

***ALMA MATER STUDIORUM-UNIVERSITÀ DI BOLOGNA***

**FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE**  
**Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali**

Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale - XVIII Ciclo  
Coordinatore: Chiar.mo Prof. Luigi Angiolini  
Settore disciplinare di afferenza: CHIM/05

**SINTESI E PROPRIETÀ DI NUOVI  
POLIMERI TIOFENICI PER  
APPLICAZIONI OPTO-ELETTRONICHE**

Presentata da:  
**Dott. LUISA PAGANIN**

Relatore:  
**Prof. PAOLO COSTA BIZZARRI**

Correlatore:  
**Dott. MASSIMILIANO LANZI**

***2003-2005***

*... Realizzare la propria Leggenda Personale è il solo dovere degli uomini. Tutto è una sola cosa. E quando tu desideri qualcosa, tutto l'Universo cospira affinché tu realizzi il tuo desiderio.*

*... Quanto devi ancora sapere è questo: prima di realizzare un sogno, l'Anima del Mondo decide sempre di provare tutto quanto si è appreso durante il cammino. E lo fa non perché sia cattiva, ma perché noi possiamo conquistare, insieme al nostro sogno, anche gli insegnamenti che abbiamo appreso durante il nostro cammino verso di lui. E' il momento in cui la maggior parte degli uomini desiste.*

*Paulo Coelho, L'alchimista*

***Alla mia mamma, al mio papà e a Luca***

# INDICE

<b>PREMESSA.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTE PRIMA INTRODUZIONE.....</b>	<b>3</b>
<b>1. I POLIMERI <math>\pi</math>-CONIUGATI.....</b>	<b>4</b>
1.1. Il poliacetilene: il primo polimero coniugato.....	4
1.2. Struttura elettronica dei polimeri coniugati .....	7
1.2.1 Sistemi con stato fondamentale degenere.....	10
1.2.2 Sistemi con stato fondamentale non degenere.....	13
1.3. Proprietà ottiche non lineari .....	16
1.3.1 Effetti NLO del secondo ordine .....	19
1.3.2 Effetti NLO del terzo ordine.....	20
1.4. Caratterizzazione dei polimeri conduttori.....	21
1.5. Applicazioni dei polimeri coniugati nello stato drogato elettroconduttore .	22
1.5.1 Dispositivi conduttori .....	22
1.5.2 Applicazioni radar .....	23
1.5.3 Protezione dalla corrosione.....	23
1.5.4 Batterie.....	24
1.5.5 Catalizzatori.....	25
1.5.6 Celle elettrocromiche.....	25
1.5.7 Sensori .....	26
1.5.8 Applicazioni per il rilascio controllato.....	27
1.5.9 Altri impieghi .....	28
1.6. Applicazioni dei polimeri coniugati nello stato neutro semi-conduttore.....	28
1.6.1 Proprietà ottiche non lineari del terzo ordine.....	29
1.6.2 Diodi emettitori di luce (LEDs) .....	29
1.6.3 Celle fotovoltaiche .....	32
1.6.4 Transistori a effetto di campo (FET) .....	32

<b>2. IL POLITIOFENE ED I SUOI DERIVATI.....</b>	<b>34</b>
2.1. Il politiofene.....	34
2.1.1 Sintesi elettrochimica.....	35
2.1.2 Sintesi chimica.....	37
2.2. Politiofeni 3-alcil funzionalizzati.....	39
2.3. Sintesi dei PATs.....	40
2.3.1 Polimerizzazione elettrochimica.....	40
2.3.2 Polimerizzazioni di cross-coupling catalizzate da metalli.....	40
2.3.3 Polimerizzazione ossidativa.....	42
2.4. Sintesi di PATs regioregolari.....	44
2.4.1 Polimerizzazione secondo Rieke/Chen.....	45
2.4.2 Polimerizzazione mediante coupling di Stille.....	46
2.4.3 Polimerizzazione mediante coupling di Heck.....	47
2.4.4 Polimerizzazione mediante coupling di Suzuki.....	48
2.4.5 Polimerizzazioni secondo McCullough.....	49
2.5. Alcune caratterizzazioni dei PATs.....	50
2.5.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare.....	51
2.5.2 Spettroscopia infrarossa.....	52
2.5.3 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis.....	53
2.6. Proprietà cromatiche dei PATs.....	53
2.7. Politiofeni $\beta$ -funzionalizzati.....	56
2.7.1 La post-polymerization functionalization.....	57

**PARTE SECONDA PROCEDURE SINTETICHE, ANALISI E DISCUSSIONE DEI RISULTATI ..... 58**

<b>3. MONOMERI 3-ALCHILTIOFENICI FUNZIONALIZZATI CON CROMOFORI DOTATI DI ATTIVITÀ NLO DEL SECONDO ORDINE .....</b>	<b>59</b>
3.1. Introduzione.....	59
3.2. Parte sperimentale.....	60
3.2.1 Sintesi dei monomeri.....	60

3.2.2	<i>Sintesi dei polimeri</i> .....	66
3.3.	Risultati e discussione.....	66
3.3.1	<i>Metodi sintetici</i> .....	66
3.3.2	<i>Proprietà ottiche dei monomeri</i> .....	69
3.3.3	<i>Polimeri</i> .....	71
3.4.	Conclusioni .....	72
<b>4.</b>	<b>COPOLIMERI TIOFENICI CON PROPRIETÀ NLO DEL SECONDO ORDINE .....</b>	<b>73</b>
4.1.	Introduzione .....	73
4.2.	Parte sperimentale.....	74
4.2.1	<i>Sintesi dei copolimeri</i> .....	74
4.3.	Risultati e discussione.....	75
4.3.1	<i>Spettroscopia IR</i> .....	76
4.3.2	<i>Spettroscopia NMR</i> .....	78
4.3.3	<i>Spettroscopia UV-Vis</i> .....	81
4.3.4	<i>Proprietà ottiche non-lineari</i> .....	83
4.3.5	<i>Analisi termiche</i> .....	85
4.4.	Conclusioni .....	87
<b>5.</b>	<b>VERSATILE SINTESI DI COPOLIMERI TIOFENICI SOLUBILI DOTATI DI ATTIVITA' NLO .....</b>	<b>88</b>
5.1.	Introduzione .....	88
5.2.	Parte sperimentale.....	89
5.3.	Risultati e discussione.....	91
5.3.1	<i>Attività NLO</i> .....	97
5.4.	Conclusioni .....	100
<b>6.</b>	<b>SINTESI E POLIMERIZZAZIONE DI TIOFENI BIFUNZIONALIZZATI CON UN CROMOFORO NLO-ATTIVO E UNA CATENA PLASTIFICANTE .....</b>	<b>101</b>
6.1.	Introduzione .....	101
6.2.	Parte sperimentale.....	102
6.2.1	<i>Sintesi dei monomeri</i> .....	102

6.2.2	<i>Sintesi dei polimeri</i> .....	104
6.3.	Risultati e discussione.....	105
6.3.1	<i>Sintesi del monomero</i> .....	105
6.3.2	<i>Sintesi dei polimeri</i> .....	109
6.4.	Conclusioni .....	116
<b>7.</b>	<b>SINTESI ELETTROCHIMICA DI POLIALCHILTIOFENI RECANTI UNITÀ CROMOFORICHE CON PROPRIETÀ NLO</b> .....	<b>117</b>
7.1.	Introduzione .....	117
7.2.	Parte sperimentale.....	118
7.2.1	<i>Elettropolimerizzazione e spettroelettrochimica</i> .....	118
7.3.	Risultati e discussione.....	119
7.3.1	<i>Elettrochimica e spettroelettrochimica in soluzione</i> .....	119
7.3.3	<i>Caratterizzazione FT-IR</i> .....	125
7.3.4	<i>Comportamento di carica-scarica e spettroelettrochimica</i> .....	128
7.4.	Conclusioni .....	132
<b>8.</b>	<b>SINTESI E PROPRIETÀ OTTICHE DI POLI[3-(10-IDROSSIDECIL)TIOFENI] A DIFFERENTE REGIOREGOLARITÀ</b> .....	<b>133</b>
8.1.	Introduzione .....	133
8.2.	Parte sperimentale.....	134
8.2.1	<i>Sintesi del monomero</i> .....	134
8.2.2	<i>Sintesi del dimero</i> .....	138
8.2.3	<i>Sintesi dei polimeri</i> .....	139
8.3.	Risultati e discussione.....	141
8.3.1	<i>Il poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] regioregolare</i> .....	141
8.3.2	<i>Il poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] “regioirregolare”</i> .....	146
8.3.3	<i>Solvatocromismo</i> .....	149
8.3.4	<i>Cromismo in matrici solide</i> .....	153
8.3.5	<i>Diffrazione ai raggi X</i> .....	155
8.4.	Conclusioni .....	157

<b>9. IL POLI[3-ESIL-4-(6-BROMOESIL)TIOFENE]: INTERMEDIO PER LA SINTESI DI POLITIOFENI MULTIFUNZIONALI SELF-PLASTIFYING.....</b>	<b>158</b>
9.1. Introduzione .....	158
9.2. Parte sperimentale.....	159
9.2.1 Sintesi del monomero.....	159
9.2.2 Sintesi dei polimeri .....	161
9.3. Risultati e discussione.....	162
9.3.1 Caratterizzazioni IR e UV-Vis .....	166
9.3.2 Caratterizzazione NMR.....	168
9.3.3 Analisi termica.....	172
9.4. Conclusioni .....	173
<b>10. NUOVI COPOLIMERI TIOFENICI COME INTERMEDI MACROMOLECOLARI ALTAMENTE VERSATILI .....</b>	<b>174</b>
10.1. Introduzione .....	174
10.2. Parte sperimentale.....	175
10.3. Risultati e discussione.....	176
10.3.1 Caratterizzazioni FT-IR.....	178
10.3.2 Caratterizzazione NMR del dimero D .....	180
10.3.3 Caratterizzazione NMR del polimero PD.....	182
10.3.4 Solvatocromismo.....	187
10.4. Conclusioni .....	189
<b>11. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE .....</b>	<b>190</b>
11.1. Politiofene e cromofori con proprietà NLO.....	190
11.2. Politiofene e proprietà cromatiche.....	192
11.3. Precursori politiofenici reattivi .....	193
<b>12. MATERIALI E METODI .....</b>	<b>194</b>
12.1. Caratterizzazioni .....	194
12.2. Misura dell'attività NLO.....	196

12.2.1	<i>Monomeri</i> .....	197
12.2.2	<i>Polimeri</i> .....	197
12.3.	Misure di conducibilità .....	197



## PREMESSA

I polimeri intrinsecamente conduttori sono oggetto di notevole interesse scientifico ed applicativo poiché, grazie alle loro proprietà, possono essere considerati come potenziali sostituti dei convenzionali conduttori e semiconduttori inorganici in una vasta gamma di dispositivi elettrici, elettronici ed opto-elettronici. I derivati del politiofene risultano particolarmente studiati da molti gruppi di ricerca in virtù delle loro caratteristiche peculiari come, ad esempio, la buona conducibilità nello stato drogato<sup>[1, 2]</sup>, il termocromismo<sup>[2, 3]</sup>, il solvatocromismo<sup>[3, 4]</sup>, l'elettrocromismo<sup>[5, 6]</sup>, la fotoluminescenza<sup>[7, 8]</sup>, e l'elettroluminescenza<sup>[9, 10]</sup> a cui vanno associate anche l'ottima stabilità e l'elevata versatilità strutturale. Possono quindi essere impiegati come conduttori elettrici, coating antistatici, accumulatori di carica, sensori conduttometrici, potenziometrici o cromatici; per la produzione di dispositivi ottici non-lineari, modulatori ottici, LED, transistor, finestre elettrocromiche e celle fotovoltaiche<sup>[11]</sup>. Attualmente, gran parte della ricerca su tali prodotti mira appunto allo studio di sistemi preparati *ad hoc* per una specifica applicazione pratica.

- 
- [1] R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1459  
[2] K. Yoshino, S. Nakajima, M. Onoda, R. Sugimoto, *Synth. Met.* **28** (1989) C349  
[3] M. Leclerc, C. Roux, J. Y. Bergeron, *Synth. Met.* **55-57** (1993) 287  
[4] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Synth. Met.* **122** (2001) 267  
[5] C. R. C. B. Moreira, D. S. Machado, R. M. Souto-Maior, J. Bohland Filho, M. C. Dos Santos, *Synth. Met.* **84** (1997) 811  
[6] M. Lanzi, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, L. Paganin, A. Fraleoni, *Polymer* **44** (2003) 535  
[7] F. Genound, J. Kruzka, M. Nechtschein, M. Zagorska, I. Kulsewicz-Bayer, A. Pron, *J. Chem. Phys.* **87** (1990) 57  
[8] G. Louarn, J. Kruzka, S. Lefrant, M. Zagorska, I. Kulsewicz-Bayer, A. Pron, *Synth. Met.* **61** (1993) 233  
[9] S. D. Jung, D. H. Hwang, T. Zyung, W. H. Kim, K. G. Chittibabu, S. K. Tripathy, *Synth. Met.* **98** (1998) 107  
[10] O. Inganas, T. Granlund, M. Theander, M. Berggren, M. R. Andersson, A. Ruseckas, V. Sundstrom, *Opt. Mater.* **9** (1998) 104  
[11] *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2, pp. 963-991, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1998

La  $\beta$ -alchilazione del politiofene ha consentito di ovviare alla sua scarsa solubilità intrinseca consentendo di ottenere prodotti che associano alle proprietà elettroniche del backbone policoniugato anche un'ottima processabilità. L' $\omega$ -funzionalizzazione delle catene alchiliche laterali permette poi di sviluppare essenzialmente due aspetti: è possibile, mediante l'inserimento di gruppi dotati di un'attività specifica, associare nuove proprietà a quelle intrinseche del politiofene ottenendo così materiali multifunzionali oppure, con opportuni sostituenti, modulare, modificare e migliorare per uno specifico impiego le caratteristiche del backbone policoniugato.

Il lavoro svolto nell'ambito di questo Dottorato di Ricerca ha contemplato entrambi gli aspetti e può essere riassunto, in modo molto schematico, secondo i seguenti punti:

- I. Sintesi e polimerizzazione di monomeri 3-alchiltiofenici  $\omega$ -funzionalizzati con cromofori dotati di proprietà ottiche non lineari del secondo ordine.
- II. Sintesi di poli[3-(10-idrossidecil)tiofeni] a diversa percentuale di concatenamenti HT e studio delle relative proprietà cromatiche.
- III. Sintesi e caratterizzazione strutturale di polialchiltiofeni  $\omega$ -bromo funzionalizzati come precursori polimerici reattivi altamente solubili.

La prima parte di questa Tesi introduce alle proprietà elettroniche dei polimeri conduttori e alle caratteristiche dei polimeri a base tiofenica, mentre nella seconda parte è illustrato, in modo approfondito, il lavoro svolto. Ogni argomento è oggetto di uno o più capitoli, ciascuno dei quali è costituito da una breve introduzione, da una parte sperimentale, che riporta in dettaglio le sintesi e le caratterizzazioni strutturali dei prodotti ottenuti, ed infine da una parte di discussione relativa alle procedure sintetiche e alle proprietà peculiari dei monomeri e dei polimeri preparati. I materiali impiegati, gli strumenti e le tecniche utilizzate per le analisi sono invece raccolti nell'ultimo capitolo.

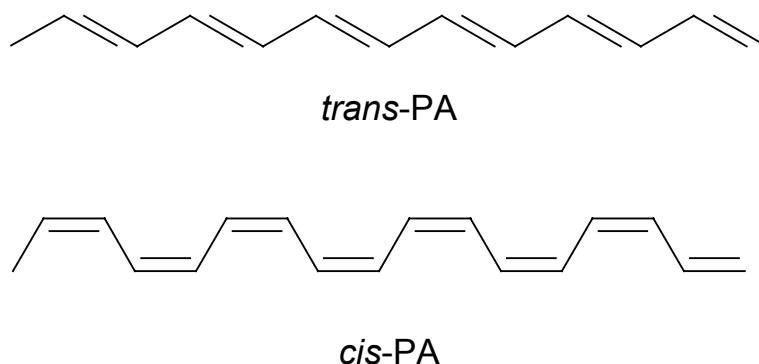
# ***PARTE PRIMA***

## ***INTRODUZIONE***

# 1. I POLIMERI $\pi$ -CONIUGATI

## 1.1. IL POLIACETILENE: IL PRIMO POLIMERO CONIUGATO

I polimeri convenzionali, le *plastiche*, sono sempre stati tradizionalmente utilizzati per le loro interessanti proprietà chimiche, meccaniche e di isolamento elettrico e non per le loro caratteristiche elettroniche. L'interesse per i polimeri  $\pi$ -coniugati come materiali elettronici è relativamente recente. Fu nel 1977 che i professori Alan J. Heeger, Alan J. McDiarmid e Hideki Shirakawa scoprirono che il poliacetilene, opportunamente trattato, presentava un valore di conducibilità paragonabile a quella di un metallo. Il poliacetilene (PA), i cui due isomeri strutturali sono riportati in figura 1, è il più semplice polimero organico policoniugato. I primi lavori in merito risalgono agli anni '50 ed il cuprene, un prodotto altamente reticolato ed irregolare derivante dalla polimerizzazione dell'acetilene in presenza di un catalizzatore a base di rame<sup>[1]</sup>, ne è un tipico esempio.



**Figura 1.** Strutture del poliacetilene *trans* e *cis*.

---

[1] H. Naarmann, *Angew. Makromol. Chem.* **109-110** (1982) 295

Il PA fu preparato come polimero policoniugato lineare ad alto peso molecolare, elevata cristallinità e struttura regolare nel 1958 quando Natta *et al.*<sup>[2]</sup> polimerizzarono l'acetilene in esano usando  $\text{Al}(\text{Et})_3/\text{Ti}(\text{OPr})_4$  come iniziatore. Per lungo tempo però, il PA fu considerato di scarso interesse poiché, a prescindere dal metodo di polimerizzazione, veniva ottenuto come polvere nera infusibile, insolubile ed instabile all'aria. Agli inizi degli anni '70 un rinnovato interesse per questo prodotto derivò dagli studi di Shirakawa *et al.*<sup>[3-6]</sup> che prepararono film flessibili e di elevata qualità dell'isomero *cis*, color rame, e dell'isomero *trans*, color argento, in presenza di catalizzatori Ziegler-Natta e svilupparono tecniche per il controllo del rapporto tra i due isomeri nel prodotto finale<sup>[5,6]</sup>. Entrambi i prodotti presentavano comunque una conducibilità modesta, pari a  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  S/m per il *cis*-PA e  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  S/m per il *trans*-PA. Shirakawa osservò che gli spettri IR di film di PA esposti a vapori di bromo o cloro evidenziavano una notevole diminuzione della trasmittanza che tornava ad aumentare dopo completa alogenazione del polimero, fatto che suggerì la presenza di inusuali proprietà elettroniche per questo prodotto. Determinante fu la collaborazione con Heeger e McDiarmid che valse, ai tre scienziati, il Premio Nobel per la chimica nel 2000. Essi studiarono, a partire dal 1977, le proprietà elettroniche del PA esposto a vapori di iodio e bromo<sup>[7]</sup> e trattato con pentafluoruro di arsenico<sup>[8]</sup> misurando conducibilità da  $10^3$  fino a  $10^{11}$  S/m, valori caratteristici dei metalli. La possibilità di modificare la conducibilità di questo materiale di circa 18 ordini di grandezza, in funzione del trattamento impiegato,

---

[2] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. Natur.* **25** (1958) 3

[3] H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer J.* **2** (1971) 231

[4] H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polymer J.* **4** (1973) 460

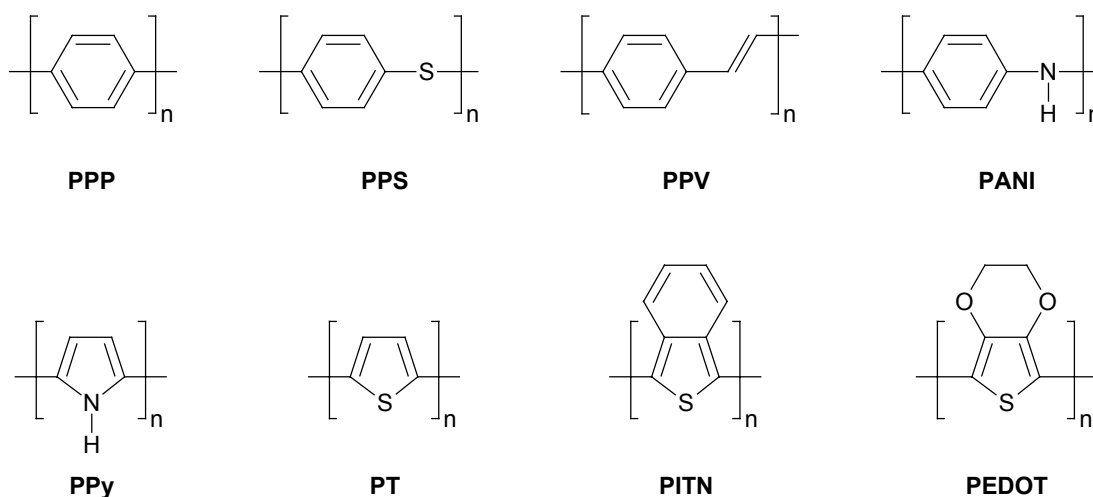
[5] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polymer Sci., Part A-1, Polymer Chem.* **12** (1973) 11

[6] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polymer Sci., Part A-1, Polymer Chem.* **13** (1975) 1943

[7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. McDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578

[8] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. McDiarmid, *Phys. Rev. Letters* **39** (1977) 1098

consente di controllare le proprietà elettroniche coprendo tutto il range che va dagli isolanti, ai semi-conduttori fino ai metalli. Queste scoperte ed i conseguenti studi sui meccanismi che regolano tale fenomeno, consentirono lo sviluppo dei cosiddetti “metalli sintetici” denominati *polimeri intrinsecamente conduttori* (ICPs). La possibilità di associare alla processabilità, alla leggerezza, alla versatilità e alla resistenza dei materiali polimerici proprietà anche di conduttori e semiconduttori, fondamentali negli ambiti dell’elettronica e dell’ottica moderni, ha portato, a partire dagli anni ottanta, ad un intenso studio dei polimeri conduttori tra i quali possiamo citare il poliparafenilene (PPP), il poliparafenilensolfuro (PPS), il poliparafenilenvinilene (PPV), la polianilina (PANI), il polipirrolo (PPy), il politiofene (PT), il poliisotianafene (PITN) e il polietilenediossiofene (PEDOT) le cui strutture sono riportate in figura 2.



**Figura 2.** Strutture di alcuni polimeri coniugati.

Il poliacetilene rimane, tra gli ICPs, quello con la conducibilità più alta, ma la sua elevata sensibilità all’aria e all’umidità non lo rendono adatto ad impieghi pratici sebbene sia tuttora oggetto di studio come archetipo di questa classe di polimeri.

Gli altri prodotti risultano molto più stabili sia nella forma neutra che in quella elettroconduttrice. Presentano una più bassa conducibilità, mediamente attorno a  $10^4$  S/m, che è tuttavia sufficiente per molte applicazioni pratiche.

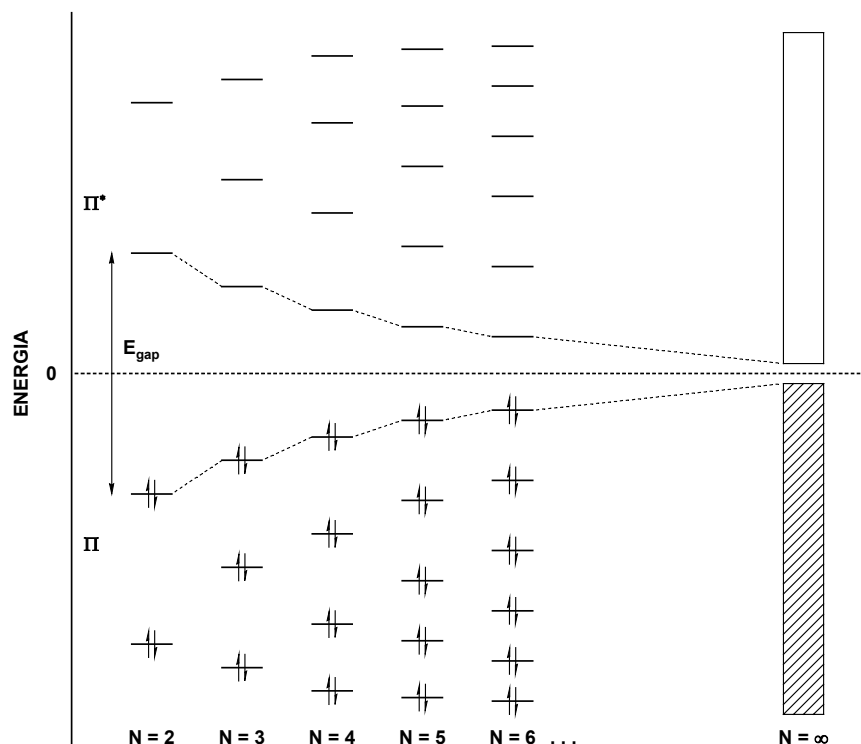
L'interesse per i polimeri coniugati è ancora eccezionalmente vivo, sia dal punto di vista accademico che da quello industriale. Le ricerche attualmente mirano all'analisi della loro struttura ed delle loro proprietà elettroniche, allo sviluppo di strategie sintetiche che consentano un miglior controllo delle stesse, alla sintesi di polimeri funzionali in cui alle caratteristiche elettroniche del backbone siano associate quelle fornite da gruppi prostetici legati covalentemente e allo studio delle loro applicazioni tecnologiche. Queste si sono estese dalle coperture antistatiche e sistemi di immagazzinamento dell'energia ai sofisticati dispositivi elettronici e fotonici quali transistor e circuiti integrati a matrice organica, celle fotovoltaiche, diodi organici elettroluminescenti (OLEDs), laser allo stato solido, elettrodi selettivi modificati e sensori, solo per citare qualche esempio.

## **1.2. STRUTTURA ELETTRONICA DEI POLIMERI CONIUGATI**

Nei polimeri usuali, la struttura elettronica della catena di atomi, o gruppi chimici, che forma il backbone macromolecolare è costituita esclusivamente da bande di tipo  $\sigma$ . L'elevato gap energetico tra i livelli di legame ed antilegame,  $E_{\text{gap}}(\sigma)$ , rende questi materiali isolanti e, generalmente, essi non assorbono la radiazione visibile. Nel polietilene, ad esempio,  $E_{\text{gap}}(\sigma)$  è dell'ordine di 8 eV.

I polimeri coniugati invece, sono costituiti da un network continuo di doppi legami adiacenti. Si pensi al PA: il suo scheletro è composto da atomi di carbonio ibridi  $sp^2$ , che formano tre legami  $\sigma$ , ed un orbitale  $p_z$  che consente la sovrapposizione  $\pi$  con un altro orbitale  $p_z$  appartenente ad un carbonio adiacente. Ciò determina la formazione di stati  $p$  delocalizzati lungo tutta la catena

polimerica che, all'aumentare del numero di doppi legami coniugati, creano due bande (figura 3) che possono essere definite, per analogia coi metalli, di "valenza" e di "conduzione"<sup>[9]</sup>.

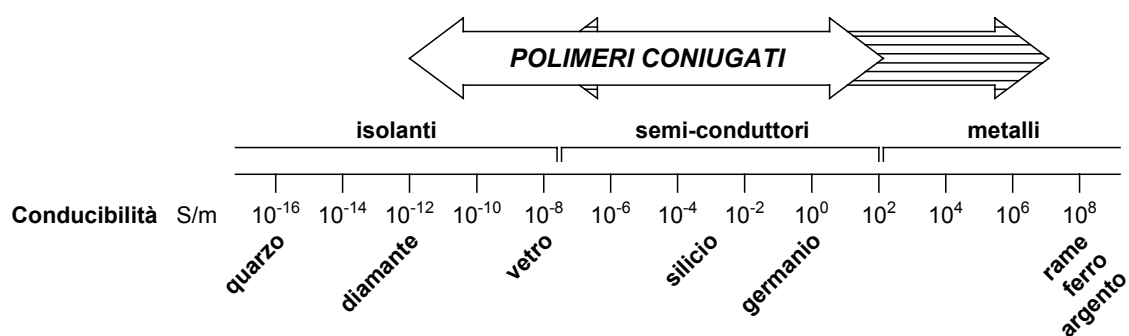


**Figura 3.** Schema qualitativo dell'evoluzione della distribuzione dei livelli elettronici per gli elettroni p in polieni all'aumentare del numero di doppi legami coniugati.

Il gap energetico tra i livelli  $\pi$  di legame ed  $\pi^*$  di antilegame,  $E_{gap}(\pi)$ , tende asintoticamente ad un valore limite e risulta inferiore a  $E_{gap}(\sigma)$ , spiegando così l'assorbimento ottico di fotoni a più bassa energia che caratterizza questi polimeri. L'esiguo valore di  $E_{gap}$  ( $\sim 1-4$  eV) è responsabile delle caratteristiche di semiconduttori dei polimeri coniugati come illustrato schematicamente in figura 4.

[9] G. Zerbi, *La Chimica e l'Industria* **73** (1991) 355





**Figura 4.** Confronto tra la conducibilità dei polimeri conduttori e quella di alcuni materiali convenzionali.

Le catene polimeriche possono, inoltre, essere facilmente ossidate o ridotte, generalmente mediante trasferimento di carica con molecole dopanti. Questo processo di doping porta alla formazione di specie cariche con mobilità tale da consentire l'ottenimento di elevata conducibilità.

Nei tradizionali semiconduttori tridimensionali la coordinazione degli atomi porta, attraverso legami covalenti, ad una struttura rigida ed in questi sistemi gli stati elettronici eccitati sono costituiti da elettroni e vacanze elettroniche.

Negli ICPs invece, data la loro struttura praticamente monodimensionale, gli stati eccitati sono essenzialmente legati a distorsioni del backbone. Possono essere distinte due categorie di polimeri: quelli che possiedono uno stato fondamentale degenere con stati eccitati di tipo *solitonico* e quelli in cui lo stato fondamentale non è degenere e *polaroni* e *bipolaroni* costituiscono gli stati eccitati, come verrà illustrato in dettaglio nei paragrafi seguenti.

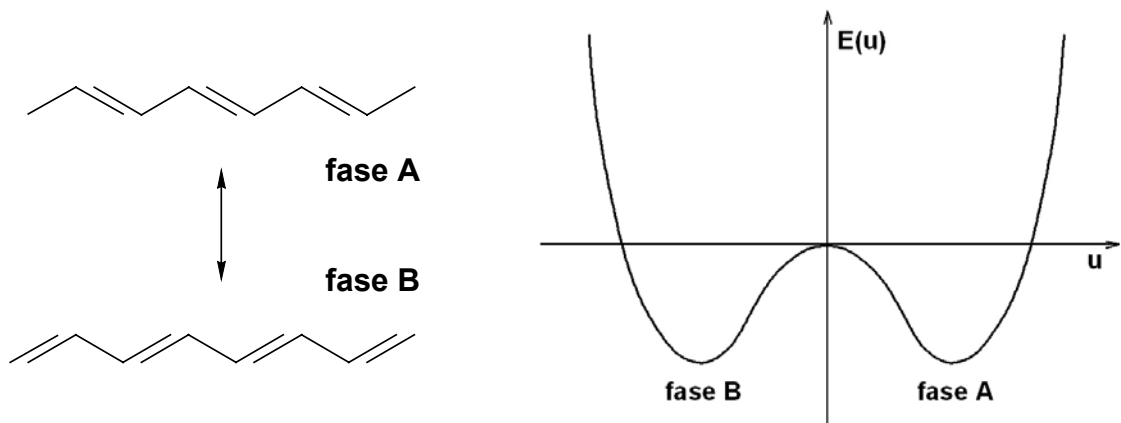
### 1.2.1 Sistemi con stato fondamentale degenere

Il poliacetilene  $(\text{CH})_x$  nella sua forma *trans*, la più stabile termodinamicamente, è il prototipo di questa classe. I portatori di carica, generati per doping, derivano da un trasferimento di carica che avviene dal polimero verso un accettore (A), con la catena macromolecolare che agisce come policatione in presenza della specie  $\text{A}^-$ . Analogamente, con un donatore (D) il polimero si comporta da polianione in presenza del catione  $\text{D}^+$ . Gli ioni  $\text{A}^-$  o  $\text{D}^+$  risiedono tra le catene polimeriche. La compensazione chimica è stata dimostrata ad indicare che il processo di doping risulta reversibile e può essere effettuato anche per via elettrochimica.

Se le lunghezze dei legami nel *trans*- $(\text{CH})_x$  fossero identiche, l'unità ripetente sarebbe effettivamente il gruppo CH e il polimero si comporterebbe come un metallo quasi-monodimensionale con una banda occupata a metà dagli elettroni. Tale sistema è però instabile rispetto alla distorsione per dimerizzazione, detta anche *instabilità di Peierls*, in cui i gruppi CH adiacenti si muovono l'uno verso l'altro formando alternativamente legami corti (parzialmente doppi) e lunghi (parzialmente singoli) diminuendo così l'energia del sistema. Chiaramente, per simmetria, i legami singoli e doppi possono essere interscambiati senza variazione dell'energia. Esistono quindi due stati a più bassa energia, **A** e **B**, che possiedono due distinte strutture di legame. Il passaggio da una forma all'altra è descritto dal parametro di dimerizzazione definito come segue:

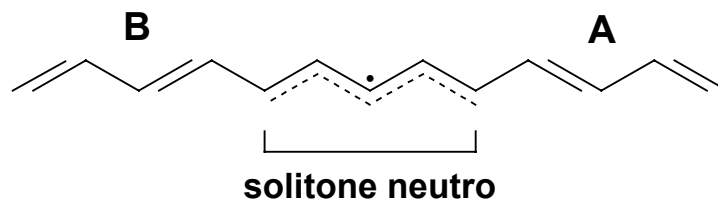
$$u = d_{\text{C}=\text{C}} - d_{\text{C}-\text{C}}$$

dove con  $d_{\text{C}=\text{C}}$  e  $d_{\text{C}-\text{C}}$  si indicano rispettivamente le distanze dei legami doppio e singolo. La figura 5 riporta le due strutture **A** e **B** e la loro energia in funzione del parametro di dimerizzazione.



**Figura 5.** Struttura e diagramma energetico delle due fasi del PA.

Tale degenerazione a due livelli porta all'esistenza, dal punto di vista chimico-fisico, di eccitazioni topologiche non lineari (domini di confine dell'alternanza dei legami o *solitoni*) che sembrano essere responsabili di molte proprietà del PA. Il *solitone* proposto per questo polimero<sup>[10]</sup> è un "difetto" nel sistema elettrone-reticolo: un punto di soglia che collega le fasi **A** e **B** con opposta alternanza di legami come illustrato in figura 6.



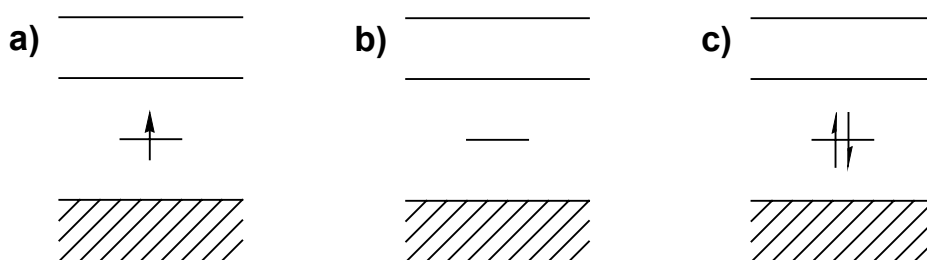
**Figura 6.** Un solitone separa le due fasi **A** e **B**.

La presenza del solitone porta alla formazione di un livello energetico, detto livello di Fermi, che si colloca esattamente al centro del gap esistente tra le bande di valenza e conduzione (figura 7a). Il drogaggio con elettroni accettori

---

[10] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Letters* **42** (1979) 1698

determina la formazione di solitoni carichi positivamente (stato non occupato, figura 7b) mentre con elettroni donatori si ottiene un solitone negativo (stato doppiamente occupato, figura 7c).



**Figura 7.** Diagramma dei livelli energetici associati ad un solitone **a)** neutro, **b)** positivo e **c)** negativo.

Dal punto di vista chimico, i solitoni neutri corrispondono a radicali con carica nulla e spin pari a  $\frac{1}{2}$ . I solitoni carichi invece non posseggono spin e possono muoversi lungo il backbone policoniugato per azione di una differenza di potenziale determinando quindi il fenomeno della conducibilità.

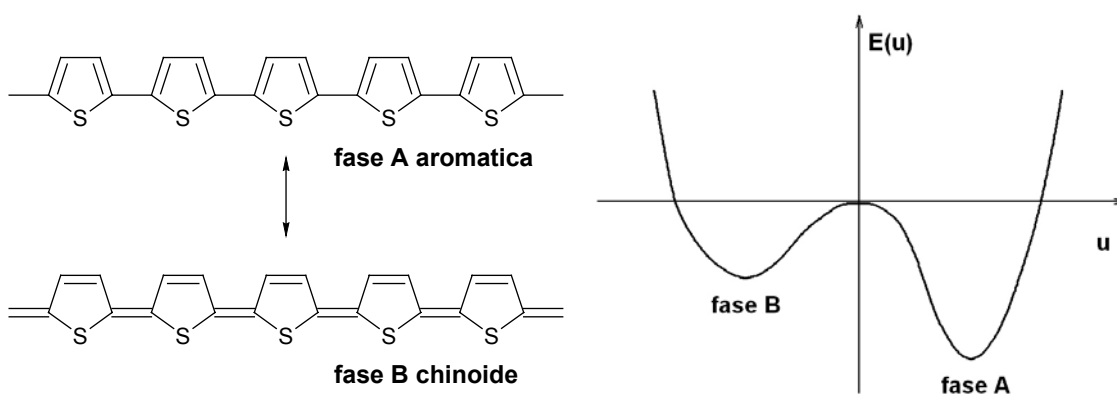
Deve essere infine aggiunto che, sebbene possano esistere difetti singoli in catene imperfette, durante il processo di doping si forma sempre una coppia di difetti definita nella forma di solitone-antisolitone. Le energie di separazione di questa coppia sono state studiate in dettaglio da J. L. Bredas *et al.*<sup>[11]</sup>. I risultati ottenuti indicano che, a bassi livelli di drogaggio, le cariche immesse nella catena macromolecolare poliacetilenica determinano la formazione di trasportatori di carica di tipo *polaronico* e non di solitoni carichi. All'aumentare del drogaggio poi, i *polaroni* evolvono portando nuovamente alla genesi di solitoni carichi.

---

[11] J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev. Part A* **26** (1982) 5843

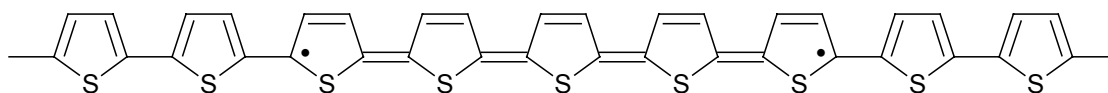
### 1.2.2 Sistemi con stato fondamentale non degenere

Come il PA, tutti gli altri ICPs posseggono due strutture di risonanza, una aromatica ed una chinoide illustrate in figura 8 per il politiofene, un importante polietterociclo coniugato. Le due forme non risultano però isoenergetiche essendo quella chinoide a più alta energia e determinano, di conseguenza, la presenza di uno stato fondamentale non degenere (figura 8).



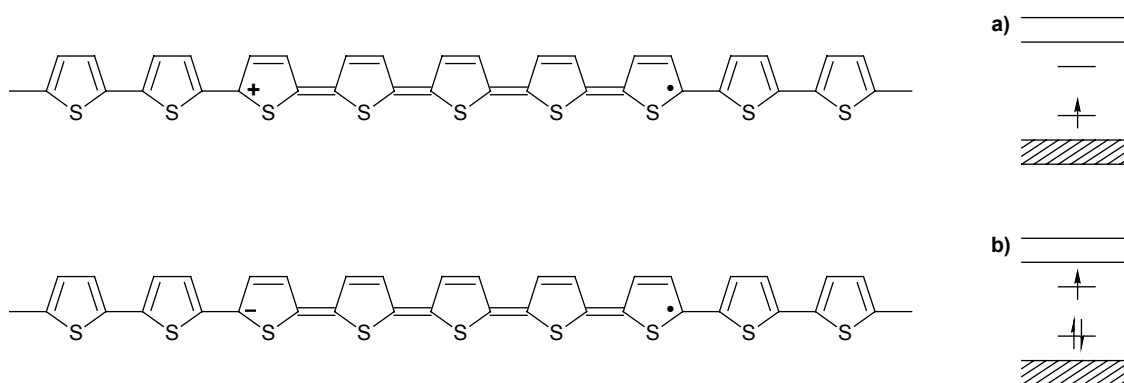
**Figura 8.** Strutture aromatica e chinoide del politiofene e diagramma energetico delle due configurazioni.

Ne deriva che in questi polimeri non è possibile l'esistenza di un unico stato collocato al centro del gap energetico tra le bande  $\pi$  e  $\pi^*$ . I difetti che si formano sono sempre costituiti da coppie solitone-antisolitone e risultano essere "confinati". Tale confinamento deriva dal fatto che questa coppia determina la presenza di un certo numero di anelli in forma chinoide e quindi a più alta energia come illustrato in figura 9. Deve dunque crearsi un compromesso energetico tra la separazione dei difetti e l'estensione del rilassamento del reticolo da essi indotto.



**Figura 9.** La coppia solitone-antisolitone nel politiofene.

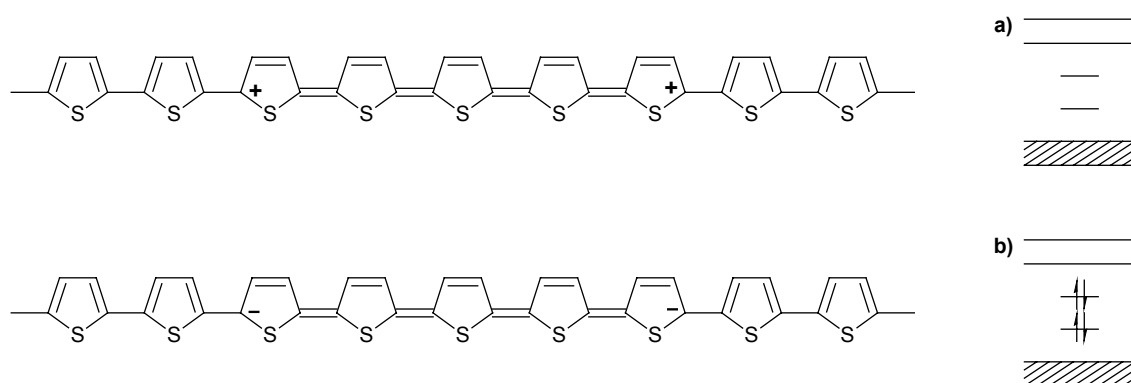
Nel momento in cui un elettrone viene rimosso dal sistema polimerico, o immesso in esso mediante drogaggio, si forma un'entità definita *polarone* che introduce all'interno del gap energetico uno stato di legame ed uno di antilegame. La figura 10 riporta i polaroni con carica positiva e negativa per il PT e i corrispondenti diagrammi energetici. Risulta evidente che, insieme alla carica, queste entità recano anche spin pari a  $\frac{1}{2}$ .



**Figura 10.** Polaroni con carica **a)** positiva e **b)** negativa e corrispondenti diagrammi energetici per il politiofene.

Dal punto di vista dei livelli elettronici la situazione è analoga a quella che si verifica nel *trans*-PA a basso livello di drogaggio come già citato. Contrariamente però a quanto accade nel *trans*-PA, dove i difetti carichi si separano portando alla formazione di solitoni, in tutti gli altri ICPs si osserva la formazione di *bipolaroni* che possono essere visti come dianioni o dicationi recanti spin nullo (figura 11). Sebbene la formazione di un bipolarone comporti

una maggior deformazione del reticolo, risulta essere energeticamente più favorita rispetto alla formazione di due polaroni<sup>[12]</sup>. L'elevata deformazione, derivante dalla presenza del bipolarone, determina un ulteriore innalzamento del livello di non legame oltre la banda di valenza (figura 11) rendendo i processi di ionizzazione più semplici.



**Figura 11.** Bipolaroni con carica **a)** positiva e **b)** negativa e corrispondenti diagrammi energetici per il politiofene.

Le cariche dei bipolaroni sono molto confinate e vengono localizzate per il PT, il PPy e il PPP, mediamente su 5 anelli.

All'aumentare del drogaggio emergono nuovi e numerosi livelli dalla banda  $\pi$  andando a formare una nuova banda a maggior energia. La conducibilità degli ICPs deriverebbe proprio dal moto lungo la macromolecola delle numerose entità bipolaroniche formatesi.

[12] J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev. Part A* **26** (1982) 5843

### 1.3. PROPRIETA' OTTICHE NON LINEARI

Le proprietà di ottica non lineare<sup>[13, 14]</sup> (NLO) derivano dalla struttura elettronica e dalla struttura allo stato solido dei composti organici. Esse conferiscono a tali sistemi molecolari particolari caratteristiche che li rendono adatti per svariate applicazioni nei diversi campi dell'optoelettronica.

L'ottica, lineare e non, è lo studio di quei fenomeni che avvengono come conseguenza delle modificazioni nelle proprietà elettroniche di un materiale indotte dalla presenza di luce. Il termine "non lineare" sta ad indicare che la risposta del sistema ad un campo elettromagnetico applicato non è lineare in funzione del campo stesso. Questo comportamento si presenta solo quando il campione è sottoposto ad una sorgente di luce intensa e coerente quale può essere quella di un laser. Nell'interagire con tale materiale la fase, la frequenza, l'ampiezza o altre caratteristiche di propagazione dell'onda elettromagnetica possono essere alterate. La possibilità di manipolare la luce tramite questi sistemi è alla base di tutte le applicazioni tecnologiche.

Quando un raggio luminoso attraversa un materiale, il campo elettrico interagisce con le cariche presenti portando ad una separazione delle stesse e quindi ad un dipolo indotto con momento  $\mu$ . Per deboli campi applicati lo spostamento delle cariche dalla posizione di equilibrio è proporzionale all'intensità del campo stesso. In tali condizioni il momento è dato da:

$$\mu = \alpha(\omega)E(\omega)$$

dove  $\alpha$  è il tensore di polarizzabilità lineare, alla frequenza ottica  $\omega$ , della molecola o atomo in oggetto e descrive appunto la variazione del momento di dipolo indotto dal vettore campo elettrico  $E$ .

---

[13] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, Cap. 6-7, Ed. H. S. Nalwa, Wiley Chichester, 1997

[14] *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Ed. P. N. Prasad e D. R. Ulrich, Plenum Press New York, 1987



Nel momento in cui un materiale è sottoposto ad un campo elettrico di intensità elevata, quale può essere quello generato da una radiazione laser, la polarizzazione indotta non ha un comportamento lineare. Tale polarizzazione  $\mathbf{p}$  può essere approssimata con una serie di potenze di  $\mathbf{E}$

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E}^2 + \gamma \mathbf{E}^3 + \dots$$

dove  $\beta$  è il tensore di iperpolarizzabilità del primo ordine e  $\gamma$  il tensore di iperpolarizzabilità del secondo ordine.

Per un sistema molecolare vanno descritte le componenti di ogni  $i$ -esima molecola riferite ad un sistema di assi orientato nella direzione del momento di dipolo indotto dal campo:

$$p_i = \alpha_{ij} E_j(\omega) + \beta_{ijk} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \gamma_{ijkl} E_j(\omega_1') E_k(\omega_2') E_l(\omega_3') + \dots$$

qui i pedici  $i, j$  e  $k$  si riferiscono al sistema delle coordinate della molecola.

E' evidente come la polarizzazione non lineare diventi sempre più importante all'aumentare dell'intensità del campo dal momento che essa varia secondo potenze crescenti del campo stesso. Gli effetti di ottica non lineare sono correlati alla polarizzazione non lineare ed i tensori  $\beta$  e  $\gamma$  sono misure degli effetti ottici non lineari rispettivamente del secondo e terzo ordine.

Essendo i sistemi reali mezzi densi ed i parametri ottici misurati su scala macroscopica, è necessaria una procedura di media per correlare i parametri microscopici a quelli macroscopici quindi si introduce la polarizzazione per unità di volume  $\mathbf{P}$ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots$$

dove  $\mathbf{P}_0$  è il dipolo statico del campione,  $\chi^{(n)}$  è la suscettibilità di  $n$ -esimo ordine e corrisponde al relativo coefficiente microscopico. In generale  $\chi^{(n)}$  è un tensore di rango  $(n + 1)$  con  $3^{(n+1)}$  componenti.

Gli effetti NLO dell'n-esimo ordine vengono descritti dal corrispondente tensore. E' facilmente dimostrabile, attraverso considerazioni di simmetria, che le suscettività di ordine pari sono nulle per sistemi che possiedono centro di inversione, mentre i termini dispari sono sempre diversi da zero per qualsiasi tipo di struttura.

La suscettibilità macroscopica lineare  $\chi^{(1)}$ , per un insieme di molecole, può essere correlata alla polarizzazione atomica o molecolare precedentemente descritta,  $\alpha(\omega)$ , attraverso l'equazione

$$\chi^{(1)} = N \alpha F(\omega)$$

dove N è il numero di molecole per unità di volume ed F un fattore locale di campo, alla frequenza  $\omega$ , che prende in considerazione il campo elettrico globale in prossimità della molecola. La polarizzazione indotta può causare un'orientazione spaziale del campo elettrico interno diversa da quella del campo applicato. Di conseguenza, come  $\alpha(\omega)$ , anche  $\chi^{(1)}(\omega)$  è una quantità tensoriale che descrive l'anisotropia del campo elettrico interno. La suscettibilità  $\chi^{(1)}$  può essere correlata a parametri massivi che caratterizzano i materiali come la costante dielettrica  $\epsilon$  o l'indice di rifrazione n, attraverso le espressioni seguenti:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4 \pi \chi^{(1)}(\omega)$$

$$n_c^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4 \pi \chi^{(1)}(\omega)$$

dove  $n_c$  è l'indice di rifrazione complesso che rappresenta, analogamente ad  $\epsilon$ , la risposta ottica di un mezzo alla frequenza  $\omega$ . Risulta evidente che le componenti del tensore  $\chi^{(1)}$  possono essere ricavate da misure di costante dielettrica o di indice di rifrazione.

Per quanto riguarda  $\chi^{(2)}$ , ed il suo relativo microscopico  $\beta$ , valori numerici possono essere dedotti prendendo in considerazione uno degli effetti derivanti appunto dalle proprietà di ottica non lineare quali la cosiddetta generazione della

seconda armonica (SHG). Tale fenomeno è responsabile del raddoppio della frequenza della luce incidente per cui una luce coerente di frequenza  $\omega$  viene convertita ad una luce di frequenza doppia  $2\omega$ . Grazie a questa proprietà è possibile correlare, in maniera relativamente semplice,  $\beta$  con il valore dell'intensità della radiazione luminosa modificata dal campione. Scegliendo un opportuno sistema di riferimento, come ad esempio quello per cui l'asse delle  $z$  (o asse 3) è preso nella direzione del campo elettrico, è possibile semplificare gli elementi del tensore di cui solo alcuni sopravvivono. Uno di questi è il coefficiente definito  $d_{33}$ , che risulta proporzionale alla componente 333 di  $\chi^{(2)}$ , ed è correlabile all'iperpolarizzabilità  $\beta$  tramite la seguente espressione:

$$d_{33} = N f^{\omega} f^{2\omega} \beta \mu E_p / (k T)$$

dove  $N$  è la concentrazione dei gruppi NLO attivi,  $f$  è il fattore del campo locale,  $\mu$  il momento di dipolo del sistema ed  $E_p$  la componente del campo nella direzione di polarizzazione.

Tutte le molecole, se sottoposte ad un campo elettromagnetico di opportuna intensità, sono in grado di generare fenomeni ottici non lineari sebbene, dal punto di vista pratico, siano interessanti solo i sistemi in grado di dare un'elevata risposta senza richiedere condizioni troppo drastiche di eccitazione. Inoltre, gli effetti NLO più studiati, perché più intensi, sono quelli del secondo e del terzo ordine.

