nella zona interessata.

Una delle teorie in grado di spiegare il perchè della rottura dei legami chimici causata dall'implosione delle bolle, è il meccanismo "hot spot", secondo cui l'implosione di una bolla è talmente rapida da poter essere considerata un fenomeno adiabatico; tale teoria afferma che al momento dell'implosione il contenuto in gas della bolla raggiunge temperature di circa 5000 K e pressioni di circa 1000 atm.

Reazioni chimiche possono aver luogo nella fase gas molto calda e la dissociazione di complessi organici, ad esempio, può essere descritta alla pari di una termolisi. Poichè il collasso avviene in un tempo ridottissimo e il tempo di vita del punto caldo è inferiore a 10^{-7} s, si ottengono nella zona circostante velocità di raffreddamento dell'ordine di 10^{10} K/s. L'alta velocità di raffreddamento ostacola l'organizzazione e la cristallizzazione dei prodotti nel

liquido. Oltre ai fenomeni di natura chimica appena descritti l'attività degli ultrasuoni produce anche fenomeni meccanici; attorno a una bolla in fase di implosione si propagano nel liquido una serie di onde d'urto generando forze di taglio di alta intensità che vengono assorbite dalla fase liquida. Tale assorbimento è responsabile dell'instaurarsi di un gradiente di energia e di una forza agente in direzione normale alla superficie emittente gli ultrasuoni. Si innesca così un riassetamento del liquido, chiamato flusso acustico, che può produrre vortici e causare un'agitazione della soluzione molto efficiente.

3.5 Cromatografia ad esclusione sterica ^[5]

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 uscendo quindi con un volume di eluzione minore rispetto alle prime.

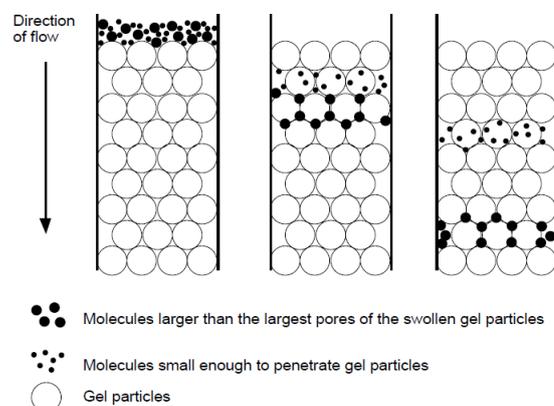


Figura 3.5-1 Separazione di sostanze a diverso peso molecolare mediante GPC

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

1. le molecole hanno dimensioni tali da non poter penetrare nei pori e 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 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 :

- il limite di esclusione, che esprime la massa molare della più piccola molecola che viene esclusa dai pori del gel;
- il limite di permeazione, che esprime la massa molare della più grande molecola che può penetrare in tutto il volume intero del gel;
- l'intervallo di frazionamento, che esprime l'intervallo delle masse molari delle molecole che vengono frazionate dal gel;
- la distribuzione dei pori, che esprime un intervallo di valori relativi alle dimensioni dei pori di un determinato gel.

La SEC (o GPC) 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 (M_w/M_n) che è un fattore molto importante per le applicazioni dei materiali polimerici.

Le analisi vengono svolte riferendosi a rette di taratura costruite utilizzando campioni polimerici a PM noto e determinando i rispettivi volumi di ritenzione. Questo metodo fornisce risultati esatti solo nel caso in cui si effettuino determinazioni sullo stesso tipo di polimero utilizzato per costruire la retta di taratura. Solitamente come polimero di riferimento è utilizzato il polistirene, vista la disponibilità di polimeri monodispersi a vari pesi molecolari, quindi le analisi su polimeri diversi portano a PM relativi.

3.6 Analisi termiche ^[6]

Al fine di ottenere una caratterizzazione del comportamento termico dei materiali si possono effettuare diverse prove con lo scopo di valutare:

- l'entità e la velocità di variazione del peso in funzione della temperatura o del tempo in atmosfera controllata, variazione a seguito di decomposizione, evaporazione, ossidazione o deidratazione (analisi TGA);
- le temperature di transizione vetrosa, di fusione e di cristallizzazione (analisi DSC).

3.6.1 Analisi termogravimetriche (TGA)

Le analisi termogravimetriche possono essere realizzate in due modi: termogravimetria isoterma e termogravimetria in scansione. Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso come funzione del tempo, mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione, l'effetto di differenti gas sulla decomposizione stessa e le possibili reazioni di assorbimento o deassorbimento. Per il secondo metodo si registra, invece, la variazione di peso di un campione in funzione della temperatura che varia linearmente una volta fissata la velocità di riscaldamento. Si ottiene, in questo modo, un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Dai risultati di una termogravimetria in scansione è facile ottenere l'informazione differenziale riferita alla funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo. Uno dei principali vantaggi rispetto alle prove isoterme, è la possibilità di caratterizzare il comportamento del campione su un ampio campo di temperature e velocità di riscaldamento. Lo strumento impiegato nell'analisi è una termobilancia: esso è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata, che può essere inerte (ad esempio azoto) o ossidante (ad esempio aria). Il campione viene posto sul piatto della bilancia e lo strumento registra in tempo reale i dati provenienti dalla bilancia. Il portacampione si trova all'interno della

fornace, che viene raffreddata in continuo sul lato esterno ed è percorsa internamente da un flusso di gas che permette di condizionare l'atmosfera intorno al campione e di allontanare i prodotti della degradazione. Il cambiamento di peso misurato dalla bilancia viene compensato dall'unità modulare elettrica in cui è situata una bobina magnetica, percorsa da corrente, che genera una forza repulsiva in modo da riportare la scala della bilancia sullo zero.

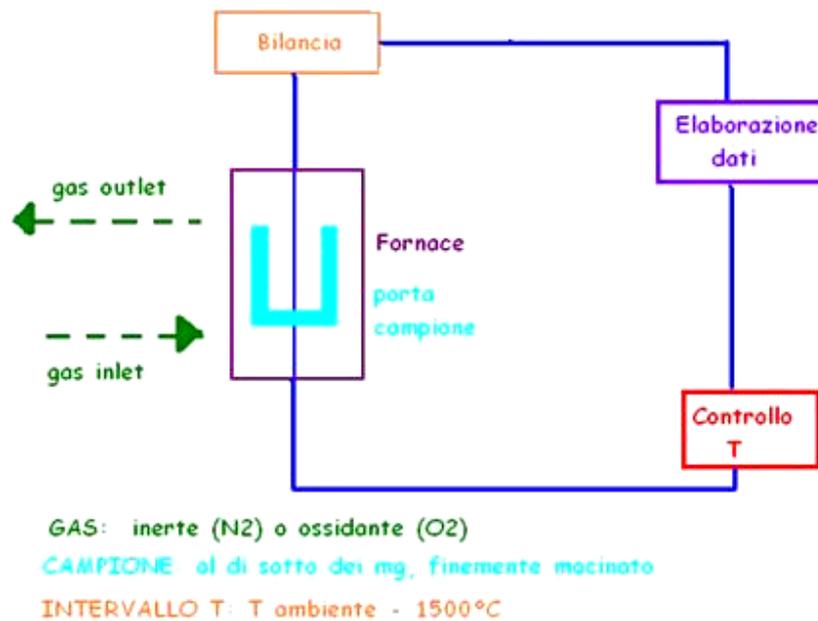


Figura 3.6-1 Schema a blocchi di una termobilancia

Il cambiamento di corrente necessario a questo scopo risulta essere proporzionale alla variazione di peso del campione: il registratore fornisce quindi direttamente l'andamento del peso in funzione della temperatura o del tempo. Dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame, quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi e una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi.

3.6.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La Calorimetria a Scansione Differenziale è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperature associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico e l'endo o esotermicità delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm e dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura vengono poste due capsule portacampioni in alluminio, termicamente isolate tra loro e contenenti una il materiale da caratterizzare e l'altra il riferimento (in genere una capsula vuota). Lo strumento regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli su cui vengono posizionate le capsule si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale, il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, lo strumento registra queste variazioni e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento. Le analisi vengono eseguite in atmosfera inerte (in flusso di azoto) al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori.

I termogramma ottenuti negli esperimenti DSC hanno sull'asse delle ordinate la differenza di calore rispetto ad una data temperatura e sull'asse delle ascisse la temperatura (figura 3.6-2).

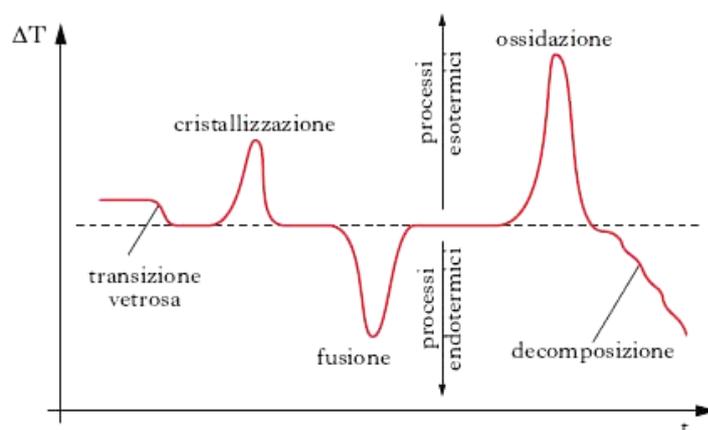


Figura 3.6-2 Esempio di termogramma di un polimero

L'analisi di un termogramma riflette le variazioni energetiche del materiale esaminato. Le variazioni strutturali subite dal materiale sono accompagnate da effetti energetici che danno grafici caratteristici. Questi possono essere utilizzati per la determinazione di:

- capacità termica specifica;
- temperatura di fusione (T_m), cristallizzazione (T_c) ed entalpia associata;
- temperatura di transizione vetrosa (T_g);
- percento di cristallinità;
- cinetica della reazione;
- purezza del materiale;
- grado e velocità di essiccamento di un materiale;
- stabilità ossidativa o di decomposizione;
- purezza del materiale e identificazione di materiali incogniti

3.7 Microscopia a forza atomica (AFM) e Kelvin Probe (KPFM) ^[7]

Questa tecnica appartiene alla famiglia delle microscopie a scansione di sonda (SPM), ovvero tecniche in grado di fornire immagini di superfici tramite scansione del substrato con una sonda. Da una scansione della superficie del campione, si può ottenere un'immagine tridimensionale con un'accuratezza nella misura dell'altezza dell'ordine di 0.1 nm. Questa tecnica di microscopia permette di osservare campioni su scala nanometrica, si effettua in aria, non è distruttiva e non richiede preparazioni particolari. La notevole risoluzione ottenibile utilizzando le SPM è dovuta in gran parte alla capacità degli attuatori piezoelettrici di eseguire movimenti con una precisione e accuratezza a livelli nanometrici.

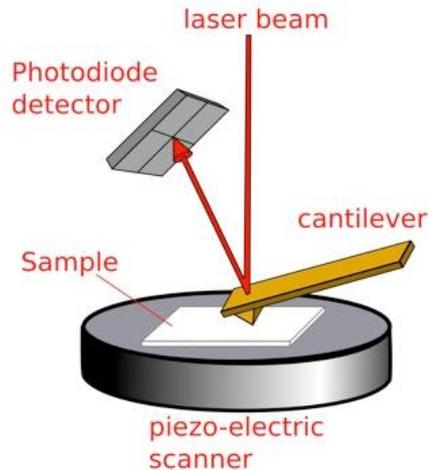


Figura 3.7-1 Schema sintetico di un microscopio a forza atomica

Il microscopio a forza atomica consiste di una micro leva (cantilever) alla cui estremità è montata una punta acuminata (tip), tipicamente di silicio o di nitruro di silicio, che presenta un raggio di curvatura dell'ordine di nanometri. Punta e superficie del campione da scansionare sono posti ad una distanza variabile tra qualche Angstromg ed un centinaio di Angstromg. La forza di Van der Waals che agisce tra la punta ed il campione provoca una deflessione della microleva (la cui costante elastica è nota), in accordo con la legge di Hooke. Tipicamente la deflessione è misurata utilizzando un punto laser riflesso dalla sommità della microleva verso una matrice di fotodiodi del rilevatore che traduce tale valore in informazioni sulla topologia del campione in esame.

Nel corso degli anni, sono stati sviluppati diversi modi di funzionamento per il microscopio ad interazione atomica, i principali sono:

- a contatto statico (*contact mode*);
- ad assenza di contatto dinamico (*non-contact mode*);
- a contatto dinamico (*dynamic mode*).

Nel funzionamento a contatto, la forza agente tra la punta e la superficie del campione viene mantenuta costante durante la scansione, mantenendo una deflessione costante.

Nella modalità ad assenza di contatto, la microleva viene fatta oscillare dall'esterno ad una frequenza prossima o uguale alla sua frequenza di risonanza. L'oscillazione viene modificata dalle forze di interazione tra la punta e

la superficie del campione. Nel funzionamento a contatto dinamico, la microleva viene fatta oscillare così che possa venire in contatto con la superficie del campione ad ogni ciclo e, successivamente, viene applicata la forza necessaria per staccare la punta dal campione.

La KPFM, nota anche come microscopia a forza di sonda kelvin, è una variante senza contatto della microscopia a forza atomica (AFM) e permette di avere informazioni quantitative di potenziale di superficie e contrasto capacitivo.

Bibliografia

- 1 M. T. Gandolfi, L. Moggi A. Juris, Manuale del Fotochimico - Tecniche e Metodologie, Bononia, University Press, 2006.
- 2 C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2012.
- 3 C. Oliver Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, Practical microwave synthesis for Organic Chemistry, Wiley-VCH, Germany, 2009.
- 4 M. D. P. Mingos, Blackwell, Microwave-Assisted Organic Synthesis, Oxford, 2004.
- 5 R. Cozzi, P. Protti, T. Ruaro, Analisi Chimica Strumentale 2ed Edizione, 2005.
- 6 Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R.; Sabbatini, L. Chimica analitica strumentale; Edises: Napoli, 2009.
- 7 G. Haugstad, Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Mode and Advanced Applications, Wiley, 2012.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Sintesi degli oligomeri e polimeri

In figura 4.1-1 è riportato lo schema di sintesi dei composti studiati.

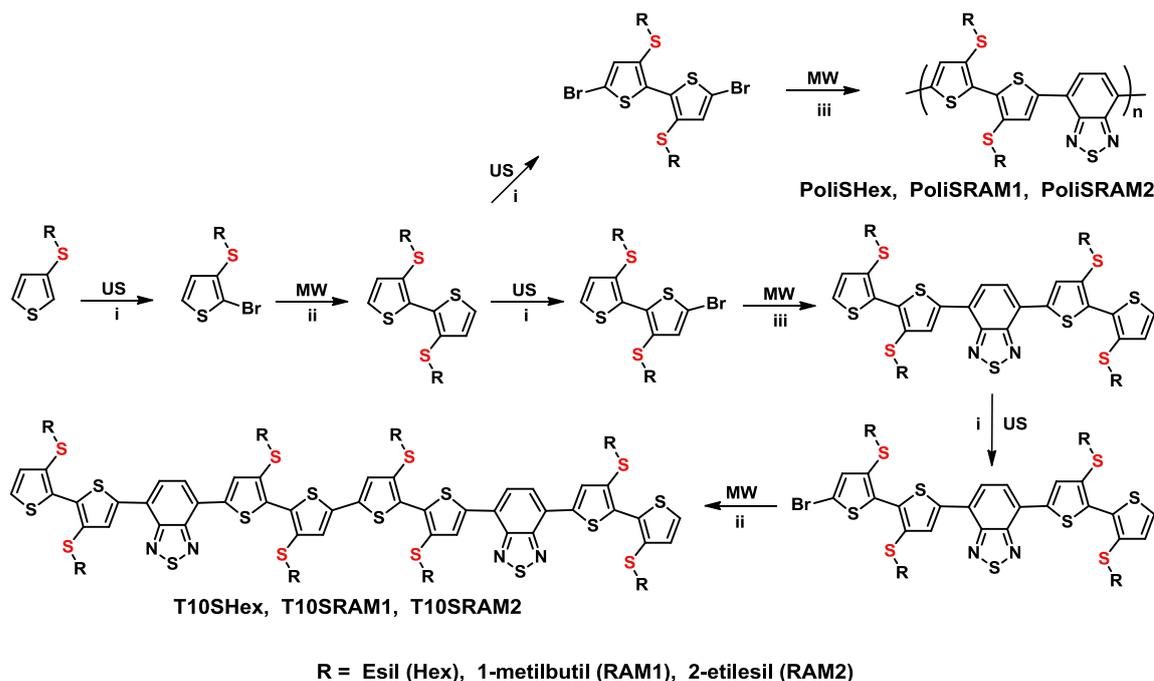


Figura 4.1-1 Sintesi di decameri e polimeri alternati con unità benzotriadiazolo, assistita da ultrasuoni (US) e micro-onde (MW) *i*) 1 o 2 eq NBS, CH₂Cl₂, US; *ii*) 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolano 0.6 eq, Pd(dppf)Cl₂, NaHCO₃, THF/H₂O 2/1, MW, 80°C; *iii*) 4,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-2,1,3-benzotriadiazolo, NaHCO₃, Pd(dppf)Cl₂, THF/H₂O 2/1, MW, 80°C.

L'utilizzo delle tecnologie abilitanti, in particolare irraggiamento con ultrasuoni per le reazioni di bromurazione e micro-onde per le reazioni di cross-coupling di Suzuki, ci ha permesso di ottenere i prodotti desiderati:

- con rese più elevate
- in tempi di reazione più brevi
- con minor quantità di sottoprodotti

facilitando così gli step di purificazione rispetto a quando vengono utilizzati metodi di sintesi tradizionali. Questo protocollo sintetico consente di ottenere oligomeri con rese superiori all'80% e polimeri con elevata riproducibilità nel

peso molecolare e nella polidispersità. I decameri e polimeri sintetizzati presentano un backbone coniugato che alterna unità benzotiadiazolo con unità 2,2'-bitiofene. Le unità bitiofene sono funzionalizzate in posizione 3-3', con regiochimica testa-testa (H-H), con tre differenti catene tioalchiliche: una catena lineare, tioesilica, e due catene ramificate, tio(1-metilpentilica) e tio(2-etilesilica). La scelta di tale regiochimica (H-H) è stata effettuata al fine di semplificare gli step di sintesi e di purificazione rispetto alla regiochimica testa-coda (H-T); inoltre l'introduzione dell'atomo di zolfo in catena laterale compensa, mediante effetto mesomerico, la perdita di coniugazione causata dall'ingombro sterico generato dai sostituenti in posizione 3-3'.

Sono stati successivamente sintetizzati tre eptameri il cui backbone coniugato alterna unità benzotiadiazolo con unità tiofeniche (figura 4.1-2). Le unità tiofeniche sono diversamente funzionalizzate in posizione 3 con catene laterali che differiscono per lunghezza (-SMe e -SHex) e per la presenza o meno dell'atomo di zolfo (-Me e -SMe).

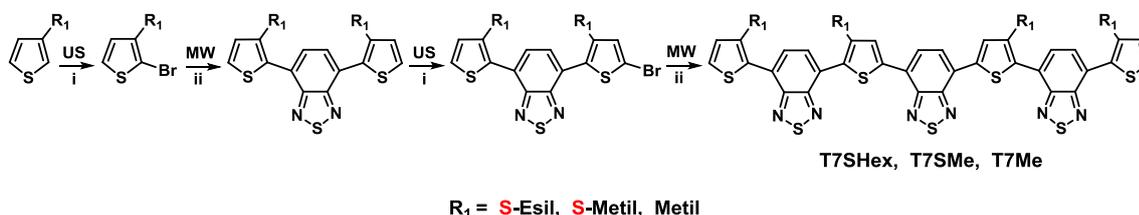


Figura 4.1-2 Sintesi di eptameri alternati con unità benzotriadiazolo, assistita da ultrasuoni (US) e micro-onde (MW) *i*) 1 o 2 eq NBS, CH₂Cl₂, US; *ii*) 4,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-diossaborolan-2-il)-2,1,3-benzotriadiazolo, NaHCO₃, Pd(dppf)Cl₂, THF/H₂O 2/1, MW, 80°C.

Sia i decameri che i polimeri presentano una buona solubilità nei comuni solventi organici quali THF, cloroformio, diclorometano, toluene e cicloesano, importante ai fini della loro processabilità. Gli eptameri funzionalizzati con la catena metilica e tiometilica invece mostrano una minore solubilità e un accurato studio ha individuato il cloroformio come miglior solvente per la loro deposizione in film sottili.

I polimeri sono stati caratterizzati mediante cromatografia ad esclusione sterica (GPC), dalla quale sono stati ricavati: peso molecolare medio ponderale (Mw), peso molecolare medio numerale (Mn), polidispersità (PDI) e grado di polimerizzazione medio (Xn), i cui valori sono riportati in tabella 4.1-1.

Quest'ultimo dato è ricavato dividendo M_n per il peso molecolare dell'unità ripetitiva.

Polimeri	M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	M_n ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI	X_n
PoliSHex	15050	9290	1.62	17.5
PoliSRAM1	12780	7980	1.60	15.9
PoliSRAM2	18380	12400	1.48	21.1

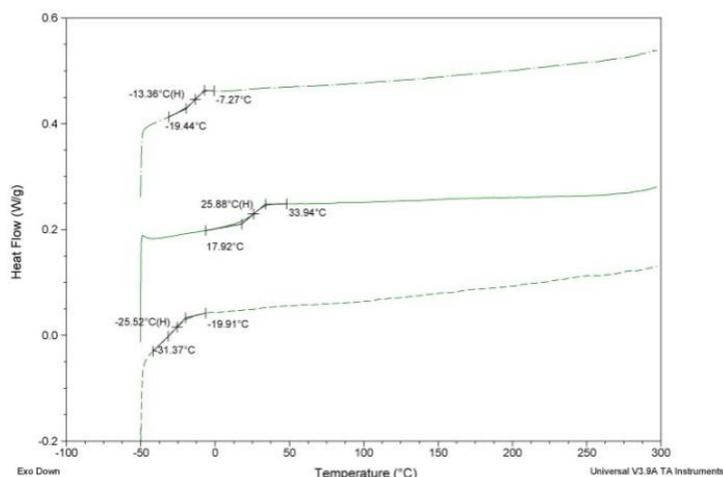
Tabella 4.1-1 Pesì molecolari, polidispersità e grado di polimerizzazione dei polimeri sintetizzati

A parità di condizioni sperimentali utilizzate si osserva che il PoliSRAM1 mostra un peso molecolare inferiore rispetto agli altri due polimeri diversamente sostituiti, PoliSHex e PoliSRAM2, fatto probabilmente dovuto ad una diminuzione della solubilità del polimero ottenuto, a causa di una minore lunghezza del gruppo tioalchilico in catena laterale.

4.2 Analisi termiche

Le proprietà termiche dei decameri e dei polimeri sono state studiate mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA). Dalle misure DSC emerge che sia i polimeri che i decameri presentano solo una temperatura di transizione vetrosa (T_g), i cui valori sono riportati in tabella 4.2-1, in accordo con il carattere amorfo di questi materiali allo stato solido (figura 4.2-1).

(a)



(b)

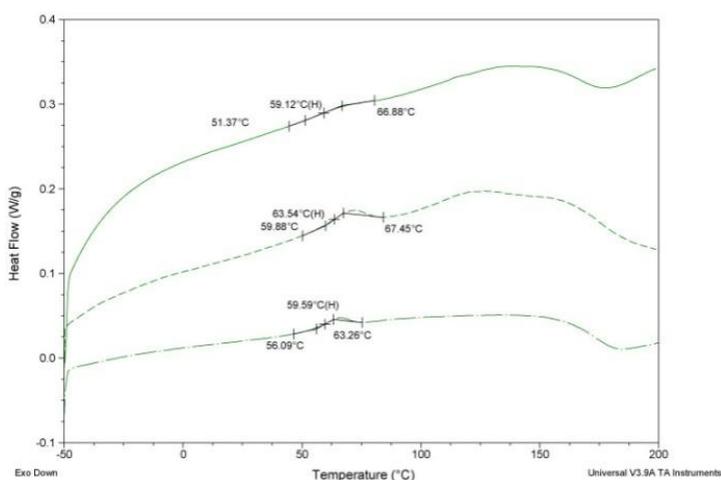


Figura 4.2-1 DSC dei decameri (a) e dei polimeri (b)

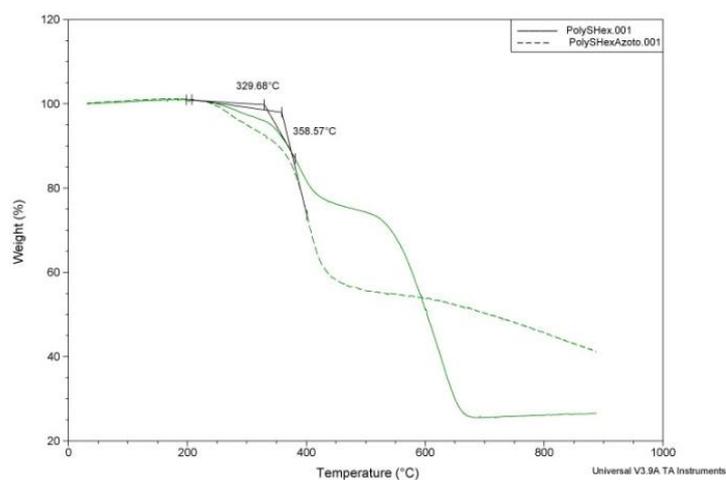
Decameri	Tg (°C)	Polimeri	Tg (°C)
T10SHex	-13.4	PoliSHex	59.6
T10SRAM1	25.9	PoliSRAM1	63.5
T10SRAM2	-25.5	PoliSRAM2	59.1

Tabella 4.2-1 Temperature di transizione vetrosa dei composti sintetizzati

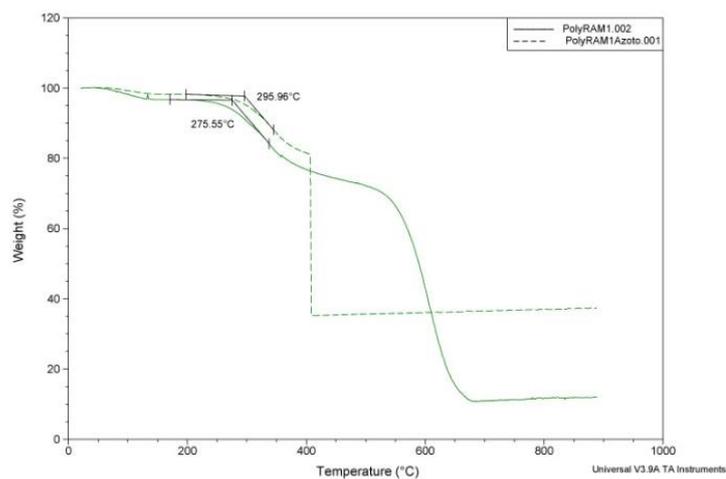
Si osserva che la Tg diminuisce secondo l'ordine RAM1>RAM2≈Hex nei polimeri mentre negli oligomeri RAM1>Hex>RAM2. Ciò è probabilmente dovuto ad una maggiore rigidità della catena laterale RAM1 che induce un maggiore impaccamento delle molecole allo stato solido. Come atteso, le Tg dei decameri sono comunque inferiori a quelle dei polimeri a seguito del minor contenuto in unità benzotriazolo rigide e anche al peso molecolare inferiore.

I polimeri mostrano una buona stabilità termica in aria e ancora maggiore sotto atmosfera di azoto come dimostrato dalle analisi termogravimetriche, i cui risultati sono riportati in figura 4.2-2 e i valori in tabella 4.2-2.

(a)



(b)



(c)

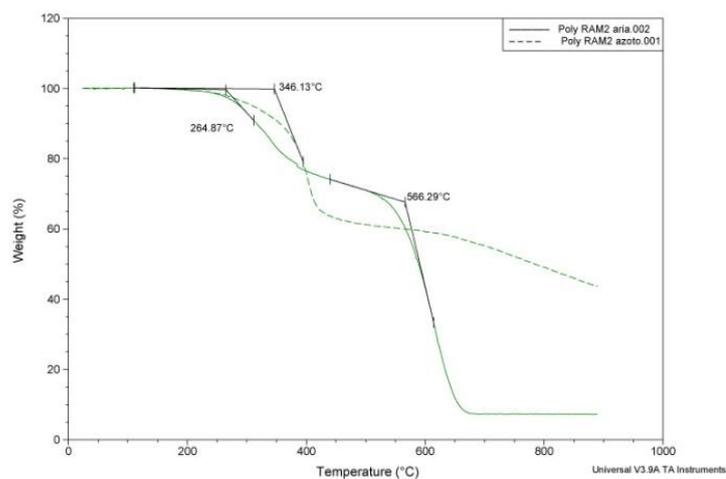


Figura 4.2-2 TGA in aria (—) e azoto (- - -) dei polimeri sintetizzati, PoliSHex (a), PoliSRAM1 (b) e PoliSRAM2 (c)

I polimeri ramificati mostrano una temperatura di decomposizione (T_d) in aria inferiore rispetto al polimero con sostituente esilico, così come in atmosfera inerte, dove è possibile che il basso peso molecolare di PoliSRAM1 favorisca un abbassamento ulteriore della T_d .

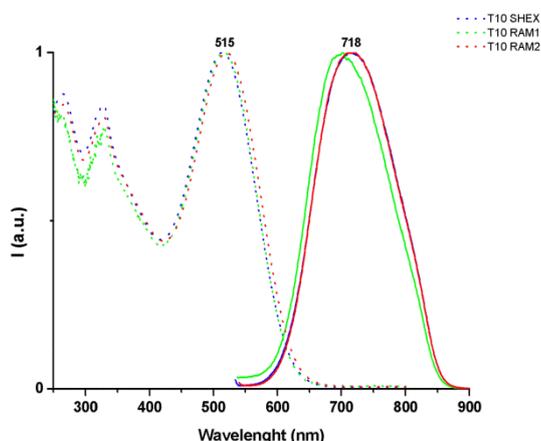
Polimeri	T_d (°C) in aria	T_d (°C) in N_2
PoliSHex	330	360
PoliSRAM1	276	296
PoliSRAM2	265	346

Tabella 4.2-2 Temperature di degradazione termica dei polimeri sintetizzati

4.3 Misure fotofisiche: assorbimento ed emissione

Sono stati registrati gli spettri di assorbimento UV-Vis ed emissione dei decameri e dei polimeri in soluzione di CH_2Cl_2 (figura 4.3-1) e in film sottile ottenuto per spin-coating da soluzione di CH_2Cl_2 su substrati di quarzo (figura 4.3-2). In tabella 4.3-1 sono riportati i valori di lunghezza d'onda di massimo assorbimento (λ_{max}), di emissione (λ_{em}) e il coefficiente di estinzione molare (ϵ). Tutti gli oligomeri e i polimeri mostrano uno spettro di assorbimento che copre l'intero range del visibile.

(a)



(b)

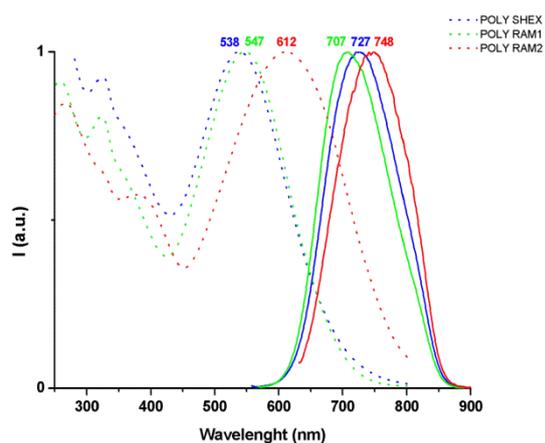
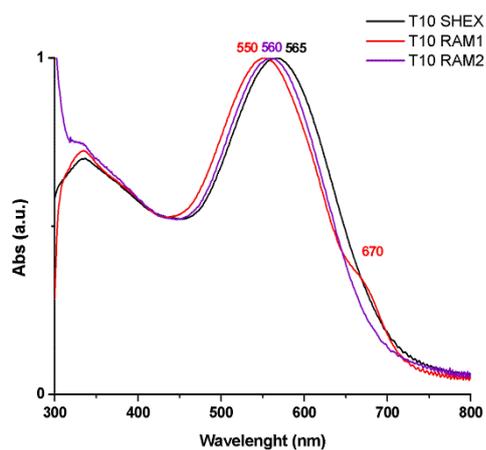


Figura 4.3-1 Spettri normalizzati di assorbimento (---) ed emissione (—) dei decameri (a) e dei polimeri (b) in soluzione di CH_2Cl_2

(a)



(b)

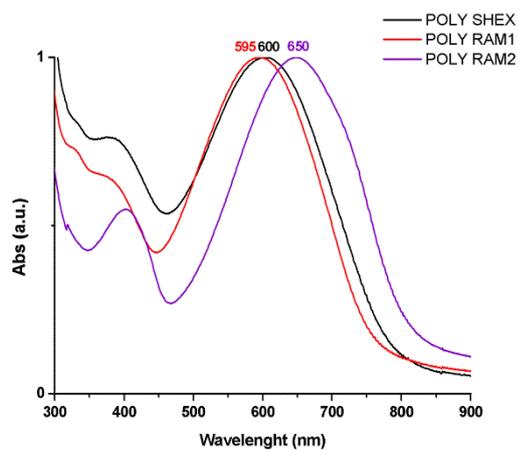


Figura 4.3-2 Spettri normalizzati di assorbimento dei decameri (a) e dei polimeri (b) in film sottile

	Soluzione				Film sottile
	CH ₂ Cl ₂				CH ₂ Cl ₂
	λ_{\max} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes		λ_{\max} (nm)
Shift			ϵ (M ⁻¹ •cm ⁻¹)		
T10SHex	514	715	201	52100	567
T10SRAM1	518	700	182	53400	552
T10SRAM2	522	715	193	58000	560
PoliSHex	538	727	189		605
PoliSRAM1	546	707	161		595
PoliSRAM2	612	748	136		649

Tabella 4.3-1 Misure fotofisiche dei decameri e dei polimeri sintetizzati

Comparando gli spettri degli oligomeri (T10) in soluzione, si osserva uno shift batocromico ed un aumento del coefficiente di estinzione molare (ϵ) passando dall'oligomero con catena alchilica lineare (T10SHex) a quelli con catene alchiliche ramificate (T10SRAM) per maggior effetto elettron repulsore dei gruppi ramificati piuttosto che il maggiore ingombro sterico che non influisce sulla planarità dello scaffold tiofenico; questo suggerisce una stereochimica anti probabilmente assistita dalla presenza di deboli interazioni zolfo-zolfo di non legame.

I polimeri in soluzione mostrano lo stesso trend osservato nei decameri. Tutti i prodotti presentano un elevato Stokes shift (tabella 4.3-1) che diminuisce all'aumentare della ramificazione della catena laterale indicando un incremento della rigidità e della planarità delle molecole dovuto al maggior contenuto di gruppi benzotriadiazolo.

Passando dagli spettri in soluzione a quelli in film, sia gli oligomeri che i polimeri mostrano uno shift batocromico del massimo di assorbimento dovuto ad una maggior coniugazione allo stato solido.

In figura 4.3-3 sono riportati gli spettri di assorbimento ed emissione degli eptameri (T7) ed in tabella 4.3-2 sono raccolti i valori di λ_{\max} , λ_{em} e ϵ .

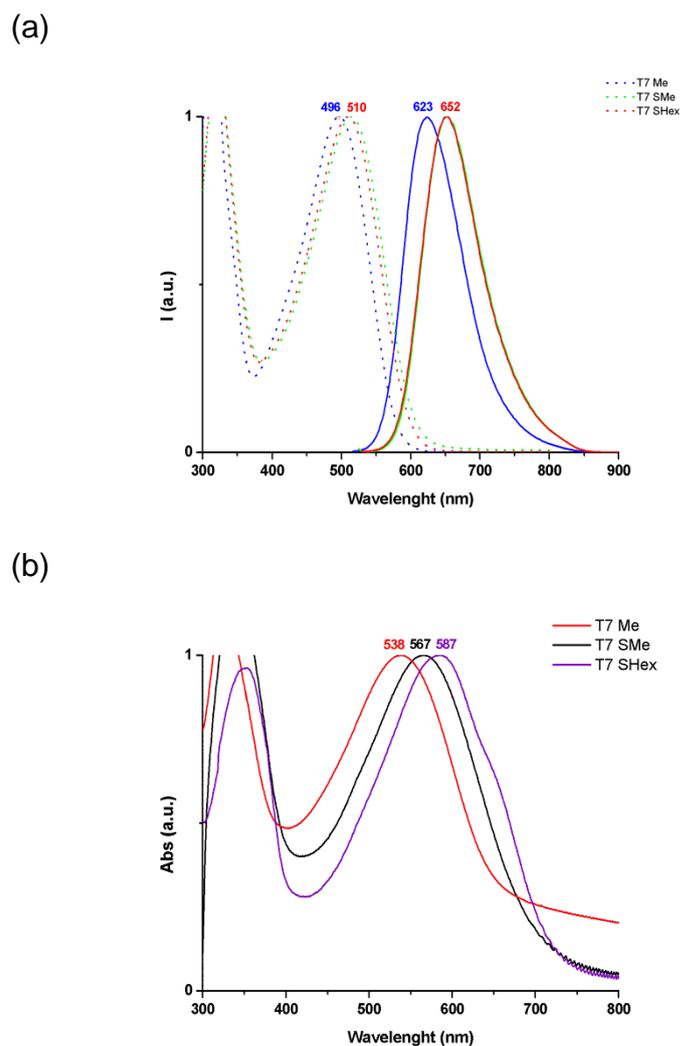


Figura 4.3-3 Spettri normalizzati di assorbimento (- - -) ed emissione (—) degli eptameri in soluzione (a) e in film sottile (b)

	Soluzione				Film sottile
	CH ₂ Cl ₂				CHCl ₃
	λ_{\max} (nm)	λ_{em} (nm)	Stokes Shift	ϵ (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
T7Me	496	623	127	35500	538
T7SMe	514	652	138	37100	567
T7SHex	510	652	142	37000	587

Tabella 4.3-2 Misure fotofisiche degli eptameri sintetizzati

Gli eptameri, che alternano unità tiofeniche ad unità di benzotiadiazolo, mostrano massimi di assorbimento comparabili ai decameri, che possiedono un minor

numero di unità benzotiadiazolo per unità tiofeniche. Confrontando gli spettri in solido e in soluzione di T7Me e T7SMe si osserva che l'atomo di zolfo introdotto nella catena laterale porta ad un aumento della delocalizzazione della carica e quindi uno spostamento del massimo di assorbimento, di circa 20nm, verso lunghezze d'onda maggiori. Confrontando gli spettri in soluzione del T7SMe e del T7SHex, che differiscono per la lunghezza della catena alchilica, non si osservano significative variazioni del massimo di assorbimento e di emissione; in solido invece il T7SHex mostra uno shift batocromico di circa 20 nm rispetto al T7SMe. Ciò è probabilmente imputabile ad un migliore impaccamento delle molecole dovuto alle interazioni lipofile intermolecolari tra le catene esiliche; infatti si osserva la comparsa di una spalla a circa 650 nm indice di una maggiore strutturazione del materiale allo stato solido.

4.4 Voltammetria ciclica

In tabella 4.4-1 sono riportati i potenziali di ossidazione e riduzione ricavati mediante voltammetria ciclica dei film sottili e le energie calcolate dei livelli di HOMO e LUMO.

	E_{red}^{onset} (V vs. SCE)	E_{ox}^{onset} (V vs. SCE)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	EG (eV)
T10SHex	-1.17 (-1.00*)	0.77 (0.67*)	-3.51 (-3.68*)	-5.45 (-5.35*)	1.84 (1.67*)
T10SRAM1	-1.08	0.88	-3.60	-5.56	1.96
T10SRAM2	-1.09	0.80	-3.59	-5.48	1.89
PoliSHex	-1.10	0.81	-3.58	-5.49	1.91
PoliSRAM1	-1.11	0.86	-3.57	-5.54	1.97
PoliSRAM2	-1.16	0.76	-3.52	-5.44	1.92
T7SHex	-1.08	0.76	-3.60	-5.44	1.84
T7SMe	-1.12	0.67	-3.56	-5.35	1.79
T7Me	-1.17	0.79	-3.51	-5.47	1.96

* Valori calcolati sul film sottile depositato da soluzione di toluene/CH₃CN

Tabella 4.4-1 Potenziali di ossidazione/riduzione, livelli energetici HOMO/LUMO e Energy Gap dei film dei composti sintetizzati

All'interno della serie dei decameri, le catene laterali ramificate spostano leggermente i potenziali di riduzione verso potenziali più negativi (da -1.00 V a -1.09 V) e i potenziali di ossidazione verso potenziali più positivi (da 0.67 V a 0.88 V).