### ***1.3.1 Effetti NLO del secondo ordine***

Alcuni tipici effetti NLO del secondo ordine sono di seguito descritti:

- *Generazione di seconda armonica (SHG)*, detta anche *raddoppio di frequenza*: la frequenza della radiazione laser incidente viene raddoppiata in uscita dal materiale.

- *Miscelazione di due onde* (TWM): due raggi laser vengono inviati al materiale e convertiti in un'unica radiazione la cui frequenza è la somma o la differenza di quelle dei raggi incidenti.
- *Oscillatore ottico parametrico* (OPO): la radiazione incidente con frequenza  $\omega$  viene separata in due nuove onde caratterizzate da frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$  tali che  $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ .
- *Effetto elettro-ottico lineare* (LEO) o *effetto Pockel*: applicando un campo elettrico ad un materiale attraversato da una radiazione laser, l'indice di rifrazione del mezzo diventa funzione lineare del campo elettrico applicato.
- *Rettificazione ottica*: il passaggio di una radiazione laser induce una polarizzazione delle molecole del materiale che determina la comparsa di un campo elettrico proporzionale all'intensità del raggio incidente.

### **1.3.2 Effetti NLO del terzo ordine**

- *Generazione di terza armonica* (THG), detta anche *triplicazione di frequenza*: la frequenza della radiazione laser incidente viene triplicata in uscita dal materiale.
- *Miscelazione di quattro onde* (FWM): tre raggi laser vengono inviati al materiale e convertiti in un'unica radiazione la cui frequenza è una combinazione di quelle dei raggi incidenti.
- *Effetto elettro-ottico quadratico* (QEO) o *effetto Kerr DC*: applicando un campo elettrico ad un materiale attraversato da una radiazione laser, l'indice di rifrazione del mezzo diventa funzione quadratica del campo elettrico applicato.
- *Effetto Kerr ottico*: in questo caso, il raggio laser, attraversando il materiale NLO attivo, induce un cambiamento dell'indice di rifrazione

del mezzo, che dipende linearmente dall'intensità luminosa. Ne risulta un fenomeno di "self-focusing" in cui l'alta intensità della radiazione laser tende a focalizzarla senza l'ausilio di alcuna lente.

Gli ICPs non sostituiti, essendo materiali intrinsecamente non centro simmetrici, non presentano attività NLO del secondo ordine; nondimeno, però, possono essere strutturalmente modificati in modo da fornire un'apprezzabile risposta anche del suddetto ordine. Mostrano invece, sempre e comunque, un'intensa attività NLO del terzo ordine poiché la loro struttura elettron-ricca ed altamente delocalizzata determina una facile polarizzabilità.

#### **1.4. CARATTERIZZAZIONE DEI POLIMERI CONDUTTORI**

Come molti altri polimeri, gli ICPs possono essere caratterizzati mediante differenti tecniche di analisi<sup>[15]</sup>. Svariati esempi esistono in letteratura ed includono:

- la voltammetria ciclica per conoscerne i processi redox e valutare possibili candidati per la produzione di batterie e finestre elettrocromiche;
- caratterizzazioni ottiche, sempre per finestre elettrocromiche e materiali con proprietà ottiche non lineari;
- risonanza magnetica nucleare per avere conferme strutturali e informazioni sull'orientazione delle catene e sui moti molecolari;
- cromatografia a permeazione di gel per l'analisi ponderale;
- analisi Raman e IR per l'attribuzione dei moti vibrazionali;
- calorimetria a scansione differenziale ed analisi termogravimetrica per evidenziare le temperature di transizione vetrosa, fusione e decomposizione;

---

[15] J. D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 57

- dipendenza della conducibilità dalla temperatura e dal campo elettrico per comprendere i meccanismi di conduzione;
- misure di elettroluminescenza per valutare il possibile impiego in LED;
- analisi ai raggi X per determinare la struttura cristallina.

## **1.5. APPLICAZIONI DEI POLIMERI CONIUGATI NELLO STATO DROGATO ELETTROCONDUTTORE**

In questo ambito gli ICPs possono essere impiegati in sostituzione dei metalli per le loro migliori proprietà, per la maggior semplicità di lavorazione o per problemi legati alla tossicità e all'inquinamento ambientale. E' possibile utilizzare direttamente questi prodotti per la loro conducibilità oppure sfruttare le variazioni nelle proprietà fisiche del materiale che si manifestano col processo di doping<sup>[16, 17]</sup>.

### ***1.5.1 Dispositivi conduttori***

La più ovvia applicazione degli ICPs è il loro uso come conduttori in grado di combinare l'alta conducibilità con le eccellenti proprietà meccaniche e l'elevata leggerezza delle materie plastiche.

Nella tecnologia moderna esiste una notevole domanda di conduttori trasparenti. Dato il loro elevato coefficiente di estinzione molare, i polimeri coniugati sono trasparenti solo per spessori sottili, ma blends con polimeri isolanti consentono di ottenere una buona trasparenza ottica senza diminuire sensibilmente la conducibilità. La facilità con cui i materiali polimerici possono

---

[16] J. D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 57

[17] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 135

essere processati consente di ottenere coperture antistatiche e fibre omogenee anche in blends con altri polimeri.

### ***1.5.2 Applicazioni radar***

Il rilevamento radar consiste nel determinare posizione, direzione e velocità di un oggetto dall'analisi del segnale ottenuto per riflessione di una radiazione elettromagnetica che investe l'oggetto stesso. La copertura con un polimero conduttore drogato porta all'assorbimento di più del 50% della radiazione incidente e la porzione riflessa ha caratteristiche tali da non rendere distinguibile l'oggetto dall'ambiente rendendolo completamente invisibile al controllo radar. Ne deriva un notevole interesse, soprattutto militare, per la produzione di diversi sistemi di scudo.

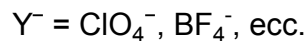
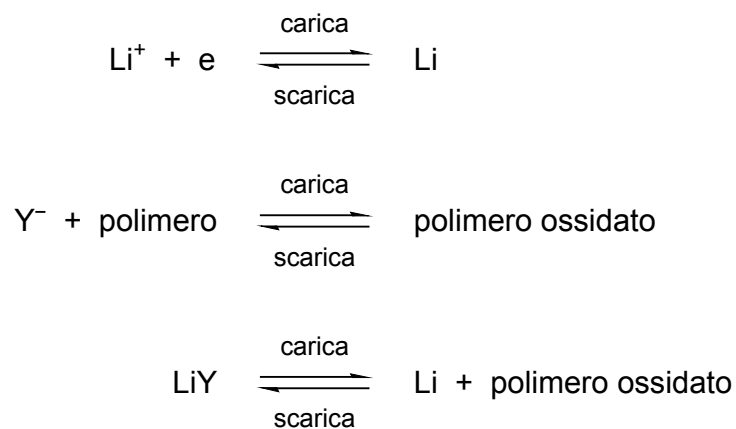
### ***1.5.3 Protezione dalla corrosione***

Gli attuali metodi di protezione dalla corrosione, soprattutto marina, impiegano elettrodi metallici sacrificali che si ossidano al posto del substrato determinando un elevato impatto ambientale a causa del rilascio di metalli tossici. Anche il rivestimento con resine epossidiche è molto diffuso, ma poco duraturo poiché una piccola frattura espone il substrato all'ossidazione. La copertura con polimeri conduttori con più basso potenziale di ossidazione del substrato da proteggere, oltre ad esercitare la funzione di schermo fisico, fa sì che siano essi stessi ad essere interessati dall'ossidazione anche in caso di crepe. Inoltre i polimeri coniugati, nello stato drogato, sono completamente insolubili quindi la copertura continua a resistere eliminando il problema del rilascio ambientale. In alternativa, possono essere impiegati anche polimeri conduttori con più alto potenziale di ossidazione del substrato. In questo caso, il polimero

reagisce col materiale da proteggere determinando la passivazione della superficie esposta.

### 1.5.4 Batterie

L'ambito degli accumulatori di elettricità<sup>[18]</sup> è stato uno dei primi in cui gli ICPs hanno dimostrato un impatto commerciale. Nelle batterie sono presenti un catodo ed un anodo che vengono rispettivamente ridotti ed ossidati reversibilmente grazie alla presenza di un elettrolita di supporto che separa i due elettrodi e funge da sorgente di ioni per il bilanciamento della reazione redox. Gli ICPs possono essere impiegati come catodi offrendo facilità di fabbricazione, processabilità e basso peso. Interessanti sono le batterie litio-polimeriche che contemplano le seguenti reazioni redox:

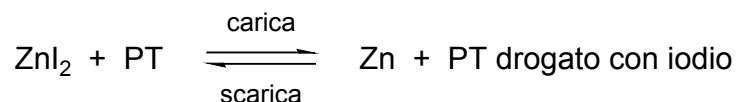



---

[18] D. Cumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym. J.* **34** (1996) 1053



Similmente, la reazione di carica/scarica illustrata avviene quando una soluzione di  $ZnI_2$  è elettrolizzata usando Zn e politiofene (PT) come elettrodi negativo e positivo:



### ***1.5.5 Catalizzatori***

La superficie drogata di un ICP costituisce un materiale ibrido che può essere visto come un catalizzatore eterogeneo supportato su matrice polimerica impiegabile in numerosi processi industriali come la conversione degli alcoli o l'ossidazione delle olefine. La dispersione della specie catalitica via drogaggio ed il legame chimico che si instaura col supporto prevengono il rilascio del catalizzatore stesso. Inoltre, la possibilità di variare facilmente il livello di drogaggio consente di modulare agevolmente l'attività catalitica del sistema.

### ***1.5.6 Celle elettrocromiche***

Gli ICPs mostrano differenti proprietà ottiche nello stato neutro e in quello drogato. Il drogaggio può essere indotto elettrochimicamente determinando il cosiddetto *effetto elettrocromico*. Le finestre elettrocromiche si basano su tale principio. Generalmente, un sottile elettrodo di polimero conduttore, un opportuno elettrolita trasparente ed un contro-elettrodo anch'esso trasparente vengono assemblati in un sistema a sandwich. L'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi induce il drogaggio del polimero e, di conseguenza, una variazione del suo colore.

### 1.5.7 Sensori

I polimeri coniugati offrono la possibilità di accoppiare l'interazione con un analita ad una risposta osservabile dal momento che tale processo determina, generalmente, una variazione conformazionale del backbone policoniugato con conseguente modifica delle sue proprietà ottiche o elettrochimiche. Ne deriva il possibile impiego degli ICPs nell'ambito della sensoristica<sup>[19]</sup> dove strutture polimeriche garantiscono una più alta sensibilità rispetto a quelle molecolari.

I sensori a base di ICPs sfruttano diversi schemi. Sensori conduttometrici registrano una variazione di conducibilità del polimero, sia allo stato neutro che drogato, per mezzo di una coppia di elettrodi. Sensori potenziometrici misurano invece la modifica del potenziale del sistema e richiedono, semplicemente, l'immobilizzazione del polimero su un elettrodo. Esistono inoltre sensori ottici ad esempio colorimetrici o di fluorescenza.

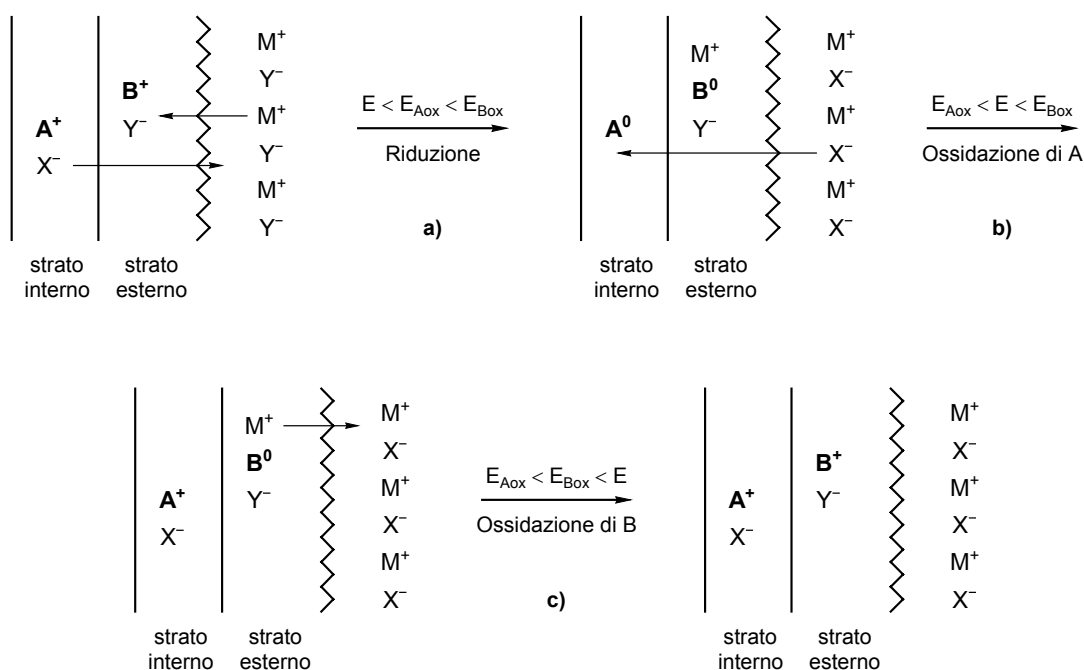
Gli ICPs non modificati sono sensibili, in modo non selettivo, al pH ed a molti analiti come vapori organici, ossigeno, ossidi di azoto, ammine, idrazine, umidità, ioni vari e citocromo C. La funzionalizzazione con catene polialchiliterree, eteri corona e aza eteri corona consente di ottenere selettività specifica per i cationi; con leganti a base piridinica possono essere determinati i metalli; sostituenti chirali esibiscono enantioselettività verso ioni dopanti chirali; metallocianine, metalloporfirine e calixareni danno un'elevata risposta ionocromica. Possono inoltre essere sfruttate semplici interazioni acido-base per la determinazione di cationi ed anioni o per lo sviluppo di sensori biologici per la ricognizione di proteine, sequenze di DNA o RNA ed enzimi.

---

[19] D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2537

### 1.5.8 Applicazioni per il rilascio controllato

Ioni inorganici e ioni biologici possono essere selettivamente rilasciati da sistemi polimerici mediante l'applicazione di un potenziale controllato. Un semplice dispositivo ed il suo funzionamento sono illustrati in figura 12. Un polimero conduttore **A**, con potenziale di ossidazione  $E_{A_{Ox}}$ , è elettrodepositato su un substrato con un contro-ione mobile  $X^-$ . Un secondo polimero **B**, con potenziale di ossidazione  $E_{B_{Ox}}$  superiore a quello di **A**, è elettrodepositato sul film di **A** usando un contro-ione non mobile  $Y^-$ . Il sistema risulta quindi esposto, dalla parte di **B**, alla soluzione dell'elettrolita. Durante la riduzione completa (figura 12a) l'anione  $X^-$  esce dal dispositivo e, poiché  $Y^-$  è immobile, il bilanciamento della carica non si può che ottenere per ingresso di un catione  $M^+$  dalla soluzione esterna di elettrolita. L'ossidazione selettiva di **A** richiama nuovamente  $X^-$  nello strato interno (figura 12b) mentre con l'ossidazione di **B** si libera ancora una volta  $M^+$  (figura 12c).



**Figura 12.** Trasporto selettivo di ioni ad opera di un bistrato elettroattivo.

Il trasporto di ioni in funzione del potenziale è un interessante sistema di dosaggio di farmaci a sistemi biologici. Ciclando il potenziale con  $E < E_{Aox} < E_{Box}$  è possibile dispensare anioni e ricevere cationi, nel ciclo di ritorno con  $E_{Aox} < E < E_{Box}$  si rilasciano solo anioni oppure solo cationi con  $E_{Aox} < E_{Box} < E$ .

### ***1.5.9 Altri impieghi***

Il controllo della permeabilità e della selettività di film polimerici mediante cicli di drogaggio e de-drogaggio consente l'impiego degli ICPs come membrane per la separazione di gas e liquidi.

Tramite la variazione di volume indotta dal drogaggio è possibile inoltre convertire l'energia elettrica in lavoro meccanico producendo così sistemi attuatori.

## **1.6. APPLICAZIONI DEI POLIMERI CONIUGATI NELLO STATO NEUTRO SEMI-CONDUTTORE**

I polimeri coniugati non drogati sono semi-conduttori il cui gap energetico dipende non solo dalla costituzione chimica del backbone, ma anche dalla natura dei sostituenti vincolati alla catena principale. Di conseguenza, le proprietà degli ICPs possono essere ampiamente modificate grazie ad un'appropriata funzionalizzazione<sup>[20, 21]</sup>.

---

[20] J. D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 57

[21] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **27** (2002) 135

### ***1.6.1 Proprietà ottiche non lineari del terzo ordine***

I polimeri coniugati, data la presenza di elettroni  $\pi$  altamente delocalizzati, mostrano un'elevata risposta ottica non lineare del terzo ordine. Sfruttando il fenomeno della generazione della terza armonica e la modifica dell'indice di rifrazione in funzione della frequenza della radiazione incidente possono essere sviluppati dispositivi in cui il polimero è completamente riflettente per poterlo impiegare come protezione da raggi laser o per la preparazione di switches ottici ed elettro-ottici.

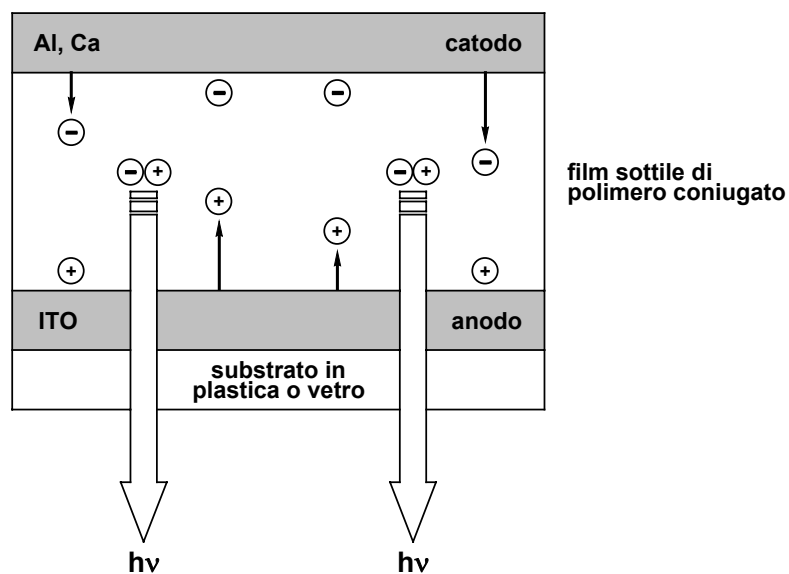
### ***1.6.2 Diodi emettitori di luce (LEDs)***

Gli studi svolti da Friend *et al.*<sup>[22]</sup> sull'elettroluminescenza del PPP hanno aperto una nuova frontiera per l'impiego degli ICPs in questo settore che sfrutta, appunto, tale fenomeno. L'elettroluminescenza può essere definita, in modo molto semplice, come la generazione di luce indotta dall'eccitazione elettrica.

Nella sua più semplice versione, un LED consiste in uno strato singolo di un polimero elettroluminescente racchiuso tra due elettrodi di cui uno trasparente alla luce prodotta durante l'effetto di elettroluminescenza (figura 13). Quest'ultimo è normalmente l'anodo (elettrodo che inietta le vacanze elettroniche o "buche") ed è costituito da uno strato di ossido di indio/stagno (ITO). Il catodo, che genera elettroni, deve essere composto da un materiale facilmente ossidabile come Ca, Mg o Al.

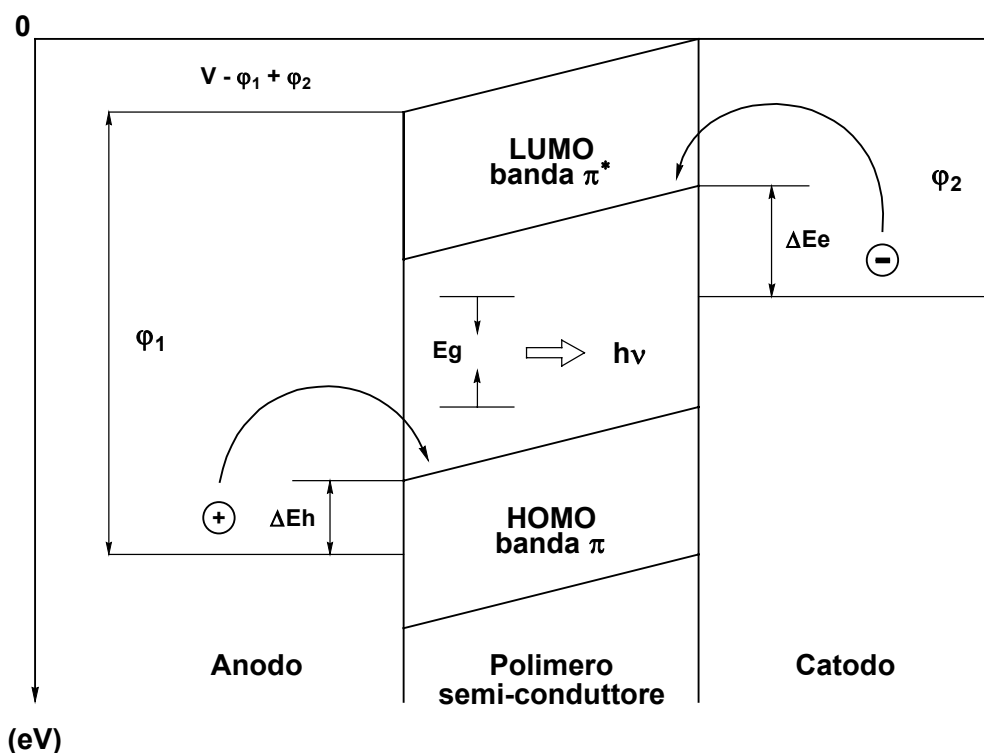
---

[22] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **347** (1990) 539



**Figura 13.** Struttura schematica di un LED a strato singolo.

Fino ad un determinato voltaggio di soglia non circola corrente, oltre tale valore la corrente aumenta velocemente all'aumentare del voltaggio applicato. Trasportatori di carica opposti, cioè buche ed elettroni, vengono iniettati nello strato di polimero coniugato rispettivamente da anodo e catodo. Le vacanze vengono generate nell'orbitale occupato a più alta energia (HOMO) della banda  $\pi$  di valenza mentre gli elettroni vengono iniettati nell'orbitale non occupato a più bassa energia (LUMO) della banda  $\pi^*$  di conduzione come schematicamente riportato in figura 14. In entrambi gli elettrodi esistono chiaramente barriere di potenziale che devono essere superate per introdurre cariche nel polimero. Il processo può portare alla formazione di stati eccitati di singoletto o tripletto dei quali solo il primo decade con un processo radiativo con formazione di luce.



**Figura 14.** Diagramma delle bande per un LED a strato singolo.

Nei polimeri coniugati le cariche positive posseggono una maggior mobilità quindi l'elettroluminescenza si sviluppa principalmente nelle vicinanze del catodo. In questa zona, purtroppo, la probabilità di una ricombinazione delle cariche non radiativa è più alta con conseguente diminuzione di efficienza del dispositivo. Per ovviare a tale inconveniente si può impiegare un sistema bistrato in cui tra catodo e polimero viene inserito uno strato trasportatore di elettroni.

La frequenza della luce emessa è circa pari alla differenza tra i potenziali di ossidazione e riduzione del polimero e, dal momento che è possibile sintetizzare una vasta gamma di strutture polimeriche, possono essere ottenuti display multicolore.

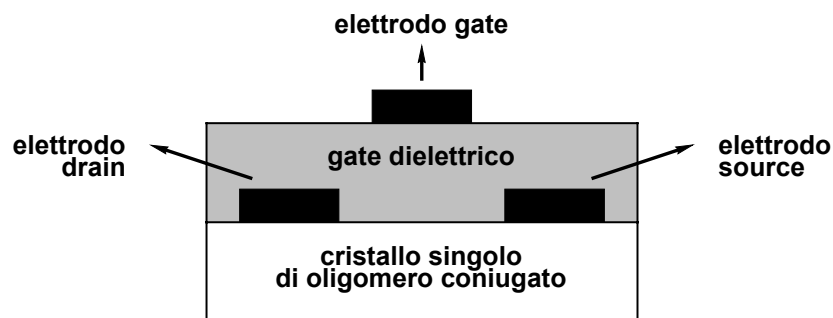
### ***1.6.3 Celle fotovoltaiche***

Le celle fotovoltaiche consentono di trasformare la radiazione luminosa in energia elettrica e possono quindi essere considerate come l'inverso di un LED. Sfortunatamente, la generazione di cariche foto-indotte, necessaria per il funzionamento del dispositivo, ha un'efficienza estremamente bassa poiché gli ICPs sono elettroni-donatori se sottoposti a fotoeccitazione. Se una molecola elettroni-accettrice è disponibile nelle immediate vicinanze avviene una separazione di carica dovuta al trasferimento elettronico fotoindotto. In questo caso nel backbone coniugato si forma una configurazione di immagazzinamento stabile di carica cioè un polarone positivo altamente delocalizzato e mobile. Le molecole di fullerene sono molto efficaci come elettroni-accettori. E' quindi possibile immaginare una cella fotovoltaica bistrato in cui uno strato di fullerene è inserito tra polimero e catodo migliorando notevolmente l'efficienza fotovoltaica e la corrente fotoindotta.

### ***1.6.4 Transistori a effetto di campo (FET)***

Si tratta di dispositivi elettronici che giocano un ruolo fondamentale nell'elettronica moderna dal momento che costituiscono, ad esempio, parte integrante dei chips per computer. Un FET è formato da uno strato semiconduttore su cui vengono depositati due elettrodi di cui uno dispensatore di elettroni (source) ed uno che invece richiama la carica (drain). Essi sono separati tra di loro e da un terzo elettrodo (gate) da uno strato dielettrico come schematizzato in figura 15.





**Figura 15.** Struttura schematica di un FET.

Se non si applica voltaggio tra source e drain il dispositivo è nello stato isolante (OFF). Il FET diventa conduttore (ON) applicando una differenza di potenziale tra gli elettrodi source e drain attraverso il semiconduttore organico. Il terzo elettrodo, gate, permette, attraverso piccole variazioni di voltaggio, di controllare la concentrazione di cariche generate nel polimero con un principio che ricalca il funzionamento delle vecchie valvole termoioniche.

## 2. IL POLITIOFENE ED I SUOI DERIVATI

Tra i polimeri conduttori, il politiofene (PT) risulta particolarmente interessante e molto studiato grazie alla sua elevata stabilità all'aria e all'umidità sia nello stato neutro che drogato. La relativa facilità con cui è possibile funzionalizzare l'anello eterociclico inoltre, permette di sintetizzare una vasta gamma di derivati impiegabili in diversi settori.

### 2.1. IL POLITIOFENE

Il PT è stato oggetto di notevole attenzione per la sua elevata conducibilità (10-100 S/cm) e la sua elevata stabilità<sup>[1]</sup> (allo stato neutro fino a 350°C in aria e 900°C in atmosfera inerte) che deriva dal suo alto potenziale redox ( $E^0 = 0.70\text{V}$ ). La sua completa insolubilità anche a bassi pesi molecolari, imputabile ad interazioni di tipo  $\pi$ -stacking, ne limita però la processabilità e, di conseguenza, le applicazioni a livello industriale. Verranno comunque indicate le tecniche di sintesi di tale prodotto poiché su di esse si basano i metodi di preparazione dei suoi derivati solubili. Esse mirano ovviamente ad ottenere un polimero in cui gli anelli tiofenici sono legati tra loro esclusivamente tramite le posizioni  $\alpha$  poiché concatenamenti in  $\beta$  portano alla diminuzione della delocalizzazione elettronica e, di conseguenza, di tutte le proprietà che da essa derivano.

Due sono le tecniche principali per la sintesi del PT e dei suoi derivati: la polimerizzazione elettrochimica e quella chimica.

---

[1] J. L. Bredas, B. Themans, *J. Am. Phys. Soc.* **29** (1984) 6761

### 2.1.1 Sintesi elettrochimica

Il politiofene può essere sintetizzato sia mediante polimerizzazione catodica che anionica<sup>[2]</sup>. Nel primo caso viene coinvolta l'elettroriduzione del complesso (2-bromo-5-tienil)trifenil nichel bromuro in acetonitrile. Il principale inconveniente di tale metodo deriva dal fatto che il polimero viene prodotto nello stato neutro quindi porta in breve alla passivazione dell'elettrodo e lo spessore del film così ottenuto non supera i 100 nm. Tale procedura però è l'unica applicabile quando si utilizzano elettrodi costituiti da un materiale suscettibile di corrosione anodica.

L'elettropolimerizzazione anodica, più conveniente e largamente impiegata, non necessita di catalizzatore e consente di depositare un film di polimero già drogato direttamente sull'elettrodo. Lo spessore di tale film è facilmente controllabile ed è possibile procedere ad una caratterizzazione *in situ* del processo di crescita del polimero mediante tecniche elettrochimiche e/o spettroelettrochimiche.

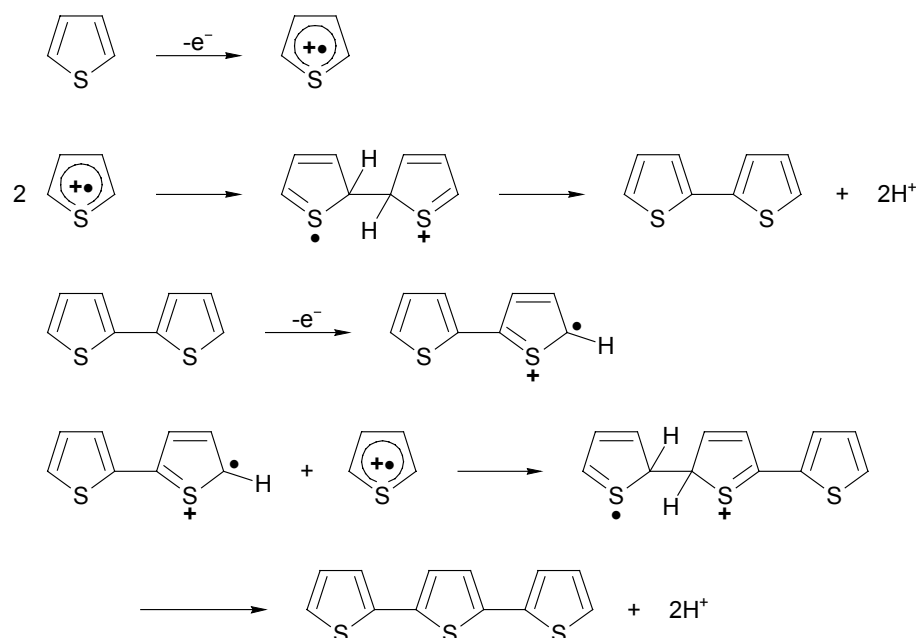
Il processo inizia con la formazione di specie cariche sulla superficie dell'anodo per ossidazione del monomero. La stechiometria richiesta è di due moli di elettroni per ogni mole di monomero e un lieve eccesso di carica impiegata per il doping del polimero. La figura 16 rappresenta il meccanismo proposto per l'elettropolimerizzazione del tiofene e, in generale, degli eterocicli. Il primo step elettrochimico consiste nell'ossidazione del monomero a radical-catione. Poiché la reazione di trasferimento elettronico è più veloce della diffusione del monomero dalla soluzione, ne segue che in prossimità dell'elettrodo venga mantenuta un'alta concentrazione di radicali. Il secondo step coinvolge il coupling di due radicali per la formazione di un diidro dimero dicationico che evolve a dimero per perdita di due protoni e riaromatizzazione

---

[2] J. Roncali, *Chem. Rev.* **92** (1992) 711

che costituisce la driving-force del processo. A causa del potenziale applicato, il dimero, che è più facilmente ossidabile del monomero, viene convertito a radical-catione. Il coupling con un radical-catione del monomero e la successiva riaromatizzazione porta alla formazione del trimero che ricomincia il ciclo fino a che l'oligomero ottenuto non diventa insolubile e precipita sulla superficie dell'elettrodo.

Va comunque sottolineato che molti step del processo non sono ancora completamente noti e sono attualmente oggetto di interpretazioni alquanto controverse.



**Figura 16.** Meccanismo di elettropolimerizzazione del tiofene.

Le condizioni di polimerizzazione influenzano notevolmente la struttura e le proprietà del PT che viene ottenuto. E' indispensabile impiegare solventi anidri, aprotici, scarsamente nucleofili, con alta costante dielettrica e stabili ai potenziali impiegati (~1.4-2.3 V/SCE) come l'acetonitrile, il benzonitrile, il nitrobenzene e il propilene carbonato. Le basse temperature consentono di

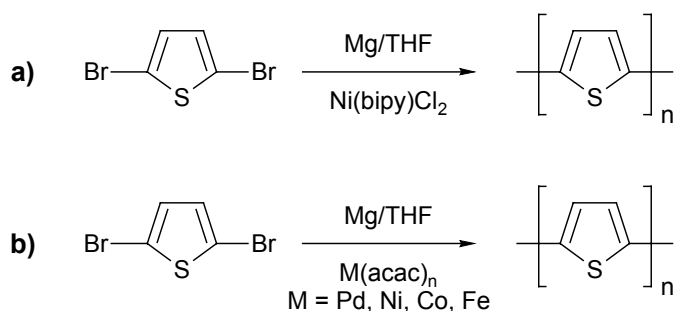
preparare PT con più alta lunghezza media di coniugazione poiché limitano la formazione di difetti di concatenamento di tipo  $\alpha$ - $\beta$ . L'anodo deve essere costituito da un metallo nobile (platino o oro) o da un vetro ricoperto di ITO affinché il polimero possa depositarsi stabilmente su di esso. La deposizione può essere sia potenziometrica che galvanostatica avendo cura di non impiegare potenziali troppo elevati per non incorrere nella degradazione del polimero.

### 2.1.2 Sintesi chimica

Le prime sintesi chimiche<sup>[3]</sup> del PT furono riportate nel 1980 ad opera di due gruppi di ricerca ed entrambe si basano sulla policondensazione del 2,5-dibromotiofene catalizzata da metalli di transizione.

La procedura di Yamamoto (schema 1a) contempla la reazione del 2,5-dibromotiofene con Mg per la formazione del corrispondente reattivo di Grignard in posizione 2 o 5 ed il suo successivo omo-coupling catalizzato da nichel(bipiridina)dicloruro.

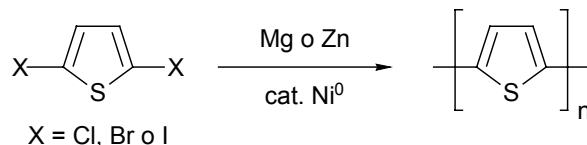
Lin e Dudeck impiegano una procedura analoga (schema 1b) usando però  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (acac = acetilacetato) o  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  o  $\text{Co}(\text{acac})_2$  o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .



**Schema 1.** Sintesi del PT secondo **a)** Yamamoto e **b)** Lin e Dudek.

[3] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **10** (1998) 93

I 2,5-dialogenotiofeni possono essere anche polimerizzati per policondensazione dealogenativa con catalizzatori a base di Ni<sup>0</sup> come illustrato nello schema 2.

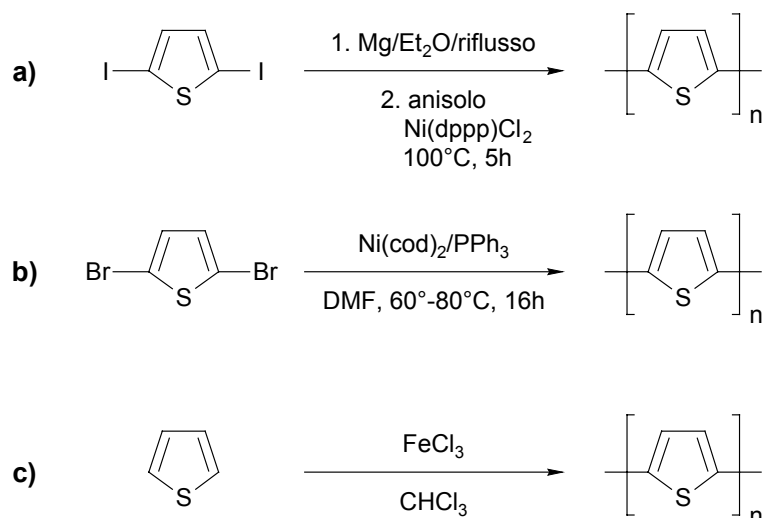


**Schema 2.** Policondensazione dealogenativa.

Wudl ed i suoi collaboratori prepararono lo iodomagnesioiodotiofene a partire dal 2,5-diiodotiofene in etere etilico e, dall'omo-coupling catalizzato da Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dppp = 1,3-difenilfosfinopropano) in anisolo a caldo, ottennero il corrispondente polimero (schema 3a).

Una nuova procedura di Yamamoto (schema 3b) conduce ad una resa quantitativa in PT a partire da 2,5-dibromotiofene, Ni(cod)<sub>2</sub> (cod = cicloottadiene) e trifenilfosfina in N,N-dimetilformammide (DMF) a caldo.

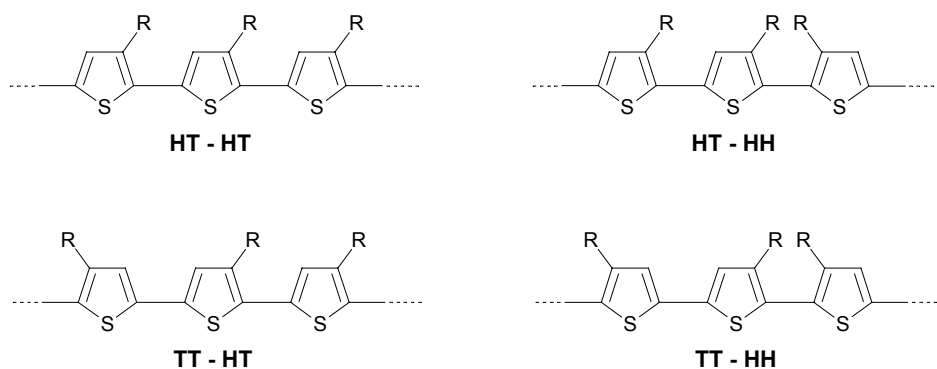
Sugimoto propone invece la polimerizzazione ossidativa che consente di ottenere il PT per ossidazione diretta del tiofene con tricloruro ferrico (schema 3c).



**Schema 3.** Sintesi del PT secondo **a)** Wudl, **b)** Yamamoto, **c)** Sugimoto.

## 2.2. POLITIOFENI 3-ALCHIL FUNZIONALIZZATI

L'inserimento di catene alchiliche nella posizione 3 dell'anello tiofenico consente di ovviare all'intrinseca insolubilità del PT in maniera molto efficace dal momento che i poli[(3-alkil)tiofeni] (PATs) così ottenuti sono ben solubili in molti comuni solventi organici, come ad esempio  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, xilene, toluene, anisolo, nitrobenzene, benzonitrile e nitropropano, anche ad elevati pesi molecolari. Questo tipo di funzionalizzazione penalizza in modo molto blando la conducibilità non limitando l'impiego pratico di questi prodotti. La prima sintesi chimica dei PATs, una policondensazione con derivati organometallici, è riportata da Elsenbaumer *et al.*<sup>[4]</sup> e mette in evidenza come la solubilità possa essere ottenuta con una catena oligometilenica recante almeno quattro atomi di carbonio. I PATs conservano l'elevata stabilità del PT a cui associano un'ottima filmabilità consentendo la preparazione di film polimerici omogenei ed autoconsistenti. Con l'introduzione di un sostituito in posizione 3 del tiofene, l'unità ripetente non risulta più centrosimmetrica e le posizioni 2 e 5 non sono più equivalenti. Ne deriva la possibilità di ottenere diversi regioisomeri in cui le unità tiofeniche possono essere concatenate testa-coda (HT, cioè 2-5'), testa-testa (HH, cioè 2-2') e coda coda (TT, cioè 5-5'). Ciò determina l'occorrenza delle quattro triadi illustrate in figura 17.



**Figura 17.** Possibili triadi per i PATs.

[4] G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **17** (1986) 1346

## 2.3. SINTESI DEI PATs

Con le più comuni tecniche sintetiche si ottengono, generalmente, PATs con concatenamento variabile, ma mediante opportune strategie sintetiche è possibile preparare anche sistemi regioregolari come successivamente sarà descritto.

### 2.3.1 Polimerizzazione elettrochimica

L'elettropolimerizzazione dei 3-alciltiofeni<sup>[5]</sup> viene effettuata in condizioni analoghe a quelle già descritte per il tiofene. Chiaramente deve essere preventivamente studiato il comportamento elettrochimico del monomero operando una voltammetria ciclica, in condizioni di bassissima concentrazione del monomero stesso per evitarne la polimerizzazione, in modo da determinare il valore di potenziale ottimale da impiegare per la sintesi del polimero.

### 2.3.2 Polimerizzazioni di cross-coupling catalizzate da metalli

Nella prima di queste sintesi<sup>[6]</sup>, un 2,5-diiodo-3-alciltiofene (schema 4a) è trattato con un equivalente di Mg in THF generando una miscela di specie Grignard. Si aggiunge una quantità catalitica di Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> e, per coupling alogeno-Grignard, si forma il polimero contenente solo concatenamenti 2,5 e caratterizzato da una regiospecificità di tipo random.

I PATs possono essere anche sintetizzati sempre da 2,5-diiodo-3-alciltiofeni, ma mediante coupling catalizzato da nichel zerovalente (schema 4b) in condizioni analoghe a quelle impiegate per la preparazione del PT. L'unica

---

[5] J. Roncali, *Chem. Rev.* **92** (1992) 711

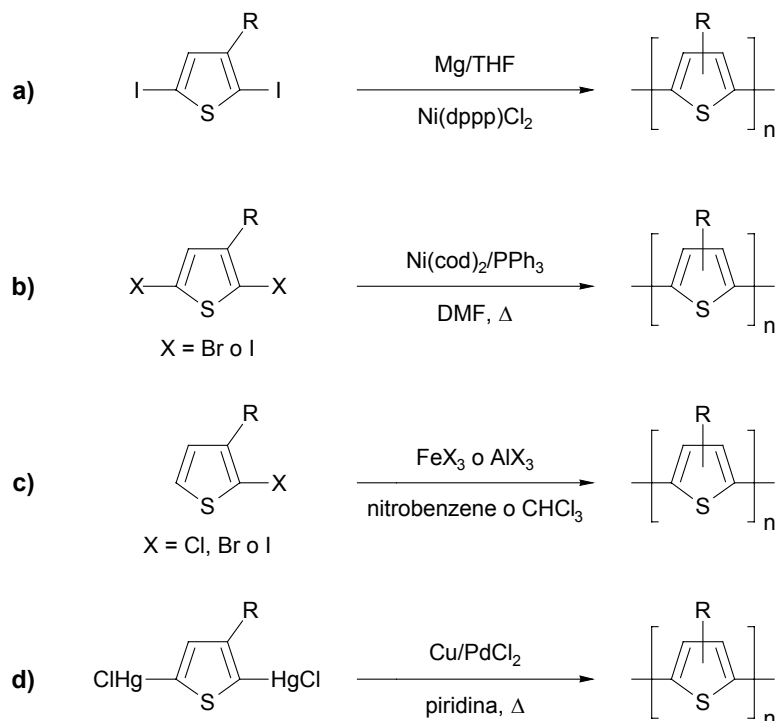
[6] G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **17** (1986) 1346



differenza consiste nei tempi di reazione che sono dilatati per i PATs per cui risulta consigliabile l'impiego di diiodotiofeni più reattivi dei corrispondenti dibromoderivati. La polimerizzazione avviene prevalentemente mediante coupling 5-5' quindi il prodotto ottenuto presenta alta percentuale di concatenamenti HH-TT. Ciò deriva, probabilmente, dalla addizione ossidativa selettiva del Ni alla posizione 5 del monomero, quella meno ingombra stericamente.

Un'altra tecnica contempla la polimerizzazione per deidroalogenazione di 2-alogeno-3-alciltiofeni con alogenuri metallici come  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{FeCl}_3$  (schema 4c) che porta a prodotti con bassissima percentuale di impurezze metalliche, elevati pesi molecolari e concatenamenti sempre regiorandom.

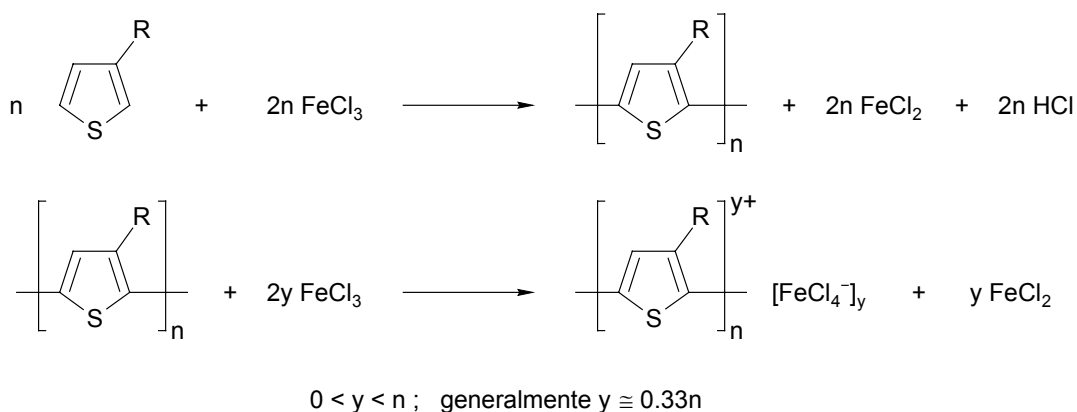
Infine, il metodo proposto da Curtis *et al.* prevede la polimerizzazione di 2,5-bis(cloromercurio)-3-alciltiofeni usando polvere di rame ed una quantità catalitica di  $\text{PdCl}_2$  in piridina (schema 4d). Anche in questo caso il metodo non è regiospecifico e conduce, ancora una volta, a polimeri regiorandom.



**Schema 4.** Polimerizzazioni di cross-coupling catalizzate da metalli.

### 2.3.3 Polimerizzazione ossidativa

Con questa tecnica<sup>[7]</sup> possono essere ottenuti PATs facendo reagire un 3-alciltiofene con FeCl<sub>3</sub>, che si comporta sia da agente polimerizzante sia da drogante per il polimero, che si forma come illustrato nello schema 5.



**Schema 5.** Polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub>.

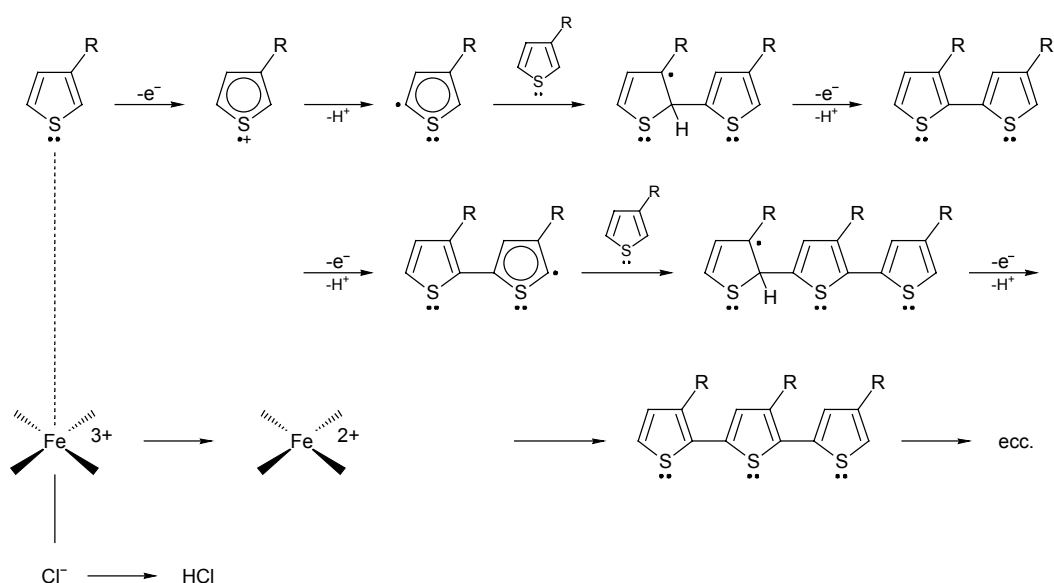
Si impiegano mezzi di reazione in cui l'ossidante sia insolubile, come ad esempio CHCl<sub>3</sub> o CCl<sub>4</sub>, in modo da mantenere attive le sue lacune di coordinazione che gli forniscono il carattere di acido di Lewis. In soluzione infatti, esso si trasforma nel dimero Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> privo di orbitali liberi. Il cloruro ferrico viene impiegato con un eccesso pari a 4 volte le moli di monomero da polimerizzare poiché viene consumato anche per dare HFeCl<sub>4</sub> per reazione con l'HCl che si svolge durante la reazione. Si lavora sotto vigoroso flusso di gas inerte per evitare la presenza di ossigeno che potrebbe interferire col meccanismo di polimerizzazione e, contemporaneamente, allontanare l'HCl svoltosi.

Il meccanismo di reazione proposto inizia con la formazione del radical-catione tiofenico che evolve a 5-tienilradicale (più stabile di

---

[7] V. M. Niemi, P. Knuuttila, J. E. Osterholm, J. Korvola, *Polymer* **33** (1992) 1559

1.456 KJ/mole del 2-tienilradicale) come riportato in figura 18. L'accoppiamento con un'altra molecola di monomero tiofenico nella posizione a maggiore densità elettronica (la 2, con carica atomica superiore a quella in posizione 5 di 0.0122 ue) e la successiva riaromatizzazione del sistema, per perdita di un protone e ulteriore ossidazione, conduce alla formazione di un dimero. Quest'ultimo, viene nuovamente ossidato ed il ciclo riprende consentendo la crescita della macromolecola.



**Figura 18.** Meccanismo di polimerizzazione ossidativa.

Ne consegue che, grazie al debole effetto induttivo prodotto dal sostituente alchilico in posizione 3 all'anello eterociclico, il processo di sintesi risulta regioselettivo portando ad un polimero con una percentuale di concatenamenti HT mediamente pari al 75%.

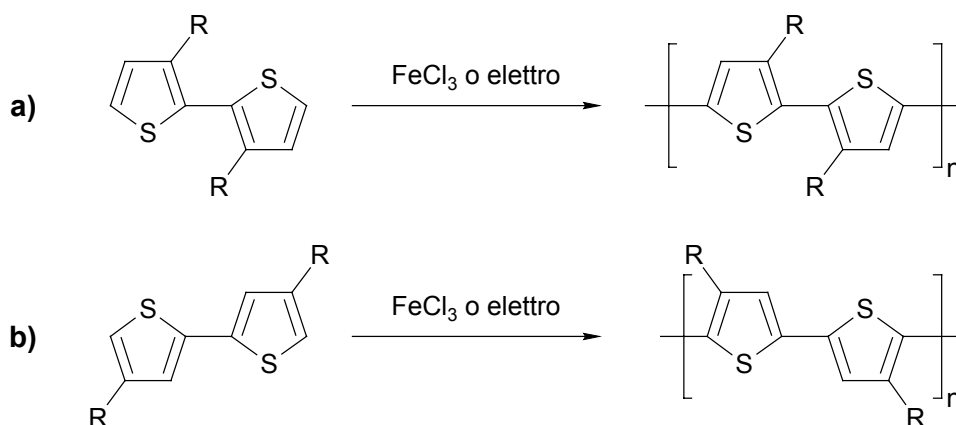
Questa tecnica, rispetto a quelle precedentemente descritte, è particolarmente semplice e conveniente poiché garantisce buone rese ed elevati pesi molecolari in tempi brevi (generalmente 1 ora) operando a temperatura ambiente ed impiegando un reagente economico e atossico come il tricloruro

ferrico. Consente inoltre di ottenere il polimero direttamente nella sua forma elettroconduttrice.

Recenti sviluppi di questa tecnica<sup>[8, 9]</sup> contemplano la precipitazione *in situ* dell'FeCl<sub>3</sub> mediante aggiunta di una soluzione satura di ossidante in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> a CCl<sub>4</sub> in cui non è solubile. Il tricloruro ferrico precipita così in una forma finemente dispersa altamente attiva che permette la sintesi di polimeri con pesi molecolari più moderati evitando completamente la formazione di prodotto insolubile.

## 2.4. SINTESI DI PATs REGIOREGOLARI

Per i politiofeni 3-funzionalizzati possono essere definiti due tipi di concatenamento regolare: HH-TT e HT. Prodotti appartenenti alla prima classe possono essere agevolmente ottenuti per polimerizzazione ossidativa sia di un dimero HH, cioè un 3,3'-dialchil-2,2'-bitiofene, che di uno TT, 4,4'-dialchil-2,2'-bitiofene come illustrato nello schema 6.



**Schema 6.** Sintesi di un PAT HH-TT regioregolare a partire **a)** da un dimero HH, **b)** da un dimero TT.

[8] P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, L. Paganin, C. Della Casa, F. Bertinelli, M. Casalboni, F. Sarcinelli, A. Quatela, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 1982

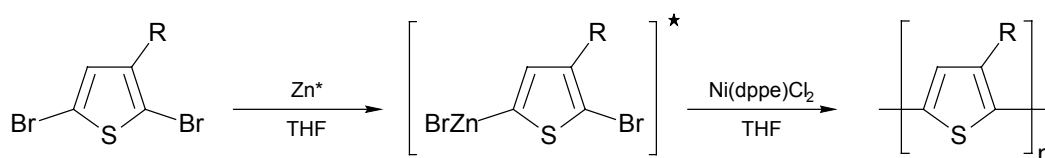
[9] P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, L. Paganin, D. Caretti, F. Parenti, *Polymer* **45** (2004) 8629

Le sintesi di polimeri concatenati prevalentemente HT sono generalmente più laboriose, ma molto studiate ed impiegate giacché questo tipo di configurazione garantisce la maggior lunghezza media di coniugazione e, di conseguenza, migliori proprietà elettroniche. Gli anelli eterociclici, infatti, prediligono un'orientazione di tipo *trans*-coplanare ottenibile quasi esclusivamente con concatenamenti HT, per i quali sono stati calcolati<sup>[10]</sup> angoli torsionali tra gli anelli di soli 7°-8°. Le giunzioni HH mostrano invece una deviazione dalla coplanarità di circa 40°, un valore troppo alto che non garantisce una sufficiente sovrapposizione di orbitali e, di conseguenza, una struttura con un'elevata estensione della coniugazione lungo tutto il backbone.

PATs con elevata percentuale di concatenamenti HT vengono generalmente sintetizzati a partire da monomeri alchiltiofenici in cui le posizioni 2 e 5 sono funzionalizzate con gruppi distinti mutuamente reattivi mediante coupling.

#### 2.4.1 Polimerizzazione secondo Rieke/Chen

Lo zinco di Rieke ( $Zn^*$ ) reagisce con i 2,5-dibromo-3-alciltiofene per dare quantitativamente il 5-(bromozinco)-2-bromo derivato (schema 7) senza che si formi il prodotto di bis-metallazione<sup>[11]</sup>. L'intermedio che si ottiene può essere polimerizzato con  $Ni(dppe)Cl_2$ , in THF a refluxo per 4 ore, fornendo un PAT col 98.5% di concatenamenti HT.



**Schema 7.** Polimerizzazione secondo Rieke/Chen.

[10] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 904

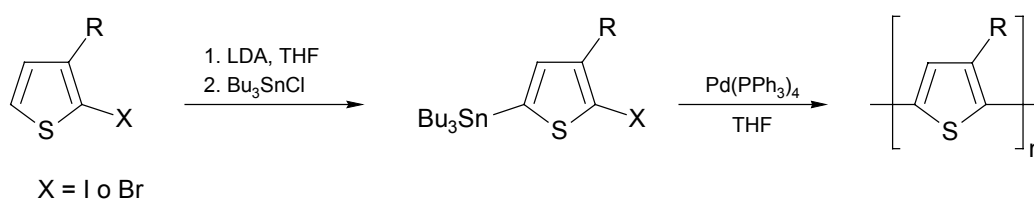
[11] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10087

La percentuale di regioregolarità è fortemente influenzata sia dal tipo di metallo che dal tipo di legando impiegati, dal momento che con Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> si ottiene un prodotto regiorandom mentre con Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o Pd(dppe)Cl<sub>2</sub> si osservano rispettivamente il 65% e 70% di concatenamenti HT.

Il metodo è abbastanza versatile poiché, sebbene reattivi, i composti organozinco possono essere impiegati anche in presenza di chetoni α,β insaturi, gruppi carbonilici, nitrilici e composti con cloruri acidi.

### 2.4.2 Polimerizzazione mediante coupling di Stille

Iraqi *et al.*<sup>[12]</sup> e Lère-Porte *et al.*<sup>[13]</sup> impiegarono questo tipo di coupling per la sintesi di PATs regioregolari utilizzando, rispettivamente, 2-iodo e 2-bromo-3-alciltiofeni (schema 8). Il monomero alogenato in posizione 2 viene litiato selettivamente in 5 con litiodiisopropilammide (LDA) a -40°C. Il prodotto ottenuto viene convertito direttamente nel tributilstannil-derivato per reazione con Bu<sub>3</sub>SnCl, sempre a -40°C. Quest'ultimo intermedio è stabile e può essere purificato con le più comuni tecniche preparative prima di effettuare la policondensazione catalizzata da Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> che conduce al polimero desiderato con una regioregolarità mai inferiore a 96% HT.



**Schema 8.** Polimerizzazione mediante coupling di Stille.

[12] A. Iraqui, G. W. Barcher, *J. Mater. Chem.* **8** (1998) 25

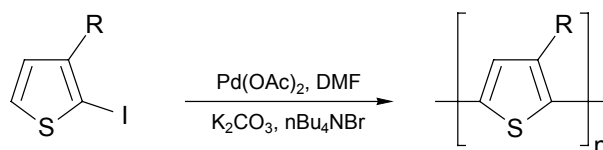
[13] J. P. Lère-Porte, J. J. E. Moreau, C. Torreilles, *Eur. J. Org. Chem.* **2001** 1249

Alte rese possono essere ottenute a caldo e solo con lunghi tempi di reazione che, dalle 18 ore per gli iodo-derivati, si dilatano a 72 quando si impiegano 2-bromo-3-alciltiofeni. Il tipo di solvente influenza esclusivamente le caratteristiche ponderali del prodotto. In THF, ad esempio, si ottengono solo corti oligomeri mentre con solventi più polari si osserva un notevole incremento del peso molecolare medio.

E' importante sottolineare che uno dei vantaggi di questa procedura consiste nella sintesi di un intermedio organometallico stabile che può essere agevolmente purificato con conseguente scarsa percentuale di impurezze e concatenamenti errati nel polimero che da esso deriva; tale sistema inoltre, non risulta reattivo nei confronti di molti gruppi funzionali.

### 2.4.3 Polimerizzazione mediante coupling di Heck

Una procedura che impiega sempre 2-iodo-3-alciltiofeni è stata recentemente sviluppata da Sevignon *et al.*<sup>[14]</sup>. Il monomero, fatto reagire con una quantità catalitica di Pd(OAc)<sub>2</sub> e tetrabuttilammonio bromuro equimolare con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in eccesso in DMF a 80°C (schema 9), consente di ottenere con elevata resa oligomeri regioregolari costituiti mediamente da 15 unità ripetenti.



**Schema 9.** Polimerizzazione mediante coupling di Heck.

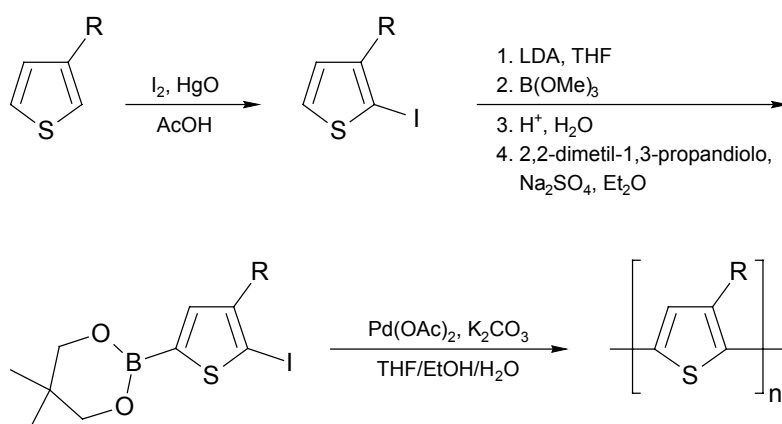
---

[14] M. Sevignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters* **40** (1999) 5873

La stessa procedura, applicata a 2-bromo-3-alciltiofeni, porta a risultati analoghi col vantaggio di impiegare un monomero sintetizzabile più facilmente a partire da reattivi meno tossici e costosi.

#### 2.4.4 Polimerizzazione mediante coupling di Suzuki

Ancora una volta si impiega un 2-iodo-3-alciltiofene facilmente ottenibile dal corrispondente 3-alciltiofene con iodio in polvere e ossido di mercurio giallo in acido acetico a temperatura ambiente<sup>[15]</sup> (schema 10). Lo step successivo prevede la litiazione in 5 dell'intermedio ottenuto con LDA a  $-40^{\circ}\text{C}$  e quenching con trimetilborato. L'etere del boro, idrolizzato *in situ* ad acido boronico, viene direttamente convertito in un estere stabile facendolo reagire con un equivalente di 2,2-dimetil-1,3-propandiolo. Il boronato così ottenuto è stabile e può essere purificato con le più comuni tecniche. La sua successiva polimerizzazione, catalizzata da  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  a refluxo per 16 ore in una miscela di THF, acqua e etanolo, conduce al polimero desiderato con discreta resa, alti pesi molecolari e con il 96-97% di concatenamenti HT.



**Schema 10.** Polimerizzazione mediante coupling di Suzuki.

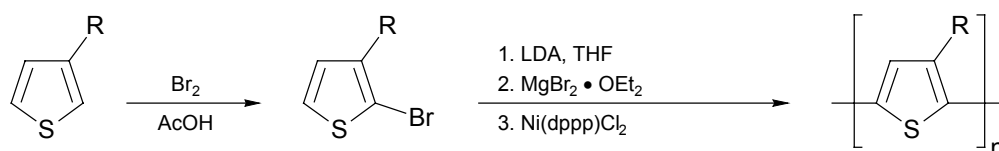
[15] S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* **93** (1998) 123



Come nel caso della polimerizzazione mediante coupling di Stille, la possibilità di avere un intermedio organometallico stabile, facilmente purificabile e compatibile con la presenza di molti gruppi funzionali costituisce un innegabile vantaggio.

### 2.4.5 Polimerizzazioni secondo McCullough

Questo tipo di polimerizzazione<sup>[16]</sup> si basa sull'impiego del cross-coupling di Kumada catalizzato da Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. Un 3-alciltiofene viene bromurato in posizione 2 con bromo in acido acetico. Si procede poi a litiazione in 5, con LDA a -40°C, e formazione del 2-bromo-3-alcil-5-bromomagnesiotiofene per reazione MgBr<sub>2</sub> eterato a -60°C. La miscela di reazione è portata a -5°C, si aggiunge il catalizzatore e si lascia reagire a temperatura ambiente per 18 ore (schema 11). Si ottengono così, con rese soddisfacenti, polimeri recanti almeno il 98% di concatenamenti HT.

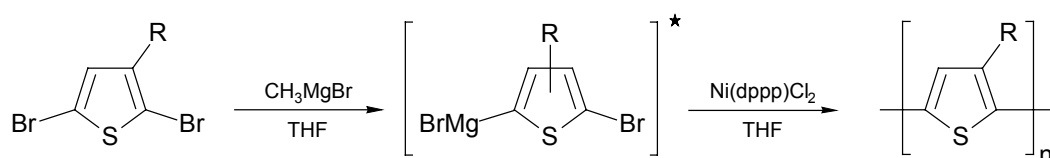


**Schema 11.** Polimerizzazione secondo McCullough.

La procedura descritta risulta, come molte di quelle già illustrate, particolarmente lunga e laboriosa e richiede di lavorare con prodotti ad elevata purezza e temperature criogeniche.

[16] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 904

Lo stesso McCullough ha recentemente proposto una strategia alternativa<sup>[17]</sup> molto semplice, veloce ed economica. In pratica si tratta un 2,5-dibromo-3-alciltiofene, di facile sintesi e purificazione, con un equivalente di  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in THF a refluxo (schema 12). Si ottiene così, per metatesi del reattivo di Grignard, una miscela di regioisomeri con la prevalenza di quello che reca il metallo in posizione 5. Nonostante l'abbondanza regiochimica non completa, l'aggiunta di  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  in quantità catalitica consente di ottenere, dopo sole due ore a refluxo, il polimero desiderato con una resa del 70% ed una regioregolarità pari al 99%.



**Schema 12.** Nuova procedura di polimerizzazione secondo McCullough.

## 2.5. ALCUNE CARATTERIZZAZIONI DEI PATs

I PATs e, più in generale, i derivati del PT vengono caratterizzati mediante tutte le più comuni tecniche di analisi dei polimeri. A queste, possono poi essere associati studi per la determinazione di proprietà particolari, legate ad uno specifico impiego pratico di questi materiali, come ad esempio la misura della conducibilità, dell'elettroluminescenza o delle proprietà ottiche non lineari.

Tra le analisi che possono essere definite di routine, la risonanza magnetica nucleare, la spettroscopia infrarossa e quella di assorbimento UV-Vis rivestono un ruolo fondamentale nello studio strutturale di questi materiali e forniscono

---

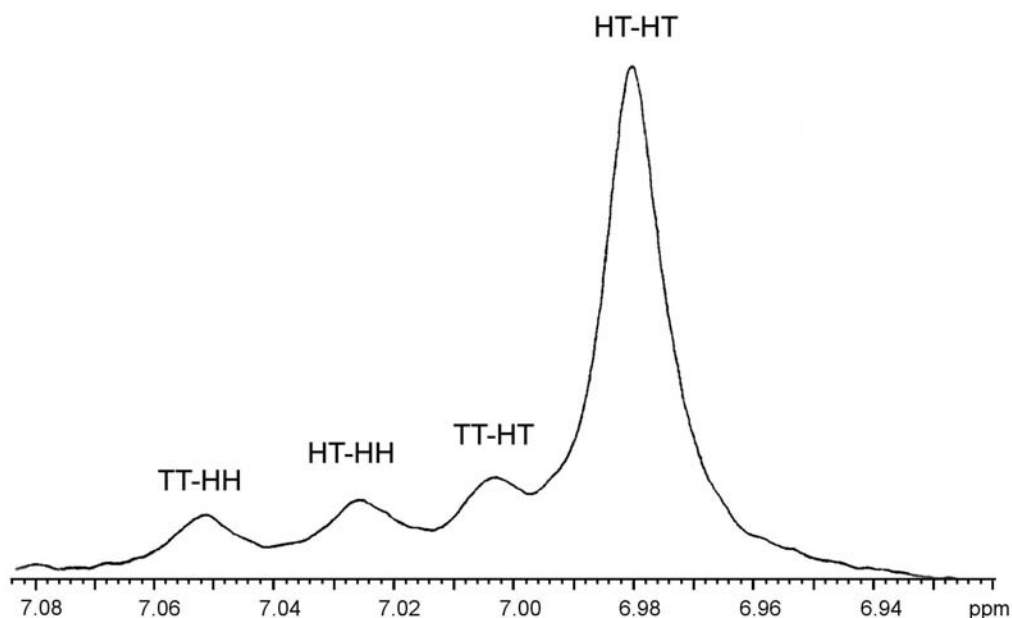
[17] R. D. Lowe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **11** (1999) 250

numerose ed utili informazioni richiedendo strumentazioni reperibili facilmente in quasi tutti i laboratori di ricerca.

### 2.5.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

L'analisi degli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR dei PATs consente di determinare, oltre alla struttura, la regiochimica del backbone.

Per quanto riguarda la caratterizzazione  $^1\text{H}$  NMR, si osserva, nella zona aromatica, la presenza di quattro segnali attribuibili agli idrogeni in posizione  $\beta$  dell'anello appartenenti alle quattro possibili triadi presenti. Nel poli(3-esiltiofene) (P3HT), di cui è riportata a titolo di esempio l'espansione della zona aromatica in figura 19, i segnali a 6.98, 7.00, 7.03 e 7.05 ppm sono attribuibili rispettivamente alle configurazioni HT-HT, TT-HT, HT-HH ed infine TT-HH<sup>[18]</sup>.



**Figura 19.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR della zona aromatica di un poli(3-esiltiofene).

[18] G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules* **27** (1994) 3039

Anche il segnale dei protoni metilenici legati al carbonio in  $\alpha$  all'anello eterociclico risente del tipo di concatenamento ed origina due picchi, a 2.79 e 2.56 ppm nel caso del P3HT, dei quali quello a più basso campo attribuibile alle diadi concatenate HT e l'altro alle diadi HH/TT. Valutando i rapporti tra gli integrali relativi dei due picchi è possibile determinare, in modo molto semplice, la percentuale di regio regolarità del backbone.

L'analisi  $^{13}\text{C}$  NMR consente di registrare nella zona aromatica sedici distinti picchi, più o meno intensi, attribuibili, a gruppi di quattro, ai carboni tiofenici appartenenti ad anelli concatenati secondo le quattro diverse triadi.

### ***2.5.2 Spettroscopia infrarossa***

Lo stretching del legame C-H (di debole intensità) che coinvolge l'idrogeno in  $\beta$  all'anello tiofenico ed il suo bending fuori dal piano (molto intenso) insieme agli stretching simmetrico ed antisimmetrico (di media intensità) del doppio legame C=C del tiofene costituiscono le bande caratteristiche del backbone macromolecolare. Nel caso di un P3HT le frequenze di tali segnali si registrano a circa  $3055\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ),  $825\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ),  $1510\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C anti}}$ ),  $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C simm}}$ ). La frequenza del bending fuori dal piano del legame C-H risente del tipo di configurazione del backbone e si sposta ad energie minori per sistemi con più alta regio regolarità mentre il rapporto ( $I_s/I_a$ ) tra le intensità delle bande attribuibili agli stretching simmetrico ed antisimmetrico del doppio legame C=C del tiofene consentono la valutazione dell'estensione della coniugazione che aumenta al diminuire di  $I_s/I_a$ <sup>[19]</sup>.

---

[19] Y. Furukawa, M. Akimodo, I. Harada, *Synth. Met.* **18** (1987) 151

### 2.5.3 Spettroscopia di assorbimento UV-Vis

Gli spettri UV-Vis dei PATs in soluzione mostrano un massimo di assorbimento, con un elevato coefficiente di estinzione molare, che si colloca mediamente a circa 440 nm e corrisponde alla transizione elettronica  $\pi$ - $\pi^*$  del backbone policoniugato. La lunghezza d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\max}$ ) è legata all'estensione della coniugazione dello scheletro polimerico e risulta influenzata dalla regioregolarità del sistema, dal tipo di solvente o miscela di solventi impiegata per l'analisi e dalla temperatura.

Gli spettri del polimero nello stato di film sono generalmente caratterizzati da un red shift della  $\lambda_{\max}$  ad indicare la presenza di un maggior ordine conformazionale rispetto alla soluzione e possono presentare strutturazione con la chiara evidenza di tre o quattro quanti vibronici.

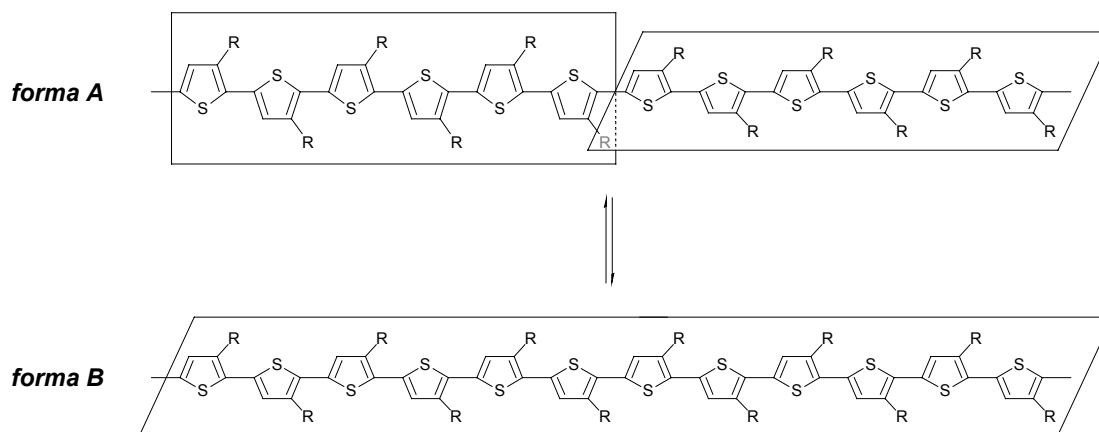
## 2.6. PROPRIETÀ CROMICHE DEI PATs

Con il termine “cromismo” si intende la modifica del comportamento spettrale UV-Vis di un prodotto in funzione della variazione delle condizioni chimico-fisiche al contorno. Il fenomeno, nel caso dei PATs e di altri derivati del PT, è originato da un mutamento conformazionale del backbone che, a sua volta, influenza la lunghezza media di coniugazione quindi l'entità del salto energetico tra HOMO e LUMO interessato appunto dalla transizione elettronica osservabile nel range della luce visibile. Si verifica una modifica del sistema, completamente reversibile, da una conformazione ad alto grado di disordine con una bassa lunghezza media di coniugazione, denominata *forma A*, ad una più ordinata e con una maggiore estensione della coniugazione, definita *forma B*<sup>[20]</sup> (figura 20).

---

[20] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Synth. Met.* **122** (2001) 267

La *forma A*, la cui delocalizzazione elettronica è limitata a 5-6 anelli tiofenici, evolve secondo un meccanismo prevalentemente intercatena che coinvolge due segmenti le cui interazioni determinano, con una cinetica del secondo ordine, una lunghezza media di coniugazione pressoché doppia per la *forma B*<sup>[21, 22]</sup>.



**Figura 20.** Equilibrio tra le forme A e B.

Il fenomeno può essere indotto da una variazione di temperatura (termocromismo), pressione (piezocromismo) o mezzo solvente (solvatocromismo). Nei primi due casi, l'aumento della temperatura o l'abbassamento della pressione determinano una più libera rotazione attorno ai legami C-C che uniscono gli anelli tiofenici con conseguente aumento del disordine conformazionale del sistema che porta, dal punto di vista dell'assorbimento UV-Vis, ad un marcato shift ipsocromico della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento.

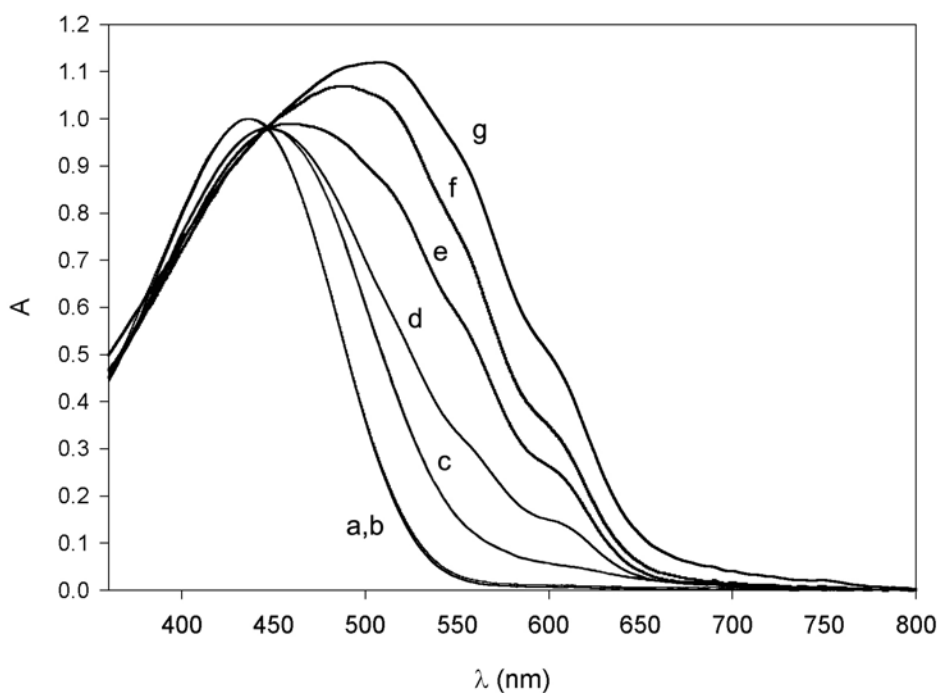
Il solvatocromismo si osserva invece quando, ad una soluzione di polimero, viene aggiunto un non-solvente. Quest'ultimo, allontana progressivamente le

[21] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Spectrochimica Acta* **58** (2002) 583

[22] F. Bertinelli, C. Della Casa, *Polymer* **37** (1996) 5469

molecole di solvente dalla catena polimerica che risulta in grado di assumere una conformazione maggiormente coplanare con conseguente shift batocromico della  $\lambda_{\max}$ .

In figura 21 sono riportati, a titolo di esempio, gli spettri UV-Vis del P3HT in miscele cloroformio/metanolo. All'aumentare della frazione molare di metanolo si osserva un marcato red-shift della  $\lambda_{\max}$  e la comparsa di profili spettrali sempre più strutturati derivanti dall'alto ordine conformazionale raggiunto dal sistema. Si identificano chiaramente quattro transizioni vibroniche tra cui quella elettronica pura ( $E_{0-0}$ ), a circa 600 nm, che esibisce un valore di assorbanza direttamente proporzionale alla concentrazione di *forma B* presente in soluzione. Si osserva un punto isosbastico a conferma della presenza di due sole specie, *forma A* e *forma B*, all'equilibrio tra loro.



**Figura 21.** Spettri di assorbimento del P3HT in miscele  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  a diversa frazione molare di  $\text{CH}_3\text{OH}$ : **a)** 0.00; **b)** 0.28; **c)** 0.39; **d)** 0.50 **e)** 0.66; **f)** 0.80; **g)** 0.98.

L'entità degli effetti cromatici risulta legata anche a fattori strutturali caratteristici del polimero analizzato: l'elevata percentuale di regioregolarità o la presenza di gruppi in catena laterale in grado di stabilizzare conformazioni coplanari contribuiscono efficacemente all'aumento della planarizzazione del backbone. I fenomeni descritti, non solo consentono un accurato studio della struttura elettronica dei polimeri coniugati, ma sono alla base delle loro applicazioni nell'ambito della sensoristica cromica basata sul principio della chemocognizione.

## **2.7. POLITIOFENI $\beta$ -FUNZIONALIZZATI**

L'elevata versatilità dell'anello tiofenico ha reso i PATs solo il punto di partenza per la preparazione di politiofeni variamente sostituiti in  $\beta$  o disostituiti in  $\beta$ - $\beta'$ . E' infatti possibile preparare, in modo abbastanza semplice, monomeri recanti catene alchiliche  $\omega$ -funzionalizzate ad esempio con gruppi ossidrilici, acidi, amminici, amminoacidi, solfonici o alogeni. Sono stati inoltre inseriti sostituenti chirali, anelli aromatici, catene caratterizzate da gruppi esterei, eterei e tioeterei, catene ossietileniche, eteri corona, calixareni e sistemi di tipo porfirinico. La sintesi e lo studio di una grande varietà di prodotti riportati in letteratura e tutt'ora oggetto di intenso studio nasce dall'esigenza pratico-applicativa di preparare derivati politiofenici per uno specifico impiego. Grazie infatti alla  $\beta$ -sostituzione è possibile modulare e migliorare le proprietà del backbone policoniugato in modo che il sistema presenti una caratteristica peculiare che lo renda il miglior candidato per una particolare applicazione.

La sintesi di tali derivati può essere effettuata, nella maggior parte dei casi, per polimerizzazione diretta dell'opportuno monomero impiegando procedure analoghe a quelle già descritte per la preparazione dei PATs. Talvolta però è possibile incorrere in una scarsa reattività del monomero stesso che comporta



l'ottenimento del prodotto desiderato in resa non soddisfacente. In altri casi invece, determinati gruppi funzionali non possono essere impiegati perché risultano reattivi nei confronti di uno o più reagenti utilizzati nella procedura di polimerizzazione. Questi problemi, che avrebbero inevitabilmente ridotto la versatilità ed i possibili impieghi dei polimeri, sono stati efficacemente risolti con lo sviluppo di una nuova metodologia denominata *post-polymerization functionalization*.

### ***2.7.1 La post-polymerization functionalization***

La post-polymerization functionalization (PPF) consiste nella preparazione di un precursore polimerico reattivo che viene successivamente convertito nel derivato di interesse. Il polimero precursore deve, innanzitutto, poter essere sintetizzato con ottima resa ed elevati pesi molecolari per polimerizzazione diretta di un opportuno monomero e possedere un'elevata solubilità nei solventi che verranno impiegati per la sua successiva funzionalizzazione. La scelta del gruppo reattivo è di fondamentale importanza: deve poter essere convertito quantitativamente nel sostituente desiderato in modo tale da evitare la formazione di macromolecole solo parzialmente sostituite che condurrebbero, inevitabilmente, a copolimeri. La funzionalizzazione di un precursore polimerico richiede, rispetto alle specie monomolecolari, tempi di reazione più lunghi che vengono però "compensati" da una procedura di purificazione molto semplice e rapida consistente, nella maggior parte dei casi, nell'esclusivo frazionamento. Infine, dal momento che la catena macromolecolare è preformata, tutti i polimeri che deriveranno dal medesimo precursore avranno lo stesso tipo di concatenamento e lo stesso grado di polimerizzazione medio: di conseguenza, sarà possibile confrontarne le proprietà solo ed esclusivamente in base al gruppo funzionale presente.

***PARTE SECONDA***

***PROCEDURE SINTETICHE, ANALISI E  
DISCUSSIONE DEI RISULTATI***

### 3. MONOMERI 3-ALCHILTIOFENICI FUNZIONALIZZATI CON CROMOFORI DOTATI DI ATTIVITÀ NLO DEL SECONDO ORDINE

#### 3.1. INTRODUZIONE

I materiali che esibiscono proprietà ottiche non lineari (NLO) sono molto interessanti per il loro possibile impiego tecnologico. Per possedere un'elevata efficienza NLO del secondo ordine, una molecola deve presentare un'estesa coniugazione elettronica, assenza di centrosimmetria, transizioni a trasferimento di carica a bassa energia e di alta intensità e momento di dipolo negli stati eccitati superiore al momento di dipolo nello stato fondamentale<sup>[1]</sup>.

I materiali organici sono attualmente molto studiati grazie alla loro elevata risposta NLO, spesso superiore a quella dei tradizionali solidi inorganici<sup>[2]</sup>, e alla notevole versatilità strutturale che consente la preparazione di una vasta gamma di derivati. Le molecole NLO attive, o *cromofori*, possono essere utilizzate come tali oppure supportate su una matrice polimerica o introdotte all'interno dello scheletro polimerico stesso. In questo modo, oltre alle proprietà specifiche NLO, si ottengono materiali processabili come i polimeri e con analoghe caratteristiche di resistenza meccanica, termica e chimica. Per tali sistemi risulta necessaria un'operazione di allineamento, o *poling*, dei cromofori in modo da ottenere il maggior grado di asimmetria possibile. Tale procedura varia in funzione della tipologia della matrice scelta.

---

[1] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **94** (1994) 195

[2] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **94** (1994) 31

Il presente lavoro mira alla preparazione di monomeri 3-alchitiofenici  $\omega$ -funzionalizzati con unità cromoforiche da poter impiegare per la sintesi dei corrispondenti polimeri. In questo modo, alle proprietà NLO del terzo ordine, caratteristiche del backbone politiofenico, possono essere associate quelle del secondo ordine dovute al gruppo funzionale in catena laterale in modo da ottenere un materiale multifunzionale.

La non centrosimmetria dell'unità cromoforica può essere conseguita inserendo agli estremi di un sistema  $\pi$ -coniugato un gruppo elettron-donatore e uno elettron-accettore formando così un'unità di tipo push-pull. In particolare, verranno studiati sistemi stilbenici ed azobenzenici recanti i gruppi alcossi (OR) o dialchilammino (NRR') come donatori ed i gruppi formile (CHO), nitro (NO<sub>2</sub>) o dicianovinile [CH=C(CN)<sub>2</sub>] come accettori.

Due 3-( $\omega$ -bromoalchil)tiofeni, con catena oligometilenica laterale costituita rispettivamente da due o sei atomi di carbonio, saranno usati per la funzionalizzazione e, dei monomeri così ottenuti, verrà misurata l'iperpolarizzabilità quadratica  $\beta$ . Verranno inoltre descritti alcuni esempi di omopolimerizzazione dei nuovi monomeri.

## 3.2. PARTE SPERIMENTALE

### 3.2.1 Sintesi dei monomeri

Il 4-idrossi-4'-nitrostilbene<sup>[3]</sup>, la *p*-amminobenzaldeide<sup>[4]</sup>, il 4-nitro-4'-(N-etilammino)azobenzene<sup>[5]</sup> ed il 3-[6-(tetraidropirani lossi)esil]tiofene<sup>[6]</sup> sono stati preparati secondo procedure già descritte in bibliografia.

---

[3] K.-H. Bantel, H. Musso, *Chem. Ber.* **102** (1969) 696

[4] E. Campaigne, W. M. Budde, G. F. Schaefer, *Org. Syn. Coll.* **4** (1963) 31

[5] I. Bridgeman, A. T. Peters, *J. Soc. Dyers Colour.* **86** (1970) 519

[6] A. Bolognesi, R. Mendichi, A. Schieroni, D. Villa, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997) 3277

### 3-(2-bromoetil)tiofene (1)

Ad una soluzione di 2-(3-tienil)etanolo (4.60 g, 35.9 mmol) in acetonitrile anidro (75 ml) si aggiunge alla temperatura di 8°C, lentamente e sotto agitazione la dibromotrifetilfosfina (20.5 g, 48.6 mmol). Trascorse 20 ore a temperatura ambiente, la miscela di reazione viene filtrata, concentrata a pressione ridotta a *ca.* 1/3 del suo volume, si aggiunge etere etilico (100 ml) e si filtra nuovamente. La soluzione viene lavata con acqua distillata fino a pH neutro, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e il solvente evaporato a pressione ridotta. Il residuo, purificato mediante colonna cromatografica, (SiO<sub>2</sub>, *n*-eptano) porta ad un olio denso incolore (4.80 g, 25.1 mmol, resa 70%).

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.30 (m, 1H); 7.10-6.90 (m, 2H); 3.58 (t, 2H); 3.21 (t, 2H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 139.07; 127.74; 125.75; 121.79; 33.76; 32.24.

### 3-(2-toluensulfoniletil)tiofene (2)

Il tosilcloruro (5.98 g, 31.4 mmol) viene aggiunto in 20' ad una soluzione di 2-(3-tienil)etanolo (2.0 g, 15.6 mmol) in piridina anidra (24 ml), a 5-10°C. La miscela di reazione, fatta reagire per 30' a temperatura ambiente, viene versata in 200 g di acqua distillata e ghiaccio. Il prodotto bianco cristallino ottenuto è filtrato, lavato con acqua distillata e seccato sottovuoto (3.50 g, 14.0 mmol, resa 90%).

- m.p. 55-56°C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.72 (d, 2H); 7.37-7.20 (m, 3H); 7.01-6.84 (dd, 2H); 4.20 (t, 2H); 3.00 (t, 2H); 2.46 (s, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 145.25; 136.88; 133.40; 130.32; 130.23; 128.62; 128.53; 128.33; 126.34; 122.65; 70.46; 30.31; 22.15.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3096, 3069, 2980, 2953, 2918, 2898, 1597, 1467, 1353, 1177, 1096, 977, 906, 824, 785, 668.

### 3-[2-(4-ossi-4'-nitrostilbene)etil]tiofene (3)

Si scalda a 100°C per 24 ore una miscela di 4-idrossi-4'-nitrostilbene (0.728 g, 3.02 mmol), del derivato tosilato **2** (0.790 g, 3.16 mmol) e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.48 g, 10.7 mmol) in N,N-DMF anidra (6 ml). Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente si versa la miscela in 40 ml di HCl 1M. Il prodotto precipitato viene lavato con acqua distillata fino a neutralità e ricristallizzato da iso-propanolo per dare un solido cristallino (0.541 g, 1.54 mmol, resa 51%).

- m.p. 126-127°C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.22 (d, 2H); 7.55 (dd, 4H); 7.36-6.87 (m, 7H); 4.22 (t, 2H); 3.17 (t, 2H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 159.97; 144.79; 138.80; 133.39; 129.54; 129.13; 128.96; 128.78; 127.01; 126.25; 126.12; 124.88; 124.67; 124.39; 122.17; 115.45; 115.31; 68.62; 30.70.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 351 (17, M<sup>+</sup>), 111 (100, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>S<sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 351.0929 (calcolata per C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>S: 351.0939).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3083, 3029, 2922, 2853, 1603, 1586, 1508, 1252, 972, 845, 788, 684.

### 3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossietil]tiofene (4)

Il composto è stato sintetizzato con una procedura analoga a quella impiegata per la preparazione di **3** usando 4-idrossi-4'-nitroazobenzene e il derivato tosilato **2**. Il prodotto, purificato per ricristallizzazione da etanolo, è costituito da un solido cristallino giallo con riflessi dorati (resa 82%).

- m.p 143-144 °C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.36 (d, 2H); 7.98 (dd, 4H); 7.37-6.98 (m, 5H); 4.30 (t, 2H); 3.21 (t, 2H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 162.49; 156.02; 148.25; 146.96; 138.02; 128.51; 128.37; 125.72; 125.62; 124.95; 124.70; 123.11; 121.78; 115.56; 114.98; 68.46; 30.12.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 353 (16, M<sup>+</sup>), 111 (100, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>S<sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 353.0834 (calcolata per C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: 353.0830).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3090, 3049, 2927, 2844, 1602, 1580, 1519, 1342, 1245, 1143, 858, 839, 777, 541.

### 3-[2-(N-etilanilino)etil]tiofene (5)

Una miscela di N-etilanilina (0.762 g, 6.29 mmol), derivato alogenato **1** (1.27 g, 6.65 mmol), N-etildiisopropilammina (0.956 g, 7.40 mmol), e 3.00 ml di N,N-dimetilformammide viene scaldata a 110°C per 21 ore. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, la miscela di reazione viene diluita con acqua distillata (100 ml) ed estratta con cloroformio (4 × 30 ml). La fase organica viene lavata con acqua distillata, anidrificata con MgSO<sub>4</sub> ed il solvente evaporato a pressione ridotta. L'olio scuro ottenuto è purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>, *n*-eptano/etere etilico 9:1) e porta ad un olio giallo chiaro (1.16 g, 5.01 mmol, resa 80%).

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.34 (m, 3H); 6.99 (m, 2H); 6.69 (m, 3H); 3.52 (m, 2H); 3.32 (q, 2H); 2.90 (t, 2H); 1.12 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 147.56; 139.94; 129.37; 128.29; 125.57; 120.96; 115.69; 111.87; 51.40; 45.12; 28.23; 12.41.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 231 (6, M<sup>+</sup>); 134 (100, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>), 106 (20, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>); 77 (12, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 231.1082 (calcolata per C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NS: 231.1084).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3093, 3060, 3040, 3024, 2970, 2929, 2869, 1598, 1504, 1354, 1272, 1176, 860, 778, 746, 693.

### 3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino]etil}tiofene (6)

Una soluzione di sodio nitrito (0.155 g, 2.25 mmol) in 0.65 ml di acqua distillata è aggiunta goccia a goccia, mantenendo la temperatura tra 0°C e 5°C, ad una fine sospensione di *p*-nitroanilina (0.337 g, 2.45 mmol) in 1.25 ml di HCl 6M. La miscela ottenuta viene filtrata ed aggiunta, goccia a goccia, ad una soluzione del derivato anilिनico **5** (0.52 g, 2.25 mmol) in 13 ml di etanolo. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione 3 ore a 0°C ed 1 ora a temperatura ambiente. Si diluisce poi con 50 ml di acqua distillata e si porta a pH alcalino con NaOH al 20%. Il precipitato è filtrato e lavato con acqua distillata fino a neutralità. Dopo ricristallizzazione da etanolo si ottengono cristalli rosso scuro di prodotto puro (0.67 g, 1.75 mmol, resa 78%).

- m.p. 147-148°C.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.28 (dd, 2H); 7.88 (m, 4H); 7.29 (q, 1H); 6.98 (m, 2H); 6.73 (dd, 2H); 3.64 (t, 2H); 3.39 (q, 2H); 2.96 (t, 2H); 1.18 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 156.86; 151.10; 147.30; 143.54; 138.89; 128.03; 126.36; 126.02; 124.65; 122.55; 121.40; 111.22; 51.54; 45.66; 28.24; 12.39.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 380 (8, M<sup>+</sup>); 283 (100, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>); 133 (28, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sup>+</sup>); 105 (15, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>); 77 (14, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 380.1307 (calcolata per C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S: 380.1301).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3092, 2973, 1603, 1586, 1510, 1391, 1337, 1142, 859, 820, 776, 539.

### 3-{2-[4-(4'-formilfenil-azo)-N-etil-N-fenilammino]etil}tiofene (7)

Una soluzione di sodio nitrito (0.155 g, 2.25 mmol) in 0.65 ml di acqua distillata è aggiunta goccia a goccia, mantenendo la temperatura tra 0°C e 5°C, ad una fine sospensione di 4-amminibenzaldeide (0.262 g, 2.16 mmol) in 1.1 ml di HCl 6M. La miscela ottenuta viene aggiunta goccia a goccia, ad una soluzione del derivato anilino **5** (0.50 g, 2.16 mmol) in 13 ml di etanolo a 5°C. La miscela risultante, mantenuta sotto agitazione, viene portata a temperatura ambiente in 21 ore, diluita con 50 ml di acqua distillata e alcalinizzata con NaOH al 20%. Il precipitato è filtrato e lavato con acqua distillata fino a neutralità. Dopo cromatografia (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) e ricristallizzazione da etanolo si ottengono cristalli lamellari rosso-arancio (0.400 g, 1.10 mmol, resa 51%).

- m.p. 103-104°C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 10.05 (s, 1H); 7.87-8.05 (m, 6H); 7.35 (q, 1H); 7.05 (m, 2H); 6.75 (dd, 2H); 3.66 (t, 2H); 3.41 (q, 2H); 2.99 (t, 2H); 1.19 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 191.69; 156.95; 150.74; 143.58; 138.98; 136.06; 130.70; 128.06; 126.07; 125.98; 122.61; 121.36; 111.17; 51.52; 45.62; 28.22; 12.39.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 363 (9, M<sup>+</sup>), 266 (100, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), 133 (21, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sup>+</sup>), 105 (15, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 77 (10, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 363.1405 (calcolata per C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS: 363.1400).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3088, 2967, 2932, 2893, 2828, 2728, 1689, 1595, 1514, 1395, 1356, 1148, 1138, 852, 820, 778, 691, 546.

### 3-{2-[4-(4'-(β,β-dicianovinil)-azo)-N-etil-N-fenilammino]etil}tiofene (8)

Una quantità catalitica (0.05 ml) di una soluzione di piperidina in acido acetico glaciale (in rapporto molare 1:5) è aggiunta ad una miscela del derivato aldeidico **7** (1.21 g, 3.34 mmol) e malononitrile (0.221 g, 3.34 mmol) in 4.5 ml di etanolo assoluto. Si scalda a riflusso per 2 ore. Il precipitato ottenuto è direttamente ricristallizzato nel pallone di reazione da etanolo assoluto per ottenere cristalli nero-viola (1.07 g, 2.60 mmol, resa 78%).

- m.p. 161-162 °C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.96 (m, 6H); 7.74 (s, 1H); 7.33 (q, 1H); 7.02 (m, 2H); 6.67 (dd, 2H); 3.67 (t, 2H); 3.43 (q, 2H); 3.01 (t, 2H); 1.21 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 158.37; 156.70; 151.19; 143.72; 138.86; 132.01; 130.32; 128.05; 126.47; 126.04; 123.08; 121.42; 114.09; 112.95; 111.31; 81.38; 51.56; 45.70; 28.26; 12.42.

- MS ( $m/z$ , intensità relativa): 411 (12,  $M^+$ ), 314 (100,  $C_{19}H_{16}N_5^+$ ), 133 (30,  $C_9H_{11}N^+$ ), 105 (17,  $C_7H_6N^+$ ), 77 (9,  $C_6H_5^+$ ). Massa assoluta ( $m/z$ , a.m.u.) = 411.1518 (calcolata per  $C_{24}H_{21}N_5S$ : 411.1510).
- IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  3097, 3036, 2973, 2925, 2224, 1915, 1597, 1518, 1378, 1357, 1141, 833, 780, 546.

### 3-(6-bromoesil)tiofene (9)

Il 3-[6-(tetraidropiraniolossil)esil]tiofene (0.71 g, 2.64 mmol) viene aggiunto, sotto agitazione, ad una soluzione di dibromotrifetilfosfina (1.25 g, 2.96 mmol) in diclorometano anidro (13 ml). Dopo 1 ora, la miscela di reazione è lavata con acqua distillata, anidrificata con  $Na_2SO_4$ , e concentrata a pressione ridotta. L'aggiunta di etere di petrolio consente la completa precipitazione del trifetilfosfinossido; si filtra e si evapora il solvente a pressione ridotta. Il prodotto grezzo, purificato per cromatografia, ( $SiO_2$ , *n*-eptano) porta ad un olio incolore (0.30 g, 1.21 mmol, resa 46%).

- $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  7.22 (dd, 1H); 6.90 (m, 2H); 3.40 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.98-1.25 (m, 8H).
- $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  139.52; 134.11; 125.36; 123.20; 33.51; 32.87; 29.87; 28.88; 28.70; 25.65.

### 3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene (10)

Una miscela di 4-idrossi-4'-nitrostilbene (2.59 g, 10.7 mmol), bromuro **9** (1.82 g, 7.36 mmol),  $K_2CO_3$  (3.25 g, 23.5 mmol) e KI (0.20 g, 1.2 mmol) in acetone anidro (65 ml) è scaldata a refluxo per 60 ore. Si elimina il solvente a pressione ridotta, si lava il residuo con HCl al 5% ed infine con acqua distillata fino a neutralità. Il prodotto grezzo, ricristallizzato da etanolo, porta ad un solido cristallino giallo (1.89 g, 4.64 mmol, resa 63%).

- m.p. 116-117°C.
- $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  8.22 (d, 2H); 7.55 (dd, 4H); 7.29-7.18 (m, 2H); 7.05-6.90 (m, 5H); 4.00 (t, 2H); 2.75 (t, 2H); 1.85-1.35 (bm, 8H).
- $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm): 160.31; 146.86; 144.83; 133.47; 129.24; 128.91; 128.73; 126.96; 126.86; 125.65; 124.65; 124.42; 120.37; 115.36; 68.52; 30.94; 30.66; 29.63; 29.49; 26.36.
- MS ( $m/z$ , intensità relativa): 407 (85,  $M^+$ ), 241 (100,  $C_{14}H_{11}NO_3^+$ ), 97 (90,  $C_5H_5S^+$ ). Massa assoluta ( $m/z$ , a.m.u.) = 407.1558 (calcolata per  $C_{24}H_{25}NO_3S$ : 407.1555).
- IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  3106, 3076, 3024, 2923, 2853, 1606, 1590, 1571, 1541, 1510, 1251, 971, 836, 799, 684.

### 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]esil}tiofene (11)

Una miscela di 4-idrossi-4'-nitrostilbene (1.14 g, 4.69 mmol), bromuro **9** (1.01 g, 4.09 mmol),  $K_2CO_3$  (0.974 g, 7.05 mmol) e KI (0.068 g, 0.41 mmol) in N,N-DMF anidra (4.5 ml) è scaldata 100°C per 24 ore. Una volta raffreddata, si diluisce la miscela di reazione con 60 ml di HCl 2M. Si filtra il precipitato, lo si lava con acqua distillata fino a neutralità e lo si cristallizza da etanolo ottenendo un solido arancio (1.44 g, 3.52 mmol, resa 86%).

- m.p. 122-123°C.



- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.37 (d, 2H); 7.97 (dd, 4H); 7.34 (m, 1H); 7.07-6.90 (m, 4H); 4.06 (t, 2H); 2.66 (t, 2H); 1.96-1.31 (bm, 8H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 162.88; 156.03; 148.17; 146.77; 142.91; 128.21; 125.61; 125.16; 124.68; 123.07; 119.88; 114.90; 68.41; 30.43; 30.16; 29.06; 28.97; 25.83.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 409 (62, M<sup>+</sup>), 97 (100, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 55 (67, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 409.1460 (calcolata per C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: 409.1459).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3106, 3045, 2926, 2854, 1602, 1583, 1514, 1339, 1252, 1141, 859, 843, 763, 540.

### 3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene (12)

La procedura di sintesi è la medesima impiegata per l'omologo **5** ed impiega il bromoderivato **9** (4.04 mmol) e N-etilanilina (4.28 mmol). Il prodotto grezzo è purificato per cromatografia su SiO<sub>2</sub> utilizzando prima *n*-eptano come eluente e poi *n*-eptano/etere etilico 95:5. Si ottiene un olio giallo chiaro (resa 77%).

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.19 (m, 3H); 6.89 (m, 2H); 6.62 (m, 3H); 3.33 (q, 2H); 3.22 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.59 (m, 4H); 1.32 (m, 4H); 1.13 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 147.94; 142.99; 129.19; 128.20; 125.08; 119.82; 115.24; 111.76; 50.37; 44.89; 30.54; 30.20; 29.20; 27.45; 27.02; 12.30.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 287 (14, M<sup>+</sup>), 134 (100, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup>), 106 (17, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 77 (10, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 287.1708 (calcolata per C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NS: 287.1701).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3093, 3059, 3040, 3023, 2968, 2930, 2855, 1598, 1505, 1371, 1352, 1271, 860, 772, 746, 692.

### 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino]esil}tiofene (13)

*Reazione A.* La procedura è analoga a quella descritta per l'omologo **6**: il sale di diazonio della *p*-nitroanilina viene fatto reagire con il derivato anilिनico **12**. Il prodotto grezzo viene purificato per ricristallizzazione da etanolo (resa 63%).

*Reazione B.* La procedura è analoga a quella descritta per il derivato **5** usando il bromoderivato **9** (3.58 mmol) e il 4-nitro-4'-(N-etilammino)azobenzene (3.38 mmol). Il prodotto grezzo viene purificato (resa 46%) mediante cromatografia (SiO<sub>2</sub>, *n*-eptano/etere etilico 3:7).

- m.p. 97-98°C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.32 (dd, 2H); 7.89 (m, 4H); 7.25 (m, 1H); 6.93 (m, 2H); 6.71 (dd, 2H); 3.48 (q, 2H); 3.38 (t, 2H); 2.66 (t, 2H); 1.65 (m, 4H); 1.41 (m, 4H); 1.24 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 156.96; 151.45; 147.20; 143.33; 142.83; 128.17; 126.38; 125.20; 124.65; 122.49; 119.91; 111.15; 50.67; 45.42; 30.49; 30.18; 29.11; 27.55; 26.93; 12.46.
- MS (*m/z*, intensità relativa): 436 (36, M<sup>+</sup>), 283 (100, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 133 (50, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sup>+</sup>), 105 (27, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 97 (58, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 77 (17, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). Massa assoluta (*m/z*, a.m.u.) = 436.1933 (calcolata per C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S: 436.1925).
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3099, 2971, 2930, 2850, 1599, 1515, 1381, 1332, 1133, 857, 824, 777, 540.

### 3.2.2 Sintesi dei polimeri

#### **Poli(3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]etil}tiofene) (P4)**

Una soluzione di FeCl<sub>3</sub> anidro (1.00 g, 6.17 mmol) in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> anidro (7 ml) viene aggiunta, goccia a goccia in 15 min, ad una soluzione del monomero **4** (0.54 g, 1.54 mmol) in CCl<sub>4</sub> anidro (20 ml) sotto flusso di Ar. Dopo 45 min si aggiungono 27 ml di THF e 100 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il polimero precipitato viene filtrato e lavato prima con HCl al 2% e poi con acqua distillata fino a neutralità. Dopo ulteriore lavaggio con metanolo in apparato di Soxhlet si ottiene il polimero **P4** con resa del 47%.

- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  3048, 2924, 2848, 1599, 1521, 1499, 1342, 1250, 1139, 860, 839, 543.
- Analisi elementare calcolata per C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C 61.53; H 3.73; N 11.96; S 9.13. Sperimentale: C 60.63; H 3.77; N 11.75; S 9.14.