I potenziali di riduzione dei polimeri sono simili a quelli dei corrispondenti decameri, questo risultato evidenzia l'indipendenza dei potenziali redox dalla lunghezza del backbone ed è in accordo con la topografia del LUMO che appare localizzato sull'unità benzotiadiazolo (figura 4.4-1) come dimostrato da calcoli teorici eseguiti (dott. E. Fabiano CNR-NANO Lecce).

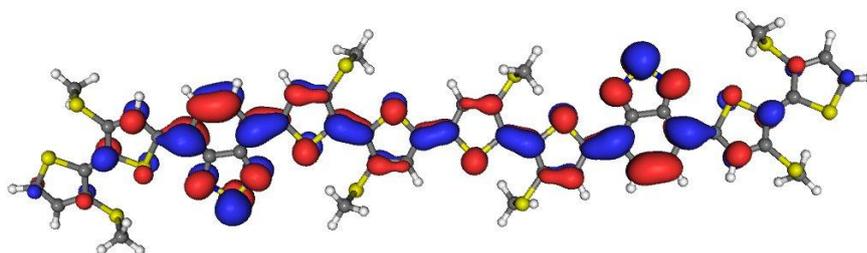


Figura 4.4-1 Topografia dell'orbitale LUMO del T10

Per gli eptameri, confrontando T7SMe e T7SHex, si osserva come la diversa lunghezza delle catene laterali agisca sul potenziale di ossidazione aumentandolo di 90 mV. Comparando invece T7Me e T7SMe, si nota come - a parità di catena alchilica - la presenza dell'atomo di zolfo nella catena laterale causi una diminuzione di 120 mV del potenziale di ossidazione; ciò è probabilmente dovuto alla coniugazione dello zolfo con gli orbitali π del sistema. I valori di HOMO e LUMO calcolati da misure voltammetriche indicano che tutti i materiali donatori sintetizzati (T7, T10, Poli) presentano un buon allineamento dei livelli energetici con quelli del PCBM utilizzato come materiale accettore (figura 4.4-2), utile per la loro applicazione in celle solari di tipo Bulk-Heterojunction (BHJ).

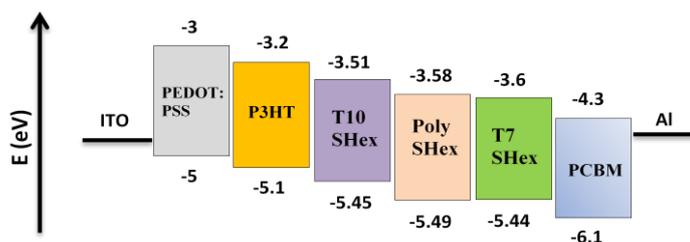


Figura 4.4-2 Energie dei livelli HOMO e LUMO dei composti sintetizzati

4.5 Studio della morfologia in film sottile di oligomeri e polimeri

È stato effettuato uno studio della morfologia in film sottile dei composti sintetizzati. I diversi fattori che influenzano la morfologia (e quindi le proprietà del materiale), come il solvente utilizzato durante la deposizione, la concentrazione, la temperatura della soluzione, l'annealing termico, il metodo di deposizione del film (drop-casting, spin-coating o doctor-blade), sono stati variati per studiarne l'influenza sulla morfologia finale. Alcuni dei parametri sopra riportati sono stati ottimizzati per ogni singolo materiale al fine di ottenere film sottili e omogenei, liberi da difetti e senza aggregati.

In particolare, sono stati ottimizzati il solvente, la concentrazione della soluzione e il metodo di deposizione; dalle prove effettuate è emerso che i film migliori sono stati ottenuti utilizzando:

- per i decameri, una soluzione a concentrazione circa 3 mM in miscela solvente toluene/acetonitrile (70/30 v/v), depositata mediante spin-coater a 1500-2000 RPM o doctor-blade;
- per i polimeri, una soluzione a concentrazione circa 5 g/L in miscela solvente toluene / acetonitrile / clorobenzene (40/20/40 v/v), depositata mediante spin-coater a 1500-2000 RPM o doctor-blade;
- per gli eptameri, una soluzione a concentrazione circa 5 mM in cloroformio, depositata mediante spin-coater a 1500-2000 RPM o doctor-blade.

Gli esperimenti effettuati hanno dimostrato che il solvente, oltre ad influire sulla morfologia del film, determina una variazione notevole delle proprietà fotofisiche ed elettrochimiche dei materiali. È stato osservato che il decamero T10SHex quando viene depositato da una miscela toluene/acetonitrile mostra uno spettro di assorbimento in solido diverso rispetto a quando si utilizza CH_2Cl_2 come solvente per la deposizione (figura 4.5-1 E); in particolare si osserva un red-shift di circa 40 nm e la comparsa di una spalla a circa 660 nm, indice di un maggior ordine a lungo raggio nel film sottile.

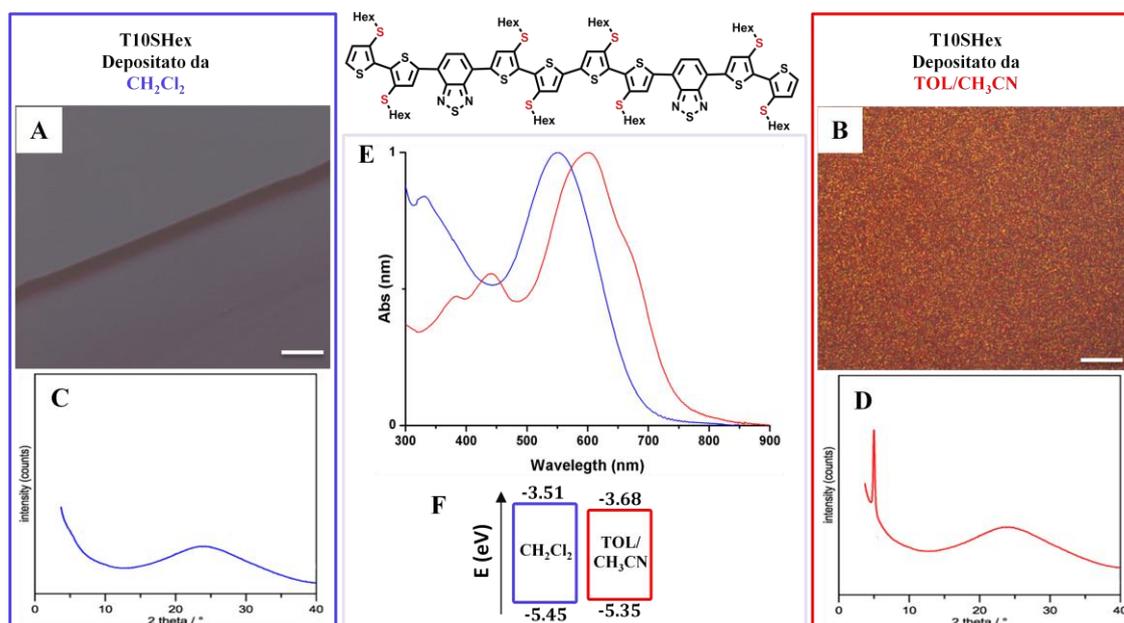


Figura 4.5-1 Immagini al microscopio ottico e profilo ai raggi X dei film di T10SHex depositati da diclorometano (A, C) e da miscela toluene/acetonitrile (B, D). Spettri di assorbimento (E) dei film depositati da diclorometano e da miscela toluene/ CH_3CN e energie dei livelli HOMO/LUMO (F).

Le misure di voltammetria ciclica dei film ottenuti dai due differenti solventi confermano le osservazioni delle misure fotofisiche, mostrando una variazione del potenziale redox (figura 4.5-1 F); il film depositato da toluene/acetonitrile mostra un potenziale di riduzione meno negativo e un potenziale di ossidazione meno positivo, con conseguente diminuzione del gap energetico del materiale, rispetto a quando il film viene depositato da diclorometano.

Le immagini al microscopio ottico con luce polarizzata (figura 4.5-1 A-B) evidenziano che il film di T10SHex depositato da diclorometano è amorfo, mentre quello depositato da toluene/acetonitrile diffrange. Le misure di diffrazione a raggi X sugli stessi film (figura 4.5-1 C-D) confermano come la scelta del solvente sia in grado di controllare il grado di cristallinità del materiale.

4.6 Preparazione dei substrati e risultati sull'efficienza delle celle solari BHJ

Per testare i nuovi materiali elettron-donatori sintetizzati in dispositivi fotovoltaici, abbiamo scelto una cella solare ad architettura semplificata di tipo BHJ che è facilmente fabbricata all'aria ed è riproducibile in diversi laboratori senza richiedere complesse architetture necessarie per aumentarne l'efficienza.

Le celle fotovoltaiche Bulk-Heterojunction presentano una struttura a più livelli del tipo: ITO / PEDOT:PSS (40 nm) / oligomero o polimero:PCBM (~100 nm) / Al (150 nm). Le celle sono state realizzate su substrati di vetro rivestito con ITO (indium tin oxide, ossido di indio drogato con stagno) che funge da anodo. Il supporto con ITO (2,5 x 2,5 cm) è stato pulito con detergente per vetri non schiumogeno e acqua deionizzata in bagno ad ultrasuoni, e in seguito trattato con una soluzione basica ossidante di NH_4OH e H_2O_2 a 60 °C per 20 minuti. È poi stato lavato in sequenza con acqua bidistillata, isopropanolo e acetone. Successivamente sullo strato di ITO sono stati depositati con doctor-blade circa 50 nm di PEDOT:PSS (Aldrich Chemical Co.) preventivamente diluito 1:1 con isopropanolo. Dopo opportuno trattamento termico sottovuoto a 120 °C per 2 ore, sul film di PEDOT:PSS è stato depositato, sempre con doctor-blade, lo strato attivo (oligomero o polimero / PCBM) di circa 100 nm, misurato mediante AFM. Per preparare le soluzioni degli oligomeri con il PCBM è stata utilizzata una miscela solvente toluene/ CH_3CN (70:30 v/v), invece per le soluzioni di polimeri e PCBM (1:1 m/m) è stata utilizzata una miscela toluene/ CH_3CN /clorobenzene (40/20/40 v/v); prima della deposizione le soluzioni sono state filtrate a 0.02 μm . Infine, per ultimare la cella fotovoltaica, è stato depositato termicamente il catodo di Al (50 nm) sotto un vuoto di $6 \cdot 10^{-7}$ torr, mediante un'apparecchiatura Edwards E306A.

In tabella 4.6-1 sono riportati i valori di corrente a circuito chiuso (I_{sc}), voltaggio a circuito aperto (V_{oc}), efficienza (Eff) e fattore di riempimento (FF) ottenuti utilizzando gli oligomeri (T10) e i polimeri sintetizzati, in *blend* 1:1 con il PCBM.

Dai valori riportati in tabella si osserva che il materiale che mostra una maggior efficienza è il decamero T10SRAM2.

	Isc (mA/cm ²)	Voc (V)	Eff %	FF %
T10SHex	1.56	0.51	1.07	33.76
PoliSHex	1.37	0.44	0.67	27.82
T10SRAM1	1.72	0.55	1.30	34.59
PoliSRAM1	1.37	0.47	0.86	32.91
T10SRAM2	2.09	0.62	1.80	34.80
PoliSRAM2	1.91	0.58	1.56	35.12

Tabella 4.6-1 Caratteristiche corrente-tensione ed efficienza delle celle solari

Tra gli oligomeri si osserva, passando dall'oligomero con catena alchilica lineare (T10SHex) a quelli con catene ramificate (T10SRAM1 e T10SRAM2), un aumento di Voc, Isc, FF e di efficienza che passa da 1.07 % a 1.80 %. Lo stesso trend è osservato nei polimeri, dove l'efficienza passa da 0.67 % per la cella con il PoliSHex all'1.56 % per quella con il PoliSRAM2.

In figura 4.6-1 sono riportate le immagini topografiche AFM del layer attivo costituito da T10SHex/PCBM (sinistra) e da T10SRAM2/PCBM (destra).

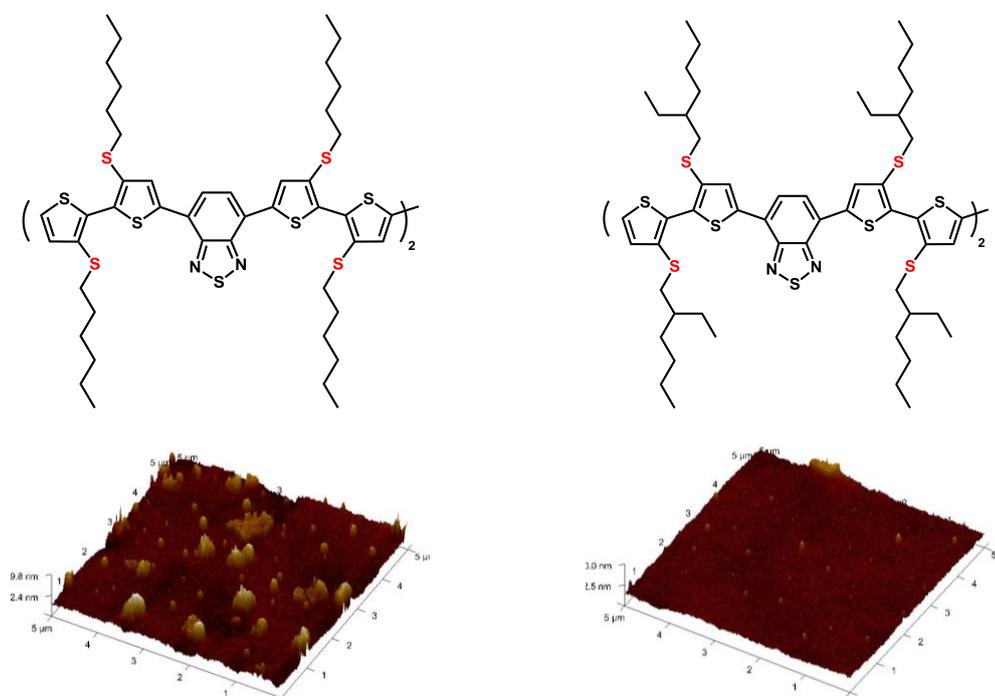


Figura 4.6-1 Immagini AFM dei layer attivi costituiti da T10SHex/PCBM (a sinistra) e T10SRAM2/PCBM (a destra)

A parità di condizioni operative si osserva che il film ottenuto dalla *blend* T10SRAM2/PCBM risulta essere più omogeneo, con meno difetti e aggregati rispetto al film ottenuto dalla *blend* T10SHex/PCBM. Questo è molto probabilmente imputabile alla diversa catena alchilica introdotta: sembrerebbe infatti che la catena alchilica ramificata riduca l'aggregazione del materiale portando quindi ad un aumento dell'efficienza del dispositivo.

4.7 Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

Per correlare le proprietà elettroniche di superficie e la morfologia del layer attivo del T10SHex e del T10SRAM2 sono state effettuate misure di Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). La tecnica KPFM viene effettuata per mezzo di una punta AFM senza contatto con un rivestimento conduttivo e consente la misurazione della differenza tra il potenziale della punta e il potenziale della superficie locale, con una risoluzione laterale inferiore a 100 nm e una distribuzione potenziale di 10 mV. Tali misure sono una tecnica utile per lo studio della generazione di portatori di carica e di effetti di trapping dell'elettrone negli strati attivi delle celle solari polimeriche.

Sono state effettuate immagini SKPM (Scanning Kelvin Probe Microscopy) su una stessa area dei campioni di T10SHex/PCBM, T10SHex, T10SRAM2/PCBM, T10SRAM2 in tre differenti condizioni: sotto illuminazione, in assenza di luce e dopo illuminazione.

Per quanto riguarda la *blend* T10SRAM2-PCBM, in figura 4.7-1 sono riportate, oltre all'immagine AFM del campione (a), le immagini di potenziale di superficie che mostrano regioni più scure e più chiare. Sotto illuminazione le cariche libere sono fotogenerate dopo dissociazione dell'eccitone all'interfaccia dell'eterogiunzione. La formazione di carica viene rilevata mediante uno shift del potenziale di superficie ΔSP (e) sotto illuminazione (b, d) e al buio (c).

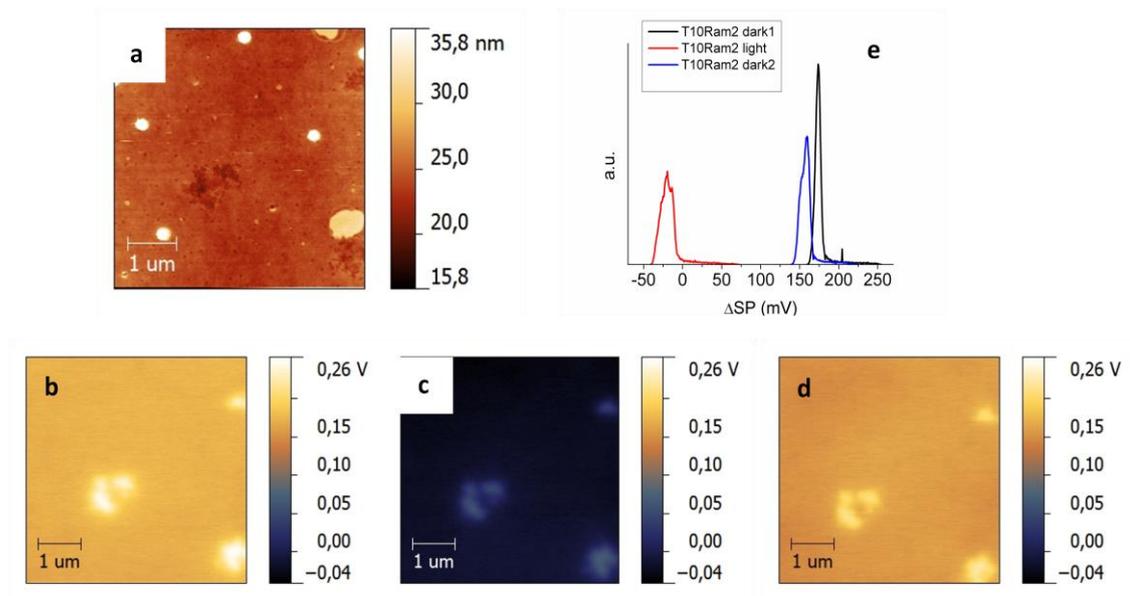


Figura 4.7-1 Blend T10SRAM2-PCBM: immagine topografica di superficie del layer (a), immagini KPFM (b,c,d) e distribuzione di potenziale di superficie (e).

In tabella 4.7-1 sono riportati i valori di ΔSP misurati per il T10SHex e T10SRAM2 con e senza PCBM.

Oligomeri	ΔSP (mV)
T10SRAM2-PCBM	193.25
T10SRAM2	94.35
T10SHex-PCBM	86.42
T10SHex	67.75

Tabella 4.7-1 ΔSP light/dark

Si osserva che il valore di ΔSP light-dark misurato nel T10SRAM2 è più alto rispetto a quello osservato per il T10SHex. Questo risultato è probabilmente dovuto all'abilità del T10SRAM2 di formare una *blend* migliore con il PCBM rispetto al T10SHex, ottenendo quindi efficienze più alte nella separazione di carica. Questo risultato è in accordo con i valori di efficienza delle celle solari realizzate con i due diversi materiali.

Queste misure mettono inoltre in evidenza che gli oligomeri, in assenza di PCBM, sono in grado di generare separazione di carica rendendoli probabili candidati per il loro utilizzo in celle solari come “*single material*”.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Apparecchiature

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ sono stati registrati a temperatura ambiente mediante spettrometro Varian Mercury operante a 400 MHz, in CDCl_3 , i chemical shifts sono dati in ppm dal tetrametilsilano (TMS) usato come riferimento interno.

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 .