#### **Poli(3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]esil}tiofene) (P11)**

Il polimero viene ottenuto, con una resa del 75%, a partire dal corrispondente monomero secondo una procedura analoga a quella descritta per la sintesi di **P4**.

- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  3046, 2926, 2853, 1599, 1580, 1521, 1499, 1342, 1253, 1138, 860, 837, 543.
- Analisi elementare calcolata per C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S: C 64.85; H 5.19; N 10.31; S 7.87. Sperimentale: C 64.95; H 5.30; N 10.02; S 7.92.

#### **Poli(3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino]esil}tiofene) (P13)**

Il polimero viene ottenuto, con una resa del 19%, a partire dal corrispondente monomero secondo una procedura analoga a quella descritta per la sintesi di **P4**.

- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  2924, 2853, 1599, 1586, 1515, 1336, 1308, 1134, 1102, 855, 820.
- Analisi elementare calcolata per C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S: C 66.33; H 6.03; N 12.89; S 7.38. Sperimentale: C 66.43; H 6.09; N 12.74; S 7.54.

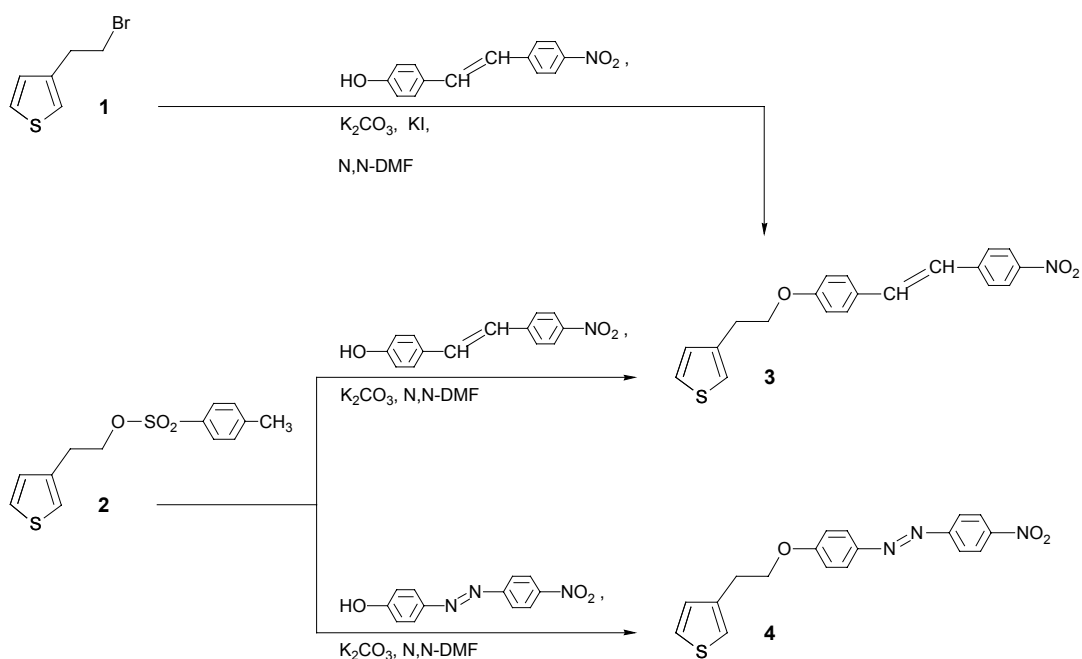
## 3.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.3.1 Metodi sintetici

L'inserimento di unità cromoforiche al termine della catena alchilica di un 3-etil e 3-esiltiofene conduce a due serie di derivati (denominati da qui in avanti rispettivamente C<sub>2</sub> e C<sub>6</sub>) che differiscono per la lunghezza dello spaziatore oligometilenico tra l'anello ed il cromoforo. In entrambe le serie, l'intermedio chiave per la sintesi è un  $\omega$ -bromoalchitiofene. Nei derivati a catena più corta,

poiché la reattività dell' $\omega$ -bromo con i cromofori ossidrilati è risultata bassa, l'alogeno è stato sostituito col gruppo tosilato più reattivo.

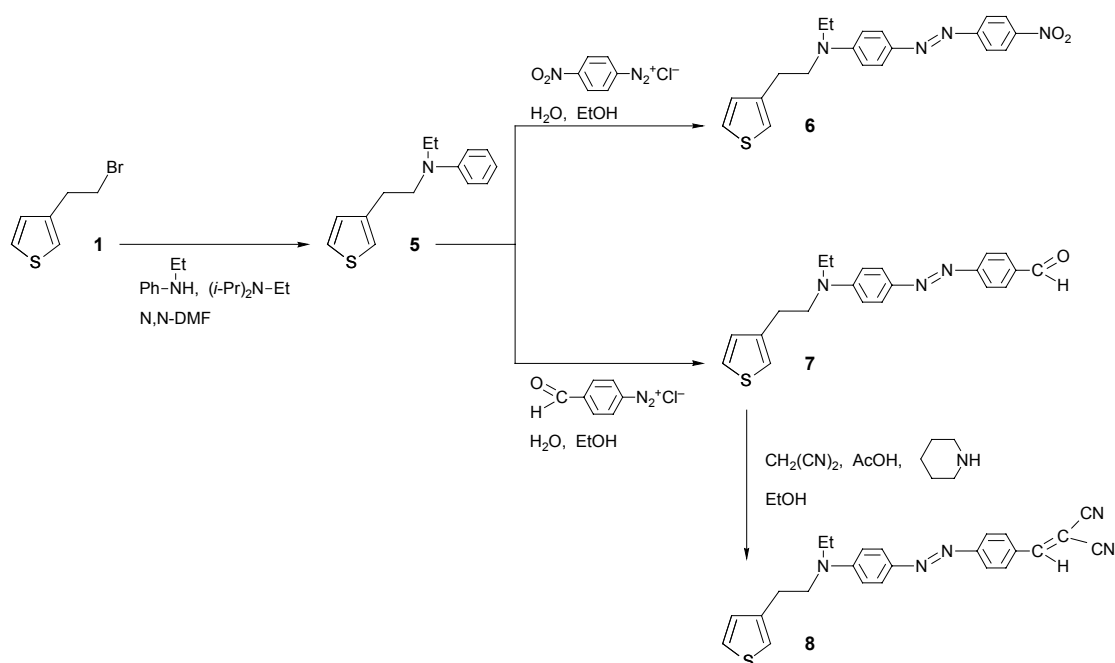
Lo schema 13 illustra la sintesi dei derivati **3** e **4** in cui il cromoforo è vincolato al sistema alchiltiofenico mediante un legame etero. L'intermedio bromurato **1** è stato preparato, con resa del 70%, a partire dal 2-(3-tienil)etanolo usando una procedura che impiega  $P(Ph)_3Br_2$  in acetonitrile anidro<sup>[7]</sup>. Il composto tosilato **2** è stato ottenuto, con una resa del 90% e ad un grado di purezza tale da non richiedere ulteriore purificazione, per reazione del 2-(3-tienil)etanolo con tosil cloruro in piridina. Diverse condizioni sperimentali sono state testate per la preparazione del prodotto **3** mediante sostituzione nucleofila del bromuro col 4-idrossi-4'-nitrostilbene, sebbene si siano ottenute rese soddisfacenti solo a partire dal tosilato **2**. Da quest'ultimo è stato ottenuto anche il derivato **4**, con resa pari all'82%, per reazione col 4-idrossi-4'-nitroazobenzene.



**Schema 13.** Funzionalizzazione dei derivati etiltiofenici attraverso legame etero.

[7] J. Sandri, J. Viala, *Synth. Commun.* **22** (1992) 2945

I composti **6**, **7** e **8** (schema 14), recanti un cromoforo amminoazobenzenico, sono stati preparati attraverso l'intermedio chiave 3-[2-(N-etilanilino)etil]tiofene **5**, sintetizzato con alta resa (80%) dal bromuro **1** per sostituzione nucleofila con N-etilanilina. Il coupling di **5** con il sale di diazonio della *p*-nitroanilina o *p*-amminobenzaldeide ha portato ai monomeri **6** e **7**. Il derivato dicianovinilico **8** è stato invece preparato mediante condensazione di Knoevenagel di **7** con dinitrile dell'acido malonico.

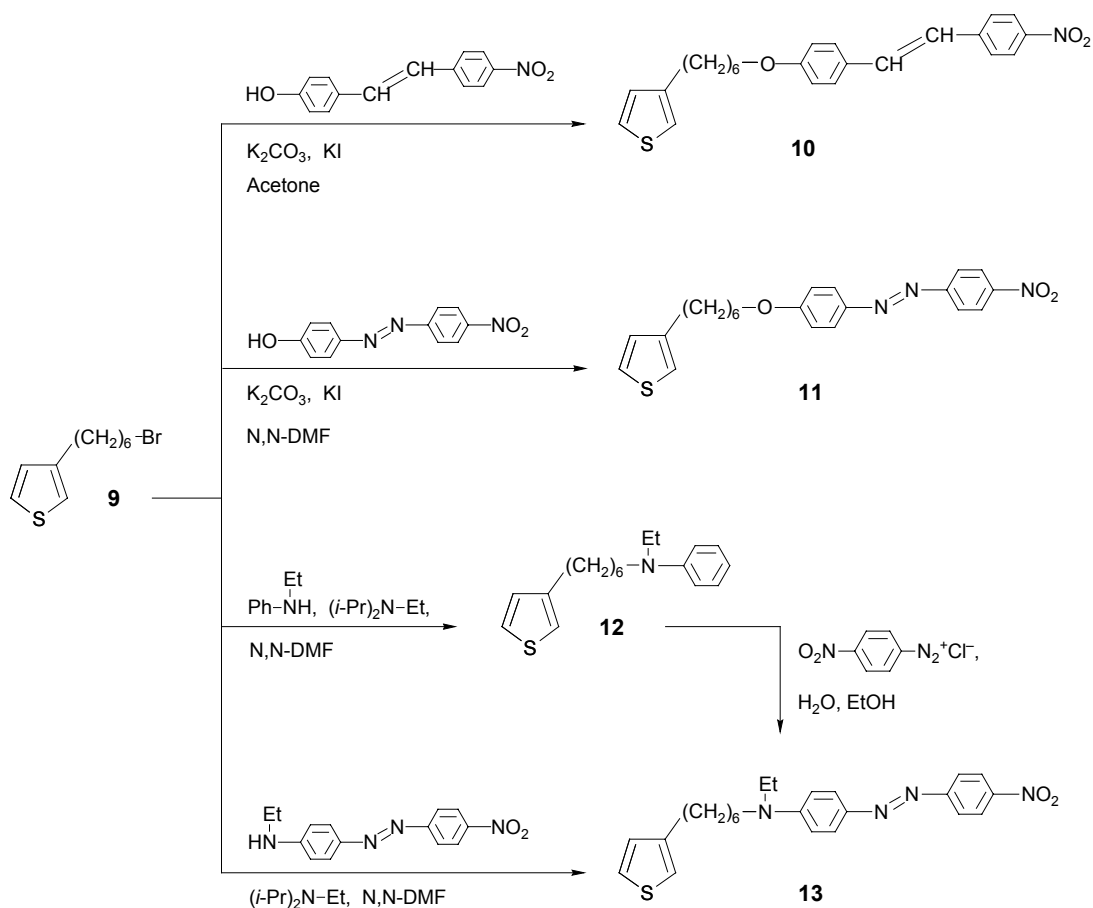


**Schema 14.** Funzionalizzazione dei derivati etiltiofenici attraverso legame amminico

L'intermedio chiave per la serie C<sub>6</sub> è il 3-(6-bromoetil)tiofene **9**, sintetizzato dal 3-[6-(tetraidropiraniilossi)etil]tiofene con dibromo trifenilfosfina. I derivati stilbenico ed azobenzenico **10** e **11** sono stati preparati per eterificazione di **9**, mentre la sintesi del composto **13** ha richiesto l'impiego del precursore arilamminico **12** (schema 15).

Al contrario del suo omologo **5**, il composto **12**, in fase di purificazione mediante colonna cromatografica, tende a decomporsi per lunghi tempi di

contatto con gel di silice o allumina impiegati come fase stazionaria. Per questo motivo, il monomero **13** è stato anche sintetizzato direttamente a partire dal bromuro **9** con 4-nitro-4'-(N-etilammino)azobenzene. Nonostante il minor potere nucleofilo del cromoforo rispetto all’N-etilanilina, la resa della sostituzione diretta risulta paragonabile alla resa globale della reazione in due stadi.



**Schema 15.** Funzionalizzazione dei derivati esiltiofenici

### 3.3.2 Proprietà ottiche dei monomeri

Al fine di studiare il comportamento ottico dei monomeri all'interno di una matrice solida, essi sono stati fisicamente dispersi in film di poli(metilmetacrilato) (PMMA) e sottoposti a poling mediante corona-poling. Le

misure di assorbimento UV-Vis in luce polarizzata, effettuate prima e dopo il poling, hanno permesso di evidenziare l'efficacia del processo di allineamento e di calcolare il parametro d'ordine orientazionale  $\Phi$  da cui è stato possibile stimare il momento di dipolo  $\mu$  dei vari cromofori in riferimento al colorante disperse red1 (DR1)<sup>[8, 9]</sup>. Le misure del coefficiente  $d_{33}$ , mediante generazione di seconda armonica (SHG), hanno poi consentito di calcolare l'iperpolarizzabilità  $\beta$ <sup>[9, 10]</sup> e quindi di valutare le proprietà NLO del secondo ordine dei monomeri sintetizzati. I risultati ottenuti, insieme alla lunghezza d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\max}$ ), registrata in soluzione ed in matrice solida, sono riportati in tabella 1.

**Tabella 1.** Caratteristiche ottiche del DR1 e dei monomeri sintetizzati.

<b>Monomero</b>	$\lambda_{\max}$ <b>CHCl<sub>3</sub></b> (nm)	$\lambda_{\max}$ <b>PMMA</b> (nm)	$\beta^a$ ( $10^{-30}$ esu)	$\mu$ (D)
<b>DR1</b>	482	490	400 <sup>b</sup>	9 <sup>c</sup>
<b>3</b>	378	377	64	5
<b>10</b>	377	378	80	5
<b>4</b>	377	377	127	5
<b>11</b>	379	378	144	4
<b>6</b>	489	491	404	8.5
<b>7</b>	466	467	321	7.9
<b>8</b>	528	522	767	9
<b>13</b>	491	492	445	8.5

<sup>a</sup> misurato a  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$

<sup>b</sup> estrapolato a  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$

<sup>c</sup> Rif. [8]

[8] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* **B 6** (1989) 733

[9] H. M. Graf, O. Zobel, A. J. East, D. J. Haarer, *Appl. Phys.* **75** (1994) 3335

[10] M. Casalboni, F. Sarcinelli, R. Pizzoferrato, R. D'Amato, A. Furlani, M.V. Russo, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 107

Poiché il comportamento spettrale dei prodotti è pressoché analogo sia in soluzione che in PMMA, è possibile dedurre che la matrice non sia in grado di determinare una perturbazione sugli stati elettronici del sistema, ma si comporti esclusivamente da supporto. La  $\lambda_{\max}$ , che subisce un marcato red-shift all'aumentare della forza dei gruppi elettron donatore e accettore, non è invece influenzata né dalla lunghezza dello spaziatore oligometilenico, né dal tipo di sistema  $\pi$ -coniugato presente.

Per quanto riguarda l'iperpolarizzabilità molecolare, i derivati azobenzenici evidenziano valori di  $\beta$  superiori ai corrispondenti stilbenici grazie alla maggiore capacità di trasferimento di carica del gruppo N=N che favorisce la delocalizzazione elettronica. Un notevole incremento di  $\beta$  si verifica anche all'aumentare della forza della coppia donatore-accettore come è facile osservare passando dal monomero **4** al **6**, in quest'ultimo l'ossigeno donatore è sostituito con un azoto, oppure dal composto **6** all'**8**, che recano rispettivamente il gruppo nitro e dicianovinilico.

### 3.3.3 Polimeri

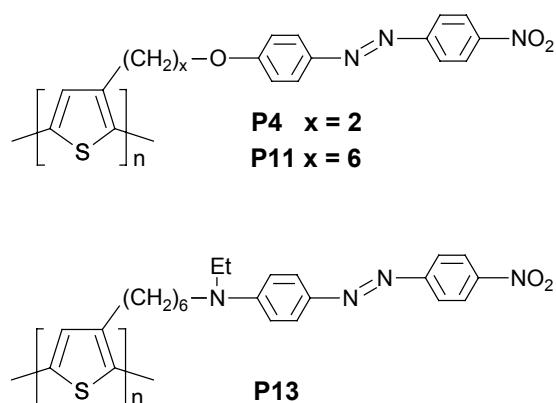
La polimerizzazione ossidativa dei monomeri **4**, **11** e **13** con FeCl<sub>3</sub> in miscela CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>[11]</sup> ha condotto ai corrispondenti omopolimeri **P4**, **P11**, **P13** (schema 16).

Tutti i polimeri sono risultati insolubili nei comuni solventi organici e possono essere solo parzialmente solubilizzati in DMPU a caldo. Probabilmente le forti interazioni tra le unità cromoforiche presenti in così alta percentuale contribuiscono all'insolubilità dei prodotti. Le analisi FT-IR suggeriscono accoppiamenti  $\alpha$ - $\alpha$  tra le unità ripetenti dal momento che, negli spettri dei

---

[11] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.* **75** (1995) 141

polimeri, non si osservano le bande a circa 3106 e 763  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibili rispettivamente allo stretching e al bending fuori dal piano dei legami C-H degli idrogeni in  $\alpha$  all'anello tiofenico. Le analisi elementari confermano ulteriormente la struttura attesa.



**Schema 16.** Omopolimeri sintetizzati.

### 3.4. CONCLUSIONI

Sono state sviluppate strategie sintetiche per la funzionalizzazione di 3-alciltiofeni con gruppi dotati di attività NLO attraverso l'impiego di 3-( $\omega$ -bromoalchil)tiofeni come intermedi principali. E' stata sintetizzata con successo una vasta gamma di nuovi monomeri tiofenici recanti cromofori a base stilbenica ed azobenzenica con diverse coppie di gruppi elettrondonatori e accettori. La misura dell'iperpolarizzabilità molecolare  $\beta$ , evidenzia un'intensa risposta NLO del secondo ordine per molti dei derivati ottenuti. La polimerizzazione ossidativa via  $\text{FeCl}_3$  di alcuni monomeri ha infine consentito di ottenerne i primi prodotti macromolecolari che associano alle caratteristiche del backbone politiofenico quelle NLO del sostituente side chain, pur risultando poco solubili nei comuni solventi organici.



## 4. COPOLIMERI TIOFENICI CON PROPRIETÀ NLO DEL SECONDO ORDINE

### 4.1. INTRODUZIONE

L'impiego di cromofori dotati di attività NLO del secondo ordine dispersi in matrici solide polimeriche, sebbene molto semplice, presenta spesso un problema di segregazione di fase dovuto alla non perfetta miscibilità dei due componenti. Ciò comporta la perdita sia dell'efficienza NLO che della trasparenza ottica del prodotto rendendolo inservibile. E' possibile ovviare a tale inconveniente vincolando, attraverso un legame chimico, il cromoforo alla matrice polimerica sia in catena principale, sia in catena laterale ottenendo, in quest'ultimo caso, anche una maggior mobilità del gruppo NLO-attivo e quindi una sua più facile orientazione tramite poling. Si ricorda che tale processo risulta indispensabile perché il sistema presenti, anche a livello macroscopico, valori non nulli del tensore di iperpolarizzabilità  $\chi^{(2)}$ .

I primi tentativi di polimerizzazione di monomeri 3-alciltiofenici  $\omega$ -funzionalizzati con gruppi cromoforici, illustrati nel capitolo precedente, hanno condotto a prodotti quasi completamente insolubili, probabilmente a causa delle forti interazioni tra le unità NLO, e, di conseguenza, difficilmente processabili.

Questo lavoro mira alla preparazione di prodotti a più alta solubilità mediante copolimerizzazione del monomero cromoforizzato con un 3-alciltiofene con lo scopo di "diluire" le unità funzionalizzate e, di conseguenza, limitare le interazioni reciproche dei gruppi polari inseriti in catena laterale. Verranno impiegati alciltiofeni a diversa lunghezza di catena per verificarne l'efficacia plastificante e gli effetti sulle proprietà finali del materiale.

Come comonomeri NLO-attivi saranno utilizzati etil ed esiltiofeni recanti il cromoforo 4-idrossi-4'-nitroazobenzenico.

I prodotti ottenuti saranno caratterizzati in modo approfondito via  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, UV-Vis, GPC, DSC e TGA. Saranno inoltre misurate le loro proprietà NLO mediante la tecnica di generazione della seconda armonica.

## 4.2. PARTE SPERIMENTALE

I monomeri alchilici 3-butiltiofene (**1a**), 3-esiltiofene (**1b**) e 3-dodeciltiofene (**1c**) sono commerciali. Gli azo-monomeri 3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]etil}tiofene (**2a**) e 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]-esil}tiofene (**2b**) sono stati preparati come descritto nel Capitolo 3.

Il poli(3-deciltiofene) (**PT10H**), usato per confronto nella sezione riguardante la spettroscopia UV-Vis, è stato preparato come da Rif. [1].

Tutte le polimerizzazioni sono state effettuate alimentando i comonomeri in rapporto molare 1:1 ed impiegando un rapporto molare pari a 4:1 tra l'agente ossidante ( $\text{FeCl}_3$  anidro) ed i comonomeri. Come solvente è stata impiegata una miscela  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$ , anidri, in rapporto volumetrico 3:1. Le reazioni sono state fatte procedere per 1 ora a temperatura ambiente sotto flusso continuo di gas inerte.

### 4.2.1 Sintesi dei copolimeri

**Copolimero del 3-butiltiofene e 3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]etil}tiofene [P(1a,2a)]:** la copolimerizzazione dei comonomeri **1a** e **2a** ha portato al corrispondente copolimero con una resa, in prodotto frazionato, del 52%.

**Copolimero del 3-esiltiofene e 3-{2-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]etil}tiofene [P(1b,2a)]:** la copolimerizzazione dei comonomeri **1b** e **2a** ha portato al corrispondente copolimero con una resa, in prodotto frazionato, del 36%.

**Copolimero del 3-esiltiofene e 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]-esil}tiofene [P(1b,2b)]:** la copolimerizzazione dei comonomeri **1b** e **2b** ha portato al corrispondente copolimero con una resa, in prodotto frazionato, del 79%.

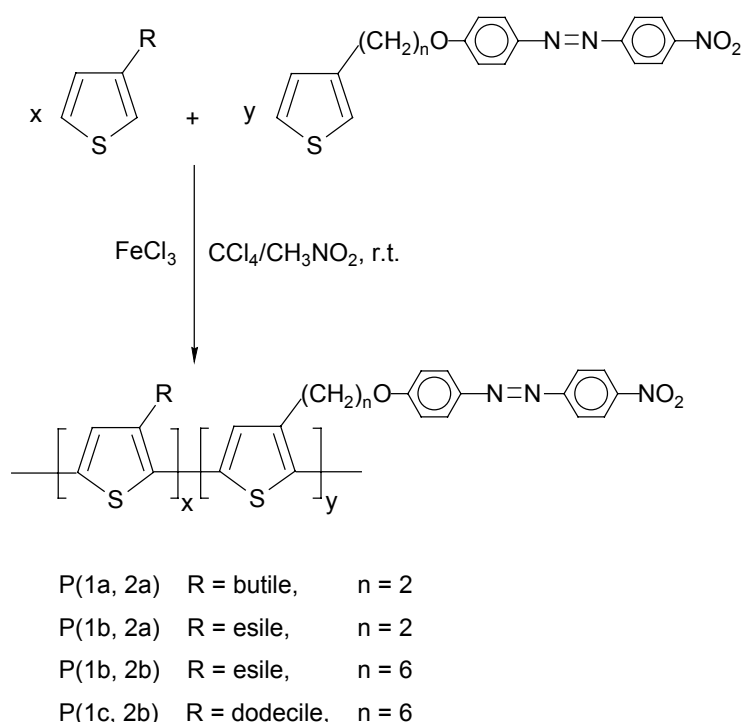
---

[1] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **10** (1998) 93

**Copolimero del 3-dodeciltiofene e 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)fenossi]-esil}tiofene [P(1c,2b)]:** la copolimerizzazione dei comonomeri **1c** e **2b** ha portato al corrispondente copolimero con una resa, in prodotto frazionato, del 61%.

### 4.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

La struttura dei copolimeri sintetizzati è riportata nello schema 17.



**Schema 17.** Reazioni di copolimerizzazione.

La procedura di sintesi, che consiste nell'aggiunta lenta di una soluzione di  $\text{FeCl}_3$  in nitrometano ad una soluzione dei due comonomeri in tetracloruro di carbonio, assicura la precipitazione *in situ* dell'ossidante in forma altamente dispersa. In questo modo, si preparano polimeri con pesi molecolari inferiori, quindi più solubili, rispetto a quelli ottenuti in solo cloroformio<sup>[2]</sup>.

[2] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.* **75** (1995) 141

Una caratteristica comune a tutti i copolimeri sintetizzati è la differenza tra il rapporto di alimentazione dei due comonomeri (1:1) e la composizione della frazione solubile determinata mediante  $^1\text{H}$  NMR (tabella 2).

D'altro canto, la frazione insolubile è sempre risultata più ricca nel monomero funzionalizzato come è possibile dedurre dal confronto tra le intensità relative delle bande negli spettri FT IR delle frazioni solubile ed insolubile. Ciò potrebbe essere determinato dalla scarsa solubilità del comonomero cromoforizzato nella miscela di reazione o da una sua minor reattività rispetto al comonomero alchilico. Quest'ultima affermazione è ulteriormente supportata dall'elevata quantità di comonomero funzionalizzato non reagito recuperato dalla miscela di reazione.

**Tabella 2.** Caratteristiche dei copolimeri sintetizzati.

Copolimero	Resa <sup>a</sup> (%)	Resa sol. <sup>b</sup> (%)	Azo <sup>c</sup> (mol%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$T_g$ (°C)	HT <sup>d</sup> (%)
<b>P(1a,2a)</b>	52	26	36	6300	1.9	67	64
<b>P(1b,2a)</b>	36	33	31	5500	2.5	56	61
<b>P(1b,2b)</b>	79	23	37	6600	3.1	40	69
<b>P(1c,2b)</b>	64	18	15	10000	2.6	-17	76

<sup>a</sup> resa globale di copolimerizzazione

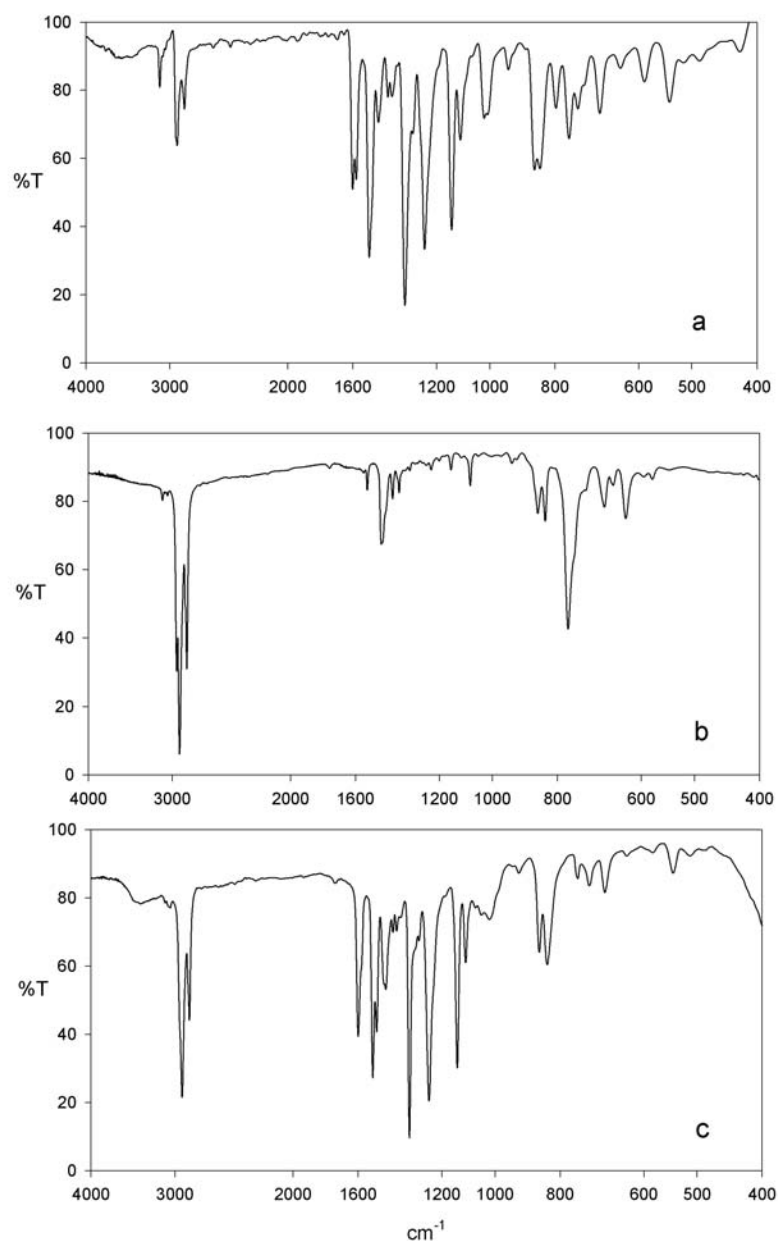
<sup>b</sup> resa in frazione solubile in  $\text{CHCl}_3$

<sup>c</sup> composizione in comonomero funzionalizzato da spettri  $^1\text{H}$  NMR

<sup>d</sup> calcolata dal rapporto tra i due segnali  $^1\text{H}$  NMR dei  $\text{CH}_2(\alpha)$  dell'unità 3-alchiltiofenica

### 4.3.1 Spettroscopia IR

Gli assorbimenti caratteristici del cromoforo sono particolarmente intensi negli spettri dei copolimeri e talvolta si sovrappongono a quelli del backbone poltiofenico. A titolo di esempio, la figura 22 riporta gli spettri del copolimero **P(1b,2b)** e dei rispettivi comonomeri.



**Figura 22.** Spettri FT IR: **a)** monomero **2b**; **b)** 3-esiltiofene; **c)** copolimero **P(1b,2b)**.

La presenza nello spettro del copolimero di una traccia residua della banda attribuibile allo stretching C-H ( $\nu\text{C-H}_\alpha$ ) dell' $\alpha$ -idrogeno dell'anello tiofenico a  $3103\text{ cm}^{-1}$  ( presente a  $3106\text{ cm}^{-1}$  per **1b** e a  $3105\text{ cm}^{-1}$  per **2b**) e della banda  $\nu\text{C-H}_\beta$  a  $3050\text{ cm}^{-1}$  è indice di  $\alpha$ - $\alpha$  coupling e di un basso grado di

polimerizzazione. La banda assegnabile al bending fuori dal piano ( $\gamma$ C-H) del tiofene 3-sostituito (a  $771\text{ cm}^{-1}$  per **1b** e a  $763\text{ cm}^{-1}$  per **2b**) risulta ovviamente mancante in **P(1b,2b)**, ma non è chiaramente osservabile la banda tipica del  $\gamma$ C-H del tiofene 2,3,5-trisostituito a causa della sovrapposizione della banda del  $\gamma$ C-H degli anelli benzenici *p*-sostituiti a  $836\text{ cm}^{-1}$ . Altri assorbimenti caratteristici includono:  $2928$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ C-H delle catene alifatiche);  $1600$  e  $1501\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ C=C degli anelli benzenici);  $1522$  e  $1342\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ NO<sub>2</sub>);  $1255$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ Ph-O-C) e  $1139\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ Ph-N<sub>2</sub><sup>[3]</sup>).

### 4.3.2 Spettroscopia NMR

Gli spettri <sup>1</sup>H NMR dei copolimeri **P(1a,2a)**, **P(1b,2a)**, **P(1b,2a)** e **(1c,2b)** sono riportati in figura 23.

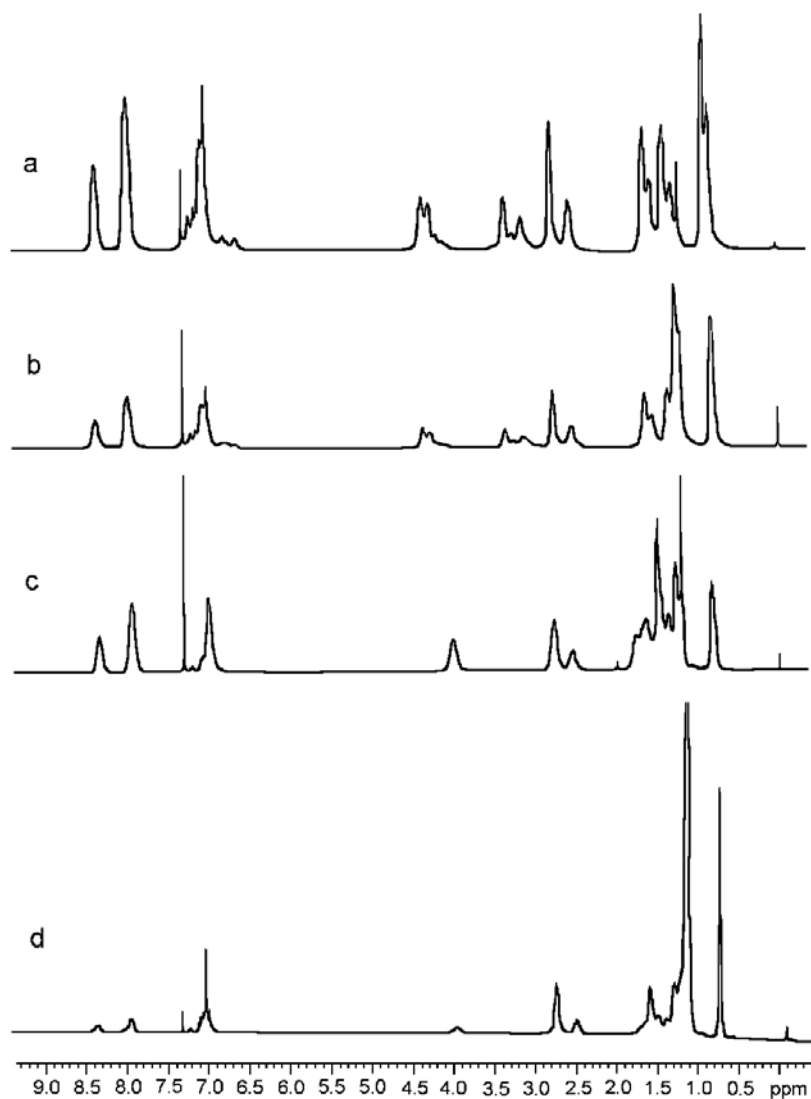
I segnali osservabili nella zona aromatica sono attribuibili ai protoni aromatici dei gruppi azobenzenici e al protone in posizione 4 all'anello tiofenico. In particolare, i segnali a  $8.30$  e  $7.9$  ppm sono ascrivibili ai protoni in *orto* rispettivamente al nitro e all'azo gruppo. I segnali dei protoni in orto al gruppo ossietilenico o ossiesametileno a circa  $7.1$  ppm si sovrappongono al segnale del protone H-4 del tiofene tra  $7.25$  e  $6.9$  ppm. Al contrario dei segnali della catena ossiesametileno, che si sovrappongono a quelli della catena alchilica, le risonanze della catena ossietilenica si osservano tra  $4.4$  e  $3.0$  ppm ben distinte da quelle della catena alchilica al di sotto di  $2.9$  ppm.

Caratteristiche analoghe si riscontrano negli spettri dei copolimeri **P(1a,2a)** e **P(1b,2a)** in corrispondenza delle risonanze di CH<sub>2</sub>-O e tienil-CH<sub>2</sub>( $\alpha$ ). Infatti, due segnali maggiori sono osservabili a  $4.37$  e  $4.22$  ppm per CH<sub>2</sub>-O e a  $3.40$  e  $3.17$  ppm per CH<sub>2</sub>( $\alpha$ ) [CH<sub>2</sub>( $\alpha$ ) a  $2.78$  ppm per il comonomero **1a** e a  $2.54$  ppm

---

[3] P. Bassignana, C. Cogrossi, *Tetrahedron* **20** (1964) 2361

per il comonomero **1b**] e possono essere attribuiti ad unità azo e butil o esiltiofeniche concatenate HT e HH.



**Figura 23.** Spettri  $^1\text{H}$  NMR di: **a)** P(1a,2a); **b)** P(1b,2a); **c)** P(1b,2a); **d)** P(1c,2b).

I segnali tra 1.8 e 0.8 ppm sono attribuibili ai restanti protoni metilenici. Alcune differenze possono essere notate dal confronto degli spettri di **P(1b,2b)** e **P(1c,2c)**; innanzitutto, per i protoni del gruppo  $\text{CH}_2\text{-O}$  può essere osservato solo il segnale a 4.0 ppm, mentre i segnali del tienil- $\text{CH}_2(\alpha)$  di entrambi i comonomeri concatenati HT e HH si sovrappongono tra 2.78 e 2.54 ppm. Infine, i valori di

chemical shift delle catene ossimetileniche e alchiliche risultano più in accordo con quelle riportate per politiofeni recanti catene esiliche e ossietiliche<sup>[4, 5]</sup>. Questa osservazione può essere dovuta alla maggior lunghezza dello spaziatore oligometilenico che consente un più efficace disaccoppiamento elettronico tra il cromoforo ed il backbone politiofenico rispetto ai copolimeri **P(1a,2a)** e **P(1a,2b)**.

Ogni spettro risulta inoltre molto influenzato dalla percentuale dei due comonomeri (tabella 2) valutabile dal confronto degli integrali del gruppo metilico della catena alchilica con quelli dei protoni CH<sub>2</sub>-O a circa 4 ppm o, alternativamente, con i protoni aromatici a 8.30 ppm.

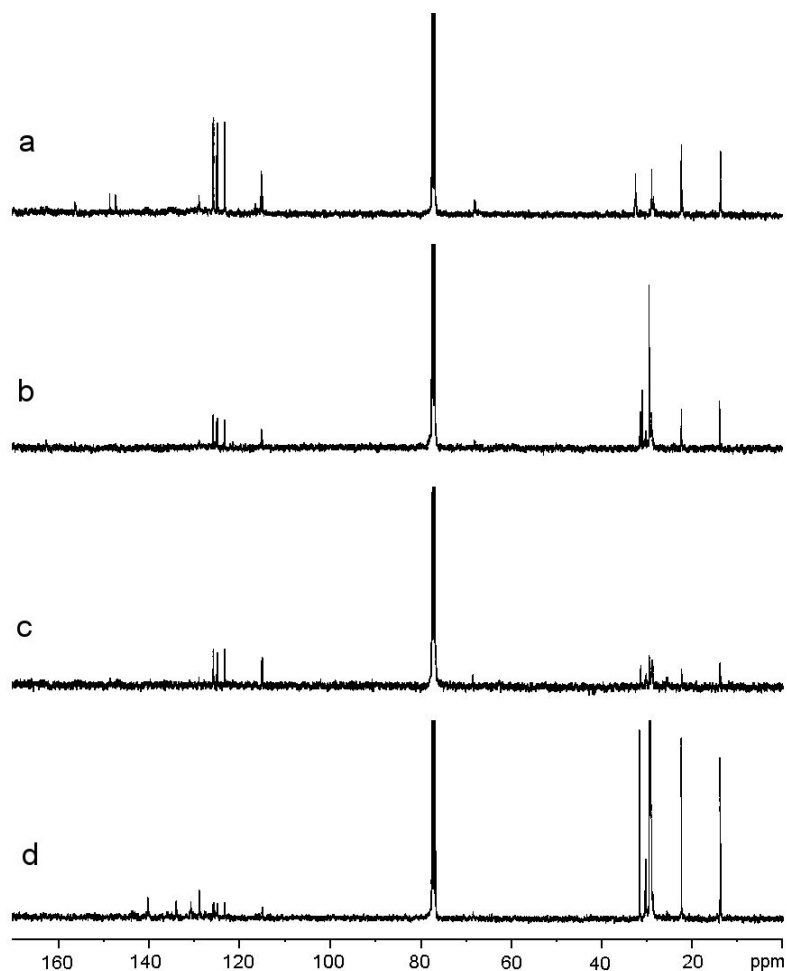
La figura 24 riporta gli spettri <sup>13</sup>C NMR dei copolimeri sintetizzati. I valori di chemical shift degli azo-gruppi sono stati attribuiti per confronto con quelli dei comonomeri corrispondenti e sono risultati identici in tutti gli spettri. Nessuna differenza strutturale tra i copolimeri può essere evidenziata dagli spettri <sup>13</sup>C NMR. I segnali a 162.5, 156.0, 148.3 e 147.0 ppm sono attribuibili alla risonanza dei carboni quaternari mentre quelli a 125.6, 124.7, 123.1 e 115.0 ppm ai carboni protonati. I segnali a 139.9, 133.7, 130.6 e 128.6 ppm possono essere attribuibili ai quattro carboni dell'unità tiofenica. Queste risonanze raggiungono la massima intensità per **P(1c,2b)**. Il segnale dei carbonio CH<sub>2</sub>-O si osserva a 68.5 ppm mentre quelli dei restanti carboni alifatici tra 35 e 11 ppm. Nonostante la presenza di concatenamenti HT e HH evidenziati dagli spettri <sup>1</sup>H NMR, l'analisi <sup>13</sup>C NMR consente di osservare solo quelli attribuibili alle triadi HT-HT probabilmente a causa della loro maggiore concentrazione.

---

[4] M. Ferrari, A. Mucci, L. Schenetti, L. Malmusi, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 657

[5] F. Goldoni, D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Polymer* **38** (1997) 1297





**Figura 24.** Spettri  $^{13}\text{C}$  NMR di: **a)** P(1a,2a); **b)** P(1b,2a); **c)** P(1b,2a); **d)** P(1c,2b).

### 4.3.3 Spettroscopia UV-Vis

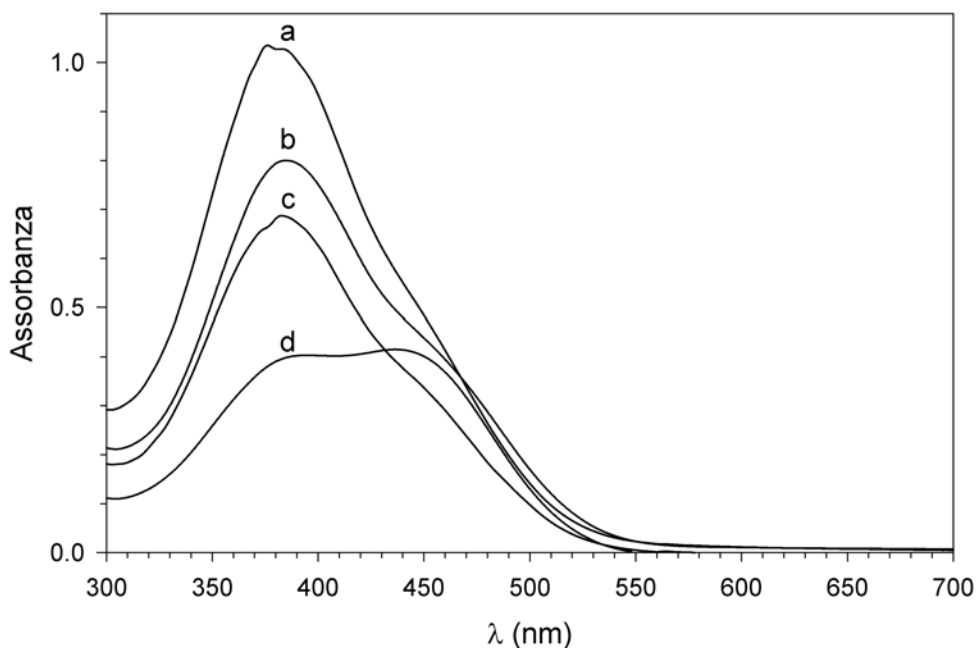
Gli spettri UV-Vis dei copolimeri in soluzione (figura 25) evidenziano alcuni aspetti tipici in linea con la letteratura<sup>[6-8]</sup>, come l'intensa banda di assorbimento a 370-390 nm associata alla transizione  $\pi$ - $\pi^*$  dell'unità

[6] M. Sundberg, O. Inganäs, S. Stafström, G. Gustafsson, B. Sjögren, *Solid State Commun.* **71** (1989) 435

[7] O. Inganäs, W. R. Salaneck, J. E. Österholm, J. Laakso, *Synth. Met.* **22** (1988) 395

[8] S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.* **25** (1987) 1071

azo-cromoforica nella sua configurazione *trans* e la spalla nel range 430-490 nm dovuta alla sovrapposizione della transizione  $n-\pi^*$  del gruppo azobenzenico e di quella  $\pi-\pi^*$  della catena principale policoniugata.



**Figura 25.** Spettri UV-Vis in  $\text{CHCl}_3$  di: **a)** P(1a,2a); **b)** P(1b,2a); **c)** P(1b,2a); **d)** P(1c,2b). Le curve sono state arbitrariamente scalate per chiarezza.

Nello spettro del copolimero **P(1c,2b)**, l'intensità dell'assorbimento del politiofene è confrontabile con quella del cromoforo al contrario di quanto si osserva per gli altri copolimeri dove prevale il contributo dell'unità azobenzenica. Ad un primo esame, questa differenza potrebbe essere imputabile alla più alta percentuale di unità monomerica cromoforizzata presente, ma l'analisi degli spettri UV-Vis dei comonomeri **2a** e **2b** e di un generico polialchiltiofene rivela una differente situazione. Infatti, il confronto con lo spettro del poli(3-deciltiofene), ad esempio, mostra come l'assorbimento della catena principale coniugata presenti una larghezza di banda notevolmente superiore rispetto a quella dei comonomeri funzionalizzati con conseguente

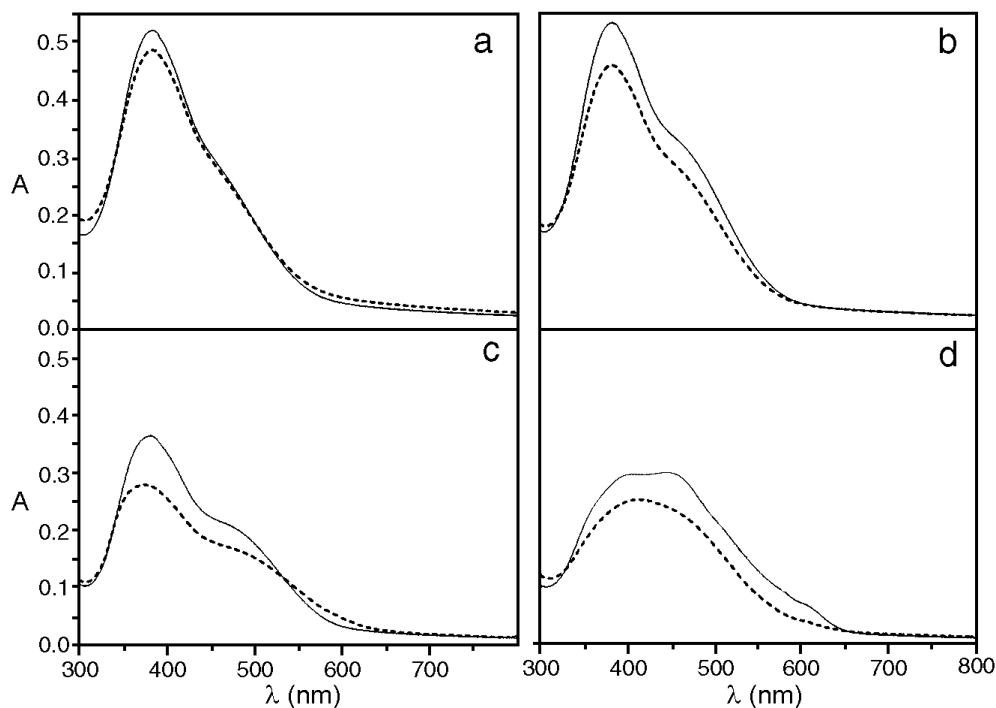
estesa sovrapposizione. Ne deriva che l'elevata assorbanza nella regione spettrale tra 340 e 420 nm non rappresenta esclusivamente l'intensità della componente cromoforica del copolimero sebbene quest'ultima giochi comunque un ruolo importante. Sulla coniugazione del backbone, non deve infine essere trascurato l'effetto dovuto alla percentuale di concatenamenti HT esistenti ed alla presenza di una catena etilenica o esametilenica funzionalizzate che modificano l'ingombro sterico in prossimità della catena principale. Un'indagine dettagliata, che include anche la deconvoluzione dei profili spettrali, è attualmente allo studio.

#### ***4.3.4 Proprietà ottiche non-lineari***

Gli spettri di assorbimento di film dei copolimeri ottenuti per spin coating sono illustrati in figura 26. Una marcata diminuzione dell'assorbanza viene registrata negli spettri dei prodotti dopo la procedura di poling (curve tratteggiate, figura 26) ad indicare un parziale allineamento dei cromofori nella direzione del campo elettrico applicato<sup>[9]</sup>. La degradazione dei cromofori durante il poling può essere esclusa dal momento che la decomposizione del sistema avviene a temperature ben superiori a quella impiegata per il poling; inoltre, al trascorrere del tempo si osserva un parziale recupero dell'assorbanza, con diminuzione dell'intensità del segnale SHG, che indica un parziale disorientamento dei cromofori.

---

[9] D. M. Burland, R. D. Miller C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **94** (1994) 31



**Figura 26.** Spettri UV-Vis di film dei copolimeri prima (linea continua) e dopo (linea tratteggiata) il poling: **a)** P(1a,2a); **b)** P(1b,2a); **c)** P(1b,2a); **d)** P(1c,2b).

Le lunghezze d'onda del massimo di assorbimento ed i coefficienti NLO ( $d_{33}$ ) sono riportati in tabella 3. Lo shift della  $\lambda_{\max}$ , osservato in alcuni polimeri dopo il poling, può essere imputato all'effetto Stark DC<sup>[10]</sup>. Come già illustrato, una precisa determinazione dello shift risulta difficile a causa della sovrapposizione delle bande caratteristiche del cromoforo e del backbone policoniugato.

Sebbene il contenuto in unità NLO-attive non risulti molto diverso, i valori di  $d_{33}$  per i copolimeri esaminati sono abbastanza differenti e risultano superiori per i campioni con più basso  $M_n$  e catene alchiliche più corte. Evidentemente, più bassi  $DP_n$  e diversi spazi di funzionalizzazione potrebbero essere determinanti nel facilitare il processo di poling rendendolo più efficiente. In tutti i prodotti,

---

[10] F. Kajzar, M. Nunzi in: *Molecular Orientation Techniques in Beam Shaping and Control with Non-linear Optics*, 1<sup>a</sup> ed.; F. Kajzar, R. Reinisch, Eds.; Plenum Press: New York 1998; p. 5 ff.

comunque, i coefficienti NLO misurati sono in buon accordo con quelli di altri polimeri recanti la medesima configurazione di polarizzazione<sup>[11]</sup>.

**Tabella 3.** Lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento e coefficienti NLO di film dei copolimeri.

Copolimero	$\lambda_{\max}$ prima del poling (nm)	$\lambda_{\max}$ dopo il poling (nm)	$d_{33}$ (pm/V)
<b>P(1a,2a)</b>	383	383	4.7
<b>P(1b,2a)</b>	382	383	6.0
<b>P(1b,2b)</b>	382	377	2.1
<b>P(1c,2b)</b>	390	410	2.0

#### 4.3.5 *Analisi termiche*

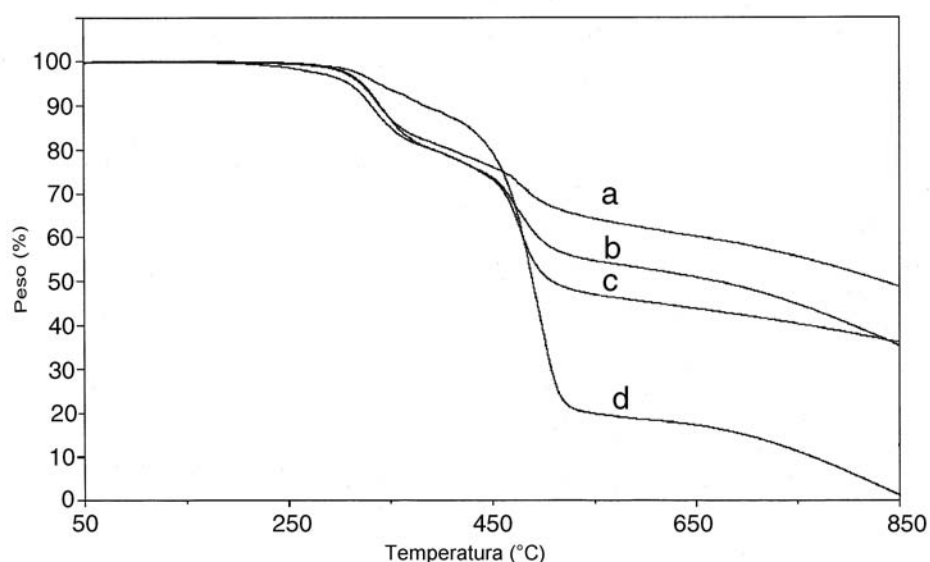
La frazione solubile dei copolimeri preparati è stata analizzata mediante analisi termogravimetrica (TGA) sotto atmosfera di azoto. Come risulta evidente osservando le curve TGA riportate in figura 27, tutti i copolimeri mostrano un processo di degradazione in due step con una temperatura di onset a circa 230°C.

La prima perdita in peso si osserva dalla temperatura di onset fino a circa 360°C, mentre la seconda, molto più rapida, da 360°C fino a 500°C. Le curve derivate consentono di associare, ai due step di degradazione, due picchi centrati rispettivamente a circa 338°C e 480°C. Tutti i prodotti presentano quindi un'elevata stabilità termica con processi di degradazione simili influenzati dal quantitativo di sostituente alchilico presente. Il comportamento termico è pressoché analogo anche in atmosfera ossidante (aria) con uno shift dei termogrammi verso temperature inferiori di soli 4-5°C.

---

[11] M. Zagórska, T. Gase, F. Kajzar, P. Raimond, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **354** (2000) 493

Data la complessità strutturale dei copolimeri è difficile descriverne un chiaro meccanismo di frammentazione. In base ai calcoli comunque, la prima diminuzione di peso può essere associata alla degradazione del cromoforo con perdita di azoto che lascia in catena laterale il residuo fenossilico. La seconda diminuzione di peso porta ad una struttura metilen- o etilen-tiofenica e suggerisce la quasi totale degradazione delle catene laterali oligometileniche. L'unico copolimero che non presenta massa residua anche ad alta temperatura è **P(1c,2b)**, probabilmente a causa del basso contenuto in unità cromoforizzate.



**Figura 27.** Curve termogravimetriche dei copolimeri: **a)** P(1a,2a); **b)** P(1b,2a); **c)** P(1b,2a); **d)** P(1c,2b).

L'analisi DSC non mostra picchi esotermici caratteristici di cristallizzazione, indicando una struttura essenzialmente amorfa per tutti i prodotti. Si osserva unicamente un flesso endotermico, a bassa temperatura, attribuibile ad una transizione vetrosa. Le  $T_g$  dei copolimeri (tabella 2) diminuiscono all'aumentare del contenuto oligometilenico, a causa del loro effetto plastificante, e variano da  $67^\circ\text{C}$  per **P(1a,2a)** a  $-17^\circ\text{C}$  per **P(1c,2b)**.

#### 4.4. CONCLUSIONI

Sono stati preparati diversi copolimeri a base tiofenica recanti un cromoforo di tipo azo-benzenico vincolato all'anello eterociclico mediante spaziatori oligometilenici di diversa lunghezza. I comonomeri funzionalizzati con l'unità NLO-attiva sono stati copolimerizzati, via  $\text{FeCl}_3$ , con vari 3-alciltiofeni portando ai corrispondenti prodotti macromolecolari con alta resa. I copolimeri così ottenuti risultano parzialmente solubili nei comuni solventi organici e presentano pesi molecolari e percentuale di concatenamenti HT in linea con quelli dei polialciltiofeni sintetizzati mediante polimerizzazione ossidativa. Grazie alla presenza del cromoforo, questi copolimeri mostrano proprietà ottiche non lineari del secondo ordine. Risultano infine termicamente molto stabili, a prescindere dal tipo e dalla quantità di comonomero plastificante presente, evidenziando temperature di decomposizione di circa  $230^\circ\text{C}$  in atmosfera di azoto.

## 5. VERSATILE SINTESI DI COPOLIMERI TIOFENICI SOLUBILI DOTATI DI ATTIVITA' NLO

### 5.1. INTRODUZIONE

Come già riportato nel capitolo precedente, la copolimerizzazione di 3-alciltiofeni e 3-alciltiofeni  $\omega$ -funzionalizzati con un gruppo cromoforico dotato di proprietà NLO del secondo ordine conduce a copolimeri solo parzialmente solubili nei comuni solventi organici. Riconstrandosi, generalmente, una differente reattività dei due comonomeri, non risulta possibile determinare a priori la composizione del prodotto ottenuto dal momento che non viene rispettato il rapporto di alimentazione. La diversa reattività potrebbe inoltre determinare la formazione di una struttura a blocchi a cui si potrebbe imputare la bassa solubilità del prodotto poiché, in questo caso, le catene alchiliche non sostituite non potrebbero espletare un efficace effetto plastificante essendo relegate in un dominio pressoché polialciltiofenico.

Con questo lavoro si intende studiare copolimeri tiofenici recanti il cromoforo 4-etilanilino-4'-nitroazobenzene (Chr) sintetizzati mediante la tecnica di post-polymerization functionalization (PPF) che si basa sulla conversione di un reattivo pre-polimerico. In questo caso, verranno utilizzati due precursori copolimerici recanti la percentuale desiderata di gruppi reattivi da convertire in Chr per l'ottenimento di un prodotto a composizione nota. La procedura porta a materiali completamente solubili nei comuni solventi organici e, dal momento che prevede l'inserimento dell'unità cromoforica in uno o più step, risulta particolarmente versatile consentendo la modifica sia del gruppo *push* che di quello *pull* dell'unità NLO-attiva. Verrà inoltre riportata la caratterizzazione NLO dei copolimeri mediante misure SHG.



## 5.2. PARTE SPERIMENTALE

I monomeri 3-(6-bromoesil)tiofene e 3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene sono stati sintetizzati come riportato nel Capitolo 3; il 3-esiltiofene è invece un prodotto commerciale.

### **Poli{3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene-co-3-esiltiofene} (P1)**

Una soluzione di 9.73 g (60.0 mmol) di FeCl<sub>3</sub> anidro in 57 ml di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> viene aggiunta, in 20 min, in 35 ml di CCl<sub>4</sub> mantenuto in agitazione e sotto flusso di argon secco. Una soluzione di 2.15 g (12.75 mmol) di 3-esiltiofene e 0.65 g (2.25 mmol) di 3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene in 34 ml di CCl<sub>4</sub> anidro viene aggiunta goccia a goccia. Trascorsa un'ora sotto agitazione a 20°C, sempre sotto flusso di argon secco, si aggiungono 240 ml di THF e una soluzione di HCl acquoso in CH<sub>3</sub>OH (240 ml, 5%). Il polimero precipitato viene filtrato su membrana di Teflon (porosità 0.45 µm) e, dopo lavaggio con abbondante metanolo, si ottengono 1.16 g (resa 42%) del copolimero **P1** con il 15% di funzionalità amminica.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.18 (bm); 6.97 (bm); 6.63 (bm); 3.40-3.13 (2 bm); 2.78 (bm); 2.55 (bm); 1.85-1.00 (2bm); 0.88 (bm).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 147.25; 146.76; 146.65; 141.60; 139.92; 134.24; 132.56; 131.55; 131.50; 130.06; 129.25; 128.76; 125.32; 120.55; 117.42; 113.77; 49.63; 44.45; 31.68; 30.64; 30.50; 29.70; 28.93; 28.10; 26.45; 22.60; 14.90; 14.06.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3055, 2954, 2926, 2854, 1599, 1505, 1460, 1375, 1350, 1269, 825, 744, 724, 692.
- Analisi elementare calcolata per (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S)<sub>0.85n</sub> (C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>NS)<sub>0.15n</sub> (184.2)<sub>n</sub>: C 73.05; H 8.40; N 1.14; S 17.41. Sperimentale: C 72.89; H 8.43; N 1.15; S 17.21.

### **Poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino)esil]tiofene - co - 3-esiltiofene} (P2)**

Una soluzione di 0.103 g (1.49 mmol) di NaNO<sub>2</sub> in 0.43 ml di acqua distillata viene aggiunta, goccia a goccia a 0°C, ad una dispersione di 0.170 g (1.23 mmol) di *p*-nitroanilina in HCl acquoso (0.62 ml, 6M). La miscela, filtrata su setto di vetro, viene aggiunta lentamente ad una soluzione di 0.504 g (2.74 mmol) di **P1** in 15 ml di THF. Dopo aver lasciato sotto agitazione 2 h a 0°C e 1 h a 20°C, la soluzione rosso cupo viene neutralizzata con NH<sub>4</sub>OH. Si aggiungono 300 ml di MeOH e si filtra il polimero precipitato su membrana di Teflon (porosità 0.45 µm). Dopo lavaggio con abbondante metanolo si ottengono 0.398 g di polvere rosso-bruna con riflessi verdi (resa 70 %; conversione riferita al cromoforo: 100%).

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.28 (bm); 7.86 (bm); 6.97 (bm); 6.63 (bm); 3.50-3.18 (bm); 2.78 (bm); 2.55 (bm); 1.85-1.00 (2bm); 0.88 (bm).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 156.85; 150.22; 147.70; 146.76; 144.65; 143.45; 141.17; 139.86; 134.25; 132.55; 131.56; 130.95; 129.60; 128.74; 127.47; 124.69; 122.90; 120.63; 111.22; 49.62; 44.42; 31.68; 30.95; 29.78; 28.95; 28.13; 26.45; 22.60; 14.60; 14.06.

- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3056, 2953, 2924, 2853, 1600, 1515, 1463, 1376, 1337, 1271, 1135, 1104, 856, 828, 744, 724, 691.
- Analisi elementare calcolata per  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S})_{0.85n}(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S})_{0.15n}(206.5)_n$ : C 70.37; H 7.71; N 4.07; S 15.53. Sperimentale C 70.53; H 7.75; N 4.08; S 15.61.

### **Poli[3-(6-bromoetil)tiofene-co-3-esiltiofene] (P0)**

4.43 g (27.3 mmol) di  $\text{FeCl}_3$  in 30 ml di  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  sono aggiunti, in 20 min, ad una soluzione di 1.00 g (5.94 mmol) di 3-esiltiofene e 0.26 g (1.05 mmol) di 3-(6-bromoetil)tiofene in 70 ml di  $\text{CCl}_4$ . La miscela di reazione viene mantenuta in agitazione e sotto flusso di argon secco per 40 min a temperatura ambiente. Si aggiungono 140 ml di THF e HCl acquoso in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (140 ml, 5%). Il polimero precipitato viene filtrato su membrana di Teflon (porosità 0.45  $\mu\text{m}$ ), lavato abbondantemente con metanolo e solubilizzato in 100 ml di  $\text{CHCl}_3$ . La fase organica viene lavata con HCl acquoso ( $5 \times 150$  ml, 2%), con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e concentrata a dare **P0** grezzo. Il polimero ottenuto viene risolubilizzato in  $\text{CHCl}_3$ , riprecipitato con metanolo e filtrato su membrana di Teflon (porosità 0.45  $\mu\text{m}$ ) per dare 0.68 g (resa 57%) di prodotto puro.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.98 (bm); 3.40 (t); 2.80 (bm); 2.57 (bm); 1.95-1.10 (bm); 0.91 (bm).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  147.25; 146.76; 145.76; 145.13; 143.44; 141.60; 140.60; 139.86; 138.85; 134.56; 132.55; 131.45; 131.12; 129.60; 127.69; 125.34; 120.57; 33.47; 31.62; 30.53; 29.21; 22.60 14.07.
- IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3053, 2953, 2924, 2853, 1510, 1456, 825, 724, 647, 563.
- Analisi elementare calcolata per  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S})_{0.85n}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrS})_{0.15n}(178.1)_n$ : C 67.43; H 7.84; Br 6.73; S 18.00. Sperimentale: C 67.63; H 7.80; Br 6.71; S 18.05.

### **Poli{3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene-co-3-esiltiofene-co-3-(6-bromoetil)tiofene} (P1\*)**

0.77 g (4.63 mmol) di KI e 0.56 g (4.63 mmol) di N-etilanilina vengono aggiunti ad una soluzione di 0.62 g (3.51 mmol) di **P0** in 60 ml di N,N-dimetilpropileneurea. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione ed atmosfera inerte di argon per 24 h a 110°C. Una volta raffreddata a temperatura ambiente, si diluisce con 300 ml di acqua distillata e si estrae con 300 ml di  $\text{CHCl}_3$ . La fase organica viene anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e concentrata a dare il polimero grezzo che è poi risolubilizzato in  $\text{CHCl}_3$  e precipitato con MeOH. Dopo filtrazione su membrana di Teflon (porosità 0.45  $\mu\text{m}$ ), si ottengono 0.53 g (resa 75%) del copolimero **P1\***, recante rispettivamente il 10% di funzionalità amminica e il 5% di funzionalità bromo.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.18 (br m); 6.98 (br m); 6.63 (br m); 3.40-3.15 (2 br m); 2.78 (br m); 2.55 (br m); 1.85-1.00 (2br m); 0.88 (br m).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  147.21, 146.22, 144.64, 140.60, 139.74, 134.18, 132.55, 131.45, 129.18, 128.44, 127.47, 125.34, 120.37, 117.10, 112.90, 49.20, 44.72, 33.47, 32.87, 31.66, 30.50, 29.77, 28.95, 28.13, 26.30, 22.80, 14.58, 14.06.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3060, 2954, 2926, 2854, 1598, 1506, 1458, 1376, 1343, 1269, 826, 745, 723, 692.

- Analisi elementare calcolata per  $(C_{10}H_{14}S)_{0.85n} (C_{18}H_{23}NS)_{0.1n} (C_{10}H_{13}BrS)_{0.05n}$   $(182.1)_n$ : C 71.21; H 8.22; N 0.77; Br 2.19; S 17.60. Sperimentale: C 71.05; H 8.25; N 0.78; Br 2.21; S 17.40.

**Poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino)esil]tiofene - co - 3-esiltiofene -co-3-(6-bromoesil)tiofene} (P2\*)**

Una soluzione di 0.062 g (0.90 mmol) di  $NaNO_2$  in 0.26 ml di acqua distillata viene aggiunta, goccia a goccia a  $0^\circ C$ , ad una dispersione di 0.102 g (0.74 mmol) di *p*-nitroanilina in HCl acquoso (0.46 ml, 6M). La miscela, filtrata su setto di vetro, viene aggiunta lentamente ad una soluzione di 0.450 g (2.47 mmol) di **P1\*** in 14 ml di THF. Dopo aver lasciato sotto agitazione 2 h a  $0^\circ C$  e 1 h a  $20^\circ C$ , la soluzione rosso cupo viene neutralizzata con  $NH_4OH$ . Si aggiungono 280 ml di MeOH e si filtra il polimero precipitato su membrana di Teflon (porosità  $0.45 \mu m$ ). Dopo lavaggio con abbondante metanolo si ottengono 0.311 g di polvere rosso-bruna con riflessi verdi (resa 64 %; conversione riferita al cromoforo: 100%).

- $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  8.28 (bm); 7.88 (bm); 6.98 (bm); 6.69 (bm); 3.50-3.10 (bm); 2.75 (bm); 2.55 (bm); 1.90-1.00 (2bm); 0.88 (bm).
- $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  156.80; 150.20; 147.69; 147.25; 144.64; 143.44; 141.22; 133.92; 132.60; 131.55; 130.06; 129.90; 128.47; 125.34; 124.70; 122.80; 120.57; 111.37; 49.68; 44.56; 33.47; 32.87; 31.90; 31.66; 29.77; 28.90; 28.12; 26.45; 22.80; 14.62; 14.07.
- IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  3053, 2952, 2922, 2853, 1599, 1516, 1456, 1377, 1335, 1260, 1134, 1103, 856, 823, 755, 725, 690.
- Analisi elementare calcolata per  $(C_{10}H_{14}S)_{0.85n} (C_{24}H_{26}N_4O_2S)_{0.1n} (C_{10}H_{13}BrS)_{0.05n}$   $(197.1)_n$ : C 69.48; H 7.75; N 2.84; Br 2.03; S 16.27. Sperimentale C 69.63; H 7.78; N 2.86; Br 2.01; S 16.36.

### 5.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

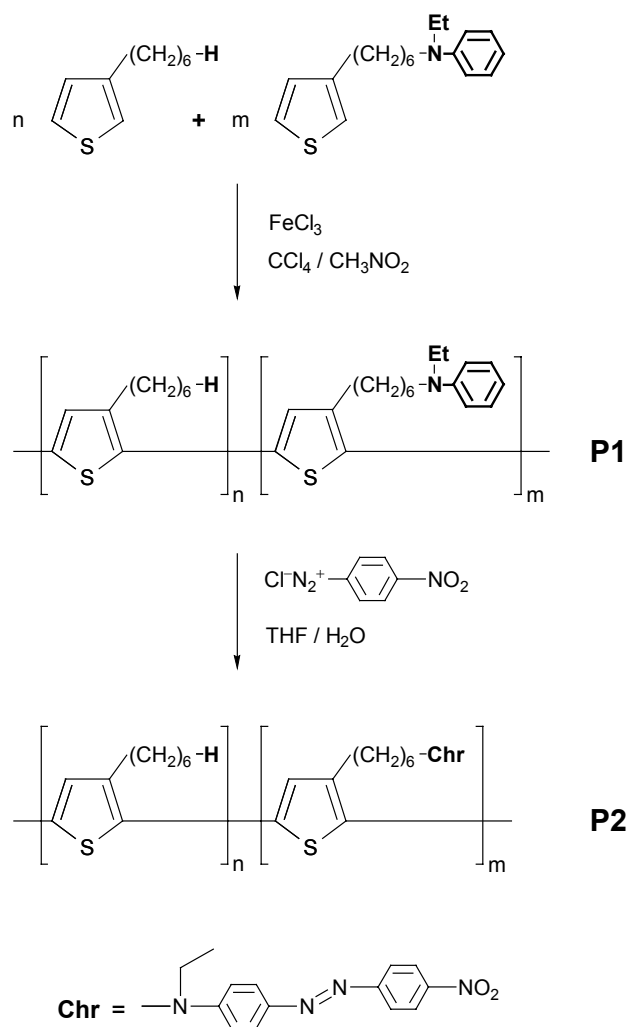
Il copolimero **P2**, la cui sintesi è illustrata nello schema 18, è stato preparato seguendo una procedura che coinvolge la PPF del precursore **P1** recante unità alchiltiofeniche  $\omega$ -funzionalizzate col gruppo N-etilanilino.

Il copolimero **P1** è stato ottenuto per copolimerizzazione dei monomeri 3-esiltiofene e 3-[6-(N-etilanilino)esiltiofene], alimentati in rapporto molare 85:15, con  $FeCl_3$  nella miscela  $CCl_4/CH_3NO_2$  che consente un buon controllo dei pesi molecolari<sup>[12]</sup>. Il copolimero **P1**, ottenuto con una resa del 42%, è solubile in

---

[12] M. Lanzi, C. Della Casa, P. Costa Bizzarri, F. Bertinelli, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 1917

quasi tutti i più comuni solventi organici. La sua composizione percentuale, determinata mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  NMR, corrisponde al rapporto di alimentazione dei due comonomeri. La medesima tecnica consente di determinare un 64% di concatenamenti testa-coda (HT), valore tipico ottenibile con questa metodologia di polimerizzazione<sup>[13]</sup>.



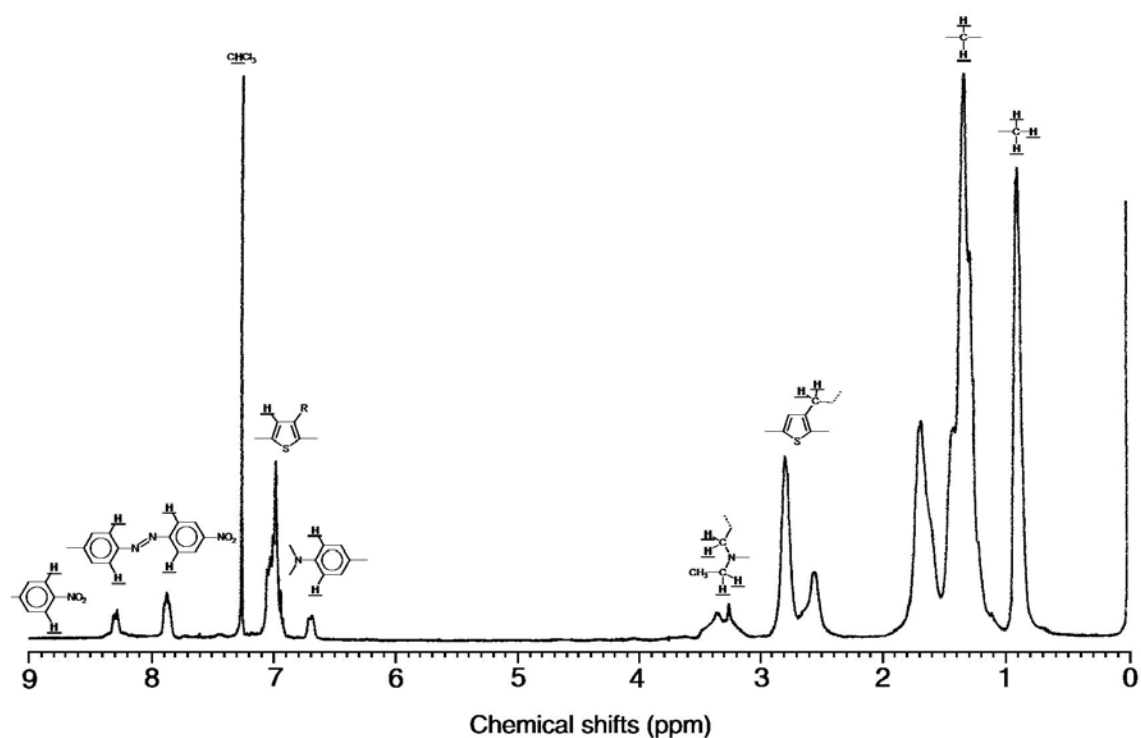
**Schema 18.** Sintesi del copolimero **P2**.

La successiva trasformazione di **P1** in **P2** richiede il coupling, a bassa temperatura, con una soluzione acquosa del sale di diazonio della *p*-nitroanilina.

[13] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.* **75** (1995) 141

Poiché l'ambiente acquoso risulta incompatibile con la solubilità del precursore **P1**, la sua pre-solubilizzazione in THF è fondamentale per mantenere l'omogeneità della miscela di reazione.

**P2** viene completamente recuperato mediante precipitazione con metanolo e, conservando l'ottima solubilità del suo precursore, può essere completamente caratterizzato mediante spettroscopia  $^1\text{H}$  (figura 28) e  $^{13}\text{C}$  NMR.



**Figura 28.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR del copolimero **P2**.

Le caratteristiche microstrutturali e ponderali dei copolimeri **P1** e **P2** sono riportate in tabella 4.

Il copolimero **P1** può essere considerato anche un utile intermedio per la preparazione di politiofeni recanti cromofori azoici con sostituenti elettronaccettori anche diversi da  $-\text{NO}_2$ , per semplice coupling coi corrispondenti sali di

diazonio. Il gruppo *push* però, non può essere modificato poiché deriva direttamente da uno dei monomeri di partenza.

**Tabella 4.** Caratteristiche dei copolimeri sintetizzati.

Copolimero	Resa (%)	Azo <sup>a</sup> (mol%)	HT <sup>b</sup> (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>d</sub> <sup>c</sup> (°C)
<b>P1</b>	42	-	64	20000	2.7	270
<b>P2</b>	70	15	64	22000	3.3	230
<b>P0</b>	57	-	72	25000	1.9	320
<b>P1*</b>	75	-	72	25000	1.8	271
<b>P2*</b>	64	10	72	28000	1.6	216

<sup>a</sup> composizione in comonomero funzionalizzato determinata dagli spettri <sup>1</sup>H NMR

<sup>b</sup> regioregolarità espressa come percentuale di diadi HT determinata via <sup>1</sup>H NMR

<sup>c</sup> temperatura di decomposizione determinata mediante TGA

E' stato quindi sintetizzato il copolimero **P0** (schema 19) con lo scopo di ottenere un intermedio più versatile rispetto a **P1**. **P0** infatti, potrebbe essere impiegato per assemblare, mediante PPF, cromofori in cui entrambi i gruppi *push* e *pull* possono essere modificati. I polimeri recanti la funzionalità -Br in posizione terminale della catena alchilica si erano già rivelati intermedi versatili per la preparazione di un'ampia gamma di derivati politiofenici<sup>[14]</sup>.

Il precursore **P0**, completamente solubile, è stato sintetizzato per copolimerizzazione ossidativa diretta con FeCl<sub>3</sub> impiegando le stesse condizioni utilizzate per la preparazione di **P1**. Il rapporto di alimentazione dei comonomeri 3-esiltiofene e 3-(6-bromoesil)tiofene è stato pari a 85:15 e viene rispettato nella composizione di **P0**, ottenuto con una resa del 57%.

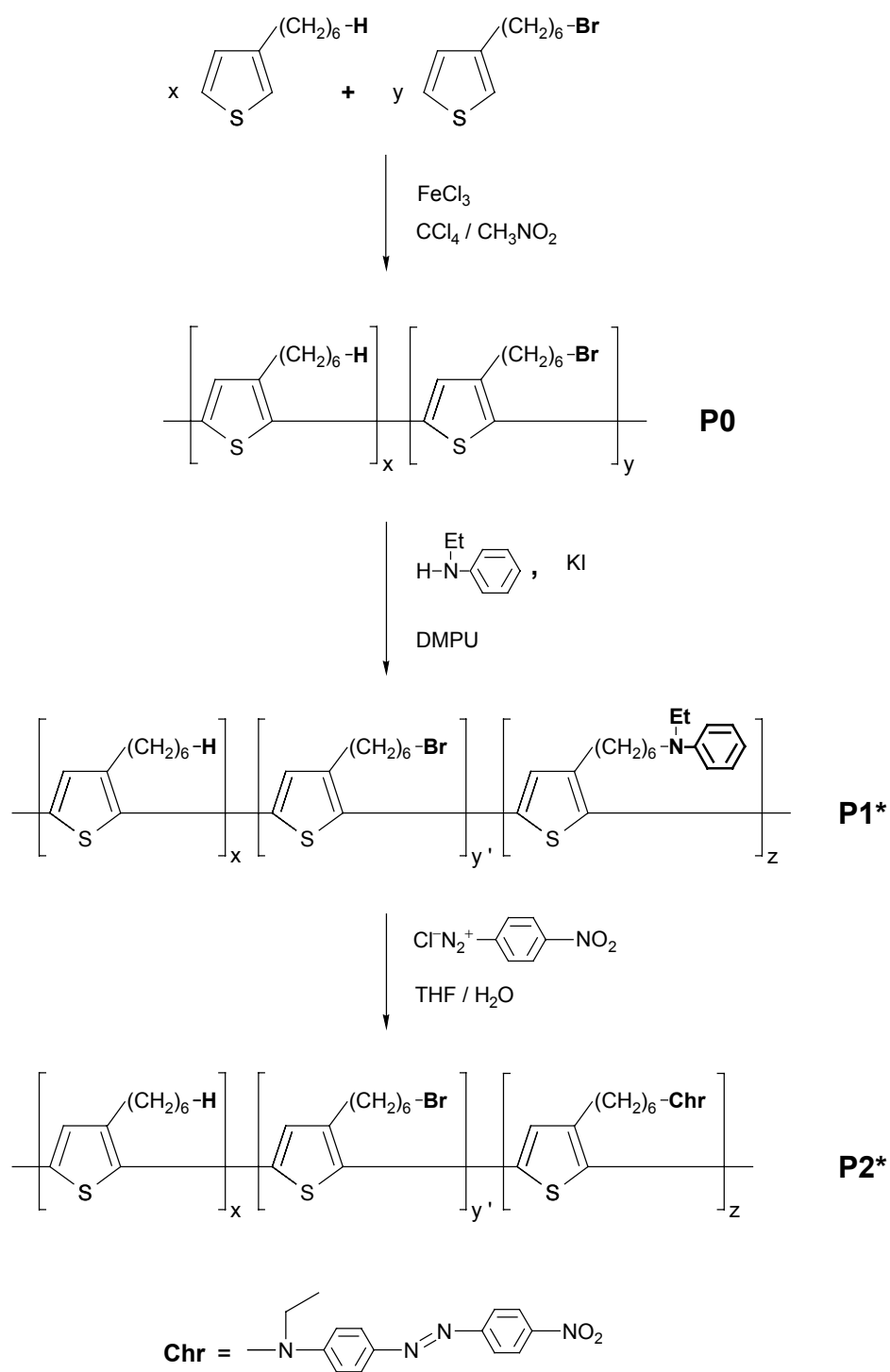
[14] M. Lanzi, L. Paganin, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, A. Fraleoni, *Macromol. Rapid. Commun.* **23** (2002) 630

Lo step successivo, per la preparazione di **P1\***, ha previsto la sostituzione della funzionalità –Br con N-etilanilina. Nonostante le condizioni di reazione non certo blande, la conversione dell'alogeno si è limitata al 67%. Il valore è valutabile dall'analisi dello spettro <sup>1</sup>H NMR di **P1\***. I protoni metilenici in α al bromo ed all'azoto amminico danno un multipletto allargato tra 3.40 e 3.15 ppm. Il contributo all'integrale di tale segnale dovuto al bromo residuo, può essere stimato per differenza dal momento che l'integrale dei protoni in α all'azoto può essere valutato sulla base dei segnali dei protoni aromatici, sempre tipici del gruppo N-etilanilino. Il risultato ottenuto, confermato anche mediante analisi elementare, indica quindi che il copolimero **P1\*** reca, in moli, l'85% di sostituito alchilico, il 10% di amminico ed il 5% di alogeno. **P1\*** viene infine convertito in **P2\*** mediante coupling con una soluzione di sale di diazonio della *p*-nitroanilina.

E' stata effettuata anche una prova di sostituzione, in un unico step, di **P0** col cromoforo H-Chr in toto, ma il copolimero precursore è rimasto praticamente tal quale, probabilmente a causa della scarsa nucleofilicità del gruppo cromoforico.

Come risulta dall'analisi dei dati riportati in tabella 4, **P1\*** presenta pesi molecolari superiori, più basso indice di polidispersità, maggior regioregolarità e resa rispetto a **P1**, col solo svantaggio della non completa interconversione dei gruppi funzionali. Ne deriva che, per la sintesi di copolimeri a composizione prestabilita, è preferibile la prima strategia sintetica proposta.

La seconda via di sintesi però, può risultare utile per la preparazione di terpolimeri dal momento che è possibile sostituire il bromo residuo, con un'ulteriore reazione di PPF, impiegando reagenti con un più alto potere nucleofilo rispetto all'N-etilanilina.

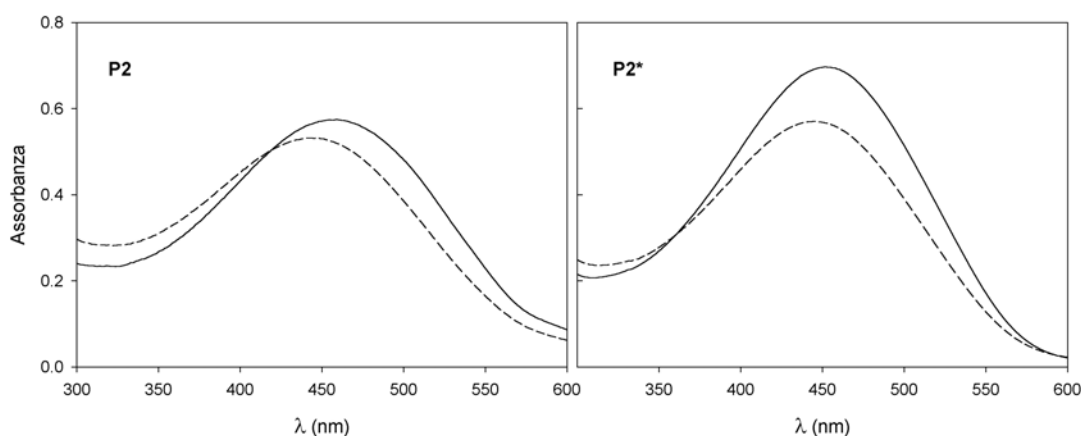


**Schema 19.** Sintesi del copolimero **P2\***.



### 5.3.1 Attività NLO

Grazie alla completa solubilità dei copolimeri preparati, è stato possibile ottenere, per spin-coating, film di alta qualità ottica a partire da soluzioni in  $\text{CHCl}_3$ . La figura 29 illustra gli spettri di assorbimento dei film prima e dopo il processo di poling mentre le corrispondenti lunghezze d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\text{max}}$ ) sono riportate in tabella 5.



**Figura 29.** Spettri UV-Vis di film dei copolimeri **P2** e **P2\*** prima (linea continua) e dopo (linea tratteggiata) il poling.

Gli spettri registrati immediatamente dopo il poling, mostrano un debole blue-shift della  $\lambda_{\text{max}}$  che viene recuperato nel giro di poche ore. Lo shift risulta maggiore per il copolimero col più alto contenuto in cromoforo (cioè 14 nm per **P2** e 8 nm per **P2\***) e ciò può essere imputabile a interazioni dipolo-dipolo che portano ad associazione multimerica dei cromofori<sup>[15]</sup>. Più significativa è la diminuzione dell'assorbanza osservabile dopo il poling negli spettri di entrambi i copolimeri. Diversi meccanismi possono rendere conto di tale fenomeno:

- Un parziale allineamento dei cromofori nella direzione del campo di poling, cioè perpendicolare alla superficie del film, sicché

---

[15] J. Reyes-Esqueda, B. Darracq, J. García-Macedo, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahil, J. P. Boliot, A. Brun, Y. Lévy, *Opt. Comm.* **198** (2001) 207

l'assorbimento della luce incidente, anch'essa normale al film, diminuisce<sup>[16]</sup>. Come già evidenziato nel Capitolo 4, l'assorbimento in questa regione spettrale deriva dalla sovrapposizione delle transizioni elettroniche del cromoforo e del backbone politiofenico. Generalmente, quest'ultima risulta particolarmente intensa quindi l'allineamento dei cromofori potrebbe essere ben superiore rispetto a quanto si può dedurre dall'analisi degli spettri. Infine, l'allineamento dei cromofori potrebbe distorcere la catena polimerica con conseguente diminuzione della lunghezza media di coniugazione, fenomeno che potrebbe spiegare il debole blue-shift osservato.

- Potrebbe essere presa in considerazione anche la parziale degradazione del cromoforo durante il poling<sup>[17]</sup>, ma l'elevata temperatura di decomposizione dei prodotti (tabella 4) e il parziale recupero dell'assorbanza, insieme alla diminuzione dell'intensità del segnale SGH, indice di parziale disorientamento dei cromofori al trascorrere del tempo, consentono di escludere questo fenomeno.

**Tabella 5.** Lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento e coefficienti NLO di film dei copolimeri.

Copolimero	$\lambda_{\max}$ prima del poling (nm)	$\lambda_{\max}$ dopo il poling (nm)	$d_{33}$ (pm/V)
<b>P2</b>	459	445	8.3
<b>P2*</b>	452	444	5.9

[16] R. Pizzoferrato, F. Sarcinelli, M. Angeloni, M. Casalboni, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Chem. Phys. Lett.* **343** (2001) 205

[17] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **94** (1994) 31

I coefficienti SHG dei due copolimeri, riportati in tabella 5, possono essere confrontati direttamente poiché entrambi i prodotti recano il medesimo cromoforo con la sola differenza della concentrazione. Ci si aspetta che i valori di  $d_{33}$  siano proporzionali alla concentrazione di unità NLO-attiva. In base ai calcoli si ottiene:

$$\left( \frac{d_{33}^{P2}}{d_{33}^{P2*}} \right)_{TEOR} = 1.5$$

mentre i dati sperimentali forniscono:

$$\left( \frac{d_{33}^{P2}}{d_{33}^{P2*}} \right)_{SPER} \cong 1.4$$

L'ottimo accordo tra i coefficienti  $d_{33}$  per i copolimeri **P2** e **P2\*** prova che le interazioni elettrostatiche nei due copolimeri, che potrebbero determinare saturazione dell'attività NLO<sup>[18]</sup>, sono ancora trascurabili per le concentrazioni di cromoforo presenti.

Risulta significativo il confronto con i valori di  $d_{33}$  ottenuti per i copolimeri recanti il cromoforo 4-idrossi-4'-nitroazobenzenico riportati nel capitolo precedente (vedi paragrafo 4.3.4) che si rivelano significativamente inferiori sebbene il gruppo NLO-attivo sia presente in concentrazione molare superiore. Ciò è da imputarsi alla superiore attività ottica del cromoforo 4-etilanilino-4'-nitroazobenzene, già evidenziata in sede di analisi dei monomeri (vedi paragrafo 3.3.2), e, probabilmente, ad una loro miglior distribuzione lungo il backbone politiofenico che ne minimizza le reciproche interazioni rendendone più efficiente l'allineamento.

---

[18] A. W. Harper, S. Sun, L. R. Dalton, S. M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W. H. Steier, B. H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am B* **15** (1998) 329

## 5.4. CONCLUSIONI

E' stata ottenuta una buona resa nei prodotti desiderati sintetizzando copolimeri 3-alchiltiofenici parzialmente funzionalizzati con cromofori NLO mediante una procedura di PPF che consente di ottenere materiali completamente solubili con la struttura chimica voluta.

Le nuove vie sintetiche proposte risultano molto versatili consentendo la preparazione di copolimeri recanti unità cromoforiche in cui i gruppi *push* e *pull* possono essere facilmente modificati in modo da variare l'attività NLO del sistema.

I coefficienti NLO del secondo ordine misurati, sono in linea con quelli di polimeri analoghi<sup>[19]</sup> e possono essere ulteriormente migliorati, senza raggiungere la condizione di saturazione, sfruttando la semplice procedura sintetica proposta per preparare prodotti con più alta concentrazione di cromoforo.

---

[19] M. Zagorska, T. Gase, F. Kajzar, P. Raimond, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **354** (200) 493

## **6. SINTESI E POLIMERIZZAZIONE DI TIOFENI BIFUNZIONALIZZATI CON UN CROMOFORO NLO-ATTIVO E UNA CATENA PLASTIFICANTE**

### **6.1. INTRODUZIONE**

La copolimerizzazione di monomeri alchiltiofenici con alchiltiofeni recanti gruppi cromoforici dotati di attività NLO del secondo ordine si è rivelata essere un'ottima strategia sintetica per ovviare all'insolubilità intrinseca dei derivati completamente funzionalizzati. La copolimerizzazione diretta, e soprattutto le procedure di PPF proposte, hanno consentito di ottenere prodotti ad elevato peso molecolare facilmente processabili. In questi materiali, le interazioni tra unità cromoforiche, con ogni probabilità responsabili dei problemi di solubilità degli omopolimeri, sono minimizzate alternando anelli tiofenici alchilati a quelli funzionalizzati con gruppi NLO-attivi.

La nuova idea qui proposta mira allo sviluppo di una strategia sintetica per la preparazione di un monomero che rechi, simultaneamente, sia il sistema cromoforico che la catena alchilica plastificante. Sarà poi descritta la sintesi del corrispondente omopolimero, sia per via diretta che per PPF, e le caratteristiche dei prodotti ottenuti saranno confrontate con quelle di un opportuno copolimero appositamente preparato come riferimento per verificare l'effetto della doppia funzionalizzazione dell'unità ripetente sulle proprietà del polimero.

## 6.2. PARTE SPERIMENTALE

Il 3-(6-bromoesil)tiofene ed il 3-{6-[4-(4'-nitrofenil-azo)-N-etil-N-fenilammino]esil}tiofene sono stati sintetizzati come riportato nel Capitolo 3; il 3-esiltiofene è invece un prodotto commerciale.

### 6.2.1 Sintesi dei monomeri

#### 2,4,5-tribromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2)

11.64 g (72.81 mmol) di bromo sono aggiunti, al buio, a 2.00 g (8.09 mmol) di 3-(6-bromoesil)tiofene (1) in 5 ml di acido acetico glaciale secondo la seguente procedura: metà della quantità di alogeno è stata aggiunta goccia a goccia in 1 h a 80°C, la miscela di reazione è stata raffreddata a 30°C e lasciata sotto agitazione per 5 h prima dell'aggiunta del bromo residuo in 17 h. Una volta raffreddata a temperatura ambiente, la miscela di reazione viene diluita con acqua distillata (150 ml) ed estratta con *n*-pentano (8×50 ml). La fase organica è poi lavata con una soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub> (3×170 ml) e con acqua distillata fino a neutralità. Dopo anidrifcazione ed evaporazione del solvente si ottengono 3.74 g (7.73 mmol, resa 96%) di prodotto 2 grezzo che può essere usato senza necessità di ulteriore purificazione.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 3.41 (t, 2H); 2.65 (t, 2H); 1.88 (m, 2H); 1.62-1.30 (m, 6H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 152.60; 127.56; 115.43; 108.96; 33.47; 32.87; 29.15; 28.79; 27.05; 25.69.
- IR (disco di Ge, cm<sup>-1</sup>): ν 2927, 2855, 1525, 1462, 1437, 1339, 1253, 1054, 939, 781, 727, 646, 563.

#### 2,4,5-tribromo-3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene (3)

1.70 g (3.51 mmol) del composto 2, 0.85 g (7.02 mmol) di N-etilanilina, 0.50 g (3.90 mmol) di N-etildiisopropilammina, e 3.5 ml di N,N-dimetilformammide vengono mantenuti sotto agitazione a 90 °C per 24 h in atmosfera inerte di N<sub>2</sub> secco. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione a temperatura ambiente la si diluisce con 120 ml di acqua distillata e si estrae con *n*-pentano (7×40 ml). La fase organica viene lavata con 100 ml di soluzione acquosa satura di acido ossalico, con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata a dare 1.64 g (3.13 mmol, resa 89%) di prodotto 3 grezzo che può essere usato senza necessità di ulteriore purificazione.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.19 (t, 2H); 6.65 (m, 3H); 3.40 (q, 2H); 3.25 (t, 2H); 2.61 (t, 2H); 1.80-1.25 (m, 8H); 1.15 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 151.60; 147.80, 129.22, 127.56; 116.50; 115.43; 112.90; 108.90; 50.95; 45.60; 30.61; 29.95; 29.80; 28.10; 27.55; 13.20.
- IR (disco di KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3062, 3023, 2949, 2929, 2855, 1598, 1504, 1395, 1352, 1270, 1191, 744, 692.

### 3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-bromotiofene (4)

1.90 g (3.62 mmol) di **3** e 2.5 ml di acido acetico glaciale vengono aggiunti in 1 h ad una miscela di 1.42 g (21.72 mmol) di Zn, 3 ml di acqua distillata e 1 ml di acido acetico, mantenuta a 70°C. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 3 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, si aggiungono 75 ml di idrossido d'ammonio al 28% e si estrae la miscela con *n*-pentano (6×25 ml). La fase organica viene lavata con 50 ml di soluzione acquosa satura di acido ossalico e con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata. Il prodotto grezzo **4** viene purificato mediante colonna cromatografica (gel di silice, *n*-eptano/etere etilico 95:5) a dare 1.13 g (3.08 mmol, resa 85%) di composto puro.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.20 (m, 3H); 6.95 (m, 1H); 6.63 (m, 3H); 3.35 (q, 2H); 3.23 (t, 2H); 2.59 (t, 2H); 1.75-1.20 (m, 8H); 1.14 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 148.61; 142.14; 129.91; 123.36; 121.34; 115.90; 112.40; 112.15; 51.03; 45.58; 30.48; 30.00; 29.82; 28.10; 27.64; 12.98.
- IR (disco di KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3093, 3060, 3024, 2967, 2931, 2856, 1598, 1505, 1396, 1371, 1352, 1270, 1192, 854, 787, 746, 692.

### 3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-esiltiofene (M0)

13 ml di etere etilico anidro sono aggiunti, sotto atmosfera di argon, a 0.15 g (6.03 mmol) di magnesio e 0.82 ml (5.83 mmol) di 1-bromoesano e scaldati a riflusso per 5 h. La miscela viene successivamente trasferita, via cannula, ad una seconda apparecchiatura ed aggiunta, goccia a goccia, a 1.81 g (4.94 mmol) di **4** e 0.0047 g (0.0087 mmol) di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloro di nickel(II) (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) alla temperatura di -5 °C. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 20 h e successivamente idrolizzata con 40 ml di HCl al 2%. La fase acquosa viene estratta con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5×30 ml) e le fasi organiche, riunite, lavate con acqua distillata fino a neutralità, anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e concentrate. Il prodotto grezzo **M0** viene purificato mediante colonna cromatografica (gel di silice, *n*-eptano/etere etilico 85:15) a dare 1.06 g (2.85 mmol, resa 58%) di composto puro.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.20 (t, 2H); 6.88 (m, 2H); 6.62 (m, 3H); 3.33 (q, 2H); 3.24 (t, 2H); 2.50 (m, 4H); 1.75-1.20 (m, 16H); 1.13 (t, 3H); 0.89 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 148.68; 142.73; 142.55; 129.90; 120.64; 115.98; 112.50; 51.10; 45.61; 32.44; 30.41; 30.34; 30.19; 29.99; 29.52; 29.45; 28.21; 27.82; 23.34; 14.79; 13.01.
- IR (disco di KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3092, 3023, 2929, 2855, 1598, 1504, 1465, 1371, 1270, 867, 785, 744, 692.

### 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino]esil}-4-esiltiofene (M1)

Il prodotto è stato sintetizzato, con resa del 96%, come riportato in Rif. [20]

- m.p. : 67.8-68.0°C.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 8.26 (m, 2H); 7.85 (m, 4H); 6.90 (m, 2H); 6.66 (m, 2H); 3.49 (q, 2H); 3.39 (t, 2H); 2.52 (m, 4H); 1.80-1.15 (m, 19H); 1.89 (t, 3H).

---

[20] C. Della Casa, P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, L. Paganin, F. Bertinelli, R. Pizzoferrato, F. Sarcinelli, M. Casalboni, *Synth. Met.* **124** (2001) 467

- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  157.62; 152.10; 147.86; 143.98; 142.69; 142.36; 127.06; 125.34; 123.18; 120.72; 120.70; 111.81; 51.36; 46.11; 32.43; 30.20; 30.08; 29.98; 29.51; 29.39; 28.26; 27.70; 23.33; 14.79; 13.14.
- IR (disco di KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3102, 2981, 2924, 2853, 1602, 1589, 1515, 1386, 1362, 1336, 1159, 1145, 1105, 860, 822, 795, 775, 689.

## 6.2.2 Sintesi dei polimeri

### **Poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]tiofene-co-3-esiltiofene} (Cop)**

Il copolimero è stato sintetizzato, con una resa del 79%, a partire da una miscela di 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino]esil}tiofene e 3-esiltiofene in rapporto molare di 1:1 mediante polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$  come riportato in Rif. [21].

- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.28 (bm); 7.86 (bm); 6.97 (bm); 6.63 (bm); 3.50-3.18 (bm); 2.90-2.45 (2bm); 1.85-1.00 (bm), 0.88 (bm).
- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  156.85; 150.22; 147.70; 146.76; 144.65; 143.45; 141.17; 139.86; 134.25; 132.55; 131.56; 130.95; 129.60; 128.74; 127.47; 124.69; 122.90; 120.63; 111.22; 49.62; 44.42; 31.68; 30.95; 29.78; 28.95; 28.13; 26.45; 22.60; 14.60; 14.06.
- IR (disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3056, 2953, 2924, 2853, 1600, 1515, 1463, 1376, 1337, 1271, 1135, 1104, 856, 828, 744, 724, 691.

### **Poli{3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-esiltiofene} (P0)**

Il polimero è stato sintetizzato, con una resa del 54%, mediante polimerizzazione ossidativa di **M0** con  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$  come riportato in Rif. [2].

- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.18 (bm, 2H); 6.64 (bm, 3H); 3.50-3.00 (bm, 4H); 2.55 (bm, 4H); 1.85-0.65 (bm, 22H).
- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  151.73; 151.16; 149.11; 146.66; 145.73; 132.21; 129.22; 119.94; 117.50; 113.76; 50.71; 49.60; 44.40; 33.95; 32.30; 31.64; 30.77; 28.96; 28.13; 22.57; 20.76; 14.70; 13.90.
- IR (disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3092, 3059, 3023, 2931, 2855, 1598, 1505, 1465, 1372, 1352, 1270, 1192, 1037, 857, 794, 743, 691, 617.

### **Poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]-4-esiltiofene} (P1dir)**

Il polimero è stato sintetizzato, con una resa del 79%, mediante polimerizzazione ossidativa di **M1** con  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$  come riportato in Rif. [2].

- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.23 (bm, 2H); 7.80 (bm, 4H); 6.60 (bm, 2H); 3.50-3.10 (bm, 4H); 2.58 (bm, 4H); 1.85-0.70 (bm, 22H).

---

[21] M. Lanzi, C. Della Casa, P. Costa Bizzarri, F. Bertinelli, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 1917



- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  156.40; 153.04; 147.69; 143.60; 129.50; 128.23; 127.25; 125.90; 125.66; 123.56; 120.00; 111.40; 49.90; 44.45; 33.90; 33.42; 31.51; 30.40; 28.13; 22.60; 14.90; 14.10.
- IR (disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2927, 2855, 1601, 1587, 1559, 1518, 1389, 1366, 1337, 1310, 1137, 1104, 858, 821, 690.

**Poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]-4-esiltiofene} (P1ind)**

Il polimero è stato sintetizzato, con una resa dell'81%, a partire da **P0** con una procedura di PPF come riportato in Rif. [22]. Le caratterizzazioni NMR e FT-IR sono le medesime di **P1dir**.