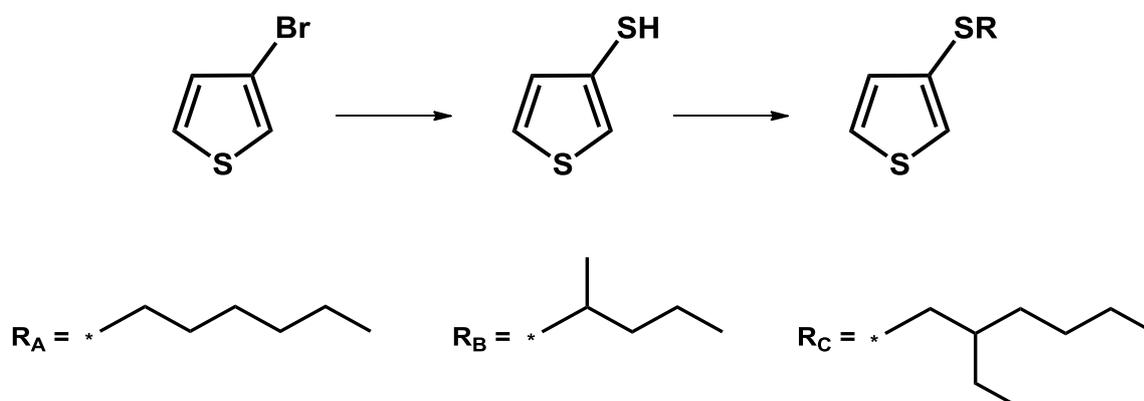
Il forno a micro-onde utilizzato per le reazioni è il Milestone Microsynth Labstation operante a 2450 MHz, interfacciato a un terminale di controllo touch screen con ATC (controllo automatico della temperatura) equipaggiato con agitazione magnetica e sensori di pressione e temperatura; le reazioni sono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

Le reazioni assistite da ultrasuoni sono state condotte in un bagno a ultrasuoni FALC LBS1 50KHz a 50°C.

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 5 μ 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.

5.2 Sintesi dei building blocks

Sintesi di 3-(alchiltio)tiofene



Per semplicità d'ora in poi si riporta la sintesi del derivato esilico, simile in tutto a quella dei derivati con gli altri due sostituenti, 1-metilbutilico e 2-etilesilico.

	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-bromo-tiofene	1	163	30.7	5.000	
n-BuLi in esano (2.5 M)	1		30.7		12.3
S ₈	1	32	30.7	0.982	
terz-BuO ⁻ K ⁺	2	112	61.3	6.866	
1-bromoesano	1	164	30.7	5.035	
etere etilico					20

Ad una soluzione di 3-bromo-tiofene (30.7 mmol) in etere etilico anidro (20 ml) in atmosfera inerte, anidra ed a -78°C sono aggiunte 30.7 mmol di n-BuLi in 45 minuti. La miscela è mantenuta sotto agitazione e dopo 2.5 ore, sempre a -78°C, sono aggiunte 30.7 mmol di zolfo. La reazione è agitata per tutta la notte facendo risalire la temperatura. La reazione è spenta con 100 mL di acqua e successivamente sono aggiunti 75 mL di NaOH 1M. Si procede ad un'estrazione con etere etilico e si recupera la fase acquosa; a quest'ultima sono aggiunti 75 mL di HCl 2M. Per recuperare il prodotto la soluzione è estratta con etere etilico, riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Al 3-mercapto-tiofene ottenuto è aggiunta - a 0 °C e sotto atmosfera di azoto - una soluzione di terz-BuO⁻K⁺ (61.3 mmol) in 20 mL di EtOH anidro e la miscela è

agitata per 30 minuti. Successivamente sono aggiunte 30.7 mmol di 1-bromoesano e la miscela viene fatta riflussare per 2 ore. La reazione è spenta con acqua e il prodotto è estratto in etere etilico evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia (SiO₂ → etere di petrolio:pentano 85:15 v/v).

Sono stati ottenuti 4.338 g di prodotto (liquido oleoso marrone).

Resa = 71%.

3-(esiltio)tiofene [T1SHex]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.30 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 2.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 2.85 (t, 2H), 1.66-1.59 (m, 2H), 1.45–1.38 (m, 2H), 1.34-1.27 (m, 4H), 0.90 (t, 3H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

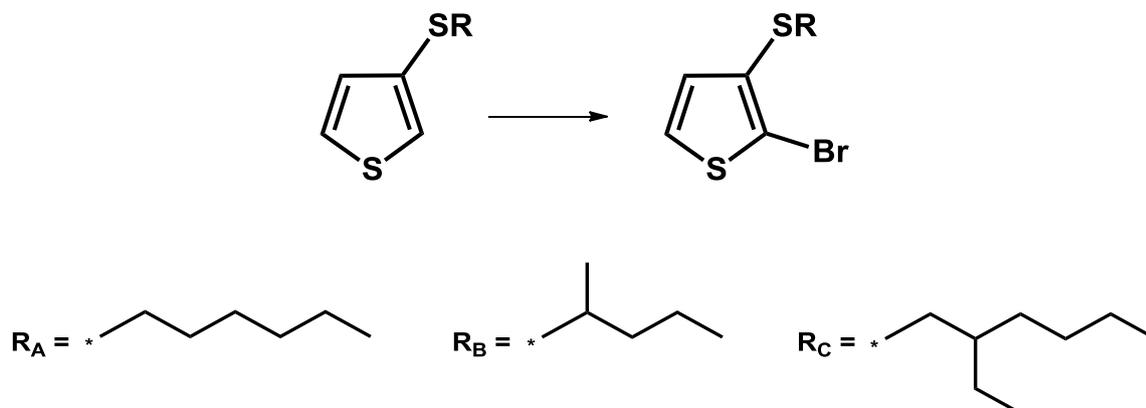
3-((1-metilbutil)tio)tiofene [T1SRAM1]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.30 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 3.2 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.04 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 3.10-3.01 (m, 1H), 1.60-1.40 (m, 4H), 1.24 (d, 3H), 0.93-0.89 (m, 3H)

3-((2-etilesil)tio)tiofene [T1SRAM2]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.31 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 3.2 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 4.8 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H), 2.85 (d, 2H), 1.58-1.35 (m, 5H), 1.32-1.24 (m, 4H), 0.91-0.86 (m, 6H)

Sintesi di 2-bromo-3-(alchiltio)tiofene



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3-tioesil-tiofene	1	199	5.03	1.000	
N-bromosuccinimide	1	178	5.03	0.894	
CH ₂ Cl ₂					20

Ad una soluzione di 3-tioesil-tiofene (5.03 mmol) in CH₂Cl₂, sono aggiunte 5.03 mmol di N-bromosuccinimide (NBS); la miscela di reazione è sonicata per 15 minuti. Dopo sonicazione la miscela è estratta con CH₂Cl₂ ed acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta; il prodotto è purificato tramite flash-cromatografia (SiO₂ → cicloesano 100%).

Sono stati ottenuti 1.286 g di prodotto (liquido oleoso marrone).

Resa = 92%.

2-bromo-3-(esiltio)tiofene [T1SHex-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.25 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H), 6.92 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H), 2.84 (t, 2H), 1.62-1.55 (m, 2H), 1.43–1.36 (m, 2H), 1.32-1.25 (m, 4H), 0.88 (t, 3H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

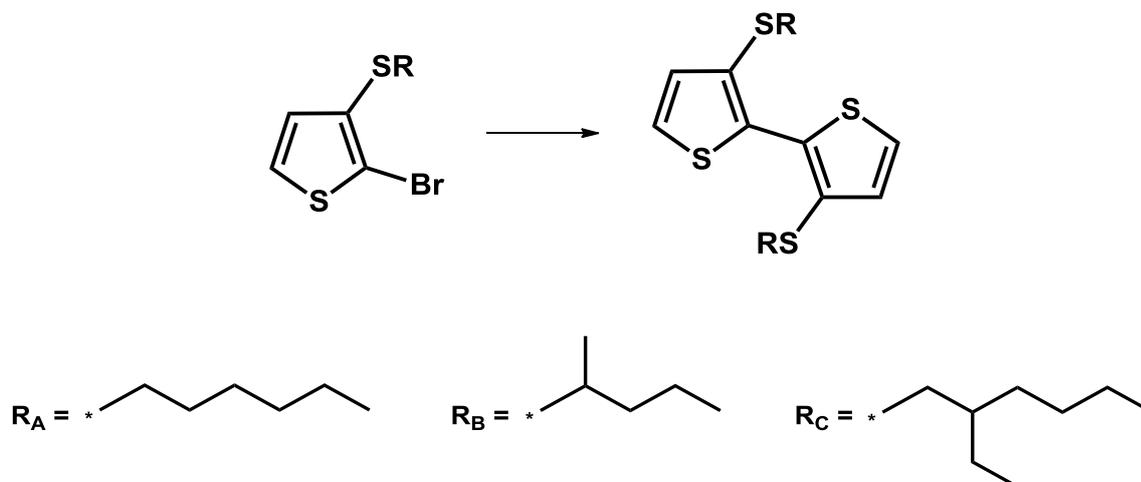
2-bromo-3-((1-metilbutil)tio)tiofene [T1SRAM1-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.25 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1H), 6.94 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1H), 3.21-3.13 (m, 1H), 1.61-1.40 (m, 4H), 1.24 (d, 3H), 0.93-0.89 (m, 3H)

2-bromo-3-((2-etilesil)tio)tiofene [T1SRAM2-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.25 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1H), 6.93 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 2.83 (d, 2H), 1.54-1.31 (m, 5H), 1.28-1.20 (m, 4H), 0.89-0.86 (m, 6H)

Sintesi di 3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
2-bromo-3-tioesil-tiofene	2	278	4.53	1.260	
bis(pinacolato)diboro	1	254	2.27	0.576	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.23	0.185	
NaHCO ₃	6	84	13.6	1.142	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 2-bromo-3-tioesil-tiofene (4.53 mmol), bis(pinacolato)diboro (2.27 mmol), PdCl₂dppf (0.23 mmol) e NaHCO₃ (13.6 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua; il prodotto viene recuperato riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 80:20 v/v).

Sono stati ottenuti 755 mg di prodotto (liquido oleoso giallo).

Resa = 84%.

3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene [T2SHex]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.36 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 7.08 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.77 (t, 4H), 1.57-1.49 (m, 4H), 1.36-1.20 (m, 12H), 0.86 (t, 6H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

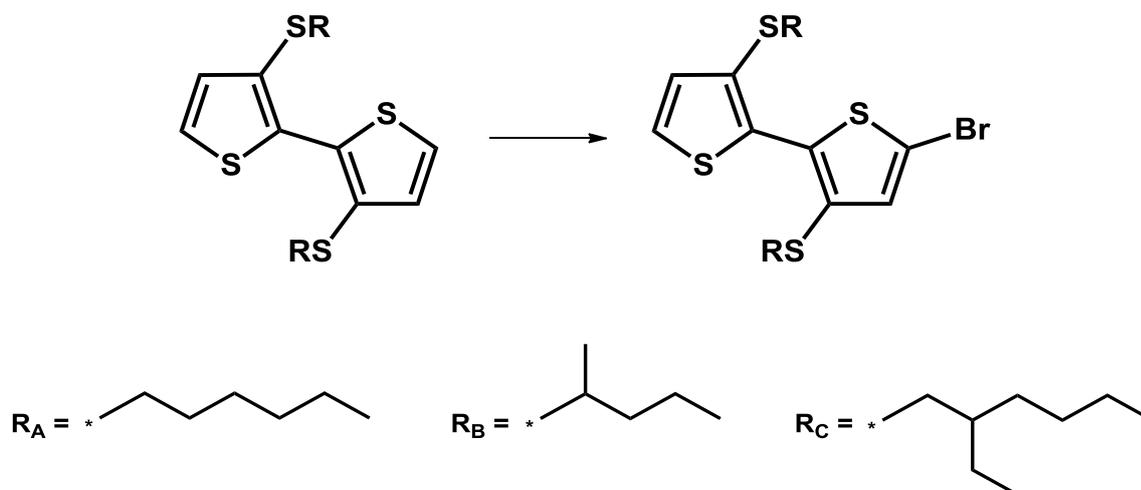
3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM1]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.36 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.09 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 3.10-3.01 (m, 2H), 1.55-1.38 (m, 8H), 1.18 (d, 6H), 0.87-0.84 (m, 6H)

3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM2]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.35 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.08 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 2.77 (d, 4H), 1.48-1.16 (m, 18H), 0.88-0.79 (m, 12H)

Sintesi di 5-bromo-3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3,3'-ditioesil-2,2'-ditiofene	1	396	1.04	0.411	
N-bromosuccinimide	1	178	1.04	0.185	
CH ₂ Cl ₂					20

Ad una soluzione di 3,3'-ditioesil-2,2'-ditiofene (1.04 mmol) in CH₂Cl₂, sono aggiunte 1.04 mmol di N-bromosuccinimide (NBS); la miscela di reazione è sonicata per 15 minuti. Dopo sonicazione la miscela è estratta con CH₂Cl₂ ed acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta; il prodotto è purificato tramite flash-cromatografia (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 98:2 v/v).

Sono stati ottenuti 385 mg di prodotto (liquido oleoso giallo).

Resa = 78%.

5-bromo-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene [T2SHex-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.36 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.06 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.78 (q, ³J = 7.2 Hz, 4H), 1.58-1.50 (m, 4H), 1.34-1.22 (m, 12H), 0.88-0.84 (m, 6H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

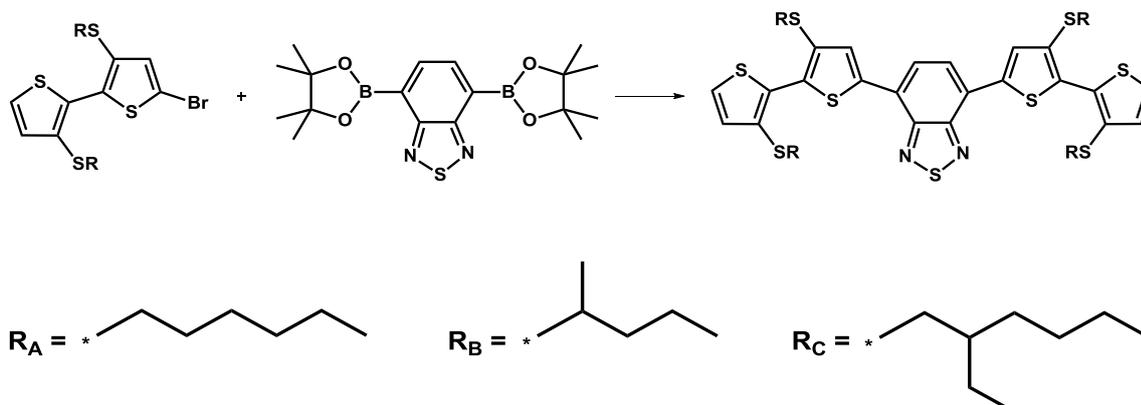
5-bromo-3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM1-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.34 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.06 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 3.11-3.01 (m, 2H), 1.56-1.33 (m, 8H), 1.19-1.17 (m, 6H), 0.88-0.84 (m, 6H)

5-bromo-3,3'-bis((2-etiesil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM2-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.34 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.06 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.03 (s, 1H), 2.77 (t, 4H), 1.50-1.15 (m, 18H), 0.89-0.80 (m, 12H)

Sintesi di 4,7-bis(3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
5-bromo-3,3'-ditioesil-2,2'-ditiophene	2	476	0.258	0.123	
estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic)	1	388	0.129	0.050	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.013	0.011	
NaHCO ₃	6	84	0.773	0.065	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 5-bromo-3,3'-ditioesil-2,2'-ditiophene (0.258 mmol), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic) (0.129 mmol), PdCl₂dppf (0.013 mmol) e NaHCO₃ (0.773 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 90:10 v/v).

Sono stati ottenuti 113 mg di prodotto (liquido oleoso rosso).

Resa = 94%.

4,7-bis(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo [T5SHex]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.18 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.41 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.12 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H), 2.91 (t, 4H), 2.85 (t, 4H), 1.72-1.54 (m, 8H), 1.42-1.32 (m, 8H), 1.29-1.20 (m, 16H), 0.88-0.81 (m, 12H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

4,7-bis(3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo

[T5SRAM1]

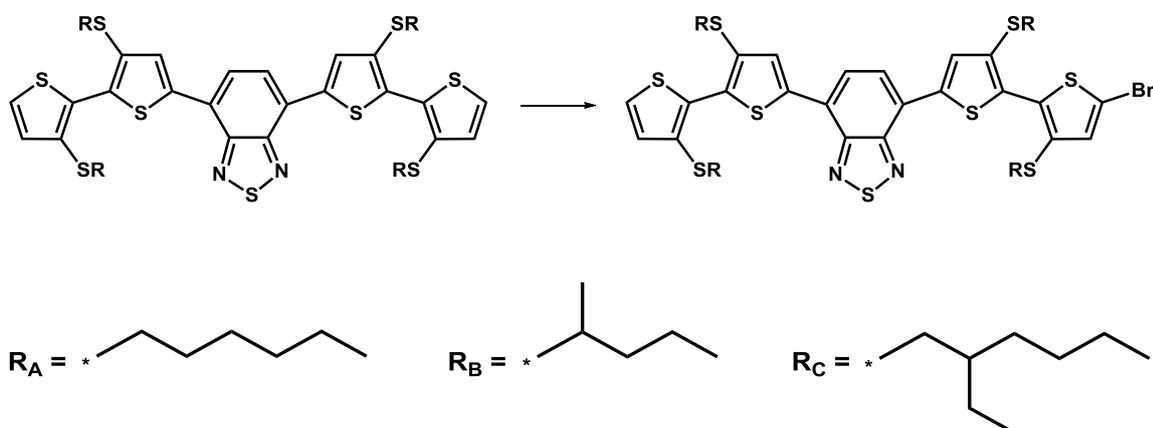
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.18 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.40 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.12 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H), 3.23-3.13 (m, 4H), 1.62-1.38 (m, 16H), 1.27-1.21 (m, 12H), 0.90-0.84 (m, 12H)

4,7-bis(3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo

[T5SRAM2]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.20 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.40 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.12 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 2.90 (d, 4H), 2.84 (d, 4H), 1.57-1.32 (m, 20H), 1.26-1.20 (m, 16H), 0.88-0.81 (m, 24H)

Sintesi di 4-(3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
4,7-bis(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo	1	928	0.108	0.100	
N-bromosuccinimide	1	178	0.108	0.019	
CH ₂ Cl ₂					20

Ad una soluzione di 4,7-bis(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (0.108 mmol) in CH₂Cl₂, sono aggiunte 0.108 mmol di NBS; la miscela di reazione è sonicata per 15 minuti. Dopo sonicazione la miscela è estratta con CH₂Cl₂ ed acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta; il prodotto è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 92:8 v/v).

Sono stati ottenuti 80 mg di prodotto (liquido oleoso rosso).

Resa = 74%.

4-(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo [T5SHex-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.19 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.87 (s, 2H), 7.41 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.12 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 2.93-2.82 (m, 8H), 1.64-1.54 (m, 8H), 1.27-1.25 (m, 24H), 0.87-0.83 (m, 12H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

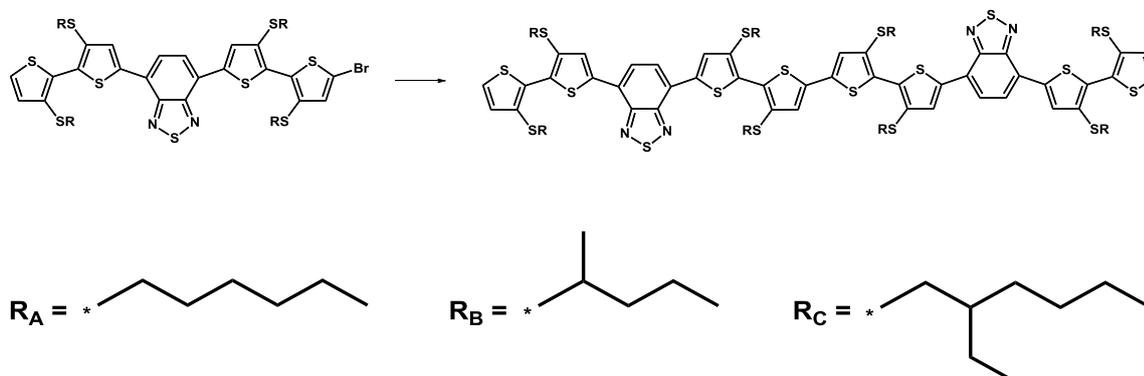
4-(3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo [T5SRAM1-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.18 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.88 (s, 2H), 7.40 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.12 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 3.25-3.13 (m, 4H), 1.62-1.40 (m, 16H), 1.29-1.21 (m, 12H), 0.92-0.84 (m, 12H)

4-(3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo [T5SRAM2-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.20 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.86 (s, 2H), 7.40 (d, ³J = 5.6 Hz, 1H), 7.16 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 2.92-2.89 (m, 4H), 2.84 (d, 4H), 1.72-1.02 (m, 36H), 0.94-0.74 (m, 24H)

Sintesi di 4,4'-(3,3',3''',4''-tetrakis(alchiltio)-2,2':5,2'':5'',2''''-quatertien-5,5'''-
diil)bis(7-(3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
4-(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo	2	1006	0.080	0.080	
bis(pinacolato)diboro	1	254	0.040	0.010	
NaHCO ₃	6	84	0.239	0.020	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.004	0.003	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 4-(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-7-(5'-bromo-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (0.08 mmol), bis(pinacolato)diboro (0.04 mmol), PdCl₂dppf (0.004 mmol) e NaHCO₃ (0.24 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 85:15 v/v).