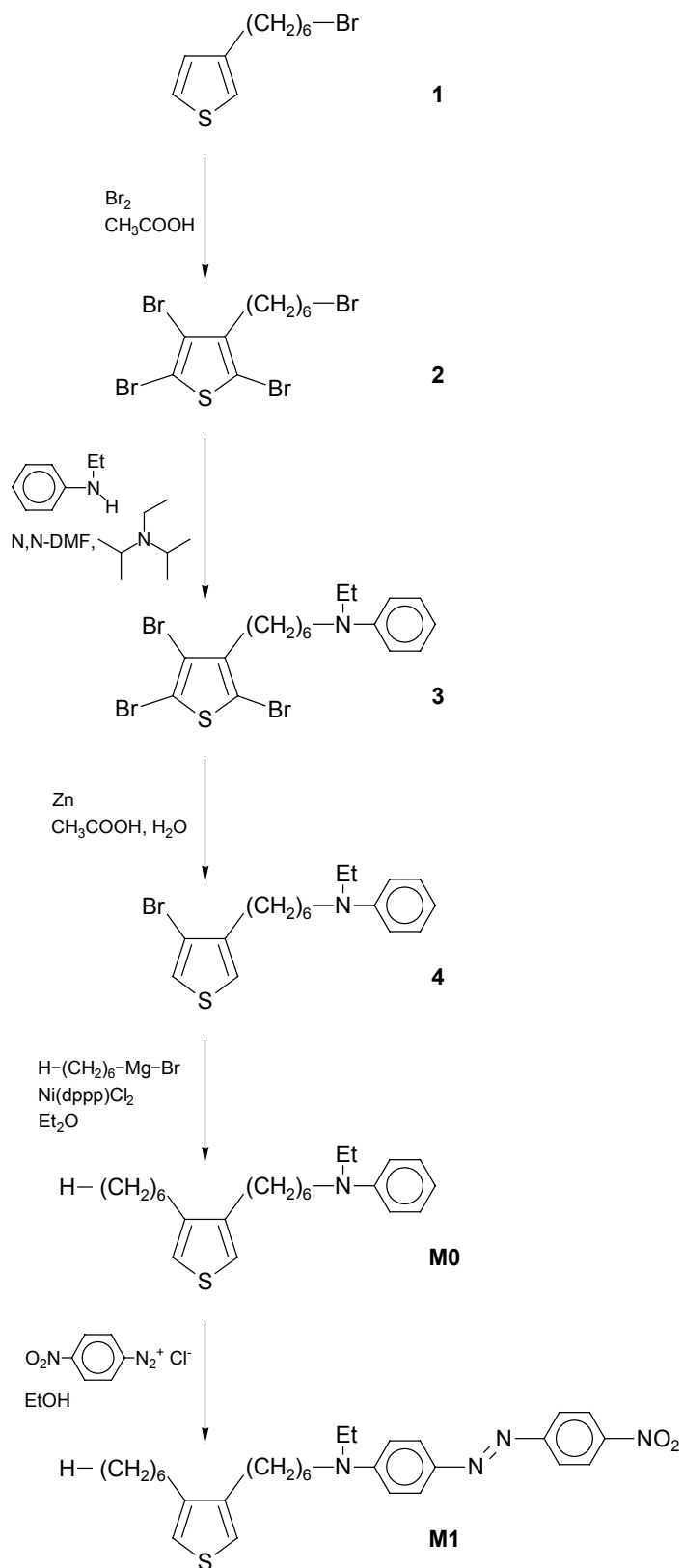
## 6.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

### 6.3.1 Sintesi del monomero

La sintesi del monomero bifunzionale 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino]esil}-4-esiltiofene (**M1**) è riportata nello schema 20. il 3-(6-bromoesil)tiofene (**1**) viene sottoposto ad esauriente bromurazione dell'anello tiofenico con  $\text{Br}_2$  in acido acetico. L'ottimizzazione delle condizioni di sintesi ha consentito di ottenere, con ottima resa (96%), il 2,4,5-tribromo-3-(6-bromoesil)tiofene (**2**) ad un grado di purezza tale da poter essere impiegato per lo step successivo senza la necessità di ulteriore purificazione. La scelta del  $\text{Br}_2$ , come agente bromurante, è determinante dal momento che l'impiego di N-bromosuccinimide (NBS) non ha consentito la completa bromurazione dell'anello nemmeno se impiegata in larga quantità e per lunghi tempi di reazione. Una buona resa (75%) nel prodotto **2** è stata ottenuta in 6 h usando un eccesso di  $\text{Br}_2$  del 50% in moli. L'ulteriore aggiunta di  $\text{Br}_2$  fresco conduce ad una resa quantitativa in 17 h.

---

[22] P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, L. Paganin, C. Della Casa, F. Bertinelli, M. Casalboni, F. Sarcinelli, A. Quatela, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 1982



**Schema 20.** Sintesi del monomero **M1**.

Il composto **2** è stato poi convertito nel 2,4,5-tribromo-3-[6-(N-etilanilino)esil]tiofene (**3**) per sostituzione nucleofila del bromo terminale di catena con N-etilanilina. Anche in questo caso si ottiene un'ottima resa (89%) grazie all'impiego di un eccesso di ammina aromatica che può essere facilmente rimossa al termine della reazione impiegando una soluzione acquosa satura di acido ossalico. Inoltre, la presenza nella miscela di reazione di N-etildiisopropilammina migliora la nucleofilicità dell'anilina.

Il prodotto **3** è stato direttamente impiegato per la successiva reazione, che comporta la dealogenazione selettiva dell'anello tiofenico con zinco in acido acetico, per la preparazione del 3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-bromotiofene (**4**) con resa dell'85%. Il bromo residuo, in posizione 4, viene sfruttato per l'inserimento della catena alchilica plastificante mediante il coupling, Ni catalizzato, di **4** col reattivo di Grignard dell'1-bromoesano a dare il 3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-esiltiofene (**M0**).

Il cromoforo azobenzenico **Chr** in catena laterale viene ottenuto attraverso il coupling di **M0** col sale di diazonio della *p*-nitroanilina che porta, con una resa del 96%, al 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino]esil}-4-esiltiofene (**M1**), solido rosso cupo (p.f. 68°C) ben solubile nei comuni solventi organici. Può essere interessante notare, a questo punto, come il punto di fusione del 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino]esil}tiofene, privo della catena plastificante, sia significativamente superiore (98°C). Gli spettri <sup>1</sup>H NMR di **M0** ed **M1**, con le rispettive attribuzioni dei picchi, sono riportati nelle figure 30 e 31 dal cui confronto si evince la completa conversione del gruppo amminico in quello azoico.

La sintesi dell'intermedio **3** appare di considerevole rilevanza strategica dal momento che la funzionalità N-etilanilinicca rimane inalterata sia durante la reazione di debromurazione che durante quella di coupling, portando quindi alla costruzione dell'unità cromoforica con numero di step molto limitato.

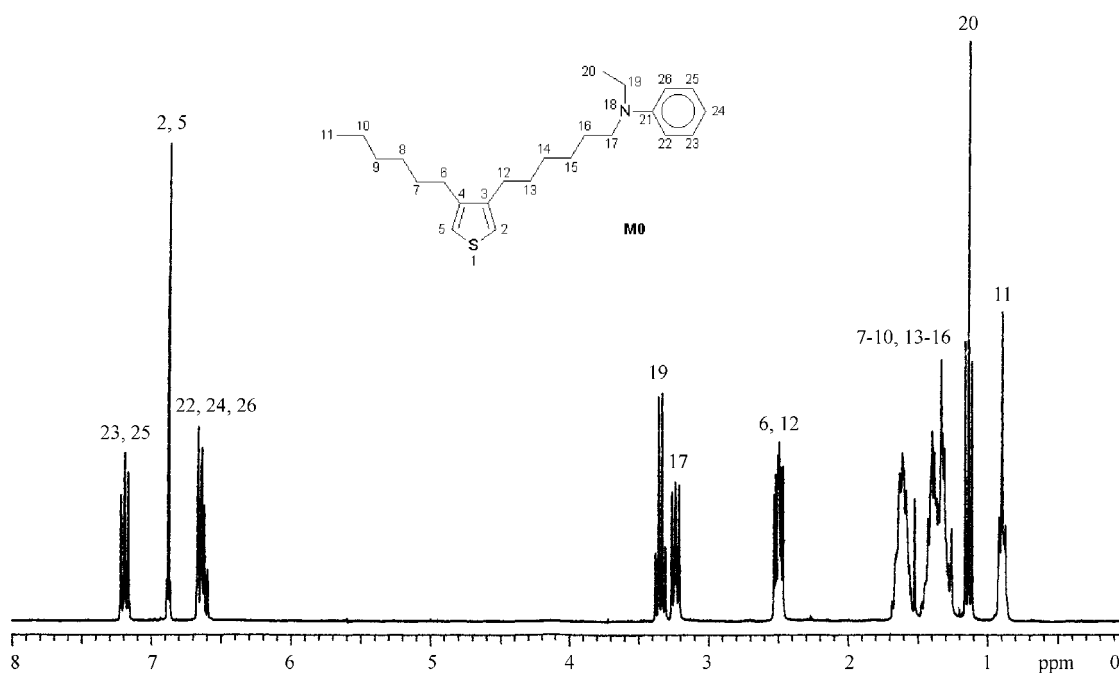


Figura 30. Spettro  $^1\text{H}$  NMR di M0.

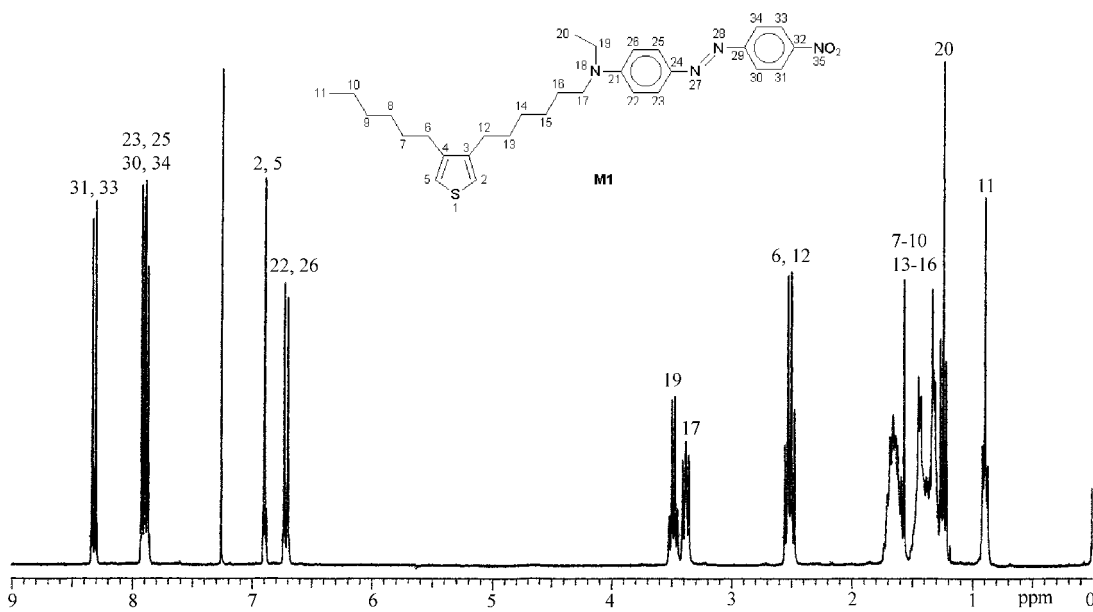
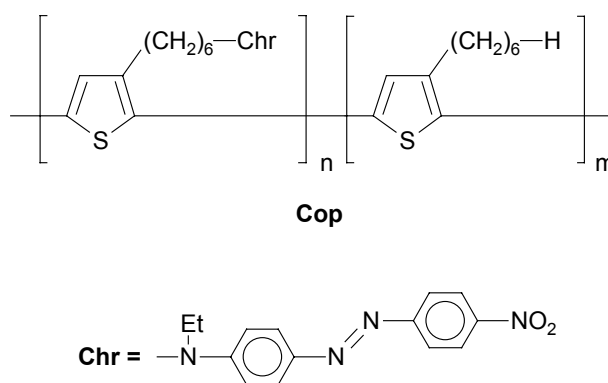


Figura 31. Spettro  $^1\text{H}$  NMR di M1.

### 6.3.2 Sintesi dei polimeri

Il poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]tiofene- co - 3-esiltiofene} (**Cop**, figura 32), scelto come prodotto di riferimento, è stato sintetizzato mediante copolimerizzazione ossidativa di una miscela dei due comonomeri, alimentati in rapporto molare 1:1, con FeCl<sub>3</sub> nel sistema CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.



**Figura 32.** Struttura del copolimero **Cop**.

Nonostante l'elevata resa globale, si ottiene una scarsa percentuale di frazione solubile (7%) contenente una quantità di unità cromoforizzate estremamente inferiore rispetto al rapporto di alimentazione impiegato (vedi tabella 6).

La copolimerizzazione, che si era rivelata un metodo soddisfacente per la preparazione di prodotti con buona solubilità recanti il sostituito 4-(4'-nitrofenilazo)-fenossilico (vedi Capitolo 4), in questo caso risulta completamente inefficace. La differente reattività del monomero funzionalizzato col gruppo NLO-attivo rispetto ad un alchiltiofene, che era già stata osservata, risulta ancor più evidente quando il cromoforo presenta, come gruppo donatore, un azoto amminico piuttosto che un ossigeno etero.

**Tabella 6.** Caratteristiche dei polimeri sintetizzati.

<b>Polimero</b>	<b>Resa<sup>a</sup></b> (%)	<b>Resa sol.<sup>b</sup></b> (%)	<b>Azo<sup>c</sup></b> (mol%)	<b>M<sub>n</sub></b> (g/mol)	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	<b>DP<sub>n</sub></b>
<b>Cop</b>	79	7	8	6100	3.5	32
<b>P0</b>	57	54	-	33000	1.9	89
<b>P1dir</b>	79	34	100	19000	1.4	36
<b>P1ind</b>	81	55	100	31000	1.3	59

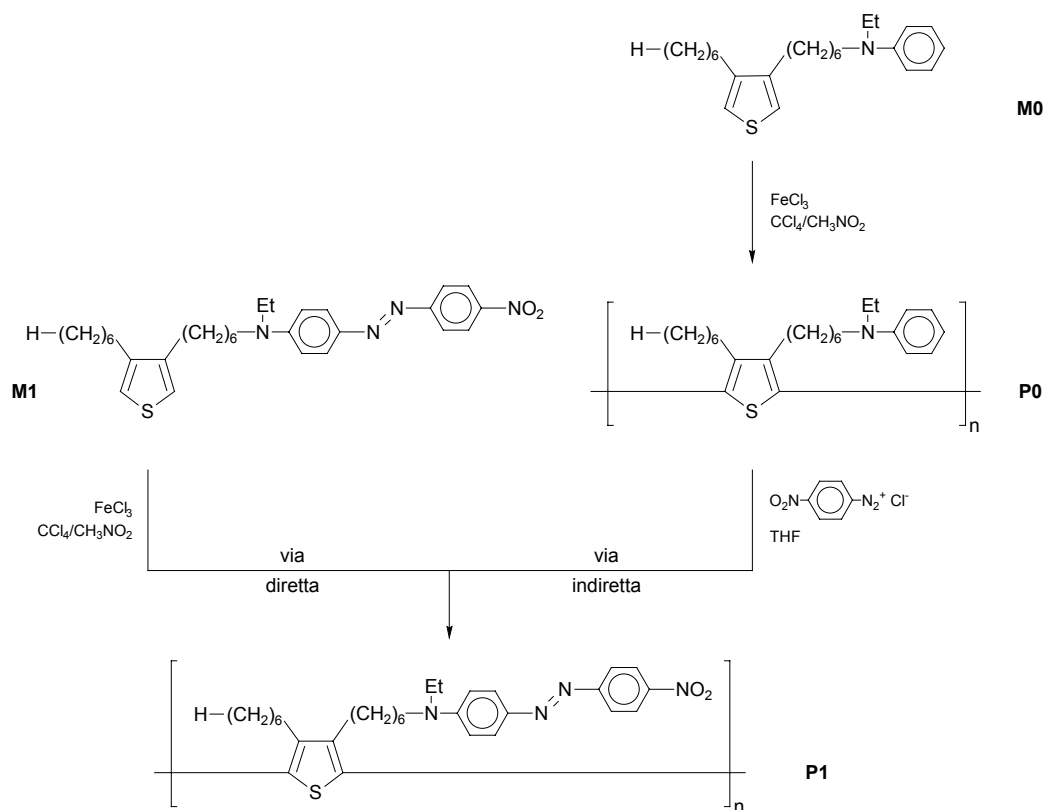
<sup>a</sup> resa globale<sup>b</sup> resa in frazione solubile in cloroformio<sup>c</sup> composizione in comonomero funzionalizzato determinata via <sup>1</sup>H NMR

Facendo sempre uso della polimerizzazione ossidativa via FeCl<sub>3</sub>, è stato sintetizzato il poli{3-[6-(N-etilanilino)esil]-4-esiltiofene} (**P0**, schema 21) a partire dal corrispondente monomero **M0**. La completa solubilità di **P0** nei comuni solventi organici ne ha permesso la caratterizzazione via <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR e FT-IR confermandone la struttura attesa. Ad esempio, l'assenza nello spettro <sup>1</sup>H NMR di **P0** (figura 33) del segnale a 6.88 ppm, presente invece in quello di **M0** (figura 30), consente di verificare l'ottenimento di una struttura polimerica concatenata  $\alpha$ - $\alpha'$ .

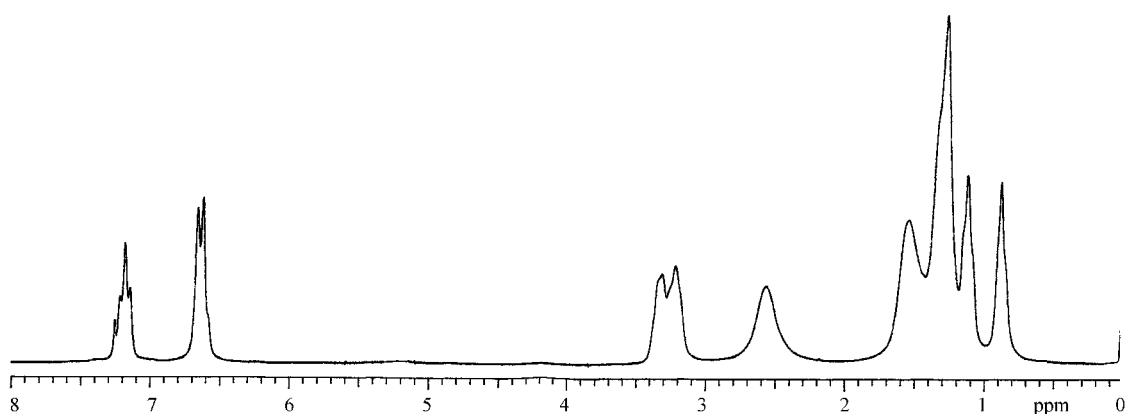
Il poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]-4-esiltiofene} (**P1**) è stato sintetizzato sia per polimerizzazione diretta del corrispondente monomero **M1** che per PPF di **P0**, consentendo di ottenere rispettivamente **P1dir** e **P1ind** (schema 21). Le caratteristiche di tutti i polimeri sono riassunte in tabella 6.

Partendo da **M1**, **P1dir** è stato preparato nelle medesime condizioni di reazione impiegate per la sintesi di **P0**. Il metodo ha permesso di ottenere una buona quantità di polimero solubile (40% rispetto alla resa complessiva). Tale risultato è estremamente significativo poiché il poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)-N-etil-N-fenilammino)esil]tiofene} (**P\***), privo di catena plastificante, era risultato completamente insolubile (vedi paragrafo 3.3.3). L'efficacia plastificante della

catena alchilica, direttamente legata all'anello tiofenico che reca anche il cromoforo, è ulteriormente confermata dal confronto col copolimero **Cop** la cui solubilità è risultata estremamente scarsa.



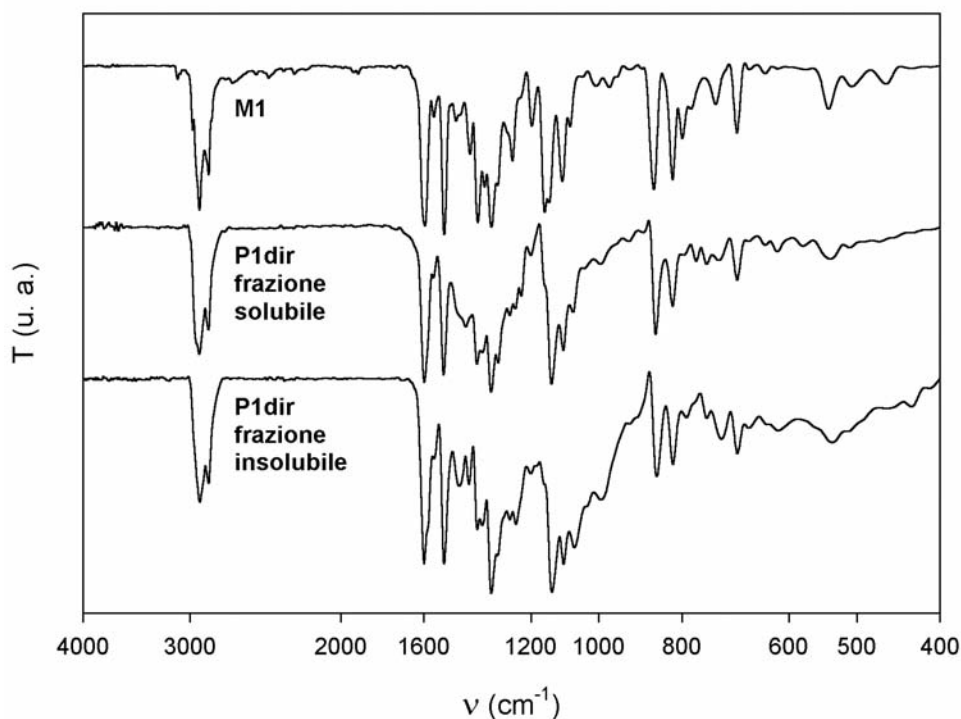
**Schema 21.** Sintesi dei polimeri **P0** e **P1**.



**Figura 33.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR di **P0**.

La figura 34 mostra gli spettri FT-IR del monomero **M1** e delle frazioni solubile ed insolubile di **P1dir**. Le bande del monomero e del polimero risultano quasi completamente corrispondenti, ad eccezione di quelle a 3100, 860 e 795  $\text{cm}^{-1}$ , la prima attribuibile agli stretching ( $\nu$ ) e le altre due al bending fuori dal piano ( $\gamma$ ) dei C-H nelle posizioni 2 e 5 del tiofene 3,4-disostituito che sono assenti nei campioni di polimero. Gli spettri di **P1dir**, frazione solubile ed insolubile, sono identici suggerendo che l'insolubilità potrebbe essere imputabile ad alti pesi molecolari, sebbene non possa essere completamente esclusa la presenza di difetti strutturali come la degradazione o il cross-linking del backbone.

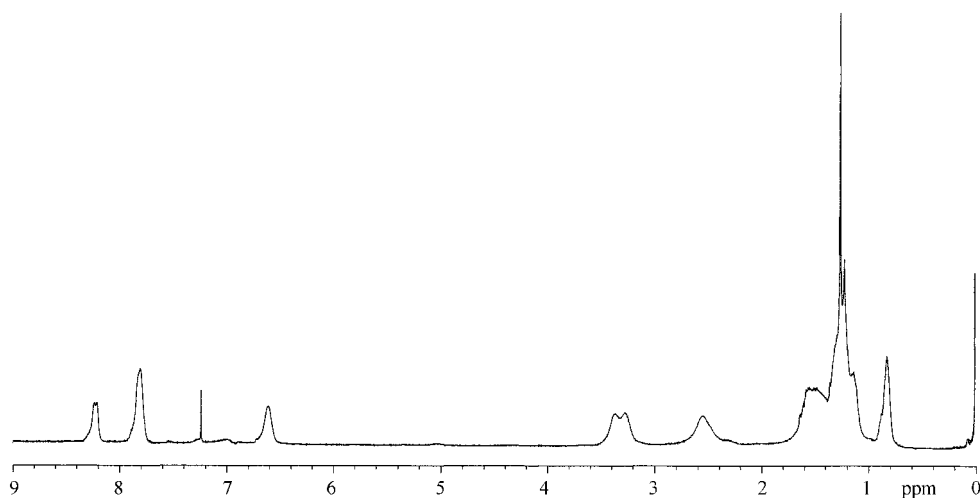
**P1** è stato inoltre ottenuto secondo una via indiretta (**P1ind**) che comporta il coupling di **P0** con una soluzione acquosa del sale di diazonio della *p*-nitroanilina (schema 21). La sintesi ha consentito di ottenere una resa globale dell'81% ed un 55% di frazione solubile (tabella 6).



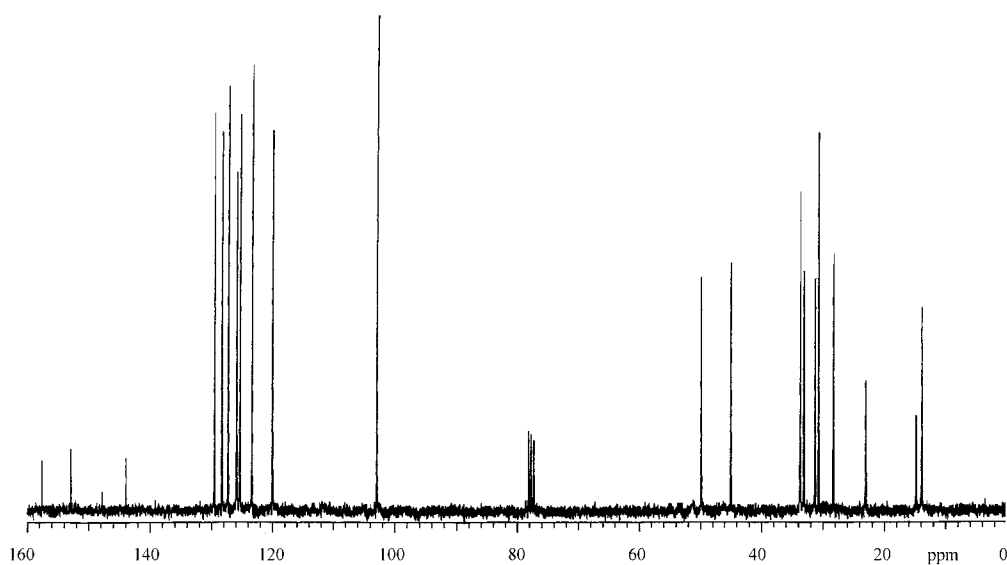
**Figura 34.** Spettri FT-IR di **M1** e **P1dir**.



Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR di **P1ind** sono riportati rispettivamente nelle figure 35 e 36.



**Figura 35.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR del polimero **P1ind**.



**Figura 36.** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del polimero **P1ind**.

L'ottima solubilità del polimero precursore, ha consentito la completa conversione del gruppo N-etililanilino in quello azoico come può essere

osservato in figura 35 valutando il rapporto tra gli integrali dei segnali a 6.60 e 7.80 ppm, attribuibili ai protoni aromatici in *orto* rispettivamente all'azoto amminico e all'azo-gruppo. La completa interconversione dei gruppi funzionali è inoltre confermata dalla scomparsa, nello spettro FT-IR di **P1ind**, delle bande a 743 e 691 cm<sup>-1</sup>, attribuibili al  $\gamma$  dei C-H dell'anello fenilenico monosostituito, e dalla comparsa della banda a 821 cm<sup>-1</sup>, tipica del  $\gamma$  dei C-H del fenile 1,4-disostituito.

Le sintesi diretta ed indiretta di **P1**, portano entrambe ad una buona resa in polimero solubile, la seconda procedura consente inoltre l'ottenimento di un prodotto con pesi molecolari superiori e più basso indice di polidispersità.

L'analisi termica DSC di **P\***, **P1** e **Cop**, ha evidenziato la presenza di quattro temperature di transizione attribuibili alla transizione vetrosa ed alla fusione del backbone ( $T_g$  e  $T_m$  rispettivamente) ed alla fusione delle catene alchiliche non funzionalizzate e funzionalizzate con l'unità cromoforica ( $T_\alpha$  e  $T_\beta$  rispettivamente). I valori ottenuti, durante la seconda scansione con una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10 °C/min, sono riportati in tabella 7.

**Tabella 7.** Caratteristiche termiche dei polimeri sintetizzati.

Polimero	$T_g^a$ (°C)	$T_\alpha^a$ (°C)	$T_\beta^a$ (°C)	$T_m^a$ (°C)	$\Delta H_m^a$ (J/g)
<b>P*</b>	22	-	66	124	0.28
<b>P1</b>	17	27	53	122	0.07
<b>Cop</b>	5	30	-	118	-

<sup>a</sup> temperatura di transizione vetrosa della catena principale  $T_g$ , temperatura di fusione delle catene alchiliche laterali  $T_\alpha$ , temperatura di fusione delle catene alchiliche laterali funzionalizzate  $T_\beta$ , temperatura di fusione ed entalpia di fusione della catena principale  $T_m$  e  $\Delta H_m$

La  $T_g$  e la  $T_m$  di **P1** sono inferiori rispetto a quelle registrate per **P\***. Questi risultati possono essere attribuibili alla presenza, in **P1**, della catena laterale

esilica che determina un incremento del volume libero della macromolecola giustificandone anche la più bassa intensità del segnale di fusione del backbone. La considerevole differenza che si osserva nel calore di fusione ( $\Delta H_m$ ) dei due omopolimeri, suggerisce una minor cristallinità per il prodotto con più alto ingombro sterico. La temperatura di fusione delle catene laterali funzionalizzate ( $T_\beta$ ), è influenzata dalla presenza della catena alchilica aggiuntiva dal momento che un incremento di 13°C può essere osservato passando da **P1** a **P\***. Tutte le considerazioni fatte consentono di affermare che l'eccellente solubilità di **P1** potrebbe essere imputabile alla sua struttura meno impaccata e compatta che consente una facile penetrazione del solvente con conseguente miglior solvatazione del backbone.

Data la bassa percentuale di unità funzionalizzate, il comportamento termico del copolimero **Cop** risulta quello tipico dei polialchiltiofeni, con una  $T_g$  considerevolmente inferiore a quelle di **P\*** e **P1** e l'assenza del segnale relativo alla fusione della catena alchilica funzionalizzata. Inoltre, il termogramma di **Cop** registrato durante la prima scansione non evidenzia il picco relativo alla fusione del backbone che compare solo nei cicli successivi, ma con un'intensità così debole da non consentirne la valutazione dell'integrale, ad indicare la non significativa presenza di ordine conformazionale. La posizione del segnale è risultata molto sensibile al numero di scansioni variando da 90 a 120°C. Con l'aumento del numero di cicli appaiono poi nuovi picchi secondari di fusione.

Il comportamento termico di **P1** risulta quindi piuttosto diverso da quello di **Cop** e molto più simile a quello di **P\***. Si può osservare una diminuzione del grado di impaccamento delle macromolecole, che però non modifica in modo significativo le caratteristiche termiche di **P1**.

In tabella 8 sono infine riportati i valori di conducibilità dei polimeri allo stato neutro ed ossidato con  $FeCl_3$ . I prodotti neutri sono isolanti, mentre quelli drogati risultano semi-conduttori con conducibilità rispettivamente nel range

$10^{-12}$ - $10^{-10}$  e  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>. Sebbene i valori misurati siano molto simili per tutti i campioni, la conducibilità elettrica sembra poter essere correlata con il contenuto in cromoforo dal momento che **P0**, completamente privo di unità cromoforiche, mostra i valori più bassi sia nello stato neutro che in quello drogato mentre gli altri polimeri posseggono conducibilità superiori.

**Tabella 8.** Valori di conducibilità a temperatura ambiente dei polimeri in pellets.

<b>Polimero</b>	<b>Allo stato neutro</b> (S cm <sup>-1</sup> )	<b>Drogato con FeCl<sub>3</sub></b> (S cm <sup>-1</sup> )
<b>Cop</b>	$5.6 \times 10^{-11}$	$3.7 \times 10^{-3}$
<b>P0</b>	$3.3 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-4}$
<b>P1dir</b>	$9.5 \times 10^{-11}$	$1.8 \times 10^{-2}$
<b>P1ind</b>	$2.3 \times 10^{-10}$	$5.3 \times 10^{-2}$

## 6.4. CONCLUSIONI

La sintesi del monomero **M1**, strategicamente derivatizzato nelle posizioni 3 e 4 dell'anello tiofenico rispettivamente con uno spaziatore esametilenico recante un gruppo NLO-attivo ed una catena plastificante esilica, ha consentito di ovviare alle limitazioni derivanti dalla ridotta solubilità dei polimeri recanti in catena laterale unità cromoforiche. La sua omopolimerizzazione infatti, ha consentito di ottenere prodotti solubili, senza dover ricorrere alla copolimerizzazione con alchiltiofeni, con un grado di funzionalizzazione del 100% in unità recanti il gruppo cromoforico. E' stato inoltre messo in evidenza come la presenza della catena alchilica aggiuntiva, pur espletando un notevole effetto plastificante, non influenzi in modo significativo le proprietà termiche del materiale che risultano molto simili a quelle di prodotti analoghi non bifunzionali.

# 7. SINTESI ELETTROCHIMICA DI POLIALCHILTIOFENI RECANTI UNITÀ CROMOFORICHE CON PROPRIETÀ NLO

## 7.1. INTRODUZIONE

La polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$  è una semplice procedura di sintesi per i polialchiltiofeni funzionalizzati e non. Essa, infatti, consente di ottenere, in tempi molto brevi ed impiegando reattivi economici, un'elevata resa in polimero drogato che può essere facilmente ricondotto allo stato neutro. I prodotti sintetizzati presentano buone caratteristiche ponderali ed una regioregolarità che varia dal 70 al 75% grazie alla regioselettività del metodo.

Una delle poche limitazioni di questa procedura sintetica è insita nel meccanismo stesso di polimerizzazione: implicando infatti l'ossidazione del monomero e della catena in crescita che viene a formarsi, non è compatibile con la presenza di gruppi funzionali facilmente ossidabili. Inoltre, la generazione di HCl come sottoprodotto, può determinare effetti nefasti su gruppi sensibili come quelli carbossilici, esterei, ammidici o i doppi legami C=C. D'altro canto, un ottimo controllo del potenziale redox, senza generare acidi alogenidrici, può essere effettuato sfruttando la via elettrochimica, già studiata per la sintesi dei polialchiltiofeni<sup>[1]</sup>.

Il presente lavoro mira alla verifica della possibilità di sintetizzare polimeri tiofenici recanti gruppi cromoforici dotati di attività NLO del secondo ordine anche per elettropolimerizzazione per proporre una strategia sintetica alternativa alla polimerizzazione chimica ed ampliare, di conseguenza, lo studio di questi

---

[1] J. Roncali, *Chem. Rew.* **92** (1992) 711

sistemi macromolecolari. Verrà analizzato il comportamento elettrochimico dei monomeri 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)fenossi]esil}tiofene e 3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene e le condizioni per la sintesi dei relativi copolimeri con 3-esiltiofene e 3-metiltiofene. Misure spettroelettrochimiche *in situ* e FT-IR *ex situ* saranno impiegate per confermare l'avvenuta polimerizzazione.

Le caratteristiche strutturali ed elettrochimiche dei prodotti ottenuti per elettropolimerizzazione saranno confrontate con quelle di derivati analoghi appositamente sintetizzati per via chimica.

## 7.2. PARTE SPERIMENTALE

I monomeri 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)fenossi]esil}tiofene e 3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene sono stati sintetizzati come riportato nel Capitolo 3; il 3-esiltiofene ed il 3-metiltiofene sono invece prodotti commerciali.

Per la sintesi chimica dei copolimeri poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)fenossi)esil]tiofene-co-3-esiltiofene} (**P1\***) e poli{3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene-co-3-metiltiofene} (**P2\***), sono state adottate le procedure descritte nel Capitolo 4.

### 7.2.1 Elettropolimerizzazione e spettroelettrochimica

Per tutti gli esperimenti elettrochimici è stata impiegata una cella con geometria a tre elettrodi. Tre diversi elettrodi sono stati utilizzati come elettrodo di lavoro: un disco di platino (Goodfellow, purezza 99,95+%, area geometrica 0.07 cm<sup>2</sup>), un disco di platino (Goodfellow, purezza 99,99%, area geometrica 2.5 cm<sup>2</sup>) ed un vetro rettangolare (0.9 cm × 2.7 cm) ricoperto di ITO. Come elettrodo di riferimento è stato usato quello SCE, mentre un filo di platino ha svolto la funzione di contro-elettrodo. Un potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT20 (Ecochemie, Utrecht, Olanda) è stato impiegato per tutte le misure elettrochimiche.

Le misure di spettroelettrochimica UV-visibile-NIR *in situ* sono state effettuate utilizzando due diverse configurazioni di cella. Una cuvetta di quarzo, posizionata lungo il cammino ottico, con vetro ricoperto di ITO come elettrodo di lavoro, un filo di Pt come elettrodo ausiliario e l'elettrodo SCE come riferimento. In alternativa è stata utilizzata una cella OTTLE (Optically Transparent Thin Layer Electrode) con vetro ricoperto di ITO come elettrodo di lavoro parallelo ad un vetro otticamente trasparente ed uno spaziatore di Teflon posizionato alla distanza di circa 100 μm. Questo valore

risulta tipico per lo spessore dello strato diffusivo. E' quindi possibile stimare che, in questo sistema, tutte le molecole elettroattive presenti tra i due vetri vengano ossidate secondo la scala dei tempi impiegata per i test elettrochimici. La cella a spessore ridotto viene inserita in una cuvetta spettroscopica in maniera tale che solo la sua parte inferiore sia immersa nella soluzione che risale all'interno della cella OTTLE per capillarità. Anche gli elettrodi di pseudo-riferimento (filo di Pt) ed ausiliario (spira di Pt) sono inseriti nella cella spettroscopica. In questo caso, il potenziale applicato con lo pseudo-riferimento viene correlato all'elettrodo SCE per confronto col potenziale 'standard' della coppia redox ferrocene/catione ferrocenio.

Gli spettri sono stati registrati con uno spettrofotometro UV-visibile-NIR (HP 8453) ad array di diodi.

## 7.3. RISULTATI E DISCUSSIONE

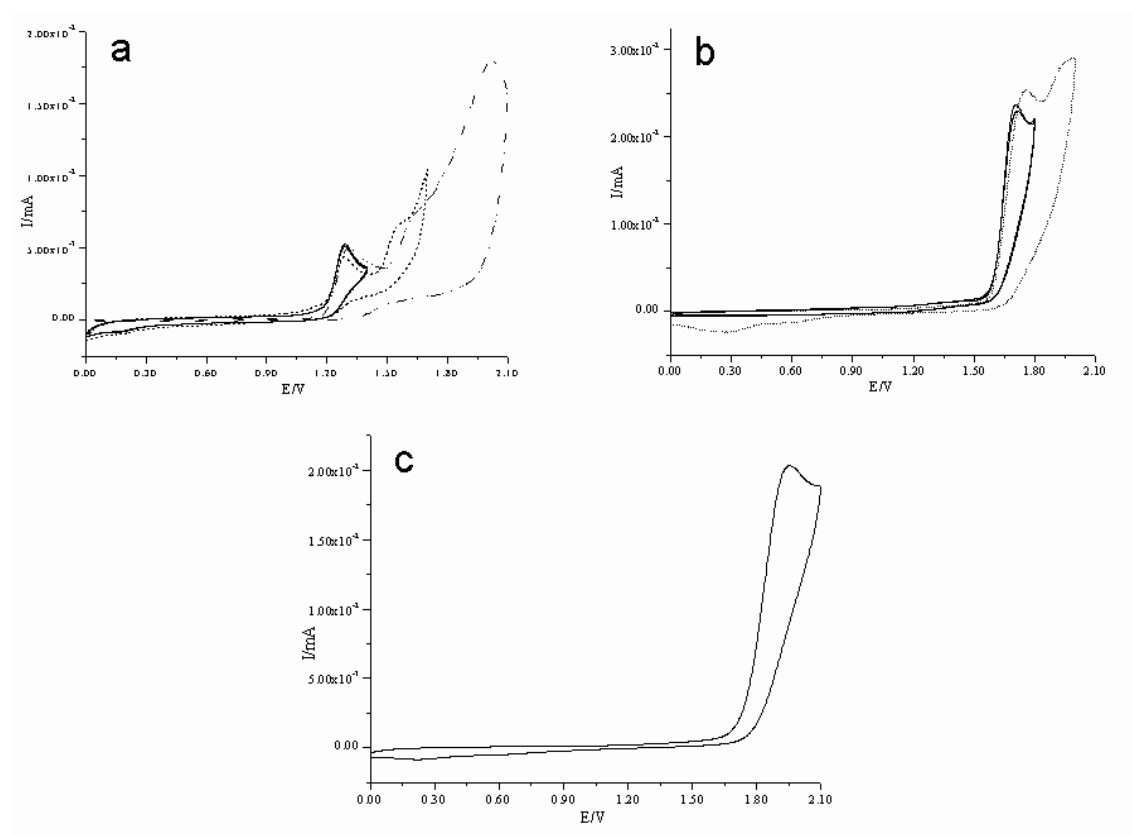
### 7.3.1 *Elettrochimica e spettroelettrochimica in soluzione*

Al fine di comprendere le proprietà redox dei monomeri 3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene (**T6CR**) e 3-{6-[4-(4'-nitrofenilazo)fenossi]esil}tiofene (**T6AZ**) in soluzione, sono stati effettuati studi voltammetrici e spettroelettrochimici in condizioni diluite ( $10^{-3}$ M) dei prodotti in soluzione di acetonitrile (AN) con tetrabuttilammonio-esafuorofosfato (TBAPF<sub>6</sub>) 0.1M come elettrolita di supporto ed elettrodi di Pt o vetro ricoperto di ITO. La bassa concentrazione di monomero impiegato ne ha consentito la caratterizzazione elettrochimica senza che il processo di polimerizzazione avesse luogo.

La voltammetria ciclica di **T6CR** evidenzia un picco di ossidazione irreversibile a +1.30 V, come illustrato in figura 37a, mentre il segnale voltammetrico rimane stabile per oltre 20 cicli diversi. Un aumento del potenziale di ossidazione verso valori più positivi, determina la comparsa di due nuovi picchi a +1.60 e +2.00 V e la scomparsa del primo picco dopo cicli successivi. Il confronto con la CV del 3-esiltiofene (**3ET**, figura 37c), ottenuta ad una concentrazione che non ne comporti la polimerizzazione, e con la CV del cromoforo 4-idrossi-4'-nitrostilbene, consente di attribuire i picchi a +1.30 e

+1.60V all'ossidazione irreversibile del sistema cromoforico e quello a potenziali maggiormente positivi all'ossidazione dell'anello tiofenico.

Nella figura 37b è riportata la CV del T6AZ dove si può osservare, a +1.70 V, un picco stabile di ossidazione irreversibile attribuibile sempre all'unità cromoforica. Inoltre, un aumento del potenziale verso valori più positivi comporta la comparsa di un secondo picco a +1.95 V e la progressiva diminuzione della curva voltammetrica dopo cicli ripetuti.

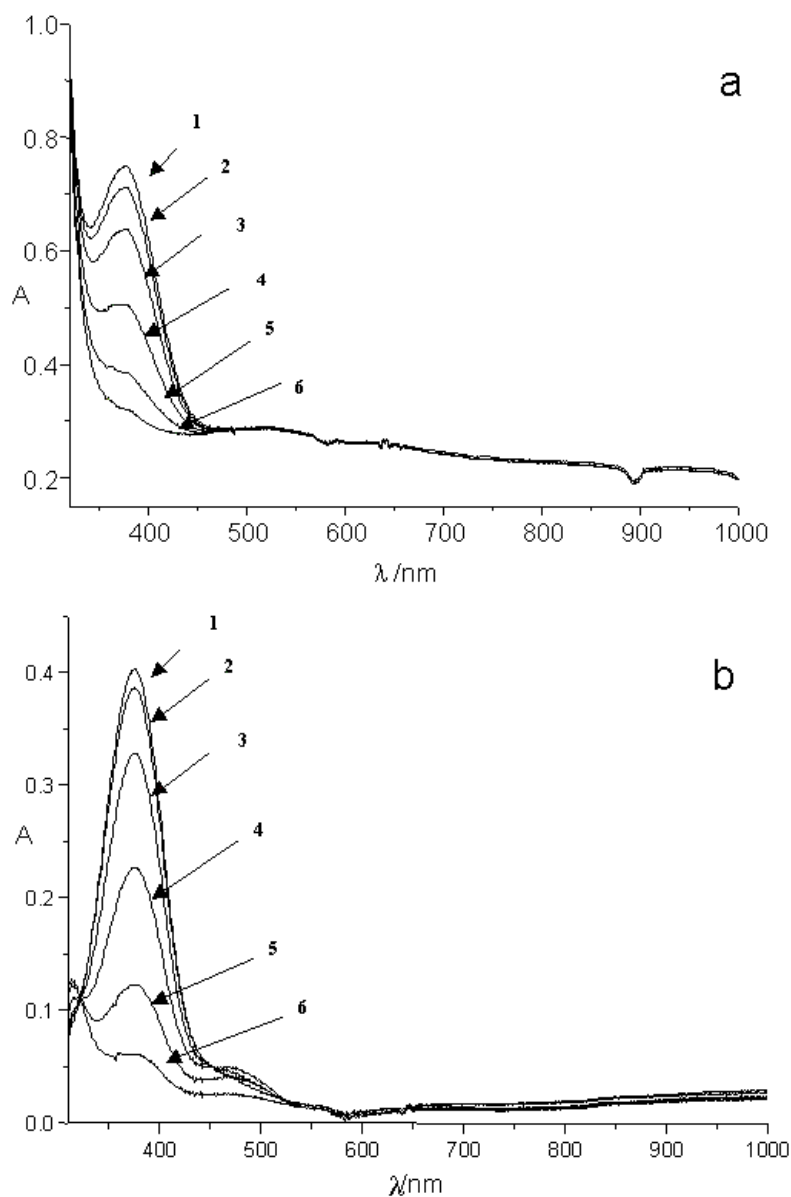


**Figura 37.** Voltammogrammi ciclici registrati su Pt in soluzione di TBAPF<sub>6</sub> 0.1M in AN di: **a)** T6CR 10<sup>-3</sup>M; **b)** T6AZ 10<sup>-3</sup>M; **c)** 3ET 10<sup>-3</sup>M. Velocità di scansione 50 mV s<sup>-1</sup>. Le linee tratteggiate corrispondono a più alti potenziali applicati.

Nella figura 38 sono riportati gli spettri UV-Vis, ottenuti in una cella OTTLE, dei monomeri T6CR e T6AZ in soluzione a diversi step di potenziale. Analogamente a quanto si osserva a potenziale nullo, si registrano due picchi con



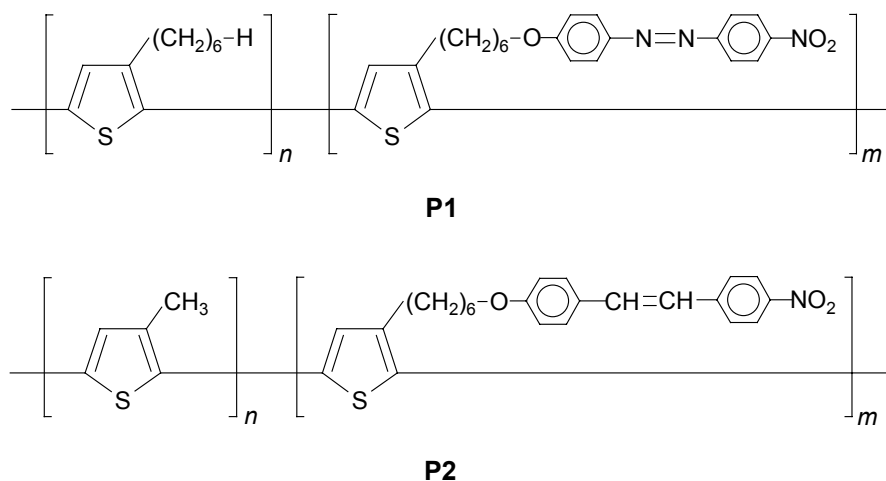
lunghezza d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\text{max}}$ ) di, rispettivamente, 376 e 374 nm. In entrambi i casi il segnale UV-Vis rimane stabile fino a potenziali applicati rispettivamente di +1.50 e +1.75 V. Per potenziali più positivi si osserva invece la riduzione dell'intensità del picco fino alla sua completa scomparsa a +1.80 e +2.00 V.



**Figura 38.** Spettri di assorbimento di soluzioni 1mM in AN al variare del potenziale dalla forma neutra a quella ossidata. **a)** T6CR: **1)** 0.00V; **2)** +1.30V; **3)** +1.50V; **4)** +1.80V; **5)** +1.90V; **6)** +2.00V. **b)** T6AZ: **1)** 0.00V; **2)** +1.60V; **3)** +1.70V; **4)** +1.80V; **5)** +1.90V; **6)** +2.00V.

### 7.3.2 Elettropolimerizzazione

Sono stati condotti alcuni tentativi di omopolimerizzazione elettrochimica di **T6CR** e **T6AZ** su elettrodi di Pt. Data la scarsa solubilità dei due monomeri in AN, è stato possibile variare la loro concentrazione esclusivamente nel range  $1 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-3}$  M. Sono stati testati diversi intervalli di potenziale ossidante con lo scopo di iniziare la polimerizzazione. Sfortunatamente, in nessuna delle condizioni impiegate è stato possibile ottenere l'elettrodeposizione del polimero sulla superficie dell'elettrodo. E' stato utilizzato anche THF come solvente alternativo con una concentrazione in monomero fino a  $5 \times 10^{-2}$  M, ma anche in questo caso non si è osservata elettropolimerizzazione in quanto avveniva l'ossidazione del mezzo solvente. Si è fatto quindi ricorso alla copolimerizzazione con 3-alchitiofeni per la sintesi, rispettivamente, del poli{3-[6-(4-(4'-nitrofenilazo)fenossi)esil]tiofene-co-3-esiltiofene} (**P1**) e del poli{3-[6-(4-ossi-4'-nitrostilbene)esil]tiofene-co-3-metiltiofene} (**P2**) le cui strutture sono riportate nella figura 39.



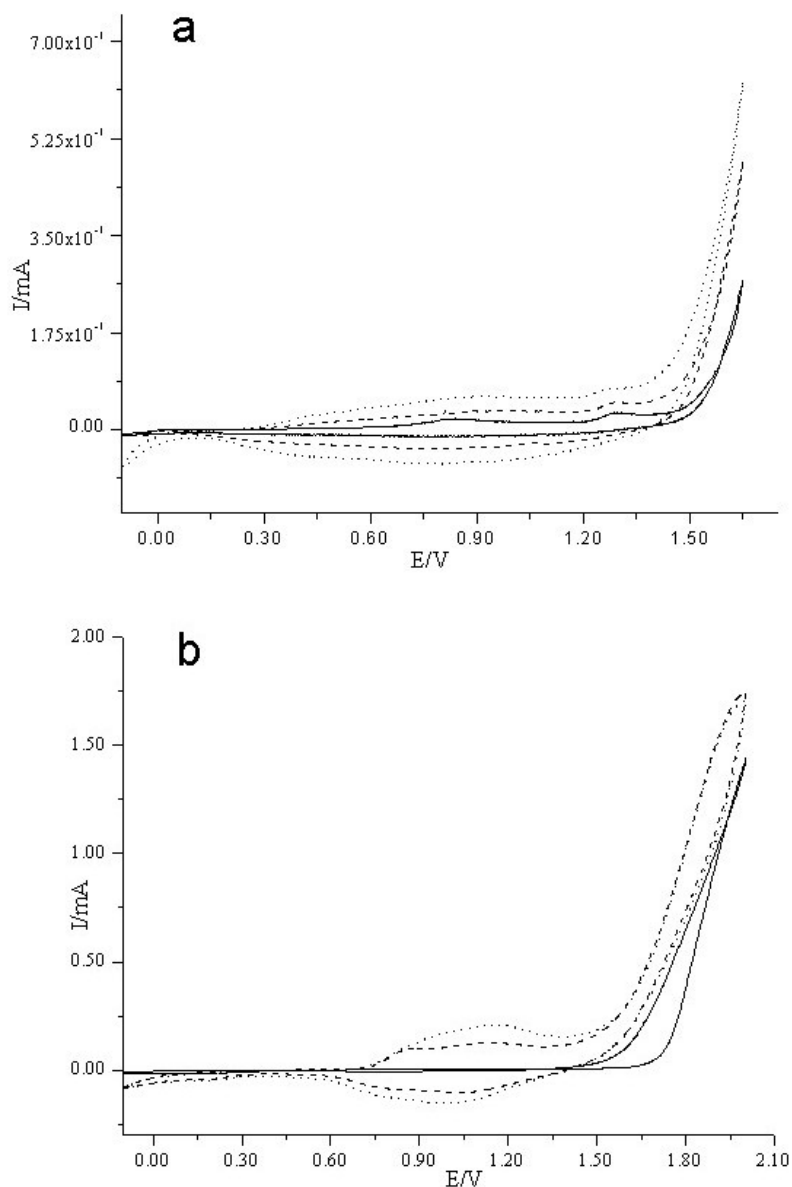
**Figura 39.** Struttura dei copolimeri sintetizzati.

I valori di concentrazione dei diversi comonomeri sono stati scelti in funzione della solubilità del **T6AZ** o del **T6CR** e al fine di impedire l'omopolimerizzazione del 3-esil (**3ET**) o 3-metiltofene (**3MT**). Esperimenti preliminari effettuati a diversa concentrazione di **3MT** e **3ET** hanno consentito di verificare come la polimerizzazione avvenga, in entrambi i casi, per concentrazioni superiori a  $5 \times 10^{-2}$  M. Una scansione del potenziale, da 0.00 a +1.60 V per il **3MT** e da 0.00 a +2.00 V per il **3ET**, è stata scelta per l'elettropolimerizzazione di tali monomeri.

In accordo con questi dati è stato impiegato un rapporto di concentrazioni **3MT:T6CR** o **3ET:T6AZ** pari a  $5 \times 10^{-2} : 1 \times 10^{-3}$  M per tutte le copolimerizzazioni. Le sintesi sono state effettuate sia per scansioni ripetute (10-15 cicli) del potenziale in un intervallo opportuno (condizioni potenziometriche), sia imponendo all'elettrodo un appropriato potenziale per 50 s (condizioni potenziostatiche). Il copolimero cresciuto sull'elettrodo è stato infine ridotto applicando un potenziale negativo.

La figura 40a riporta il tipico CV, su elettrodo di Pt, relativo alla miscela **3MT:T6CR** in soluzione di AN con TBAPF<sub>6</sub> 0.1M. Nella prima scansione, si registra una corrente significativa solo dopo +1.65 V. Nella scansione di ritorno, si osserva una sovrapposizione della traccia seguita da un debole segnale catodico e, nei cicli successivi, la risposta in corrente cresce fino a stabilizzarsi dopo circa 10 scansioni. Al termine si osserva, sulla superficie del Pt, la formazione di un film sottile omogeneo. Una crescita analoga di prodotto si riscontra imponendo un potenziale fisso di +1.65 V per 50 s.

Usando come elettrodo di lavoro un vetro ricoperto di ITO, si ottiene un film stabile ciclando il potenziale da 0.00 a +1.75 V o imponendo un potenziale fisso di +1.75 V per 150 s.



**Figura 40.** CV registrati con elettrodo di Pt di una soluzione di **a)** T6CR : 3MT (1:50); **b)** T6AZ : 3ET (1:50). Velocità di scansione del potenziale di  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Primo, quinto e quindicesimo ciclo: curve solida, tratteggiata e a punti rispettivamente.

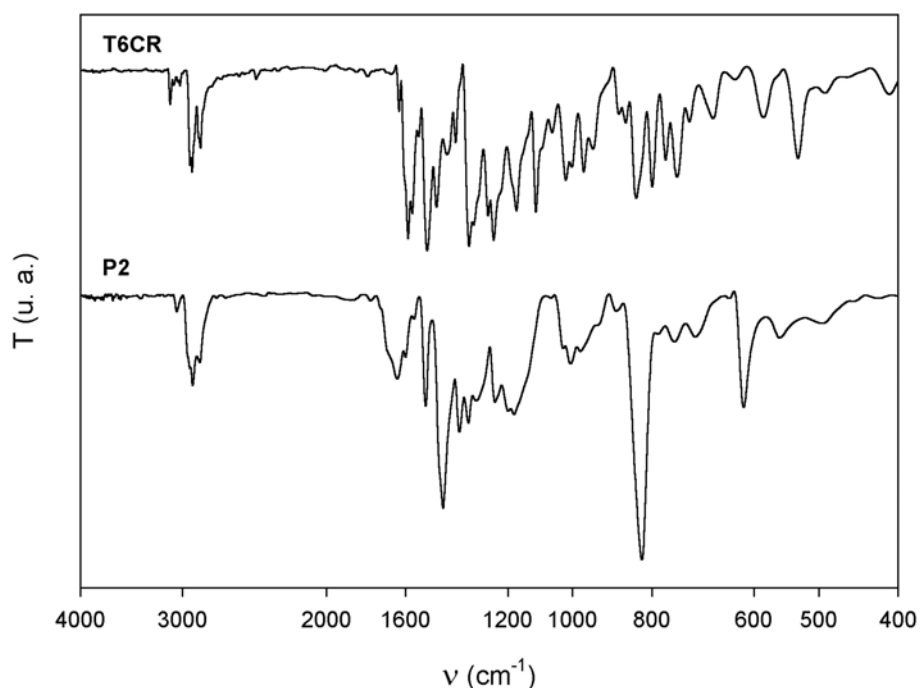
La figura 40b riporta il tipico CV, su elettrodo di Pt, relativo alla miscela **3ET:T6AZ** in soluzione di AN con TBAPF<sub>6</sub> 0.1M. Si osserva una corrente significativa, durante il primo ciclo, solo dopo il potenziale di formazione del

radical-catione del **3ET** (+2.00 V) e la stabilizzazione del voltammogramma si ottiene dopo circa 15 cicli.

Anche in questo caso è possibile ottenere un film di polimero mantenendo un potenziale fisso di +2.00 V per 50 s su platino o di +2.10 V per 180 s su ITO.

### 7.3.3 Caratterizzazione FT-IR

La figura 41 riporta, a titolo di esempio, gli spettri FT-IR del monomero **T6CR** e del copolimero **P2** mentre la lista delle frequenze e delle attribuzioni delle bande di assorbimenti IR<sup>[2-5]</sup> di tutti i comonomeri e copolimeri è elencata nella tabella 9.



**Figura 41.** Spettri IR del monomero **T6CR** e del copolimero **P2**.

---

[2] M. Lanzi, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, *Synth Met.* **89** (1997) 181

[3] P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, F. Bertinelli, D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti, *Synth. Met.* **104** (1999) 1

[4] J. Jin, L. Song Li, Y. Jie Zhang, Y. Qing Tian, Y. Ying Zhao, D. Fang Shen, T. Jin Li, S. Mei Jiang, N. Zheng, *Supramolecular Science* **5** (1998) 595

[5] E. M. Tanner, *Apectrochimica Acta* **20** (1959)

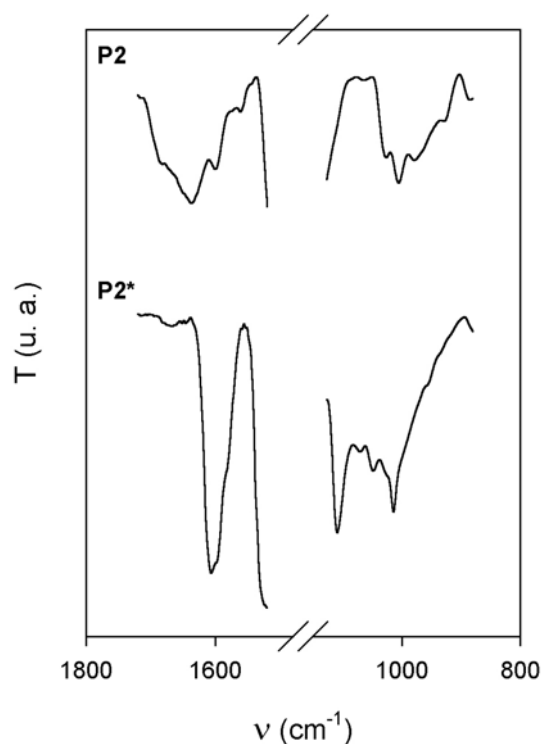
**Tabella 9.** Frequenze caratteristiche FT-IR in  $\text{cm}^{-1}$ . Con  $\nu$  e  $\gamma$  sono indicati, rispettivamente, le vibrazioni di stretching e di bending fuori dal piano.

<b>T6Az</b>	<b>3ET</b>	<b>P1</b>	<b>T6CR</b>	<b>3MT</b>	<b>P2</b>	<b>Attribuzioni</b>
3106	3105	—	3106	3107	—	$\nu\text{C-H}$ tiofene $\alpha$ -idrogeno
3075, 3025	—	n.d. <sup>a</sup>	3076, 3024	—	n.d. <sup>a</sup>	$\nu\text{C-H}$ fenile
3051	3050	3054	3052	3055	3047	$\nu\text{C-H}$ tiofene $\beta$ -idrogeno
—	2956	2954	—	2956	2958	$\nu\text{C-H}$ metile, antisimmetrico
2926	2924	2925	2923	—	2914	$\nu\text{C-H}$ metilene, antisimmetrico
2855	2854	2855	2853	2860 metile	2855	$\nu\text{C-H}$ metilene, simmetrico
—	—	—	1629	—	1637	$\nu\text{C=C}$ vinile
1602	—	1606	1606	—	1600	$\nu\text{C=C}$ fenile, antisimmetrico
1583	1537	1560	1541	1538	1560	$\nu\text{C=C}$ tiofene, antisimmetrico
1514	—	1511	1510	—	1512	$\nu\text{NO}_2$ antisimmetrico
1467	1463	1456	1460	1464	1439	$\nu\text{C=C}$ fenile e/o tiofene, simmetrico
—	1387	1377	—	1380	1375	deformazione metile
1339	—	1341	1338	—	1343	$\nu\text{NO}_2$ simmetrico
1252	—	1252	1251	—	1244	$\nu\text{Ph-O-C}$
1141	—	1138	—	—	—	$\nu\text{Ph-N}$
—	—	—	971	—	976	$\gamma\text{C-H}$ vinile
843	—	827	836	—	822	$\gamma\text{C-H}$ fenile
—	—	827	—	—	822	$\gamma\text{C-H}$ tiofene 2,3,5-trisostituito
763, 686	769, 681	—	767, 684	765, 678	—	$\gamma\text{C-H}$ tiofene 3-sostituito
739	723	723	742	—	752	rocking metileni

<sup>a</sup> la frequenza esatta non risulta determinabile non essendo la banda chiaramente distinguibile a causa della sovrapposizione con altri assorbimenti

L'assenza, negli spettri dei copolimeri, degli assorbimenti dovuti allo stretching del C $\alpha$ -H dell'anello tiofenico e del bending fuori dal piano del tiofene 3-sostituito insieme alla comparsa della banda caratteristica del bending fuori dal piano del tiofene 2,3,5-trisostituito, conferma l'avvenuta polimerizzazione nelle posizioni  $\alpha$ - $\alpha'$  e l'ottenimento di prodotti a peso molecolare relativamente elevato. Inoltre, negli spettri di **P1** e **P2**, sono chiaramente evidenti e ben risolti gli assorbimenti caratteristici dell'unità cromoforica<sup>[6, 7]</sup>.

Nella figura 42 sono riportate due regioni spettrali del copolimero **P2**, sintetizzato elettrochimicamente, e del copolimero analogo **P2\*** appositamente preparato per polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico.



**Figura 42.** Espansione degli spettri IR dei copolimeri **P2** e **P2\***.

---

[6] J. Jin, L. Song Li, Y. Jie Zhang, Y. Qing Tian, Y. Ying Zhao, D. Fang Shen, T. Jin Li, S. Mei Jiang, N. Zheng, *Supramolecular Science* **5** (1998) 595

[7] E. M. Tanner, *Apectrochimica Acta* **20** (1959)

Il confronto tra i due spettri evidenzia, per il prodotto ottenuto per via chimica, l'assenza degli assorbimenti assegnabili al gruppo vinilico a 1637 (C=C stretching) ed a 976  $\text{cm}^{-1}$  (C-H bending fuori dal piano). Ciò potrebbe essere imputabile al coinvolgimento nella polimerizzazione del doppio legame, con formazione di reticolazioni della catena laterale, fatto che spiegherebbe anche l'insolubilità del copolimero preparato chimicamente. Ne consegue quindi che, mentre nel caso del monomero **T6AZ**, l'elettropolimerizzazione costituisce una valida alternativa alla polimerizzazione ossidativa via  $\text{FeCl}_3$ , nel caso del composto stilbenico **T6CR**, il metodo elettrochimico è l'unico in grado di garantire l'omogeneità chimica del polimero ottenuto.

#### ***7.3.4 Comportamento di carica-scarica e spettroelettrochimica***

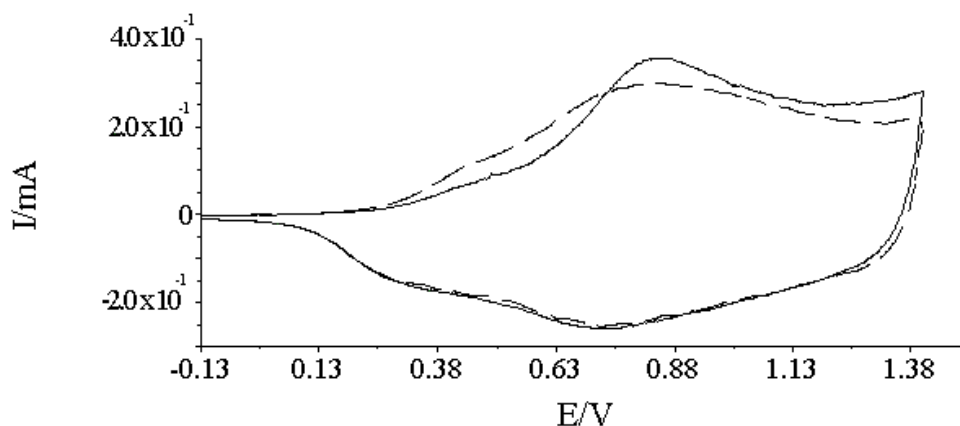
Le caratterizzazioni elettrochimica e spettroelettrochimica sono state effettuate sui film dei copolimeri elettrodepositati sulla superficie degli elettrodi previo lavaggio con AN e metanolo al fine di eliminare monomeri ed eventuali oligomeri.

La voltammetria ciclica di **P1** e **P2** è stata condotta in una soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN. In entrambi i casi, il processo di ossidazione è controllato dalla diffusione come è possibile dedurre dalla dipendenza lineare del picco di corrente anodica ( $I_{p,a}$ ) rispetto alla radice quadrata della velocità di scansione del potenziale ( $v^{1/2}$ ) nell'ampio range testato (da 20 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ ). Le figure 43 e 44 mostrano la CV dei film rispettivamente di **P2** e **P1** ad una velocità di scansione di 50  $\text{mVs}^{-1}$  su elettrodo di platino.

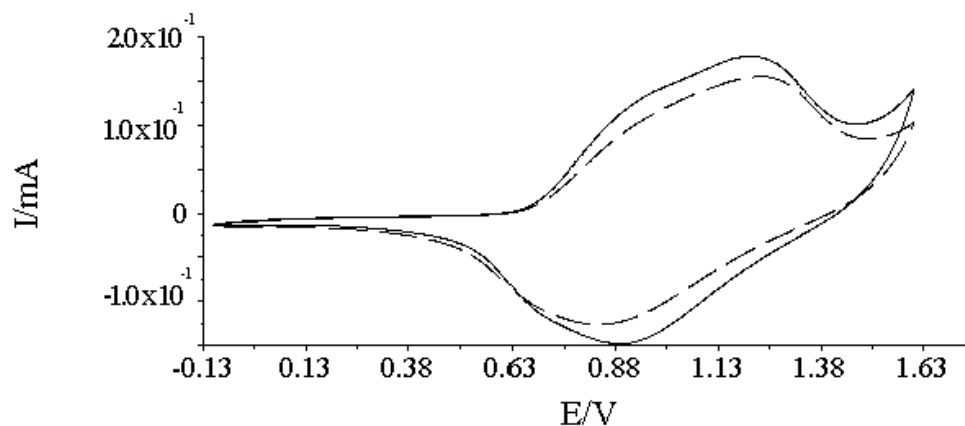
Per **P2**, sono osservabili un picco anodico allargato a +0.81V col corrispondente picco catodico a +0.72V ed una spalla a +0.27V. La forma e i potenziali redox dell'onda principale e della spalla variano leggermente per cicli successivi al primo e l'intensità delle correnti di picco hanno mostrato una



piccola diminuzione progressiva. Il ciclo è piuttosto simile a quello del poli(3-metiltofene) elettrogenato nelle medesime condizioni sperimentali.



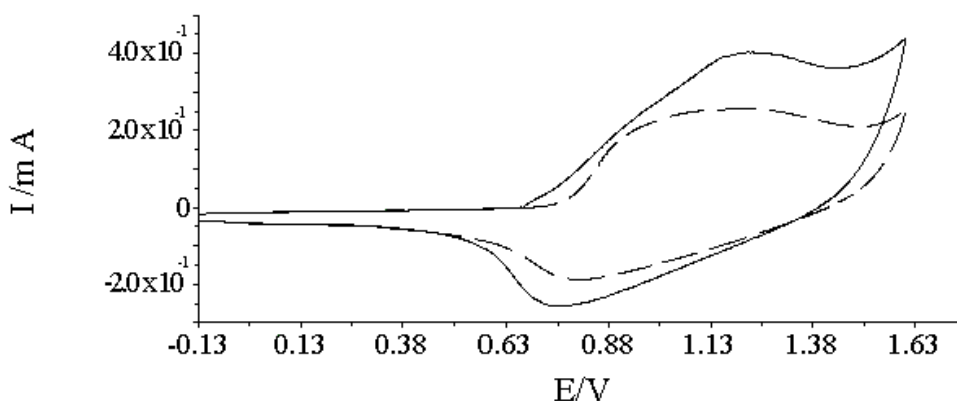
**Figura 43.** CV di **P2**, su elettrodo di Pt, in soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN con una velocità di scansione di 50 mVs<sup>-1</sup>. Curva continua primo ciclo, tratteggiata *n*-esimo ciclo.



**Figura 44.** CV di **P1**, su elettrodo di Pt, in soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN con una velocità di scansione di 50 mVs<sup>-1</sup>. Curva continua primo ciclo, tratteggiata *n*-esimo ciclo.

Per quanto riguarda **P1**, il picco anodico si registra a più alti potenziali (+1.20V) e la spalla è ancora presente a circa +0.90V; la scansione di ritorno consente di osservare un picco catodico allargato a circa +0.70V ed anche in questo caso, il voltammogramma risulta molto simile a quello del poli(3-esiltiofene).

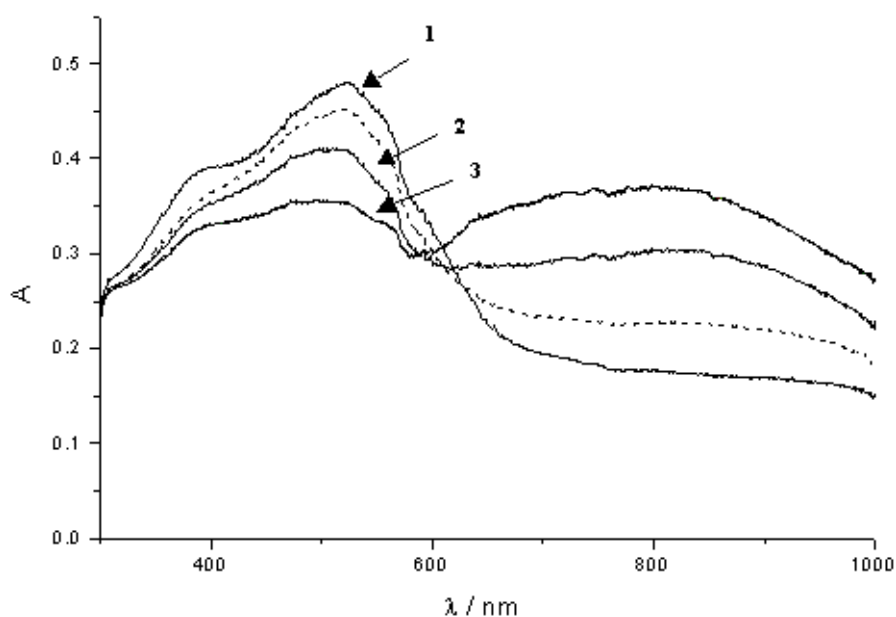
La presenza del gruppo cromoforico non sembra modificare il segnale voltammetrico della catena politiofenica probabilmente perché non risulta direttamente collegato all'anello tiofenico. In entrambi i casi, lo spessore non eccessivo del film, consente la completa riduzione del copolimero durante la scansione di ritorno. La reversibilità del processo di carica-scarica è inoltre confermata dal rapporto unitario tra le cariche positive e negative. Curve qualitativamente simili sono ottenute anche dall'analisi dei prodotti elettrodepositati su ITO. In figura 45 è riportata la CV del copolimero **P1\***, ottenuto per polimerizzazione chimica e depositato sull'elettrodo di platino per casting di una soluzione in cloroformio. Le analogie con il voltammogramma di **P1** sono chiaramente evidenti.



**Figura 45.** CV di **P1\***, depositato per casting su elettrodo di Pt, in soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN con una velocità di scansione di 50 mVs<sup>-1</sup>. Curva continua primo ciclo, tratteggiata *n*-esimo ciclo.

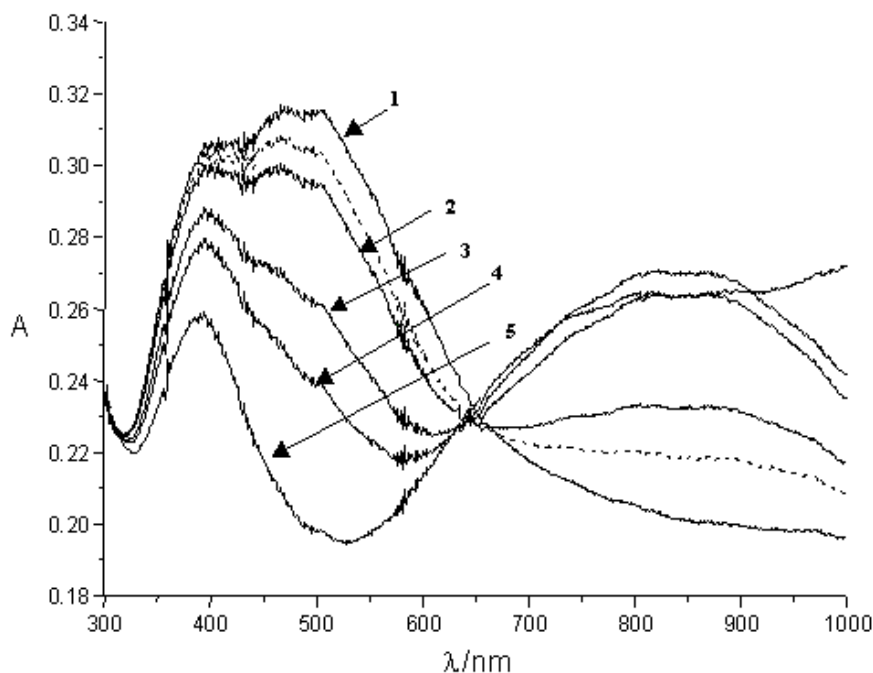
La caratterizzazione spettroelettrochimica UV-Vis-NIR è stata effettuata, in una cuvetta di quarzo con 3-elettrodi, su vetro ricoperto di ITO su cui sono stati elettropolimerizzati i copolimeri col metodo potenziostatico. Gli spettri di assorbimento sono stati registrati sempre in una soluzione di TBAPF<sub>6</sub> 0.1M in AN. Prima di applicare il voltaggio, per **P2** si osservano due bande con  $\lambda_{\max}$  di

390 e 523 nm, attribuibili alla transizione  $\pi$ - $\pi^*$ , rispettivamente, del gruppo cromoforico e del backbone policoniugato. Aumentando il potenziale applicato, il polimero diventa drogato p e compare nello spettro (figura 46) un assorbimento allargato tra 700 e 1000 nm indicante la progressiva formazione di specie polaroniche (o bipolaroniche). Il potenziale può essere ripetutamente ciclato e gli spettri, per ogni ciclo, sono coincidenti ad indicare la reversibilità del processo di drogaggio-dedrogaggio.



**Figura 46.** Spettri UV-Vis-NIR di **P2** su ITO in soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN con una velocità di scansione di 50 mVs<sup>-1</sup> al variare del potenziale applicato: **1)** 0.00V; **2)** +0.70V; **3)** +1.10V. Linea tratteggiata: dopo ri-neutralizzazione a -0.10V.

Il copolimero **P1**, i cui spettri sono riportati in figura 47, presenta due bande con  $\lambda_{\text{max}}$  a 400 e 500 nm, attribuibili, ancora una volta, al cromoforo ed al backbone politiofenico. Analogamente a quanto osservato per **P2**, aumentando il potenziale applicato, il copolimero si droga e la banda a 500 nm diminuisce di intensità mentre compare progressivamente quella caratteristica dei sistemi polaronici (bipolaronici) tra 700 e 1000 nm.



**Figura 47.** Spettri UV-Vis-NIR di **P1** su ITO in soluzione 0.1M di TBAPF<sub>6</sub> in AN con una velocità di scansione di 50 mVs<sup>-1</sup> al variare del potenziale applicato: **1)** 0.00V; **2)** +0.70V; **3)** +0.90V; **4)** +1.35V; **5)** +1.50V. Linea tratteggiata: dopo ri-neutralizzazione a -0.10V.

## 7.4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti hanno evidenziato come la copolimerizzazione elettrochimica possa essere considerata un'ottima e talvolta unica alternativa alla copolimerizzazione ossidativa via FeCl<sub>3</sub> per la preparazione di politiofeni recanti gruppi cromoforici dotati di attività NLO del secondo ordine. Il metodo elettrochimico consente di ottenere film omogenei e consistenti direttamente sulla superficie dell'elettrodo, sia esso di Pt o di vetro ricoperto di ITO, senza problemi di distacco del prodotto. Il polimero può essere ossidato e ridotto in modo reversibile per un elevato numero di cicli e modifica le sue proprietà UV-Vis-NIR in funzione del potenziale applicato.

## 8. SINTESI E PROPRIETÀ OTTICHE DI POLI[3-(10-IDROSSIDECIL)TIOFENI] A DIFFERENTE REGIOREGOLARITÀ

### 8.1. INTRODUZIONE

Nei capitoli precedenti è stato messo in evidenza come la funzionalizzazione delle catene laterali di un polialchiltiofene consenta di associare, alle caratteristiche del backbone policoniugato, nuove proprietà peculiari del sostituente inserito per la preparazione di materiali multifunzionali.

In alternativa, il gruppo side-chain può espletare anche una funzione più attiva, consentendo di modificare, modulare e migliorare le qualità specifiche dello scheletro politiofenico. Un'opportuna funzionalizzazione diventa uno strumento indispensabile per esaltare una particolare proprietà, come, ad esempio, la conducibilità elettrica, l'elettroluminescenza, la sensibilità cromica o il potenziale redox. In questo modo è possibile preparare prodotti con le migliori caratteristiche per uno specifico utilizzo.

I fenomeni cromici, al cui studio è dedicato il presente capitolo, sono significativamente influenzati da due importanti parametri strutturali: la regioregolarità del backbone e la presenza di sostituenti in grado di generare fenomeni cooperativi intra-catena che, agendo in modo sinergico, favoriscono la disposizione *sin*-coplanare degli anelli tiofenici con conseguente considerevole incremento della delocalizzazione elettronica del sistema.

Politiofeni idrossi-funzionalizzati sono stati recentemente studiati da questo gruppo di ricerca<sup>[1-3]</sup> mettendo in evidenza come la possibilità di formare legami idrogeno tra le catene laterali riduca la mobilità rotazionale del backbone favorendo così la generazione di stati conformazionali maggiormente ordinati<sup>[4, 5]</sup>.

Il presente lavoro mira a determinare, se e con che entità, la funzionalità -OH sia in grado di livellare le differenze configurazionali dello scheletro politiofenico dando effetti cromatici confrontabili per differenti campioni di poli[3-(10-idrossidecil)tiofeni]. A tale scopo sarà presentata la sintesi di polimeri con diversa regioregolarità, a partire dal design di opportune unità monomeriche, ed il loro comportamento solvatocromico in diverse miscele solvente-non solvente. Verranno inoltre illustrate le caratteristiche cromatiche, anche allo stato solido, di alcuni prodotti, supportati su matrici solide ossidrilate, in presenza di vapori di metanolo.

## 8.2. PARTE SPERIMENTALE

### 8.2.1 Sintesi del monomero

#### 3-(10-esanoilossidecil)tiofene (2)

4.28 g (14 mmol) di 3-(10-bromodecil)tiofene (1, sintetizzato come da Rif. [6]) vengono fatti reagire con 3.90 g (28 mmol) di esanoato di sodio in 42 ml di N,N-dimetilformammide (DMF) anidra, sotto agitazione a 90°C per 2 h. La miscela di reazione è versata in 750 ml di acqua distillata ed estratta con *n*-eptano (5×200 ml). La fase organica viene anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e concentrata a dare 4.29 g (resa 90%) di 2 grezzo che viene purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>/*n*-eptano:etere etilico 95:5) portando a 4.09 g (12.08 mmol, resa 86%) di un olio incolore.

---

[1] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Synth. Met.* **122** (2001) 267

[2] C. Della Casa, P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, F. Bertinelli, *Acta Polymer.* **48** (1997) 251

[3] M. Lanzi, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, *Polym. Adv. Technol.* **9** (1998) 334

[4] M. Lanzi, C. Della-Casa, P. Costa-Bizzarri, F. Bertinelli, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 1917

[5] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Spectrochimica Acta* **58** (2002) 583

[6] P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem.* **102** (1990) 414, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 419

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.24 (dd, 1H); 6.91 (m, 2H); 4.05 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 2.28 (t, 2H); 1.60 (m, 6H); 1.30 (m, 16H); 0.89 (t, 3H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  173.60; 139.54; 133.90; 125.40; 123.29; 65.10; 34.70; 31.10; 29.90; 29.70; 29.48; 29.30; 28.60; 28.20; 27.50; 26.10; 24.50; 22.30; 13.95.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3105, 3052, 2928, 2855, 1737, 1537, 1466, 1173, 773, 738.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{S}$ : C 70.95; H 10.12; S 9.47. Sperimentale: C 70.94; H 10.11; S 9.44.

### **3-(10-idrossidecil)tiofene (3)**

4.07 g (12 mmol) di composto **2** vengono fatti reagire con 2.11 g di KOH in 100 ml di  $\text{CH}_3\text{OH}$  a riflusso per 1 h. La miscela di reazione è diluita con 700 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ , aggiunta di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acquoso (2.90 ml, 5%) ed estratta con etere etilico ( $4 \times 175$  ml). La fase organica viene lavata abbondantemente con acqua distillata, anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrata a dare 2.83 g (11.77 mmol, resa 98%) di prodotto **3**.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.24 (dd, 1H); 6.92 (m, 2H); 3.65 (t, 2H); 2.65 (t, 2H); 1.70-1.28 (m, 17H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  139.55; 134.11; 125.50; 123.20; 62.75; 32.39; 29.90; 29.75; 29.50; 29.30; 28.25; 27.75; 26.45.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3306, 3106, 3055, 2926, 2854, 1538, 1465, 1057, 775, 730.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{OS}$ : C 69.94; H 10.06; S 13.34. Sperimentale: C 69.97; H 10.04; S 13.39.

### **3-(10-idrossidecil)-2,5-dibromotiofene [4] (dal derivato 3)**

Una soluzione di 0.33 g (1.84 mmol) di N-bromosuccinimide (NBS) in 1 ml di DMF è aggiunta ad una soluzione di 0.22 g (0.92 mmol) di 3-(10-idrossidecil)tiofene (**3**) in 1 ml di DMF. Dopo aver agitato per 36 h a temperatura ambiente in atmosfera inerte di azoto, la miscela di reazione è versata in 20 ml di acqua distillata ed estratta con  $\text{CHCl}_3$  ( $5 \times 10$  ml). La fase organica è lavata con acqua distillata ( $5 \times 10$  ml), anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e concentrata a dare 0.33 g (0.83 mmol) di composto **4** grezzo. Il prodotto viene purificato mediante colonna cromatografica ( $\text{SiO}_2/n$ -eptano:etere etilico 4:1) e porta a 0.07 g (0.17 mmol, resa 18%) di prodotto **4**.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.78 (s, 1H); 3.64 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.71-1.54 (m, 4H); 1.43 (s, 1H); 1.30 (m, 12H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  144.80; 135.60; 114.30; 111.90; 62.79; 32.90; 30.82; 29.62; 29.45; 28.72; 28.30; 27.80; 26.50.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3340, 3084, 2926, 2854, 1542, 1463, 1057, 1004, 825, 722, 474.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{OS}$ : C 42.23; H 5.57; Br 40.13; S 8.05. Sperimentale: C 43.02; H 5.69; Br 38.93; S 8.25.

### **3-[(10-trimetilsilanilossi)decil]tiofene [5]**

0.55 g (2.5 mmol) di 1,3-bis(trimetilsilil)urea vengono aggiunti ad una soluzione di 1.20 g (5.0 mmol) di 3-(10-idrossidecil)tiofene (**3**) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro e la miscela di reazione viene scaldata a riflusso, sotto agitazione, per 3 h. Dopo filtrazione, la soluzione viene concentrata a dare 1.54 g (4.9 mmol) di prodotto grezzo. A questo, si aggiungono 80 ml di *n*-pentano e 0.200 g di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e si agita la sospensione per 1h.

Dopo filtrazione ed evaporazione del solvente si ottengono 1.41 g (4.51 mmol, resa 90%) di prodotto **5**.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.23 (dd, 1H); 6.91 (m, 2H); 3.55 (t, 2H); 2.50 (t, 2H); 1.68-1.20 (bm, 16H); 0.12 (s, 9H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  139.50; 134.05; 125.40; 123.30; 61.52; 30.93; 29.91; 29.25; 28.20; 27.80; 27.25; -0.41.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3106, 3086, 2928, 2855, 1541, 1462, 1250, 1186, 840, 773, 723.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{OSSi}$ : C 65.32; H 10.32; S 10.26. Sperimentale: C 65.37; H 10.30; S 10.31.

### **3-[(10-trimetilsilanilossi)decil]-2,5-dibromotiofene [MOSi] (dal derivato 4)**

0.386 g (1.74 mmol) di 1,3-bis(trimetilsilil)urea vengono aggiunti ad una soluzione di 1.43 g (3.91 mmol) di prodotto **4** in 4 ml di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 3 h in atmosfera inerte di azoto e successivamente filtrata ed anidrificata sottovuoto a dare 1.69 g (3.59 mmol; resa 92%) di monomero **MOSi** con purezza > 99% (GC-MS,  $t_r$  18.63 min).

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.78 (s, 1H); 3.55 (t, 2H), 2.50 (t, 2H); 1.68-1.20 (bm, 16H), 0.12 (s, 9H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  144.78, 135.74, 114.35, 111.80, 61.52, 30.82, 29.44, 28.75, 28.30, 27.80, 27.21, -0.39.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3085, 2927, 2855, 1542, 1462, 1250, 1186, 1004, 840, 750, 473.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{OSSi}$ : C 43.41; H 6.43; Br 33.97; S 6.82. Sperimentale: C 43.44; H 6.39; Br 33.94; S 6.85.
- MS ( $m/z$ , intensità relativa): 470 (6,  $\text{M}^+$ ), 391 (12,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BrOSSi}^+$ ), 255 (25,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{S}^+$ ), 177 (19,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrS}^+$ ).

### **3-[(10-trimetilsilanilossi)decil]-2,5-dibromotiofene [MOSi] (dal derivato 5)**

Una soluzione di 0.56 g (3.2 mmol) di NBS in 4 ml di DMF viene aggiunta ad una soluzione di 0.5 g (1.6 mmol) di prodotto **5** in 4 ml di DMF. Dopo aver agitato per 30 h a temperatura ambiente e sotto atmosfera inerte di azoto, la miscela di reazione è versata in 60 ml di acqua distillata ed estratta con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5×10 ml). La fase organica viene lavata nuovamente con acqua distillata (5×10 ml), anidrificata con  $\text{MgSO}_4$  e concentrata a dare 0.68 g (1.44 mmol) di prodotto **MOSi** che viene purificato mediante colonna cromatografica ( $\text{Al}_2\text{O}_3/n$ -eptano:etere etilico 9:1) portando a 0.12 g (0.26 mmol; resa 16%) del prodotto desiderato con una purezza > 97% (GC-MS,  $t_r$  18.62 min).

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.78 (s, 1H); 3.55 (t, 2H), 2.50 (t, 2H); 1.68-1.20 (bm, 16H), 0.12 (s, 9H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  144.78; 135.74; 114.35; 111.80; 61.52; 30.82; 29.44; 28.75; 28.30; 27.80; 27.21; -0.39.
- IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3085, 2927, 2855, 1542, 1462, 1250, 1186, 1004, 840, 750, 473.
- Analisi elementare calcolata per  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{OSSi}$ : C 43.41; H 6.43; Br 33.97; S 6.82. Sperimentale: C 43.36; H 6.37; Br 34.24; S, 6.87.
- MS ( $m/z$ , intensità relativa): 470 (4,  $\text{M}^+$ ), 391 (12,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{BrOSSi}^+$ ), 255 (24,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{S}^+$ ), 177 (18,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrS}^+$ ).



### 3-[(10-bromo)decil]-2,5-dibromotiofene [6]

Una soluzione di 0.356 g (2.0 mmol) di NBS in 2 ml di DMF viene aggiunta, goccia a goccia, ad una soluzione di 0.607 g (2.0 mmol) di 3-[(10-bromo)decil]tiofene (**1**) in 2 ml di DMF. Dopo aver lasciato sotto agitazione per 6 h a 20°C sotto atmosfera inerte di azoto, si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione di 0.534 g (3.0 mmol) di NBS in 3 ml di DMF. La miscela ottenuta viene fatta reagire altre 24 h, diluita con 70 ml di acqua distillata ed estratta con etere etilico (5×20 ml). La fase organica è lavata con acqua distillata (5×20 ml), anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata a dare 0.82 g (1.78 mmol) di prodotto **6** grezzo. A questo si aggiungono 10 ml di *n*-pentano e 0.6 g di SiO<sub>2</sub> e si lascia la sospensione in agitazione per 1h. Dopo filtrazione ed evaporazione del solvente si ottengono 0.67 g (1.45 mmol, resa 73%) di composto **6**.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.78 (s, 1H); 3.40 (t, 2H); 2.50 (t, 2H); 1.95-1.20 (bm, 16H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 144.75; 135.91; 114.50; 111.63; 34.10; 33.25; 30.02; 29.35; 28.74; 28.24; 27.78; 27.25.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3083, 2925, 2854, 1542, 1466, 1002, 825, 722, 645, 562, 474.
- Analisi elementare calcolata per C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>Br<sub>3</sub>S: C 36.47; H 4.59; Br 51.99; S, 6.95. Sperimentale: C 36.55; H 4.43; Br 51.78; S, 7.03.

### 3-[10-(esanoilossi)decil]-2,5-dibromotiofene [7]

1.01 g (7.33 mmol) di esanoato di sodio sono aggiunti ad una soluzione di 1.69 g (3.7 mmol) di composto **6** in 10 ml di DMF. La miscela di reazione viene agitata a 90°C per 2 h e poi versata in 200 ml di acqua distillata, estratta con *n*-eptano (5×50 ml) e lavata con acqua distillata (5×50 ml). Dopo filtrazione ed evaporazione del solvente si ottengono 1.58 g (3.2 mmol, resa 86%) di prodotto **7**.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.78 (s, 1H), 4.05 (t, 2H), 2.62 (t, 2H); 2.28 (t, 2H); 1.60 (m, 6H); 1.30 (m, 16H); 0.89 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 173.62; 144.81; 135.80; 114.40; 111.80; 64.25; 34.75; 31.30; 30.80; 29.45; 28.75; 28.24; 27.80; 26.20; 24.60; 22.32; 13.95.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3089, 2953, 2925, 2854, 1735, 1541, 1466, 1173, 1001, 825, 722, 474.
- Analisi elementare calcolata per C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: C 48.40; H 6.50; Br 32.20; S 6.46. Sperimentale: C 48.52; H 6.39; Br 32.23; S 6.60.

### 3-(10-idrossidecil)-2,5-dibromotiofene [4] (dal derivato 7)

0.083 g (1.48 mmol) di KOH vengono aggiunti ad una soluzione di 0.57 g (1.15 mmol) di composto **7** in 4 ml di metanolo ed agitati per 2 h a 40°C. La miscela di reazione viene versata in 70 ml di acqua distillata, aggiunta di 0.2 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acquoso al 5% ed estratta con etere etilico (4×20 ml), anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e concentrata a dare 0.44 g (1.10 mmol, resa 96%) di prodotto **4**.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 6.78 (s, 1H); 3.64 (t, 2H); 2.62 (t, 2H); 1.71-1.54 (m, 4H); 1.43 (s, 1H); 1.30 (m, 12H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 144.80; 135.60; 114.30; 111.90; 62.79; 32.90; 30.82; 29.62; 29.45; 28.72; 28.30; 27.80; 26.50.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3340, 3084, 2926, 2854, 1542, 1463, 1057, 1004, 825, 722, 474.

- Analisi elementare calcolata per C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>OS: C 42.23; H 5.57; Br 40.13; S 8.05. Sperimentale: C 42.26; H 5.54; Br 40.10; S 8.07.

### 8.2.2 Sintesi del dimero

#### 2-bromo-3-[10-(p-metossifenossi)decil]tiofene (2')

Una soluzione di 3.63 g (20.39 mmol) di NBS in 26.25 ml di N,N-DMF è aggiunta in 4 h, al buio e a -20 °C, ad una soluzione di 5.90 g (17.02 mmol) di 3-[10-(p-metossifenossi)decil]tiofene (1', preparato come da Rif. [7]) in 34.50 ml di N,N-DMF. Dopo aver agitato per 15 h a temperatura ambiente, la miscela viene versata in 900 ml di acqua distillata ed estratta con *n*-pentano (6×300 ml). La fase organica viene anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata a dare 7.05 g (16.57 mmol) di prodotto grezzo 2' che viene purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>/*n*-pentano:etere etilico 9:1) portando a 6.66 g (15.65 mmol; resa 92%) del prodotto desiderato.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.18 (d, 1H); 6.83 (s, 4H); 6.79 (d, 1H); 3.90 (t, 2H); 3.78 (s, 3H); 2.56 (t, 2H); 1.85-1.11 (m, 16H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 156.8; 154.8; 139.1; 126.9; 124.0; 115.9; 115.1; 109.1; 68.2; 55.5; 31.6; 29.7; 29.5; 28.8; 28.1; 27.8; 25.7.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3104, 3045, 2995, 2922, 2853, 1507, 1465, 1440, 1409, 1392, 1288, 1229, 1180, 1106, 1040, 991, 822, 741, 719, 636, 521.

#### 3,3'-di[10-(p-metossifenossi)decil]-2,2'-bitiofene (3')

37 ml THF anidro vengono aggiunti, sotto atmosfera di Ar, ad una miscela di 14.64 g (34.41 mmol) del prodotto 2' e 0.65 g (26.74 mmol) di magnesio e scaldati a riflusso per 7 h. La miscela viene poi trasferita, via cannula, ad una seconda apparecchiatura ed aggiunta, goccia a goccia, a 0.34 g (0.63 mmol) di Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> mantenendo la temperatura a -6 °C. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 20 h e successivamente idrolizzata con 300 ml di HCl al 2%. La fase acquosa viene estratta con etere etilico (4×100 ml) e le fasi organiche riunite lavate con acqua distillata fino a neutralità, anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrate a dare 10.86 g (15.71 mmol) di prodotto grezzo 3', che viene purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>/*n*-eptano:etere etilico 8:2) a dare 3.31 g (4.79 mmol; resa 28%) del prodotto desiderato.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.27 (d, 2H); 6.95 (d, 2H); 6.82 (s, 8H); 4.88 (t, 4H); 4.76 (s, 6H); 2.49 (t, 4H); 1.81-1.17 (m, 32H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 153.9; 153.5; 142.5; 128.9; 128.7; 125.4; 115.6; 114.8; 68.8; 55.9; 30.9; 29.7; 29.6; 29.5; 29.0; 26.2.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3107, 3047, 3009, 2932, 2917, 2850, 1512, 1475, 1465, 1441, 1395, 1292, 1240, 1181, 1112, 1037, 826, 743, 718, 685, 532.

---

[7] M. Lanzi, F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, *Polym. Adv. Technol.* **9** (1998) 334

### **3,3'-di(10-bromodecil)-2,2'-bitiofene (4')**

Una miscela di 7.36 ml di HBr al 48% e 10.01 ml di anidride acetica viene aggiunta in atmosfera di azoto a 2.49 g (3.60 mmol) del composto **3'** e 0.094 g (0.18 mmol) di esadeciltributilfosfonio bromuro. La miscela di reazione viene scaldata a 90°C per 24 h. Dopo aver diluito con 200 ml di acqua distillata e ghiaccio, la miscela viene estratta con etere etilico (3×75 ml). La fase organica è lavata fino a neutralità con una soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub>, anidrificata con CaSO<sub>4</sub> e concentrata. Il residuo viene diluito con 500 ml di *n*-pentano, filtrato, aggiunto di 2.5 g di SiO<sub>2</sub> e la sospensione lasciata sotto agitazione per 30 min. Dopo filtrazione ed evaporazione del solvente a pressione ridotta si ottengono 1.60 g (2.65 mmol; resa 74 %) di prodotto **4'** che viene utilizzato senza necessità di ulteriore purificazione.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.29 (d, 2H); 6.96 (d, 2H); 3.20 (t, 4H); 2.48 (t, 4H); 1.84 (m, 4H); 1.61-1.17 (m, 28H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 141.3; 129.8; 125.3; 122.9; 34.1; 33.3; 30.1; 29.4; 28.5; 28.1; 27.9; 27.3.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3102, 3060, 3001, 2925, 2853, 1462, 1439, 1409, 1371, 1255, 1235, 1090, 877, 831, 721, 694, 646, 562.

### **3,3'-di(10-esanoilossidecil)-2,2'-bitiofene (DEs)**

Una soluzione di 1.82 g (3.01 mmol) del composto **4'** in 4 ml di N,N-DMF viene aggiunta, in 4 h a 105°C, ad una soluzione di 1.66 g (12.02 mmol) di esanoato di sodio in 33 ml di N,N-DMF, lasciata in agitazione a 105°C per 3 h e a temperatura ambiente per 15 h. La miscela di reazione viene poi diluita con 500 ml di acqua distillata ed estratta con *n*-pentano (6×150 ml). La fase organica è lavata con acqua distillata, anidrificata con CaSO<sub>4</sub> e concentrata a dare 1.85 g (2.74 mmol) di prodotto grezzo **DEs** che viene purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>/*n*-eptano:THF 85:15) a dare 0.46 g (0.68 mmol; resa 23 %) del prodotto desiderato.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.28 (d, 2H); 6.96 (d, 2H); 4.05 (t, 4H); 2.46 (t, 4H); 2.30 (t, 4H); 1.77-1.18 (m, 44H); 0.94 (t, 6H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 174.4; 142.3; 129.5; 125.2; 122.8; 64.9; 34.9; 31.8; 30.0; 29.8; 29.6; 29.1; 28.9; 26.7; 25.3; 23.2; 14.8.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 2927, 2855, 1737, 1465, 1417, 1356, 1316, 1245, 1173, 1098, 877, 832, 723, 694, 654.

## **8.2.3 Sintesi dei polimeri**

### **Poli[3-(10-trimetilsilanilossidecil)-2,5-tienilene] [POSi]**

1.50 ml (1.5 mmol) una soluzione 1M di metilmagnesiobromuro in di-*n*-butiletere vengono aggiunti ad una soluzione di 0.7 g (1.5 mmol) di **MOSi** in 9 ml di THF anidro. La miscela di reazione viene scaldata a refluxo per 1h in atmosfera inerte di azoto; si aggiungono 0.0084 g (0.016 mmol) di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloro di nichel(II) (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>) e si scalda a refluxo per altre 2 h. La miscela, raffreddata a temperatura ambiente, è versata lentamente in 80 ml di MeOH e filtrata. Il polimero

precipitato è lavato con metanolo (3×20 ml) e con esano (3×20 ml). Si ottengono 0.193 g (0.62 mmol; resa 42%) di **POSi**.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.07, 7.04, 7.01, 6.98 (4s, 1H); 3.68-3.50 (bm, 2H); 2.82, 2.55 (2bm, 2H); 1.80-1.10 (bm, 16H); 0.10 (s, 9H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 140.27; 134.26; 130.66; 128.75; 62.53; 31.75; 30.25; 29.80; 29.35; 28.91; 27.80; 27.21; -0.40.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3056, 2924, 2853, 1512, 1462, 1251, 1186, 840, 722.
- Analisi elementare calcolata per (C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>OSSi)<sub>n</sub>: C 65.74; H 9.74; S 10.33. Sperimentale: C 65.59; H 9.69; Br 0.23; S, 10.28.

#### **Poli[3-(10-idrossidecil)-2,5-tienilene] [P96]**

10 ml di HCl 0.2 M in metanolo vengono aggiunti, goccia a goccia in 5 h, ad una soluzione di 0.16 g (0.51 mmol) di **POSi** in 15 ml di THF. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 5 h, neutralizzata con KOH al 5% in metanolo, aggiunta di 15 ml di MeOH ed infine filtrata su setto di Teflon (porosità 0.45 μm). Dopo lavaggio del polimero precipitato con metanolo, si ottengono 0.12 g (0.50 mmol; resa 99%) di **P96**.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD; 0.28 CD<sub>3</sub>OD m.f., ppm): δ 7.08, 7.05, 7.00 (3s, 1H); 3.55 (t, 2H); 2.90-2.50 (2bm, 2H); 1.80-1.10 (bm, 16H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD; 0.28 CD<sub>3</sub>OD m.f., ppm): δ 139.97; 133.84; 130.59; 128.77; 62.69; 32.70; 30.72; 29.78; 29.67; 29.38; 29.26; 25.95.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3370, 3056, 2923, 2852, 1511, 1463, 1057, 821, 721.
- Analisi elementare calcolata per (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OS)<sub>n</sub>: C 70.54; H 9.30; S 13.45. Sperimentale: C 70.32; H 9.27; Br 0.30; S 13.40.

#### **Poli[3,3'-di(10-esanoilossidecil)-2,2'-bitiofenel] (PEs)**

Una soluzione di 0.69 g (4.25 mmol) di FeCl<sub>3</sub> anidro in 5.23 ml di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> viene aggiunta, goccia a goccia in 40 min, ad una soluzione di 0.72 g (1.07 mmol) del dimero **DEs** in 10.67 ml di CCl<sub>4</sub>. Dopo aver agitato per 140 min a 20 °C sotto flusso continuo di argon secco, si aggiungono 15 ml di THF distillato di fresco, 30 ml di una soluzione di HCl in CH<sub>3</sub>OH (5%) e 130 ml di CHCl<sub>3</sub>. La fase organica viene poi lavata con HCl al 2% e con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con CaSO<sub>4</sub> e concentrata. Il prodotto viene solubilizzato in 6 ml di CHCl<sub>3</sub> e riprecipitato per aggiunta di 60 ml di MeOH. Eliminato il surnatante si ripete la procedura usando 5 ml di CHCl<sub>3</sub> e 15 ml di MeOH e si ottengono 0.65 g (0.96 mmol; resa 90%) di polimero **PEs** frazionato.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.02 (s, 2H); 4.05 (t, 4H); 2.45 (bm, 4H); 2.30 (t, 4H); 1.75-1.20 (m, 44H); 0.95 (t, 6H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 174.6; 144.1; 137.7; 128.0; 125.8; 65.1; 35.1; 32.0; 31.4; 30.2; 30.1; 29.9; 29.7; 29.3; 26.6; 25.4; 23.0; 14.6.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3055, 2926, 2855, 1736, 1519, 1465, 1420, 1245, 1172, 1099, 828, 724.

#### **Poli[3,3'-di(10-idrossidecil)-2,2'-bitiofenel] (P0)**

30 ml di una soluzione di KOH in MeOH (6%) vengono aggiunti, goccia a goccia in 1 h, ad una soluzione di 0.40 g (0.594 mmol) di **PEs** in 30 ml di THF distillato di

fresco. La miscela di reazione viene scaldata a riflusso per 3 h e, dopo averla raffreddata a temperatura ambiente, si aggiungono 100 ml di CH<sub>3</sub>OH. La miscela è portata a pH neutro per aggiunta di acido formico ed il polimero precipitato viene recuperato per centrifugazione (4000 rpm per 20'). Dopo lavaggio del prodotto con CH<sub>3</sub>OH e centrifugazione si ottengono 0.28 g (0.587 mmol; resa 99%) di **P0**.

- <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>THF, ppm): δ 7.10 (s, 2H); 3.45 (bm, 4H); 2.50 (bm, 4H); 1.75-1.20 (m, 32H).
- <sup>13</sup>C-NMR (d<sub>8</sub>THF, ppm): δ 144.5; 138.0; 128.2; 126.2; 62.6; 34.1; 31.5; 30.7; 30.5; 30.4; 30.3; 29.9; 26.9.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3343, 3054, 2922, 2851, 1517, 1462, 1057, 823, 721.

#### **Poli[3-(10-idrossidecil)-tiofene] [P75]**

Il polimero è stato ottenuto per idrolisi alcalina, come descritto per **P0**, di un campione di poli[3-(10-esanoilossidecil)tiofene] preparato secondo Rif. [8].

- <sup>1</sup>H-NMR (d<sub>8</sub>THF, ppm): δ 7.19, 7.14, 7.13, 7.08 (4s, 2H); 3.40 (bm, 2H); 2.70-2.54 (2bm, 2H); 1.50-1.24 (m, 16H).
- <sup>13</sup>C-NMR (d<sub>8</sub>THF, ppm): δ 142.2; 135.8; 132.6; 130.9; 63.8; 35.3; 31.8; 28.2-25.7.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3339, 3071, 2922, 2850, 1510, 1464, 1057, 821, 720.