Sono stati ottenuti 48 mg di prodotto (liquido oleoso viola).

Resa = 65%.

4,4'-(3,3',3''',4''-tetrakis(esiltio)-2,2':5',2'':5'',2''''-quatertien-5,5''''-diil)bis(7-(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) [T10SHex]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.20 (d, ³J = 6.4 Hz, 4H), 7.89 (s, 4H), 7.42 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.13 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.98-2.83 (m, 16H), 1.70-1.55 (m, 16H), 1.45-1.35 (m, 16H), 1.31-1.23 (m, 32H), 0.89-0.82 (m, 24H)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 152.5, 138.84, 138.78, 136.4, 133.9, 133.7, 133.1, 133.0, 132.9, 132.3, 132.2, 132.0, 131.4, 131.2, 130.8, 127.5, 126.2, 125.5, 125.4, 125.3, 36.4, 36.1, 31.41, 31.38, 29.7, 29.6, 29.5, 28.5, 28.4, 26.9, 22.58, 22.55, 14.1, 14.0

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

4,4'-(3,3',3''',4''-tetrakis((1-metilbutil)tio)-2,2':5',2'':5'',2''''-quatertien-5,5''''-diil)bis(7-(3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) [T10SRAM1]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.20 (d, ³J = 5.6 Hz, 4H), 7.90 (s, 4H), 7.40 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.13 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 3.30-3.14 (m, 8H), 1.69-1.38 (m, 32H), 1.32-1.22 (m, 24H), 0.94-0.84 (m, 24H)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 152.5, 138.5, 138.4, 136.0, 135.9, 134.4, 134.2, 132.9, 132.7, 132.3, 131.9, 131.8, 131.2, 129.0, 125.8, 125.53, 125.48, 125.41, 125.35, 45.2, 44.9, 39.05, 39.01, 21.3, 20.3, 20.2, 14.0, 13.95, 13.93

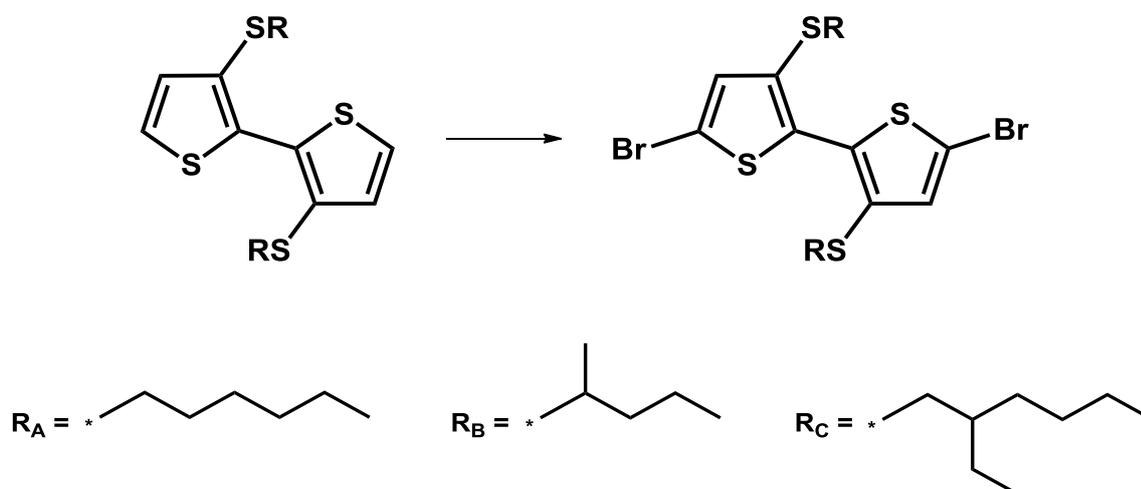
4,4'-(3,3',3''',4''-tetrakis((2-ethylsilyl)thio)-2,2':5',2'':5'',2''''-quaternary-5,5''''-diyl)bis(7-(3,3'-bis((2-ethylsilyl)thio)-2,2'-bitien-5-yl)-2,1,3-benzotriazolol)

[T10SRAM2]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 8.22 (d, ³J = 6.4 Hz, 4H), 7.88 (s, 4H), 7.40 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.13 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.97-2.84 (m, 16H), 1.64-1.33 (m, 40H), 1.29-1.19 (m, 32H), 0.91-0.82 (m, 48H)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 152.5, 138.7, 138.6, 136.3, 133.8, 133.7, 133.6, 133.4, 133.3, 132.7, 132.3, 132.0, 131.5, 131.3, 130.9, 127.5, 126.0, 125.5, 125.43, 125.38, 125.35, 41.0, 40.8, 40.7, 39.5, 39.44, 39.38, 39.36, 32.32, 32.31, 32.24, 32.23, 28.9, 28.82, 28.80, 28.77, 25.54, 25.46, 25.43, 23.04, 23.01, 22.98, 14.2, 14.11, 14.08, 10.82, 10.77, 10.73

Sintesi di 5,5'-dibromo-3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitiofene



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
3,3'-ditioesil-2,2'-ditiofene	1	396	0.126	0.050	
N-bromosuccinimide	2	178	0.253	0.045	
CH ₂ Cl ₂					20

Ad una soluzione di 3,3'-ditioesil-2,2'-ditiofene (0.126 mmol) in CH₂Cl₂, sono aggiunte 0.253 mmol di NBS; la miscela di reazione è sonicata per 15 minuti. Dopo sonicazione la miscela viene estratta in CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto non è purificato in quanto non sono presenti altri prodotti di reazione.

Sono stati ottenuti 69 mg di prodotto (solido giallo).

Resa =98%.

5,5'-dibromo-3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitiofene [T2SHex-Br₂]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.01 (s, 2H), 2.79-2.76 (t, 4H), 1.57-1.52 (m, 4H), 1.38-1.21 (m, 12H), 0.89-0.85 (t, 6H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

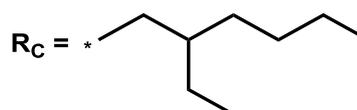
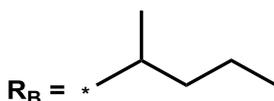
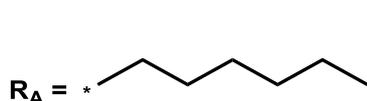
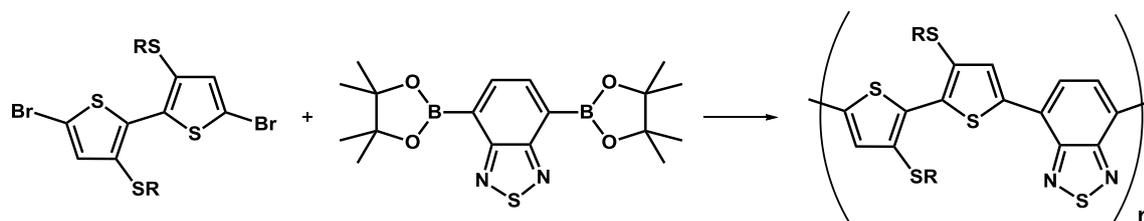
5,5'-dibromo-3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM1-Br₂]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.01 (s, 2H), 3.12-3.04 (m, 2H), 1.57-1.34 (m, 8H), 1.20 (d, 6H), 0.90-0.86 (m, 6H)

5,5'-dibromo-3,3'-bis((2-etiesil)tio)-2,2'-bitiofene [T2SRAM2-Br₂]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.01 (s, 2H), 2.77 (d, 4H), 1.49-1.18 (m, 18H), 0.90-0.82 (m, 12H)

Sintesi di poli(4-(3,3'-bis(alchiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
5,5'-dibromo-3,3'-ditioesil-2,2'-ditiophene	1	557	0.090	0.050	
estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico)	1	388	0.090	0.035	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.009	0.007	
NaHCO ₃	5	84	0.450	0.038	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 5,5'-dibromo-3,3'-ditioesil-2,2'-ditiophene (0.09 mmol), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico) (0.09 mmol), PdCl₂dppf (0.009 mmol) e NaHCO₃ (0.45 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 85 °C per 90 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è lavato con metanolo, acetone ed etere etilico per eliminare le frazioni più corte, successivamente è solubilizzato in cloroformio, filtrato e purificato per cromatografia ad esclusione sterica eluendo con CHCl₃.

Sono stati ottenuti 32 mg di prodotto (solido viola scuro).

poli(4-(3,3'-bis(esiltio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo) [PoliSHex]

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

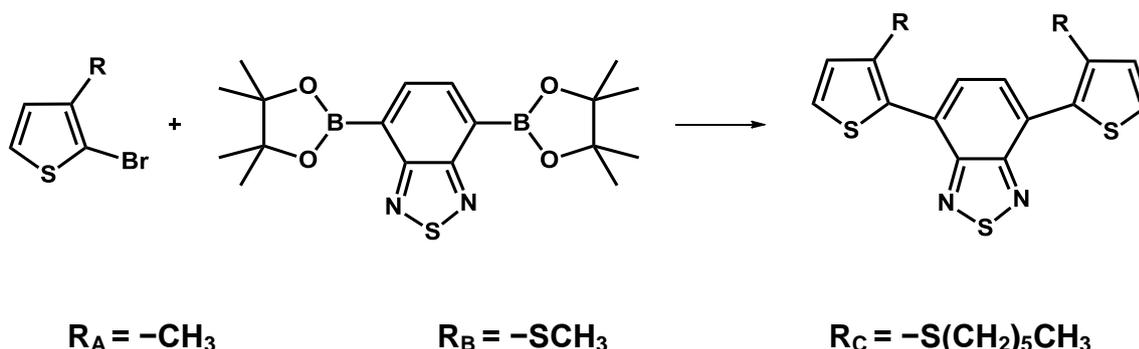
poli(4-(3,3'-bis((1-metilbutil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)

[PoliSRAM1]

poli(4-(3,3'-bis((2-etilesil)tio)-2,2'-bitien-5-il)-2,1,3-benzotiadiazolo)

[PoliSRAM2]

Sintesi di 4,7-bis(3-(alchiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo



Per semplicità d'ora in poi si riporta la sintesi del derivato metilico, simile in tutto a quella dei derivati con gli altri due sostituenti, tiometilico e tioesilico.

	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
2-bromo-3-metiltiofene	2	177	0.565	0.100	
estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic)	1	388	0.282	0.110	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.028	0.023	
NaHCO ₃	6	84	1.69	0.142	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 2-bromo-3-metiltiofene (0.565 mmol), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronic) (0.282 mmol), PdCl₂dppf (0.028 mmol) e NaHCO₃ (1.69 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 85:15 v/v).

Sono stati ottenuti 62 mg di prodotto (solido giallo).

Resa = 67%.

4,7-bis(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo [T3Me]

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂) 405 nm, $\lambda_{\text{em.}}$ (CH₂Cl₂) 556 nm

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.68 (s, 2H), 7.42 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 7.05 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.36 (s, 6H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

4,7-bis(3-(metiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo [T3SMe]

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂) 433 nm, $\lambda_{\text{em.}}$ (CH₂Cl₂) 604 nm

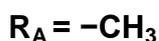
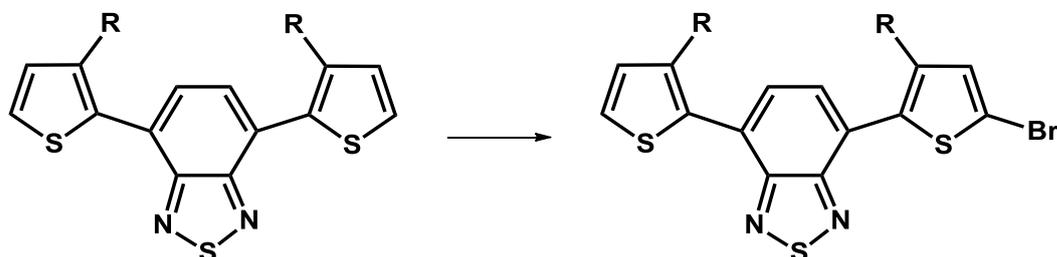
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.95 (s, 2H), 7.54 (d, ³J = 5.6 Hz, 2H), 7.20 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.48 (s, 6H)

4,7-bis(3-(esiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo [T3SHex]

UV/Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂) 429 nm, $\lambda_{\text{em.}}$ (CH₂Cl₂) 604 nm

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.98 (s, 2H), 7.52 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 7.20 (d, ³J = 5.2 Hz, 2H), 2.85 (t, 4H), 1.56–1.49 (m, 4H), 1.32–1.14 (m, 12H), 0.83–0.80 (m, 6H)

Sintesi di 4-(5-bromo-3-(alchiltio)-2-tienil)-7-(3-(alchiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
4,7-bis(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo	1	328	0.189	0.062	
N-bromosuccinimide	1	178	0.189	0.034	
CH ₂ Cl ₂					20

Ad una soluzione di 4,7-bis(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo (0.189 mmol) in CH₂Cl₂, sono aggiunte 0.189 mmol di NBS; la miscela di reazione è sonicata per 15 minuti. Dopo sonicazione la miscela è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta; il prodotto è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CH₂Cl₂ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CH₂Cl₂ 90:10 v/v).

Sono stati ottenuti 60 mg di prodotto (solido giallo).

Resa = 78%.

4-(5-bromo-3-metil-2-tienil)-7-(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo

[T3Me-Br]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS/ppm): δ 7.68-7.64 (m, 2H), 7.43 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.05 (d, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.01 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.32 (s, 3H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

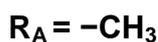
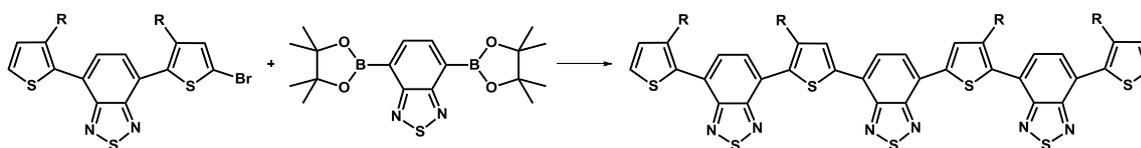
4-(5-bromo-3-(metiltio)-2-tienil)-7-(3-(metiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotriadiazolo
[T3SMe-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 7.98-7.93 (m, 2H), 7.55 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 1H), 7.20 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.47 (s, 3H)

4-(5-bromo-3-(esiltio)-2-tienil)-7-(3-(esiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotriadiazolo
[T3SHex-Br]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.01-7.96 (m, 2H), 7.53 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.20 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 1H), 7.15 (s, 1H), 2.87-2.83 (m, 4H), 1.56-1.49 (m, 4H), 1.33-1.15 (m, 12H), 0.90-0.80 (m, 6H)

Sintesi di 4,4'-(2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diilbis(3-(alchiltio)-5,2-tiendiil))bis(7-(3-(alchiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo)



	equivalenti	PM (g/mol)	mmol	g	mL
4-(5-bromo-3-metil-2-tienil)-7-(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo	2	407	0.147	0.060	
estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico)	1	388	0.074	0.029	
PdCl ₂ dppf	0.1	816	0.007	0.006	
NaHCO ₃	6	84	0.442	0.037	
THF/H ₂ O					3

Una miscela di 4-(5-bromo-3-metil-2-tienil)-7-(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo (0.147 mmol), estere pinacolico dell'acido 2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-bis(boronico) (0.074 mmol), PdCl₂dppf (0.007 mmol) e NaHCO₃ (0.442 mmol) in THF/acqua 2/1 (3 ml) è mantenuta sotto agitazione e irradiata con micro-onde a 80°C per 30 min. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente la miscela di reazione è estratta con CH₂Cl₂ e acqua riunendo le fasi organiche ed evaporando il solvente sotto pressione ridotta. Il prodotto grezzo è purificato tramite flash-cromatografia eluendo con percentuali crescenti di CHCl₃ in cicloesano (SiO₂ → cicloesano:CHCl₃ 80:20 v/v).

Sono stati ottenuti 42 mg di prodotto (solido viola scuro).

Resa = 72%.

4,4'-(2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diilbis(3-metil-5,2-tiendiil))bis(7-(3-metil-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo) [T7Me]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.12 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.80 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H), 7.72 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H), 7.44 (d, $^3J = 4.8$ Hz, 2H), 7.06 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 2.48 (s, 6H), 2.38 (s, 6H)

La reazione è stata ripetuta per ottenere gli altri due prodotti aventi catena tioalchilica differente:

4,4'-(2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diilbis(3-(metiltio)-5,2-tiendiil))bis(7-(3-(metiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo) [T7SMe]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.32 (s, 2H), 8.11 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H), 8.00 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.56 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $^3J = 5.6$ Hz, 2H), 2.62 (s, 6H), 2.50 (s, 6H)

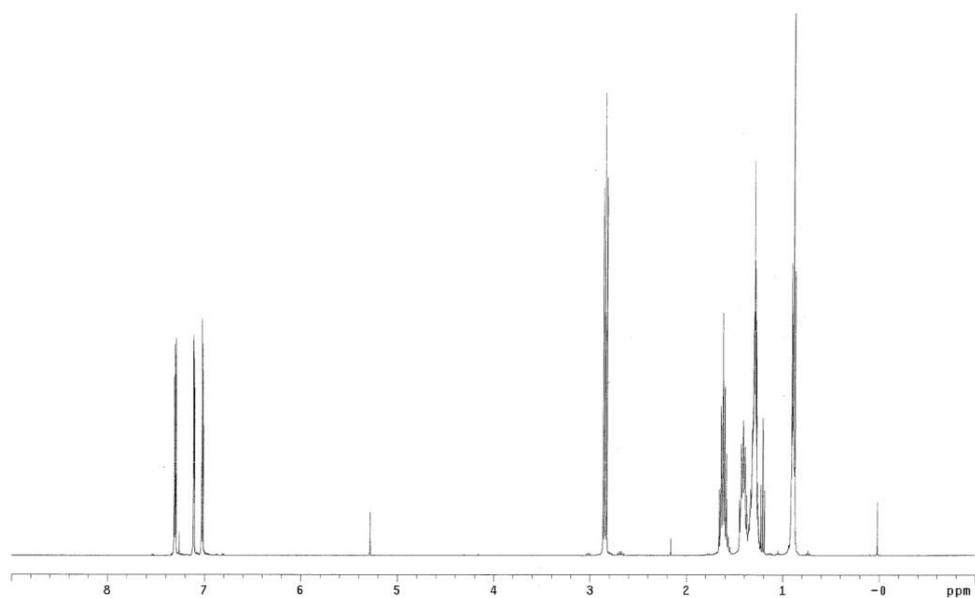
4,4'-(2,1,3-benzotiadiazolo-4,7-diilbis(3-(esiltio)-5,2-tiendiil))bis(7-(3-(esiltio)-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazolo) [T7SHex]

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS/ppm): δ 8.33 (s, 2H), 8.14 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H), 8.03 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.54 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 7.22 (d, $^3J = 5.2$ Hz, 2H), 3.01 (t, 4H), 2.87 (t, 4H), 1.68-1.60 (m, 8H), 1.42-1.16 (m, 24H), 0.84-0.81 (m, 12H)

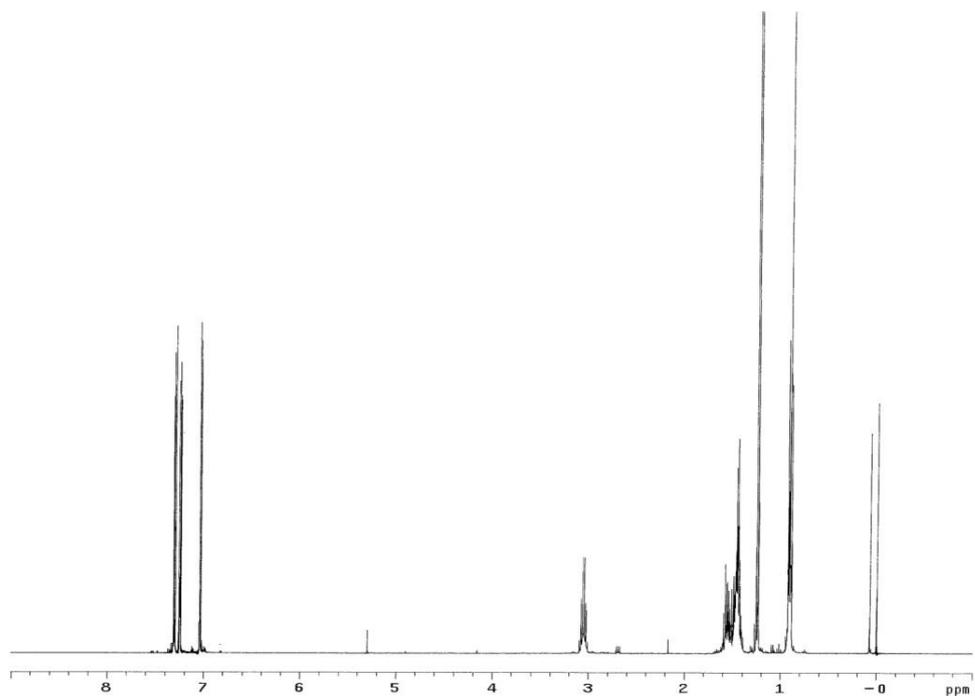
^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 153.7, 153.5, 152.6, 139.9, 136.0, 134.9, 133.1, 131.8, 130.6, 130.1, 130.0, 129.8, 126.7, 126.4, 126.0, 125.7, 125.6, 35.9, 35.8, 31.33, 31.30, 29.4, 29.3, 28.42, 28.36, 22.50, 22.47, 14.01, 13.99

5.3 Spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$

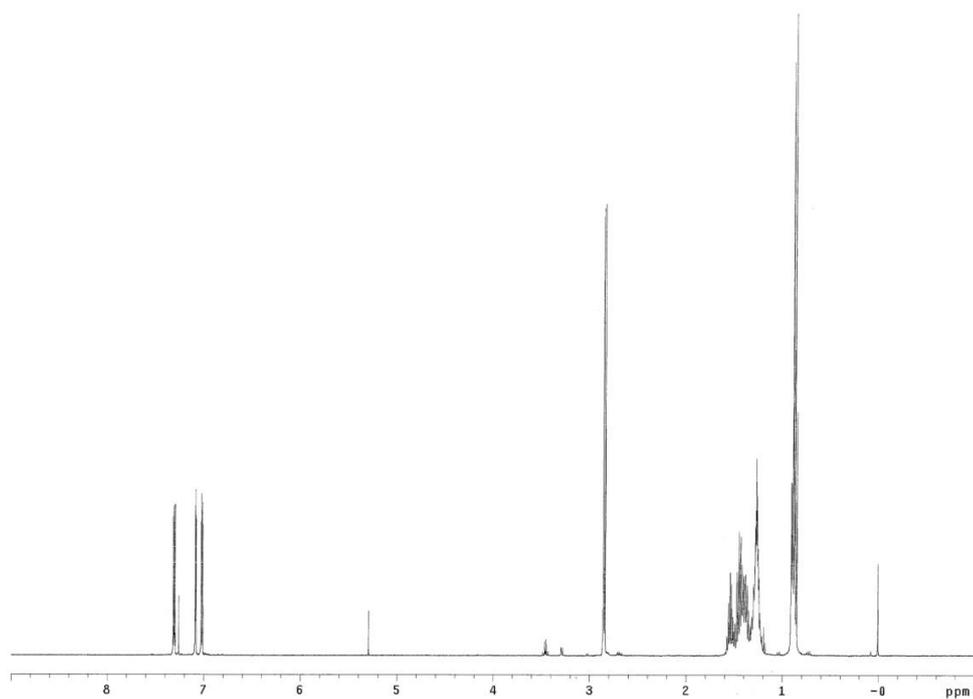
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SHex



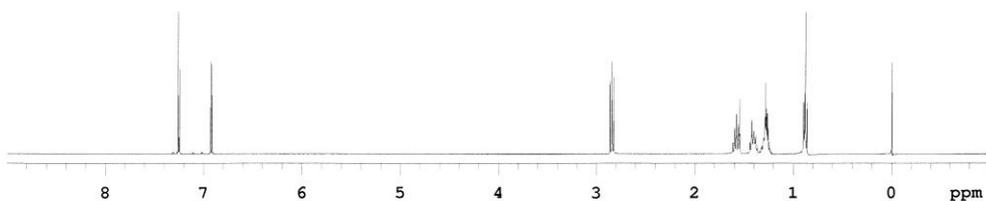
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SRAM1



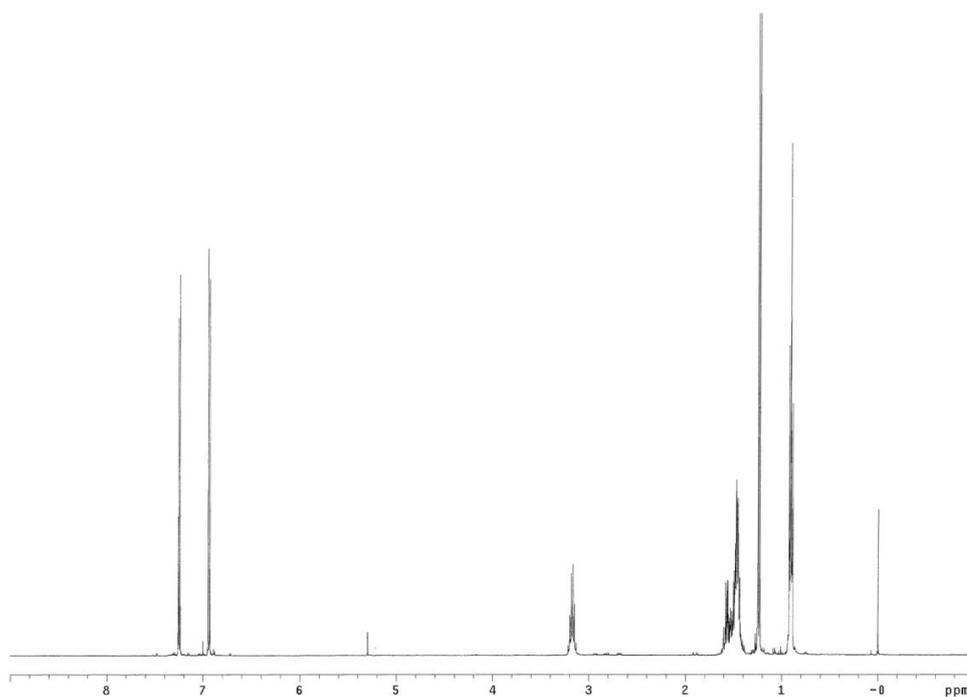
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SRAM2



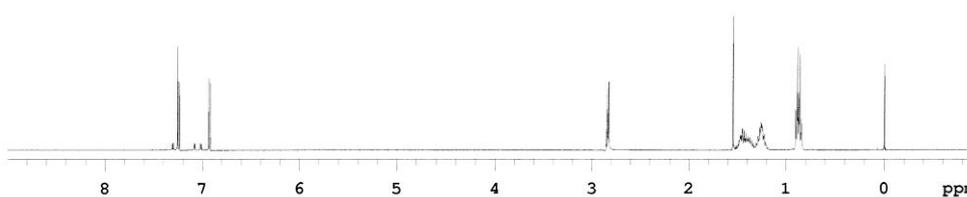
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SHex-Br



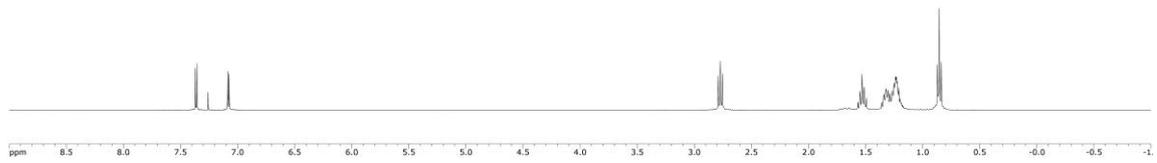
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SRAM1-Br



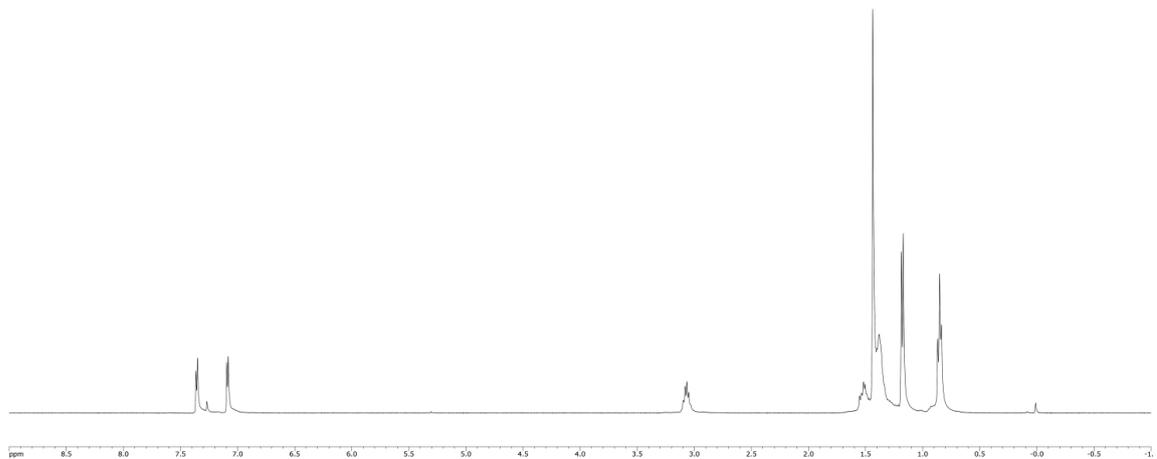
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T1SRAM2-Br



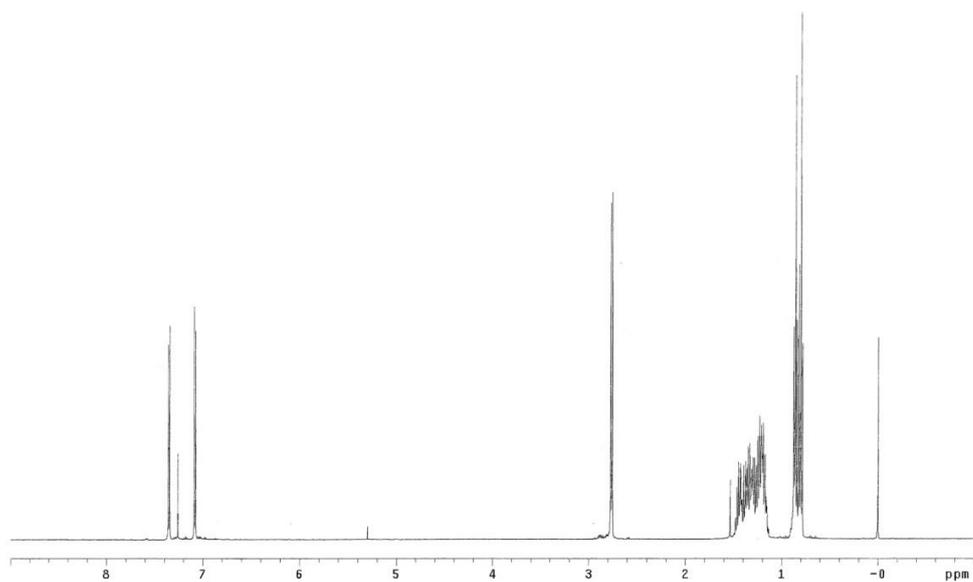
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SHex



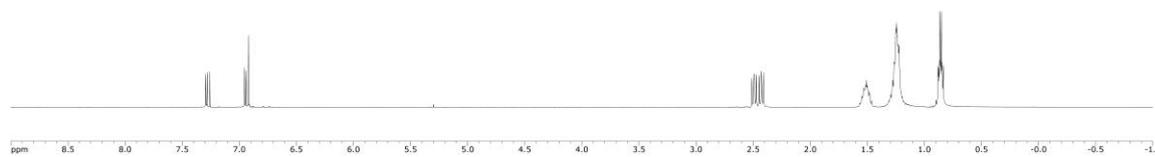
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM1



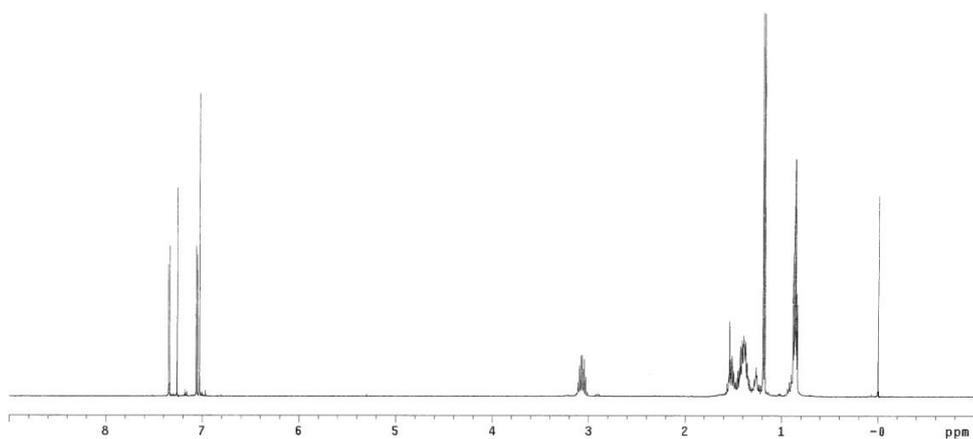
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM2



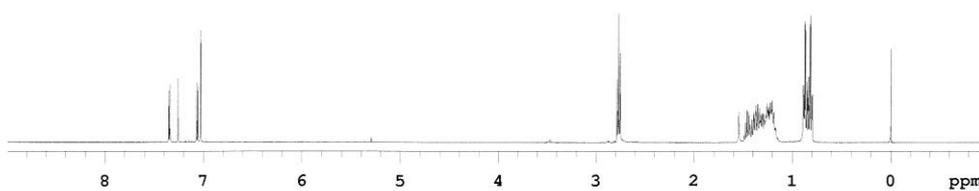
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SHex-Br



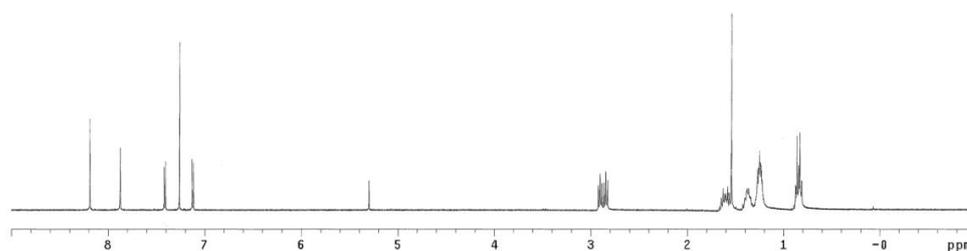
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM1-Br



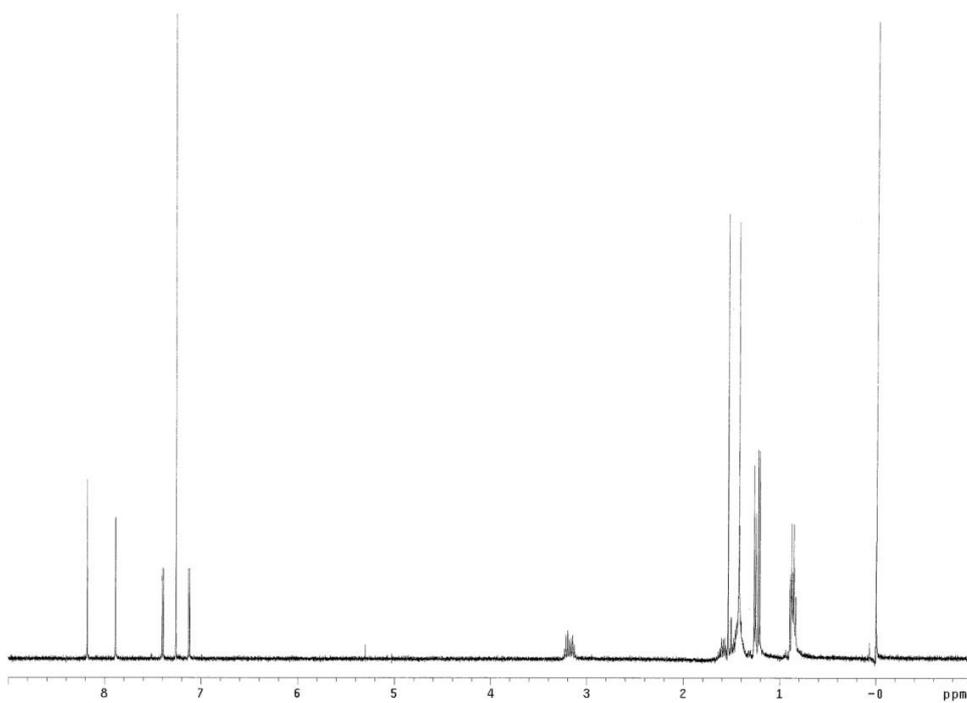
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM2-Br



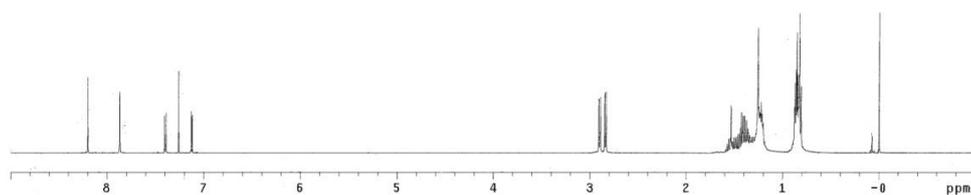
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SHex



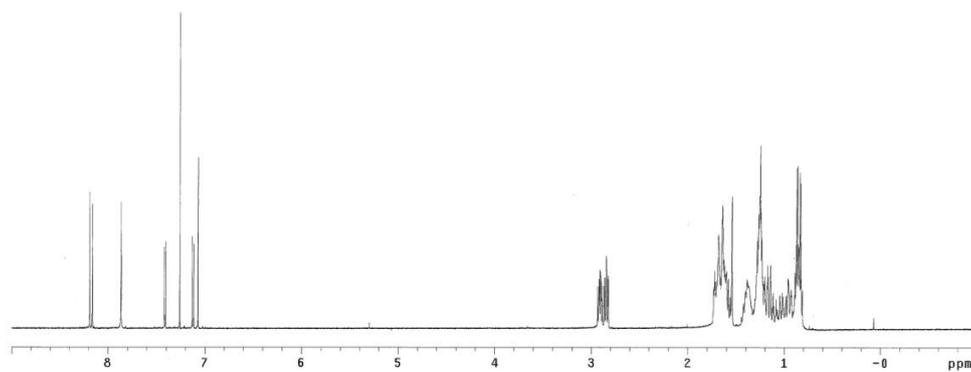
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SRAM1



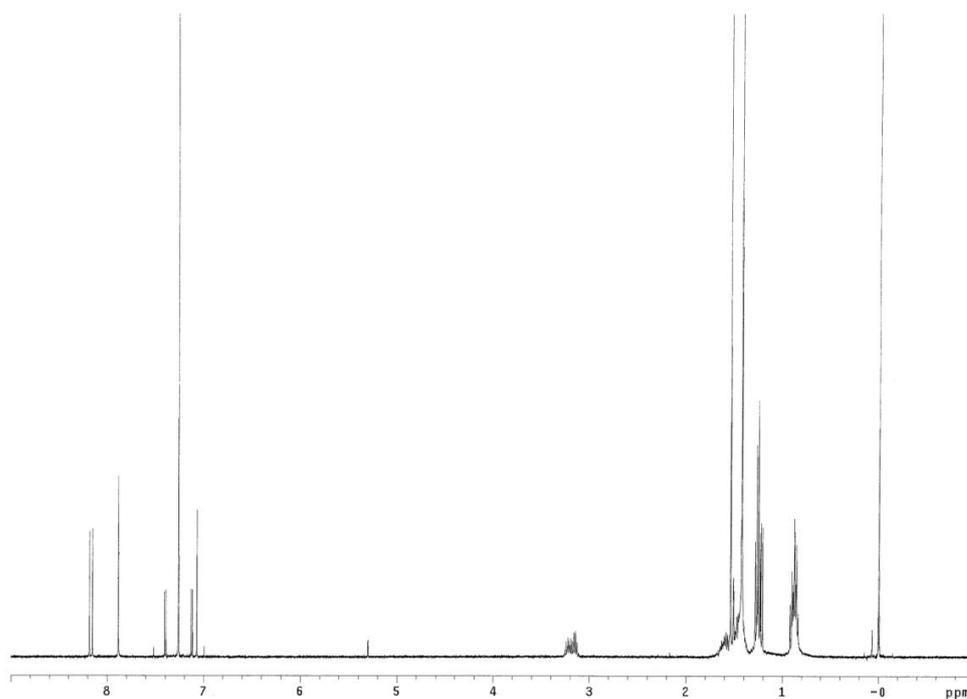
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SRAM2



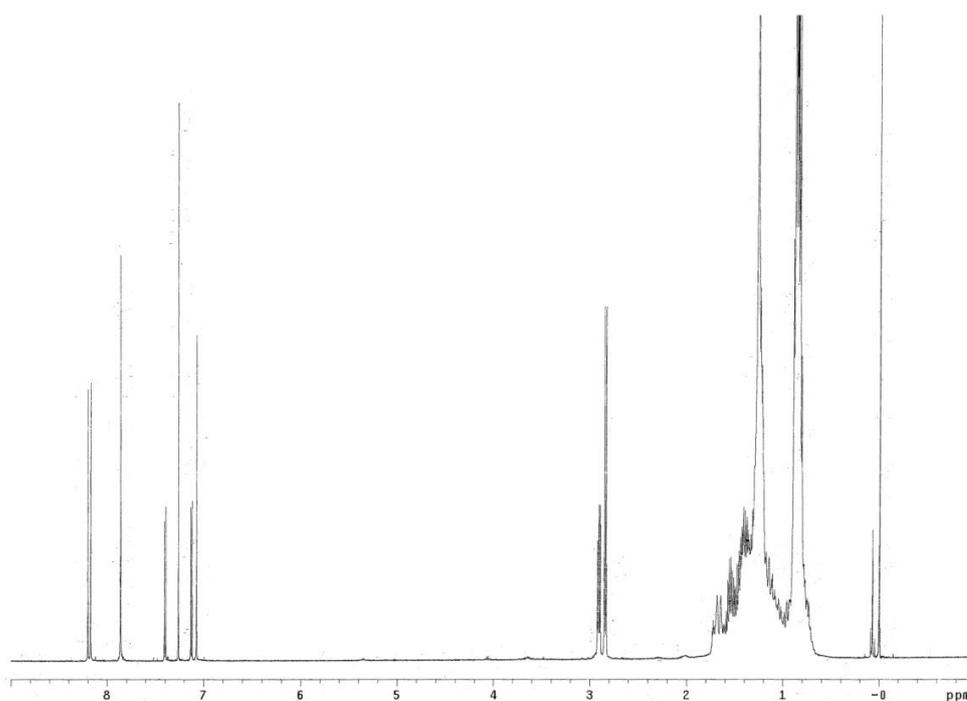
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SHex-Br



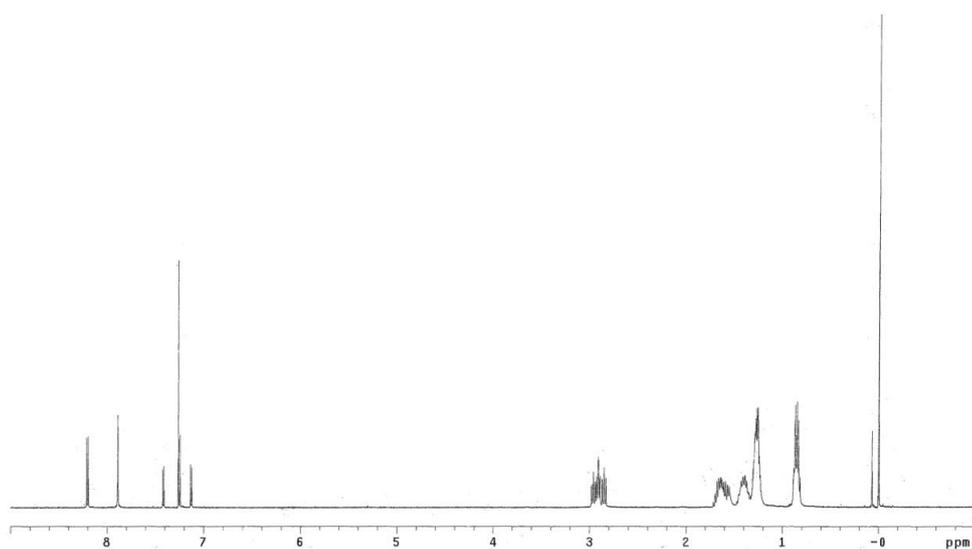
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SRAM1-Br



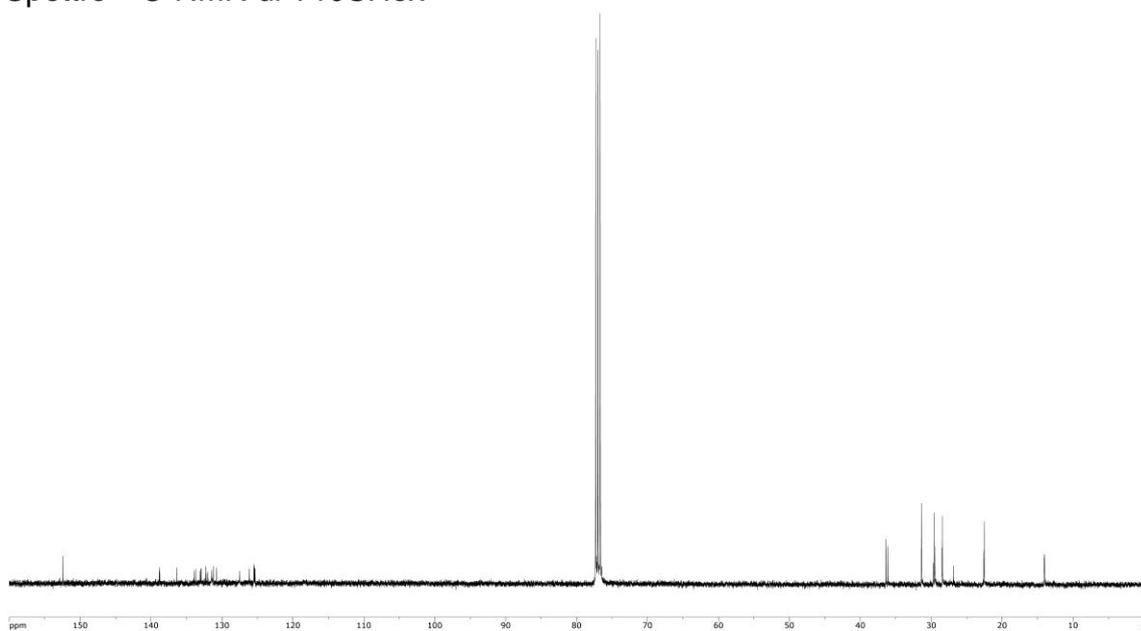
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T5SRAM2-Br



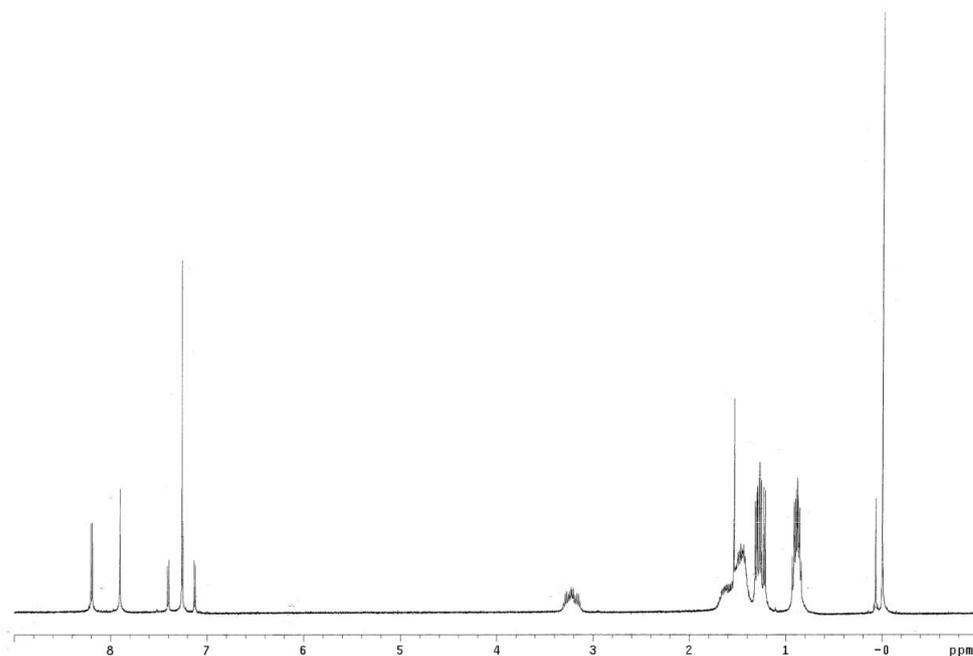
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T10SHex



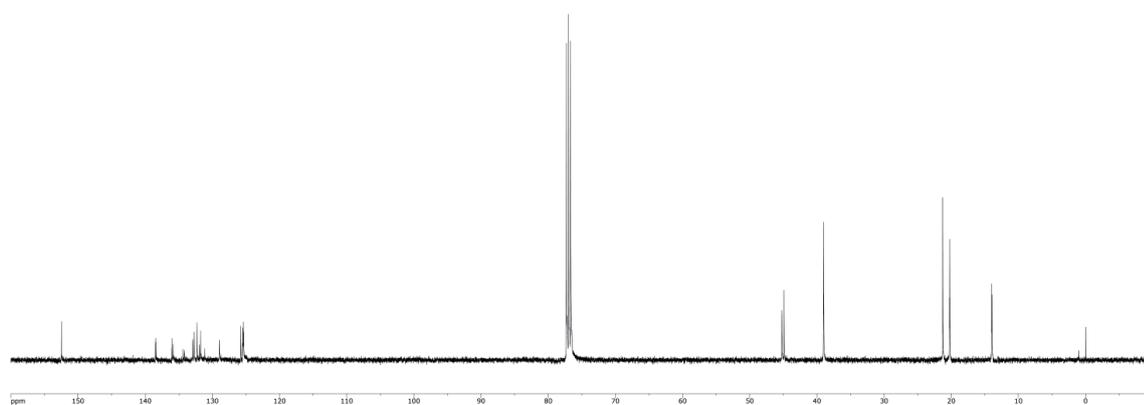
Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di T10SHex



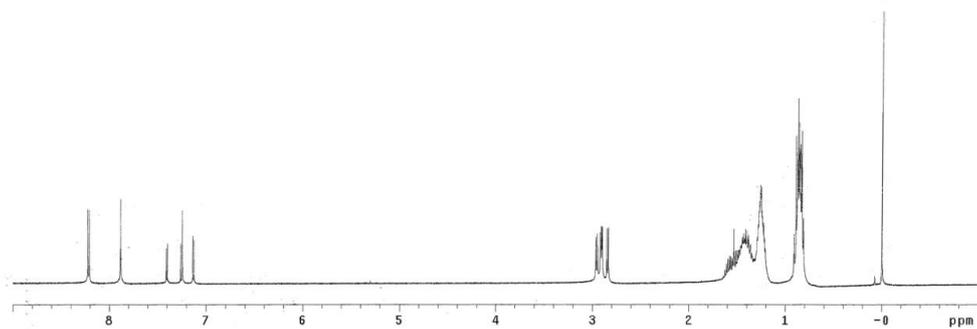
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T10SRAM1



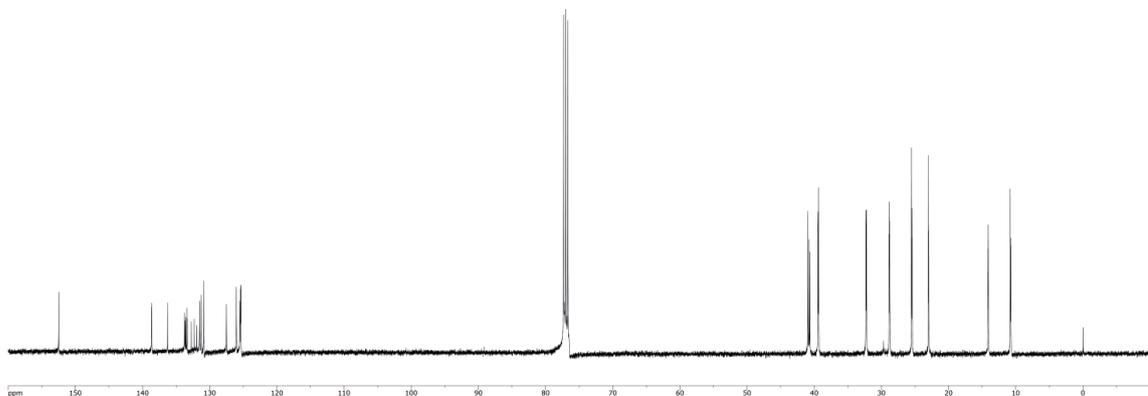
Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di T10SRAM1



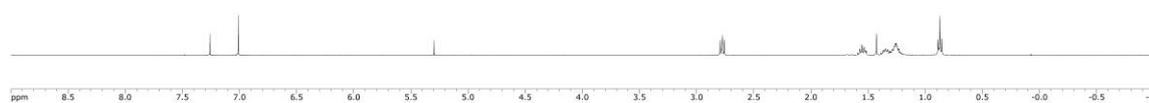
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T10SRAM2



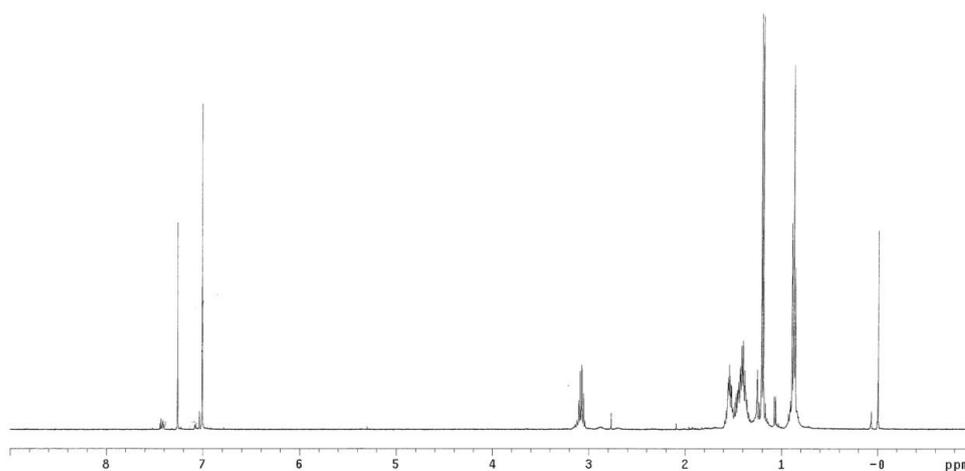
Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di T10SRAM2



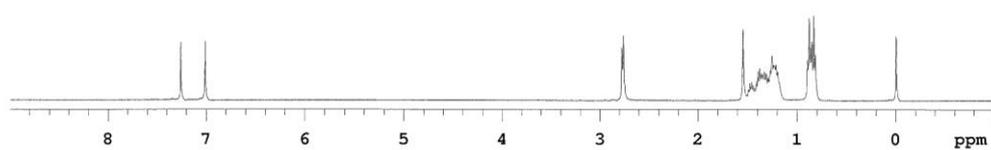
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SHex- Br_2



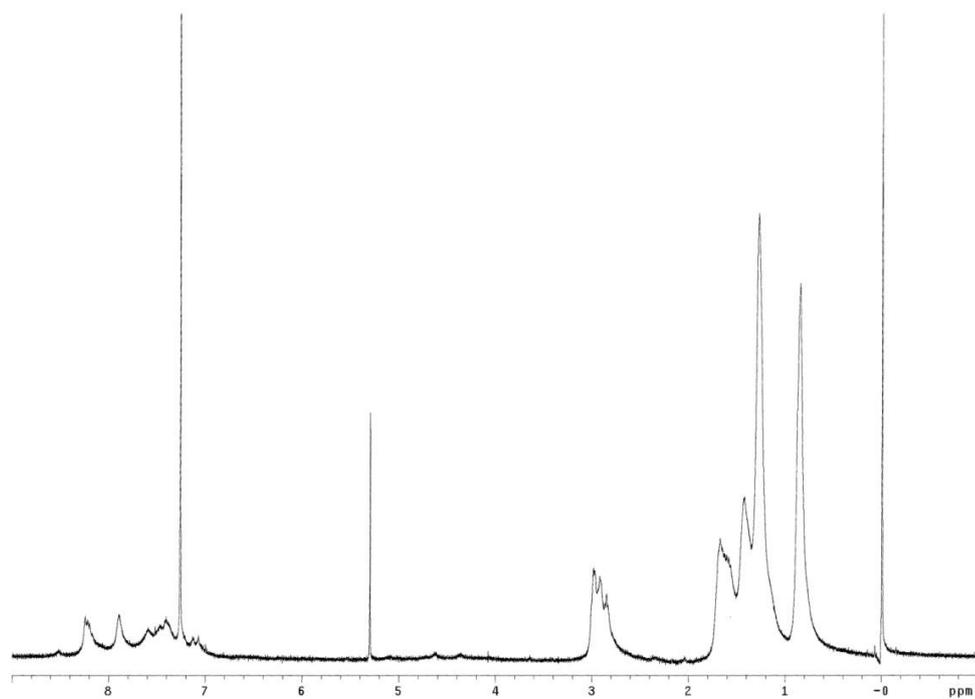
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM1- Br_2



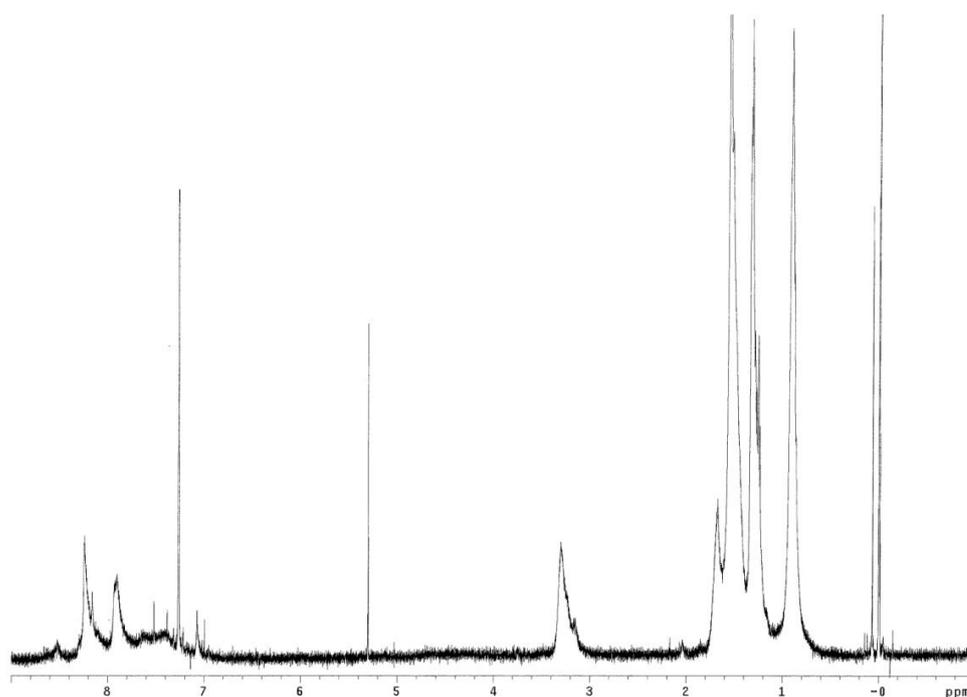
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T2SRAM2-Br₂



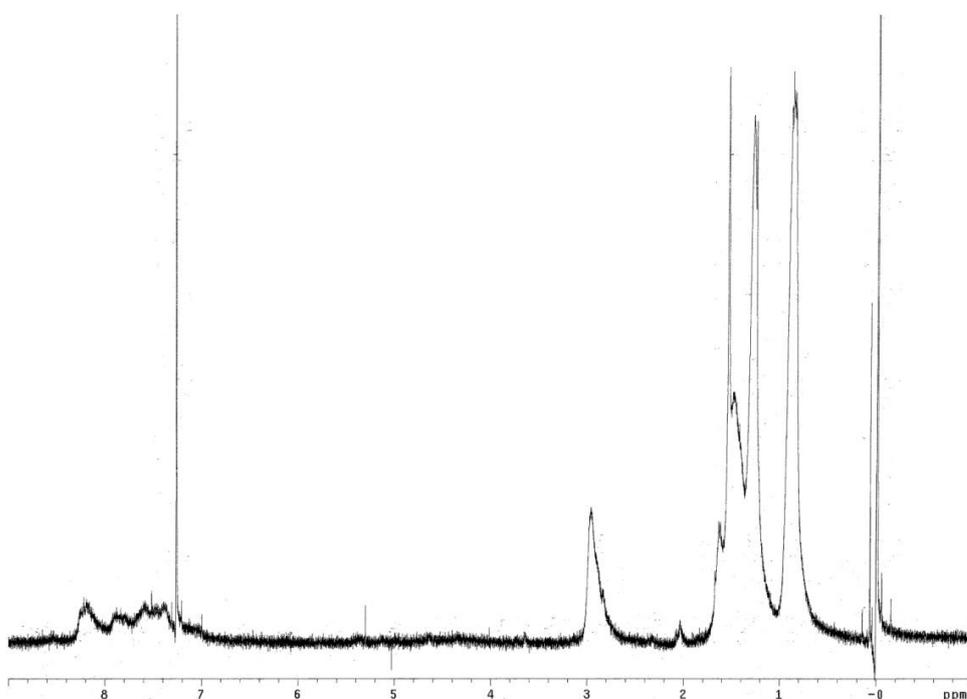
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di PoliSHex



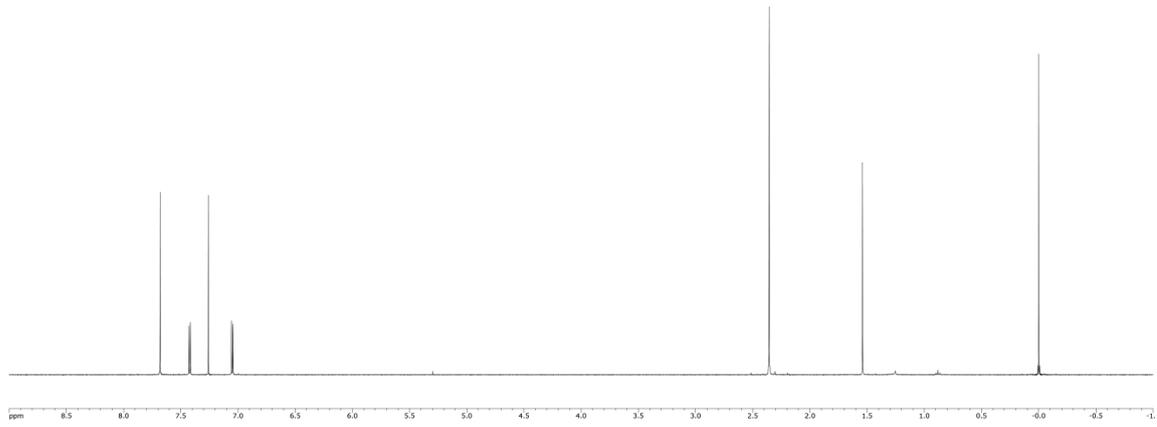
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di PoliSRAM1



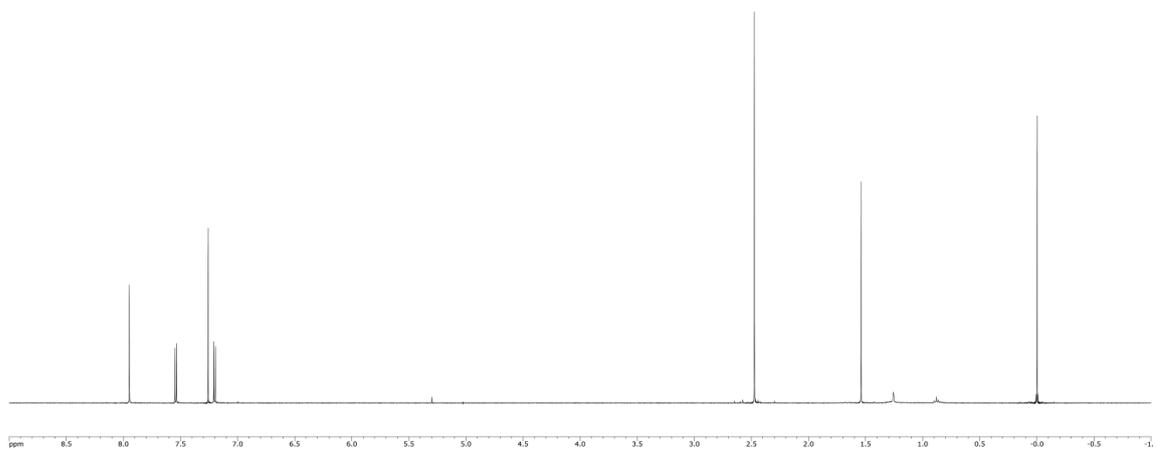
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di PoliSRAM2



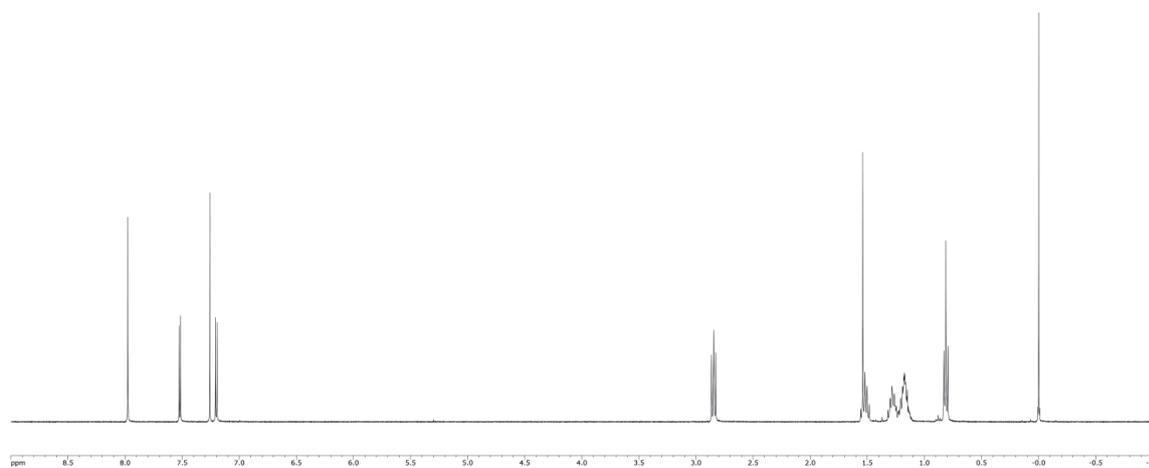
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3Me



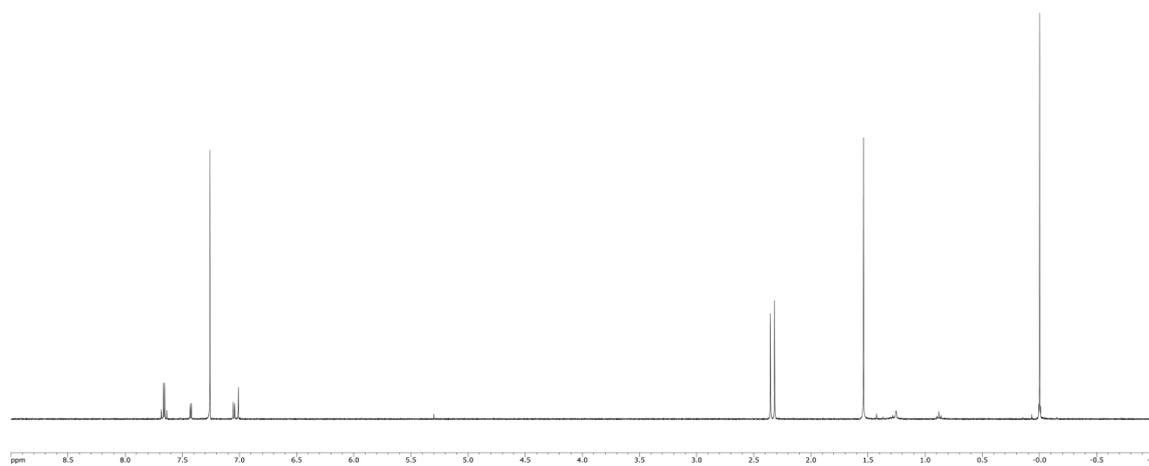
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3SMe



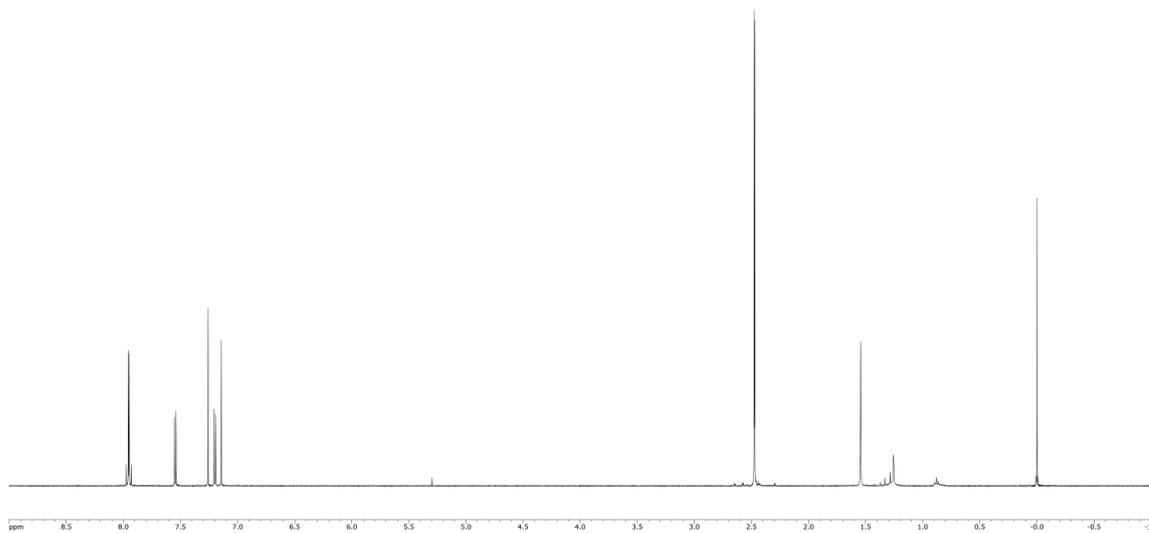
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3SHex



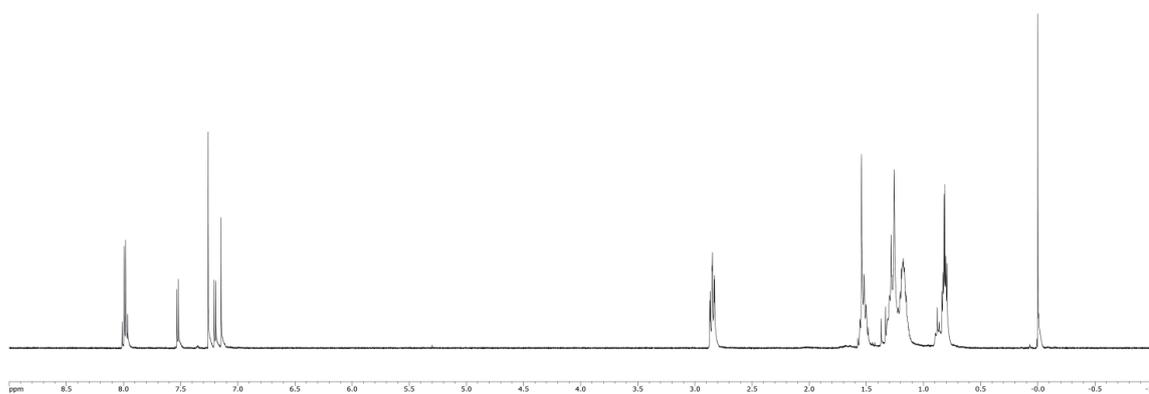
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3Me-Br



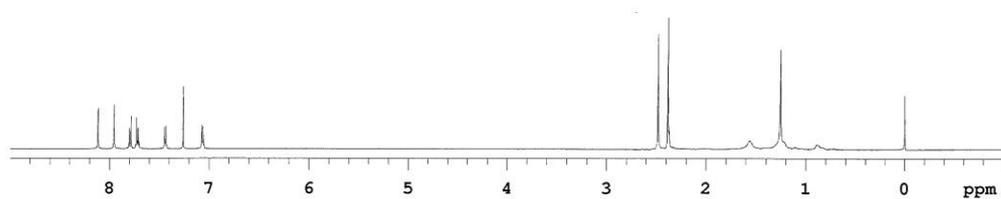
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3SMe-Br



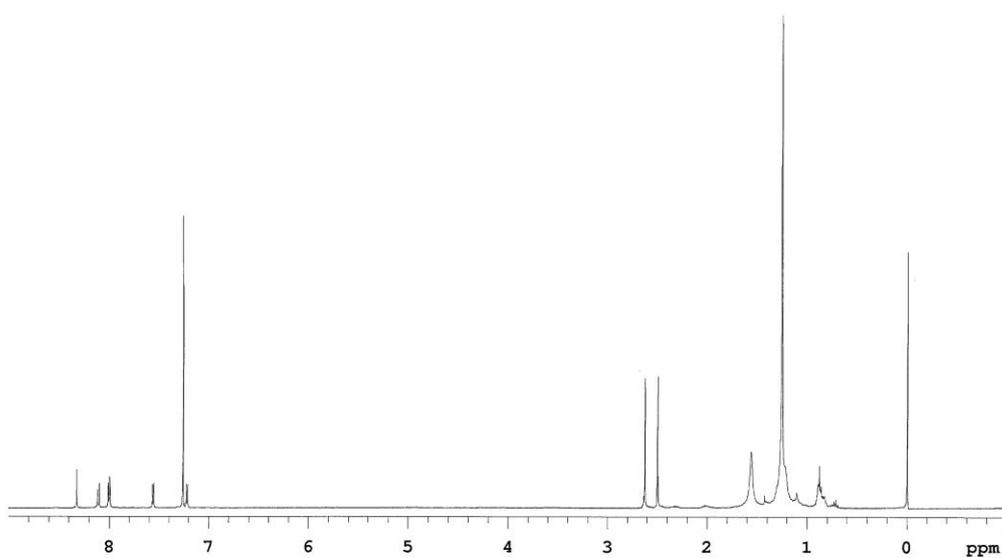
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T3SHex-Br



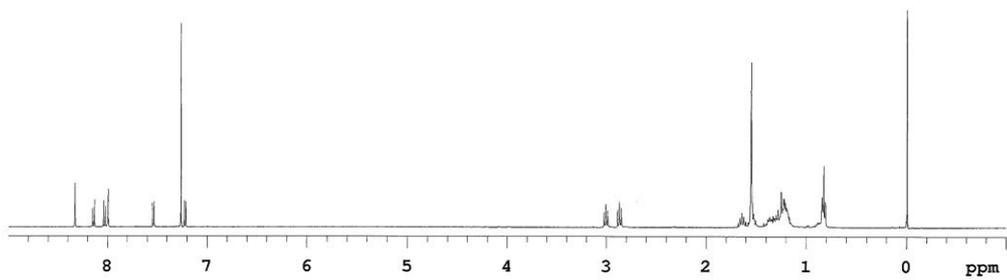
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T7Me



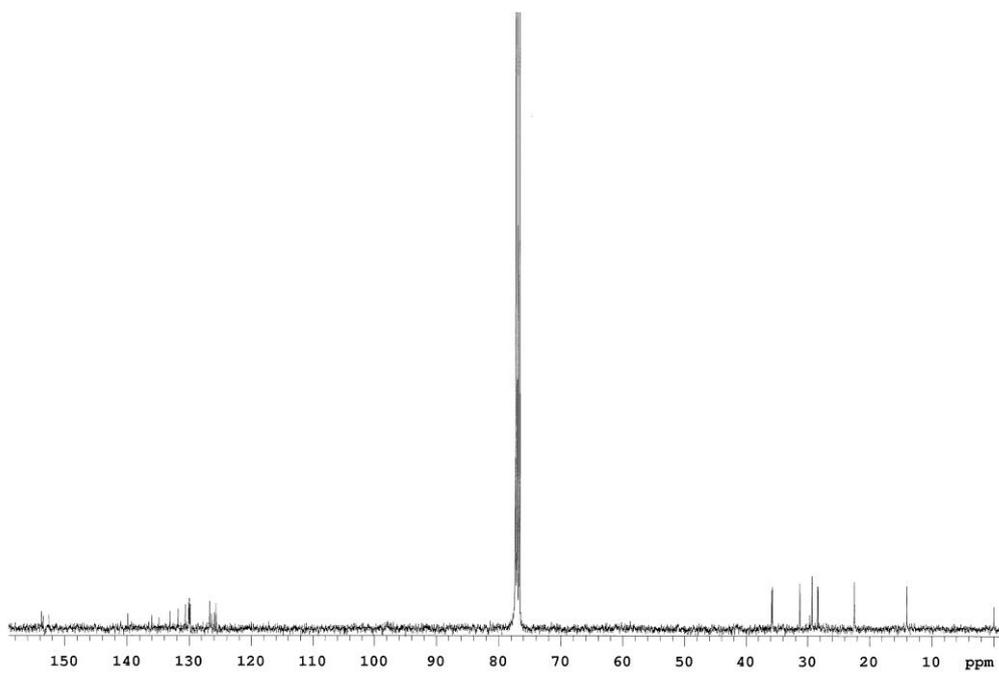
Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T7SMe



Spettro $^1\text{H-NMR}$ di T7SHex



Spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di T7SHex



6. CONCLUSIONI

Sono state sintetizzate nuove classi di oligomeri e polimeri tiofenici tioalchil sostituiti caratterizzati dall'alternanza di unità donatore-accettore. Il protocollo sintetico utilizzato - basato sull'uso di reazioni di bromurazione assistite da ultrasuoni e reazioni di cross coupling assistite da micro-onde - si è rivelato molto efficiente e ha permesso di ottenere i prodotti desiderati in elevate rese e con brevi tempi di reazione. Le metodologie di preparazione e purificazione utilizzate hanno assicurato la riproducibilità delle caratteristiche dei materiali da applicare nei dispositivi fotovoltaici.

Lo studio dell'effetto della lunghezza della catena tioalchilica e della sua ramificazione sulle proprietà fotofisiche, elettrochimiche, morfologiche e fotovoltaiche dei materiali sintetizzati, ha evidenziato che in queste famiglie di oligomeri e polimeri l'introduzione di catene alchiliche ramificate influenza poco le proprietà ottiche ed elettrochimiche, ma influenza molto la solubilità, le proprietà di aggregazione e le caratteristiche morfologiche dei materiali.

L'ottimizzazione dei film sottili nanostrutturati - ottenuta variando metodi di deposizione, solventi e concentrazione - ha permesso di realizzare dispositivi finali con buone risposte opto-elettroniche e alta riproducibilità.

Misure iniziali KPFM hanno mostrato che questi nuovi materiali sono in grado di generare separazione di carica anche in assenza di PCBM, rendendoli quindi candidati per l'utilizzo in celle solari costituite da un singolo materiale attivo.

Ringraziamenti

Un grazie speciale devo farlo ai miei genitori, che, con il loro incrollabile sostegno morale ed economico, mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo.

Desidero ricordare tutti coloro che mi hanno dato un mano durante lo sviluppo del lavoro, la stesura della tesi o che comunque mi hanno fatto compagnia durante tutto questo periodo.

Ringrazio la prof.ssa Elisabetta Salatelli, relatore di questa tesi, per la grande disponibilità e cortesia dimostratemi.

Ringrazio inoltre la dott.ssa Francesca Di Maria, correlatore, per avermi seguito con dedizione e scrupolo durante tutto il lavoro di tesi e per l'aiuto fornito durante la stesura.

Desidero ringraziare anche la dott.ssa Giovanna Barbarella, per avermi dato l'opportunità di affrontare un tema molto affascinante, permettendomi lo svolgimento della tesi presso l'ISOF-CNR.

Infine, ringrazio i colleghi di laboratorio Mattia e Simone, per i consigli, le chiacchierate e le risate durante tutti questi mesi passati assieme.