## **8.3. RISULTATI E DISCUSSIONE**

### ***8.3.1 Il poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] regioregolare***

Molti dei metodi riportati in letteratura per la sintesi di politiofeni con una ridotta percentuale di difetti configurazionali impiegano il coupling, catalizzato da complessi di nichel, di derivati organometallici<sup>[9-11]</sup>. Queste procedure risultano incompatibili con la presenza di un gruppo ossidrilico, quindi si è resa necessaria la protezione di tale funzionalità. A tale scopo, è stato impiegato un derivato trimetilsilanilossilico che ha permesso la sintesi del 3-[(10-timetilsilanilossi)decil]-2,5-dibromo-tiofene (**MOSi**) e del corrispondente omopolimero regioregolare da cui è stato possibile ottenere con facilità il derivato di interesse.

---

[8] M. Lanzi, C. Della Casa, P. Costa Bizzarri, F. Bertinelli, *Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 1917

[9] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 904

[10] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10087

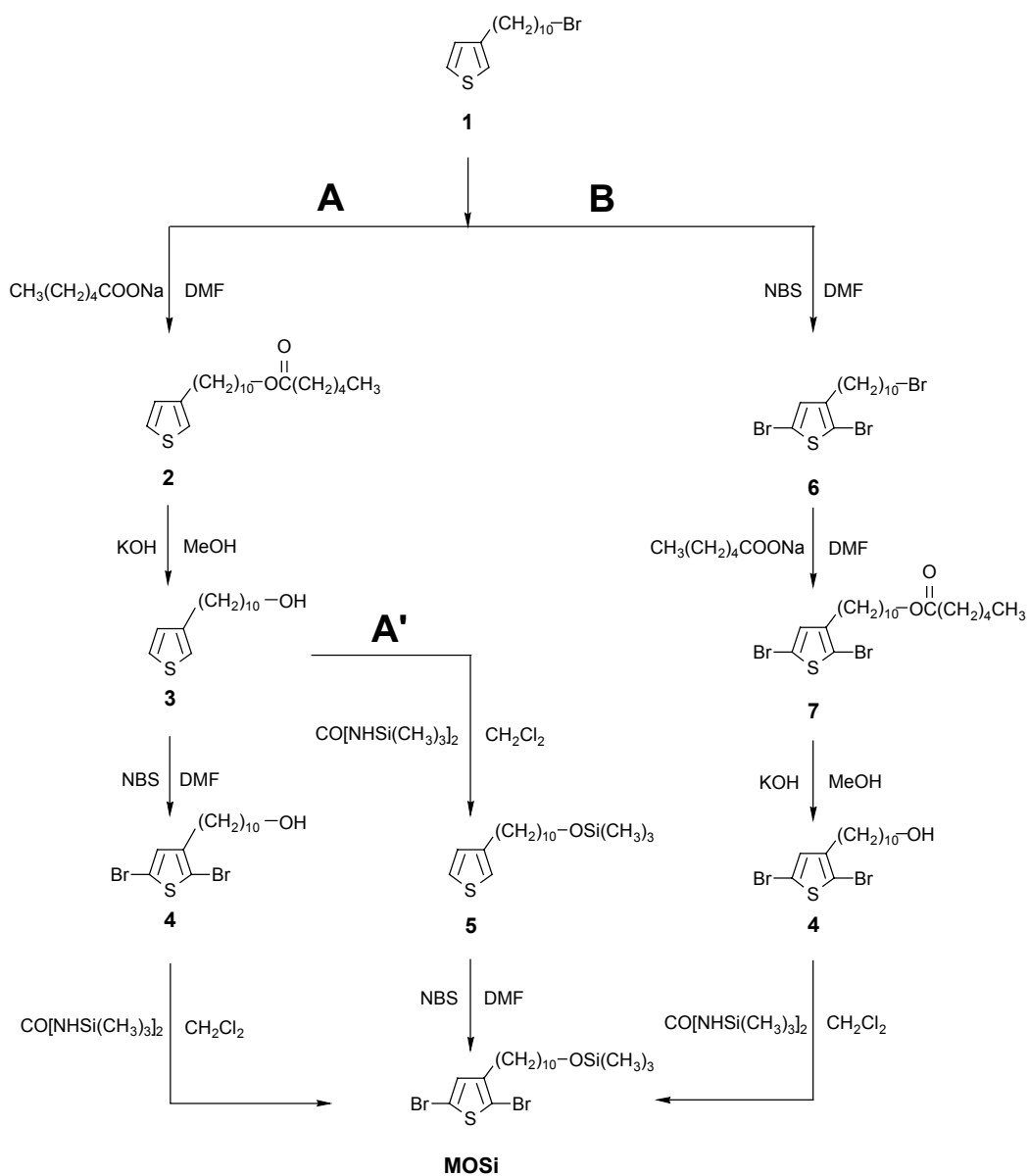
[11] R. S. Loewe, S. M. Khersonky, R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **3** (1999) 11

Un primo tentativo per la sintesi di **MOSi** (schema 22, via A) è stato fatto impiegando l'intermedio 3-(10-idrossidecil)tiofene (**3**) ottenibile per idrolisi alcalina del 3-(10-esanoilossidecil)tiofene (**2**) preparato per reazione del 3-(10-bromodecil)tiofene (**1**) con esanoato di sodio in DMF anidra. Lo step seguente, che comporta la dibromurazione di **3** a dare il 3-(10-idrossidecil)-2,5-dibromotiofene (**4**), ha però portato a scarsi risultati con una bassa resa (18%) nel prodotto desiderato. La reazione si è rivelata infatti scarsamente selettiva poiché nel grezzo di reazione sono stati rinvenuti, in quantità non trascurabile, sottoprodotti di mono- e tri-bromurazione anche dopo numerosi tentativi di ottimizzazione delle condizioni di sintesi. Inoltre, la purificazione del prodotto **4**, è risultata molto difficoltosa dal momento che, la presenza del gruppo ossidrilico altamente polare, tende a livellare i fattori di ritenzione degli intermedi variamente bromurati rendendo poco efficiente l'impiego della cromatografia. Nemmeno la distillazione a pressione ridotta è stata in grado di fornire risultati migliori. La conversione dell'intermedio **4** nel monomero **MOSi** (resa 92%) non è risultata invece difficile, ma la resa globale, ottenuta seguendo la via A, si è limitata al 14%.

Anche la dibromurazione, previa protezione del gruppo ossidrilico (schema 22, via A'), ha presentato dei problemi a causa della parziale desililazione dell'intermedio 3-[(10-timetilsilanilossi)decil]tiofene (**5**) durante la reazione con NBS. Questo ha fatto nuovamente precipitare la resa globale, a partire da **1**, a valori non accettabili (12%).

Vincente si è rivelata invece la strategia sintetica, illustrata nello schema 22 come via B, grazie alla quale è stato possibile ottenere una elevata conversione del prodotto iniziale con alta selettività nel 3-(10-bromodecil)-2,5-dibromotiofene (**6**). Non è stata evidenziata traccia di prodotto di tribromurazione ed il composto desiderato è stato facilmente purificato mediante cromatografia (resa 73%). Dopo esterificazione con esanoato di sodio ed idrolisi alcalina, l'alogeno in posizione terminale di catena è stato facilmente convertito nella funzionalità

ossidrilica. Quest'ultima è stata poi protetta con 1,3-bis-(trimetilsilil)urea portando al monomero **MOSi** (resa di conversione 92%, resa globale a partire da **1** 55%).

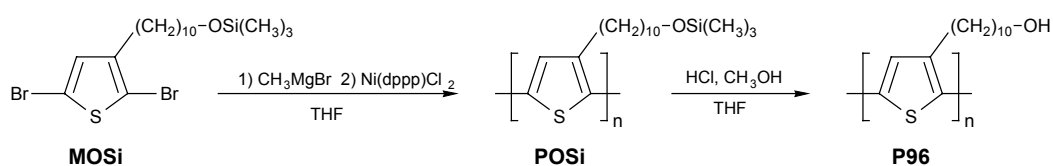


**Schema 22.** Sintesi del monomero **MOSi**.

Risulta evidente come l'ultima strategia sintetica sia nettamente preferibile alle altre, non solo per la migliore resa complessiva, ma anche per una più

semplice ed efficace purificazione degli intermedi. Essa consente inoltre di ottenere un prodotto finale con un elevato grado di purezza (99% GC-MS) che lo rende direttamente utilizzabile per la polimerizzazione regiospecifica.

Il poli[3-(10-idrossidecil)-2,5-tienilene] (**P96**) è stato ottenuto mediante una procedura di PPF basata sulla idrolisi acida del precursore polimerico poli{[3-(10-silanilossi)decil]-2,5-tienilene} (**POSi**) come illustrato nello schema 23.



**Schema 23.** Sintesi dei polimeri **POSi** e **P96**.

Il polimero **POSi** è stato preparato scaldando a riflusso il monomero **MOSi** in presenza di un equivalente di metilmagnesio bromuro in THF anidro. Il monomero reale è l'intermedio organometallico che si forma e che dà origine al polimero finale per coupling catalizzato da [1,3-bis(difenilfosfino)propano] dicloro di nichel (II).

E' stato effettuato un test di quenching aggiungendo una soluzione di HCl 0.1M in THF ad una miscela di metilmagnesio bromuro e 3-decil-2,5-dibromotiofene in THF anidro. Questo esperimento è stato condotto nelle stesse condizioni di concentrazione, temperatura e tempo adottate per la sintesi del **POSi**. Mediante NMR è stato valutato un rapporto molare di 2:1 tra gli isomeri recanti il magnesio rispettivamente nella posizione 2 e 5 dell'anello tiofenico. Nonostante la regioselettività della reazione di metatesi, il grado di regioregolarità ottenuto per il polimero è risultato considerevolmente superiore (96% HT). Ciò potrebbe essere imputabile alla diversa reattività dei derivati



organometallici rispetto alla polimerizzazione come deducibile dalla resa in polimero non quantitativa (42%).

Il prodotto, ottenuto sottoforma di polvere nero-viola, risulta ben solubile nei comuni solventi organici e le sue caratteristiche sono riportate in tabella 10.

**Tabella 10.** Caratteristiche dei polimeri sintetizzati.

<b>Polimero</b>	<b>Resa (%)</b>	<b>HT<sup>a</sup> (%)</b>	<b>M<sub>n</sub> (g/mol)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	<b>DP<sub>n</sub></b>
<b>POSi</b>	42	96	14000	1.6	45
<b>P96</b>	99	96	11000	1.6	45

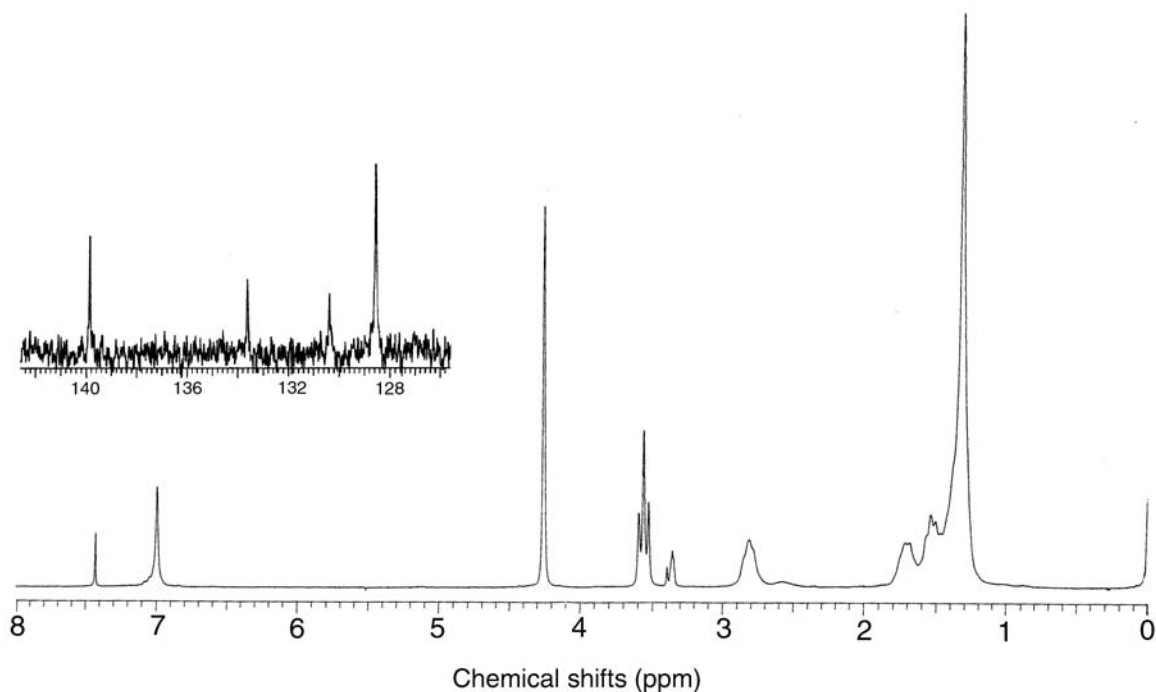
<sup>a</sup> regioregolarità espressa come percentuale di diadi HT determinata via <sup>1</sup>H NMR

L'idrolisi acida del **POSi**, conduce facilmente al **P96** che precipita velocemente dalla miscela di reazione e viene recuperato, con resa quantitativa (99%), per semplice filtrazione. La completa conversione dei gruppi funzionali viene confermata da NMR, IR e dall'analisi elementare. Il polimero ossidrilato presenta un colore simile al precursore, ma con riflessi metallici. Le sue caratteristiche regiostrutturali e ponderali sono riportate nella tabella 10.

La figura 48 illustra lo spettro <sup>1</sup>H NMR di **P96**, che ha permesso di valutare il grado di regioregolarità (96%) dal rapporto tra le intensità dei due segnali tra 2.90 e 2.50 ppm attribuibili ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico. Il segnale a campi più bassi è caratteristico delle diadi concatenate HT, mentre quello a campi più alti, e di minor intensità, può essere assegnato alle diadi concatenate HH e TT.

Nella zona aromatica, il segnale del protone in  $\beta$  all'anello eterociclico è costituito da un singoletto prevalente a 7.00 ppm, ascrivibile alle triadi HT-HT, e da altri debolissimi singoletti tipici degli altri tipi di giunzioni.

L'inserto mostra l'espansione della zona aromatica dello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR che conferma la quasi esclusiva presenza dei segnali dei carboni tiofenici nella configurazione HT.

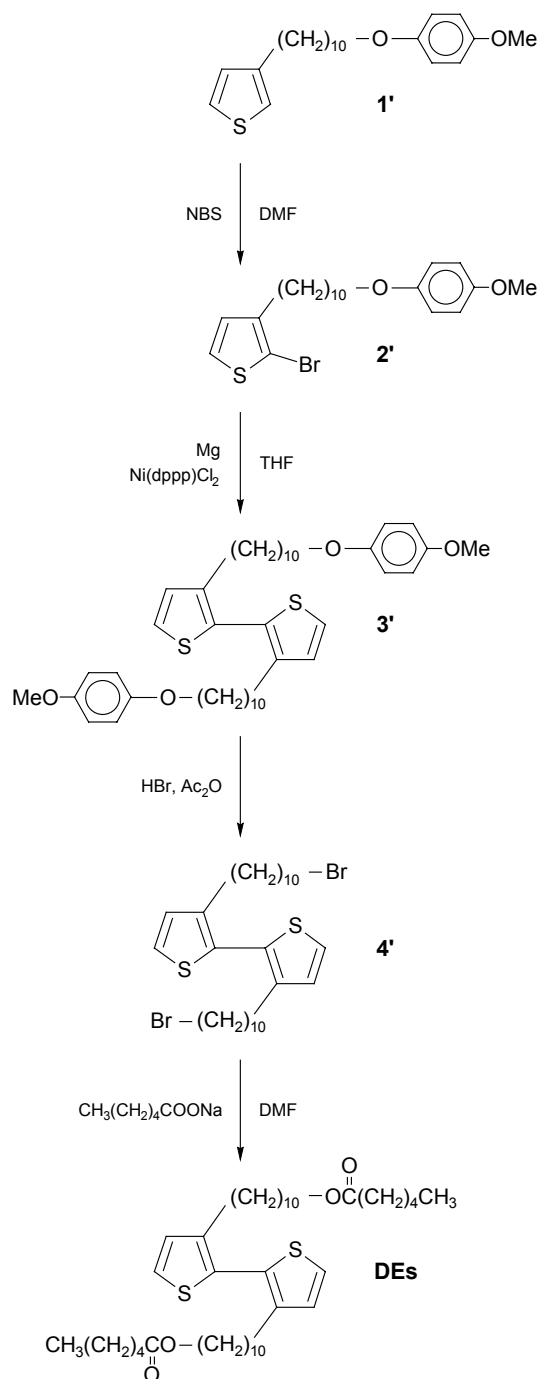


**Figura 48.** Spettro  $^1\text{H}$  NMR del polimero **P96**. Insetto: espansione della zona aromatica dello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR.

### 8.3.2 *Il poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] “regioirregolare”*

Insieme al polimero **P96**, caratterizzato dalla presenza della quasi totalità di concatenamenti HT, è stato preparato anche il poli[3,3'-di(10-idrossidecil)-2,2'-bitiofene] (**P0**) che, al contrario del precedente isomero configurazionale, risulta completamente privo di linkage HT. Definendo la regioregolarità come HT%, **P0** potrebbe essere considerato non regioregolare, ma deve essere osservato che la perfetta alternanza di concatenamenti HH-TT, ottenuta grazie alla strategia sintetica che sarà di seguito descritta, determina comunque la presenza di una struttura costituita da un unico tipo di regioisomero.

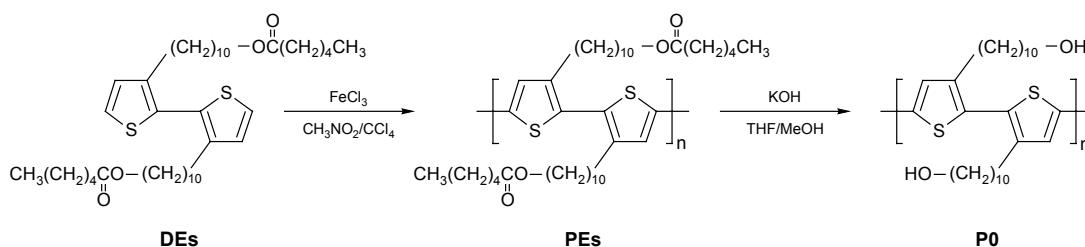
Per ottenere il polimero con la configurazione desiderata, è stato necessario preparare un opportuno monomero bitiofenico in cui i due anelli sono legati nelle posizioni 2-2', come illustrato nello schema 24.



**Schema 24.** Sintesi del dimero **D**.

Il 2-bromo-3-[10-(p-metossifenossi)decil]tiofene (**2'**) è stato ottenuto, con ottima resa (92%), per bromurazione nella posizione 2 dell'anello tiofenico del 3-[10-(p-metossifenossi)decil]tiofene (**1'**). Grazie all'ottimizzazione delle condizioni di reazione, è stata evitata la bromurazione sia delle altre posizioni del tiofene, sia di quelle dell'anello aromatico in catena laterale. Lo step successivo, che porta alla formazione del dimero 3,3'-di[10-(p-metossifenossi)decil]-2,2'-bitiofene (**3'**), prevede la formazione del derivato organometallico di **2'** ed il suo coupling impiegando Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> come catalizzatore. Il prodotto **3'** viene convertito nel 3,3'-di(10-bromodecil)-2,2'-bitiofene (**4'**), con resa del 74%, per reazione di cleavage del gruppo etereo con acido bromidrico in anidride acetica. La sostituzione dell'alogeno con esanoato di sodio in DMF porta al dimero 3,3'-di(10-esanoilossidecil)-2,2'-bitiofene (**DEs**). Nonostante l'elevata quantità di esanoato e l'alta temperatura (105°C) adottate per la sintesi, si è ottenuta una resa solo del 23%. Probabilmente la regiochimica dell'unità bitiofenica determina un reciproco ingombro sterico delle catene laterali rendendo difficile la completa conversione del derivato al contrario di quanto si osserva per il 3-(10-bromodecil)tiofene.

Il dimero così ottenuto è stato poi omopolimerizzato mediante polimerizzazione ossidativa con FeCl<sub>3</sub> nella miscela CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> per la sintesi, con ottima resa, del poli[3,3'-di(10-esanoilossidecil)-2,2'-bitiofene] (**PEs**) come illustrato nello schema 25.



**Schema 25.** Sintesi dei polimeri **PEs** e **P0**.

Il polimero **PEs** viene convertito nel derivato ossidrilato **P0** mediante una procedura di PPF che comporta l'idrolisi alcalina del gruppo estereo.

Nella tabella 11 sono riportate le caratteristiche di **P0**, del suo precursore **PEs** e di un poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] (**P78**) sintetizzato appositamente (vedi parte sperimentale) come prodotto a regioregolarità intermedia.

**Tabella 11.** Caratteristiche dei polimeri sintetizzati.

Polimero	Resa (%)	HT <sup>a</sup> (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	DP <sub>n</sub>
<b>PEs</b>	90	0	23600	1.7	35 <sup>b</sup>
<b>P0</b>	99	0	17100	1.7	35 <sup>b</sup>
<b>P78</b>	99	78	11500	1.5	48

<sup>a</sup> regioregolarità espressa come percentuale di diadi HT determinata via <sup>1</sup>H NMR

<sup>b</sup> espresso considerando l'unità ripetente dimera

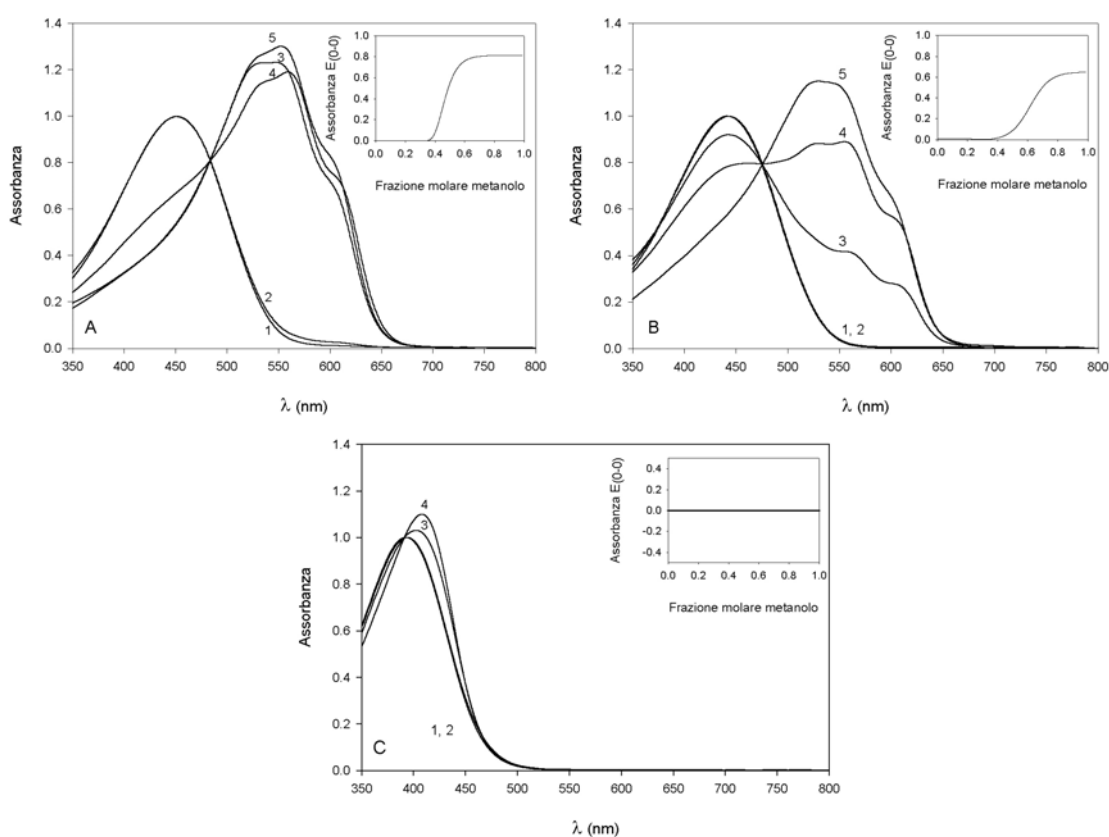
Come nel caso di **P96**, l'analisi <sup>1</sup>H NMR consente di determinare la regioregolarità del backbone anche per **P0**. La presenza di un unico picco a 2.55 ppm, attribuibile ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico, evidenzia la sola esistenza di diadi concatenate HH (TT). Inoltre, il singoletto a 7.02 ppm, caratteristico del protone in  $\beta$  al tiofene, conferma l'esclusiva presenza di triadi di tipo HH-TT.

### 8.3.3 Solvatocromismo

Il comportamento solvatocromico dei tre polimeri ossidrilati è stato studiato nel sistema solvente/non-solvente costituito da DMPU/metanolo.

In DMPU pura, **P96** e **P78** mostrano una lunghezza d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\max}$ ) rispettivamente di 451 e 442 nm (curva 1, figura 49A e 49B); mentre il comportamento di **P0** (curva 1, figura 49C) risulta

significativamente diverso con una  $\lambda_{\text{max}}$  di soli 394 nm. Nel caso dei primi due polimeri, l'aggiunta di metanolo determina un notevole incremento del prodotto nella sua conformazione maggiormente coniugata (*forma B*) e la struttura vibronica appare particolarmente risolta. Con la massima frazione molare di metanolo, la  $\lambda_{\text{max}}$  si colloca sul secondo quanto vibronico a 556 nm per **P96** ed a 544 nm per **P78**. Per quanto riguarda invece **P0**, si osserva esclusivamente un debole shift della  $\lambda_{\text{max}}$  che si limita a soli 14 nm.

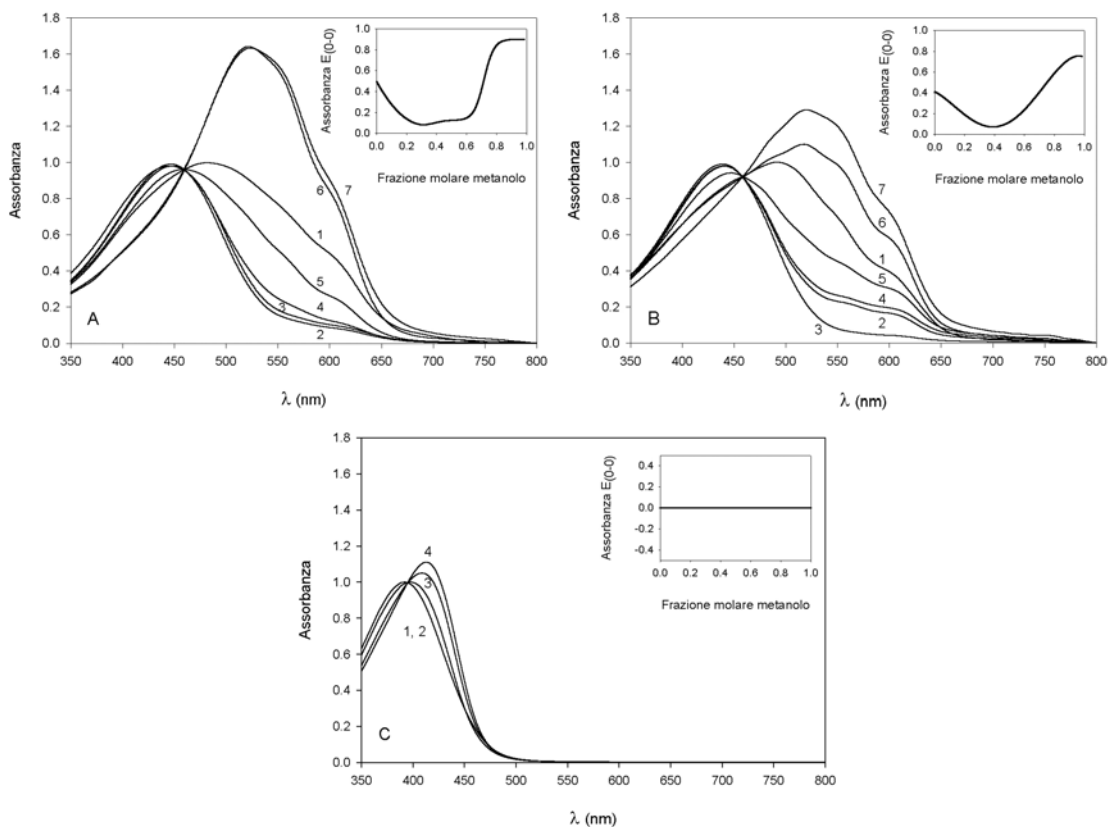


**Figura 49.** Spettri UV-Vis di **A)** P96 e **B)** P78 in DMPU con diversa frazione molare di MeOH: **1)** 0.00; **2)** 0.37; **3)** 0.60; **4)** 0.75; **5)** 0.99. Spettri UV-Vis di **C)** P0 in DMPU con frazione molare di MeOH pari a: **1)** 0.00; **2)** 0.60; **3)** 0.75; **4)** 0.99. Insetto: assorbanza della banda 0-0 vs frazione molare di metanolo.

Anche con una frazione molare di metanolo molto bassa, il **P96** esibisce una spiccata tendenza a generare una considerevole quantità di forme altamente

coniugate. Considerando l'assorbanza della transizione elettronica pura  $E_{0-0}$  ( $\lambda = 598$  nm), che è proporzionale alla concentrazione della forma polimerica maggiormente coniugata, in funzione della frazione molare del non-solvente (inserti in figura 49) si riscontra una transizione più veloce dalla forma meno coniugata (*forma A*) a quella più coniugata per **P96** rispetto a quanto accade per **P78**. Nel polimero **P0**, invece, non si evidenzia la presenza di strutture ad elevata delocalizzazione. Il diverso comportamento cromatico osservato per i tre prodotti potrebbe essere imputabile alla diversa regioregolarità: nel **P96**, la più elevata percentuale di concatenamenti HT potrebbe favorire, in modo più significativo, la comparsa di quei fenomeni cooperativi intracatena che determinano la transizione *A-B* e che risultano completamente assenti nel caso di **P0**.

Nella miscela cloroformio/metanolo si osserva, per **P96** e **P78** (figura 50A e 50B), un solvatocromismo anomalo poiché, nel solvente puro, si evidenzia la presenza contemporanea di due forme con diversa lunghezza media di coniugazione. Inoltre, al contrario di quanto si osserva per i polialchiltiofeni, l'aggiunta iniziale di metanolo determina un marcato blue-shift causato dalla diminuzione della concentrazione della *forma B* pre-esistente in solo cloroformio. La forma più coniugata riappare per ulteriore aggiunta di metanolo, al di sopra di un certo valore di soglia, come evidenzia il tipico profilo strutturato presente ad elevata lunghezza d'onda. In questa miscela i polimeri **P96** e **P78** mostrano un profilo spettrale molto simile soprattutto per un'alta frazione molare di non-solvente. La frazione molare di metanolo, corrispondente alla più bassa assorbanza della *forma B*, risulta leggermente inferiore per il **P96** (0.28 contro 0.40 per **P78**, inserti figura 50A e 50B) che, nuovamente, esibisce una più veloce trasformazione conformazionale dalla forma più coniugata a quella meno coniugata e vice versa.



**Figura 50.** Spettri UV-Vis di **A)** P96 e **B)** P78 in  $\text{CHCl}_3$  con diversa frazione molare di MeOH: **1)** 0.00; **2)** 0.28; **3)** 0.39; **4)** 0.50; **5)** 0.66; **6)** 0.80; **7)** 0.98. Spettri UV-Vis di **C)** P0 in  $\text{CHCl}_3$  con frazione molare di MeOH pari a: **1)** 0.00; **2)** 0.39; **3)** 0.66; **4)** 0.98. Insetto: assorbanza della banda 0-0 vs frazione molare di metanolo.

Il comportamento cromatico di **P0** è, ancora una volta, significativamente diverso da quello degli altri polimeri ossidrilati: non si osserva alcun cromismo, né tantomeno fenomeni anomali (insetto figura 50C). Anche alla massima frazione molare di non-solvente non vi è la presenza di forma altamente coniugata, si registra, esclusivamente, un red-shift della  $\lambda_{\text{max}}$  di lievissima entità (22 nm).

Questo studio comparativo ha messo in evidenza proprietà solvatocromiche simili per i due polimeri **P96** e **P78**. La principale driving force della



trasformazione solvatocromica, la desolvatazione del backbone polimerico<sup>[12]</sup>, con ogni probabilità è fortemente assistita dalla formazione di legami idrogeno intramolecolari che potrebbero favorire il superamento della barriera energetica per la planarizzazione della catena controllando la mobilità e la libertà rotazionale delle catene laterali. Questo tipo di assistenza sembra prescindere dalla differenza di regioregolarità esistente tra i due polimeri e porta, in entrambi i casi, alla formazione della medesima unità cromoforica per la conformazione maggiormente coniugata indotta dall'effetto solvatocromico. Una percentuale non trascurabile di concatenamenti di tipo HT sembra comunque essere indispensabile per la formazione dei legami idrogeno intracatena dal momento che il polimero **P0**, caratterizzato da linkages esclusivi HH-TT, non presenta nessuna risposta cromica. In linea teorica, anelli adiacenti di **P0** potrebbero disporsi in modo *anti*-coplanare per aumentare la delocalizzazione del backbone, ma è evidente che, in questa conformazione, i gruppi ossidrilici sono troppo lontani per stabilizzare efficacemente il sistema.

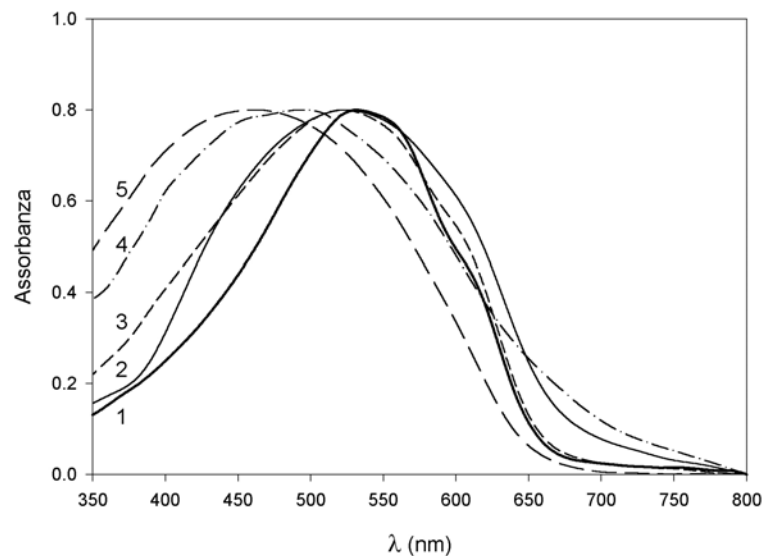
#### **8.3.4 Cromismo in matrici solide**

Il cromismo del **P96** è stato studiato anche adsorbendo una soluzione del polimero su matrici solide quali il gel di silice, la cellulosa microcristallina ed il polivinilalcol caratterizzati dalla presenza, nella loro struttura, di gruppi ossidrilici.

Il comportamento spettrale del polimero, su substrati ad alto contenuto di -OH (polivinilalcol e cellulosa, curve 2 e 3 figura 51), risulta molto più simile a quello del film piuttosto che a quello del prodotto pristino in polvere (rispettivamente, curve 1 e 4 figura 51). In queste matrici dunque, è possibile indicare la presenza di conformazioni altamente ordinate.

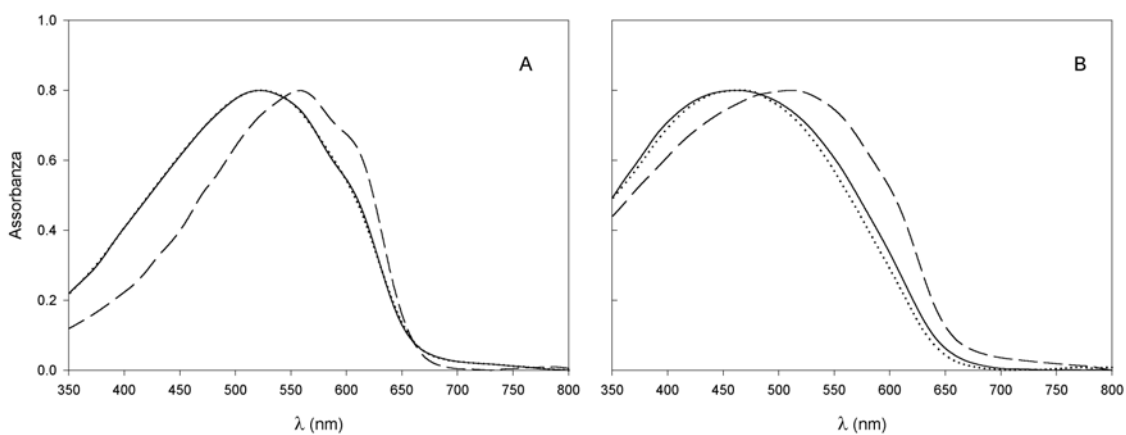
---

[12] F. Bertinelli, C. Della Casa, *Polymer* **37** (1996) 5469



**Figura 51.** Spettri UV-Vis di **P96** come: **1)** film su vetro; **2)** adsorbito su PVA; **3)** adsorbito su cellulosa microcristallina; **4)** polvere pristina; **5)** adsorbito su SiO<sub>2</sub>.

Campioni di **P96** su cellulosa e silice evidenziano, dopo esposizione a vapori di metanolo, un apprezzabile red-shift della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento, pari rispettivamente a 36 e 50 nm (figura 52). La rimozione del non solvente, per evaporazione sottovuoto, porta alla registrazione di uno spettro UV-Vis completamente sovrapponibile a quello del prodotto prima dell'esposizione al metanolo.



**Figura 52.** Spettri UV-Vis del P96 **A)** su cellulosa microcristallina e **B)** su silice prima (linea continua) e dopo (linea tratteggiata) l'esposizione a vapori di metanolo. Linea a punti: dopo desorbimento del metanolo.

Lo shift batocromico osservato, può essere dovuto alla presenza del metanolo che, interagendo coi siti attivi del substrato, lascia il polimero libero di assumere una conformazione più ordinata e con una maggior estensione della coniugazione media mentre l'eliminazione del non-solvente riattiva le interazioni idrogeno tra i gruppi ossidrilici del polimero e quelli del substrato.

### 8.3.5 *Diffrazione ai raggi X*

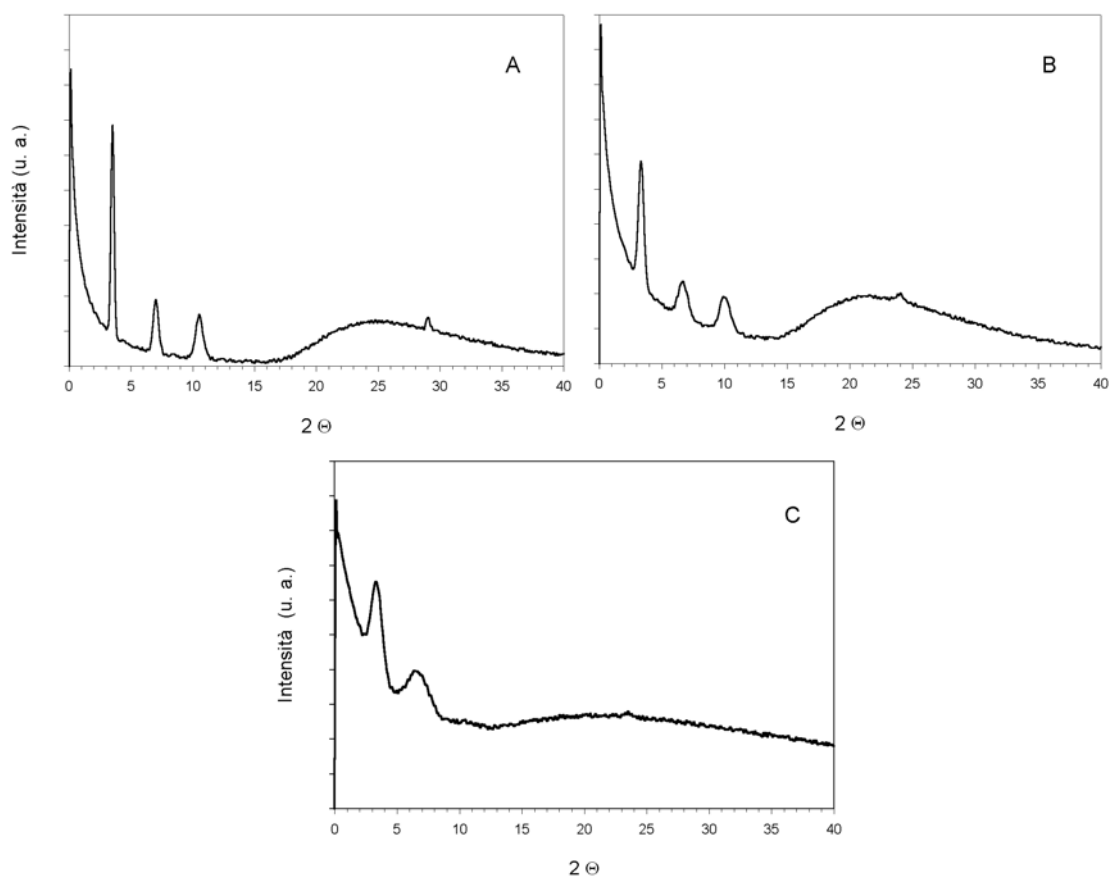
Le analisi ai raggi X dei polimeri ossidrilati (figura 53) evidenziano la presenza, a basso angolo, di riflessi intensi a 25.4 Å ( $2\Theta = 3.50$ ), 26.4 Å ( $2\Theta = 3.34$ ) e 26.2 Å ( $2\Theta = 3.38$ ) rispettivamente per **P96**, **P78** e **P0**. Si osserva inoltre, ad alto angolo, un alone allargato centrato a 3.04 Å ( $2\Theta = 29.0$ ), 3.70 Å ( $2\Theta = 24.0$ ) e 3.78 Å ( $2\Theta = 23.50$ ) rispettivamente per **P96**, **P78** e **P0**.

I primi riflessi corrispondono al doppio della lunghezza della catena laterale completamente estesa (packing laterale) ed indicano che le catene oligometileniche non sono interdipitate. Il dato è in accordo con la distanza di circa 22 Å valutata per il poli(3-deciltiofene)<sup>[13]</sup> se si considera la presenza, in posizione terminale di catena, del gruppo ossidrilico e la sua possibilità di dare legami idrogeno.

Il secondo riflesso può essere riferito alla sovrapposizione, più disordinata, di catene macromolecolari parallele ( $\pi$ -stacking). Va inoltre osservato che i picchi cristallini, nel caso di **P96**, risultano più intensi e stretti rispetto, nell'ordine, a **P78** e **P0**, ad indicare per il polimero con la regioregolarità superiore una maggior estensione dei domini cristallini.

---

[13] A. Bolognesi, W. Porzio, F. Provasoli, T. Ezquerro, *Makromol. Chem.* **194** (1993) 817



**Figura 53.** Diffrattogramma di **A) P96; B) P78; C) P0**

La presenza di riflessi del secondo ed anche del terzo ordine per **P96** e **P78**, relativi alle distanze intercatena<sup>[14, 15]</sup>, indicano un alto grado di regolarità nelle distanze laterali di packing per entrambi i campioni. Anche il polimero **P0** presenta un certo grado di cristallinità, ma non viene raggiunto l'elevato ordine a lungo raggio che caratterizza gli altri due prodotti. Infatti, le maggiori distanze tra le catene, i picchi poco intensi e molto allargati insieme alla totale assenza di riflessi del terzo ordine osservati in **P0**, confermano ulteriormente la presenza di

---

[14] M. C. Gallazzi, L. Castellani, R. A. Marin, G. Zerbi, *J. Polym. Sci. Part A* **31** (1993) 3339

[15] W. Luzny, M. Trznadel, A. Pron, *Synth. Met.* **81** (1996) 71

una struttura meno compatta ed ordinata, con domini cristallini limitati a porzioni ristrette del bulk polimerico, immersi in una matrice fondamentalmente amorfa.

#### 8.4. CONCLUSIONI

L'ottimizzazione della procedura di sintesi del monomero 3-[(10-trimetilsilanilossi)decil]-2,5-dibromotiofene, la sua polimerizzazione regiospecifica e la sua PPF hanno consentito la sintesi di un poli[3-(10-idrossidecil)-2,5-tienilene] (**P96**) con la quasi totalità di concatenamenti HT. Grazie invece al design di un opportuno dimero simmetrico, da omopolimerizzare via FeCl<sub>3</sub>, è stato possibile ottenere un polimero ossidrilato concatenato esclusivamente HH-TT. Lo studio del comportamento solvatocromico di tali prodotti, a confronto anche con un poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] con il 78% di diadi HT, ha permesso di evidenziare l'influenza del sostituente ossidrilico e della regioregolarità su questi fenomeni.

Il **P96** ha inoltre mostrato uno spiccato cromismo non solo in soluzione ma anche su matrici solide che lo rende potenzialmente adatto per la preparazione di sensori cromatici in sistemi basati sul principio della chemoricognizione.

# 9. IL POLI[3-ESIL-4-(6-BROMOESIL)TIOFENE]: INTERMEDIO PER LA SINTESI DI POLITIOFENI MULTIFUNZIONALI SELF-PLASTIFYING

## 9.1. INTRODUZIONE

Come si evince dalle strategie sintetiche discusse nei capitoli precedenti, la procedura di post-polymerization functionalization (PPF) si rivela, in molti casi, una pratica e semplice alternativa alla polimerizzazione diretta di monomeri alchiltiofenici  $\omega$ -funzionalizzati. Essa infatti consente di ottenere una vasta gamma di derivati a partire da un unico precursore polimerico reattivo di facile preparazione.

La modificazione del politiofene, mediante inserimento di gruppi redox-attivi<sup>[16]</sup>, fotocromici<sup>[17]</sup>, solvatocromici<sup>[18]</sup>, mesogenici<sup>[19]</sup> o con proprietà NLO del secondo ordine<sup>[20]</sup>, conduce a materiali realmente multifunzionali spesso però affetti da scarsa solubilità a causa delle forti interazioni tra i sostituenti. La copolimerizzazione del monomero funzionalizzato con un alchiltiofene consente di ottenere macromolecole solubili e processabili, ma in tal caso i gruppi funzionali risultano “diluiti” nel prodotto finale. Questo aspetto potrebbe influenzare negativamente le proprietà del polimero soprattutto quando queste sono direttamente proporzionali alla concentrazione di specie attiva. Va infine ricordato che, in molti casi, la reattività del monomero funzionalizzato è

---

[16] C. Thobie Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *Macromolecules* **26** (1993) 4094

[17] A. Yassar, C. Mostrou, H. Korri Youssufi, A. Samat, A. R. Guglielmetti, F. Garnier, *Macromolecules* **28** (1995) 4548

[18] M. Lanzi, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, L. Paganin, A. Fraleoni, *Polymer* **44** (2003) 535

[19] C. Thobie Gautier, Y. Bouligand, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, *Adv. Mater.* **6** (1994) 138

[20] M. Zagórska, I. Kulszewicz-Bajer, A. Prón, P. Raimond, F. Kajzar, A. J. Attias, *Synth. Met.* **102** (1999) 1141

significativamente differente da quella di un alchiltiofene e questo determina una certa difficoltà nell'ottenere la composizione desiderata. Per tali motivi è stato deciso di sviluppare una strategia sintetica volta alla preparazione di un polialchiltiofene in cui ogni unità ripetente rechi, contemporaneamente, una catena alchilica plastificante ed una oligometilenica  $\omega$ -bromo terminata. Grazie a questo tipo di struttura, il polimero potrà essere facilmente funzionalizzato mediante una procedura di PPF e l'alogeno potrà essere convertito, completamente o parzialmente, nel prodotto desiderato mediante reazione di sostituzione nucleofila<sup>[21, 22]</sup>. Verrà presentata la sintesi e la polimerizzazione di un monomero bifunzionale asimmetrico; il prodotto macromolecolare ottenuto sarà caratterizzato in modo approfondito e le sue proprietà saranno confrontate con quelle di un derivato analogo privo della catena plastificante aggiuntiva.

## 9.2. PARTE SPERIMENTALE

### 9.2.1 Sintesi del monomero

#### 2,4,5-tribromo-3-esiltiofene (2a)

30.49 g (190.79 mmol) di bromo vengono aggiunti, al buio, a 10.70 g (63.60 mmol) di 3-esiltiofene (**1a**) e 13.6 ml di acido acetico glaciale e scaldati a 50°C per 24 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, si diluisce la miscela di reazione con acqua distillata e la si estrae con *n*-pentano. La fase organica viene quindi neutralizzata con una soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub>, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata. Il prodotto grezzo **2a** viene purificato mediante colonna cromatografica (gel di silice, *n*-eptano) e porta a 2.22 g (4.45 mmol, resa 7%) di prodotto puro.

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  2.62 (t, 2H); 1.60-1.20 (m, 8H); 0.87 (t, 3H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  152.11; 126.50; 116.36; 108.87; 31.65; 29.50; 28.97; 28.46; 22.56; 14.10.
- IR (Disco di Ge, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  2956; 2927; 2856; 1527; 1463; 1437; 855; 728.

---

[21] M. Lanzi, L. Paganin, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, A. Fraleoni, *Macromol. Rapid. Commun.* **23** (2002) 630

[22] P. Costa Bizzarri, M. Lanzi, L. Paganin, C. Della Casa, F. Bertinelli, M. Casalboni, F. Sarcinelli, A. Quatela, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 1982

### **2,4,5-tribromo-3-(6-bromoesil)tiofene (2b)**

Il prodotto **2b** è stato preparato a partire da 11.64 g (72.81 mmol) di bromo, 2.00 g (8.09 mmol) di 3-(6-bromoesil)tiofene (**1b**) e 5 ml di acido acetico glaciale con una procedura analoga a quella impiegata per **2a**. Si ottengono 3.74 g (7.73 mmol, resa 96%) di **2b** grezzo che viene utilizzato senza ulteriore purificazione.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  3.41 (t, 2H); 2.65 (t, 2H); 1.88 (m, 2H); 1.62-1.30 (m, 6H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  152.60; 127.56; 115.43; 108.96; 33.47; 32.87; 29.15; 28.79; 27.05; 25.69.
- IR (Disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2927, 2855, 1525, 1462, 854, 727, 646, 563.

### **3-esil-4-bromotiofene (3)**

#### *Procedura A*

2.00 g (4.01 mmol) di **2a** e 1.0 ml di acido acetico glaciale vengono aggiunti, in 1 h a  $70^\circ\text{C}$ , ad una miscela di 1.57 g (24.06 mmol) di Zn, 4.6 ml di acqua distillata e 1.5 ml di acido acetico glaciale. La miscela di reazione viene poi scaldata a riflusso per 9 h. Dopo essere stata raffreddata a temperatura ambiente, la miscela risultante viene diluita con acqua distillata ed estratta con *n*-pentano. La fase organica viene quindi neutralizzata con una soluzione acquosa satura di  $\text{NaHCO}_3$ , anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e concentrata. Il prodotto grezzo **3** viene purificato mediante colonna cromatografica (gel di silice, *n*-eptano) a dare 0.48 g (1.92 mmol, resa 48%) di prodotto puro.

#### *Procedura B*

Il prodotto **3** è stato anche sintetizzato, con resa del 50%, a partire da **2b**, impiegando le medesime condizioni sperimentali adottate per **2a**.

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7.21 (d, 1H); 6.94 (d, 1H); 2.58 (t, 2H); 1.78-1.13 (m, 8H); 0.90 (t, 2H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  142.34; 123.25; 121.21; 113.46; 32.29; 30.55; 29.92; 29.63; 23.28; 14.76.
- IR (Disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3112, 2955, 2926, 2856, 1523, 1466, 854, 783, 729.

### **3-[6-(4-metossifenossi)esil]-4-esiltiofene (4)**

Il prodotto **4** è stato ottenuto, con una resa pari a 81%, come riportato nel Rif. [23].

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  6.90 (s, 2H); 6.83 (s, 4H); 3.90 (t, 2H); 3.76 (s, 3H); 2.50 (m, 4H); 1.90-1.15 (m, 16H); 0.90 (t, 3H).
- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  154.34; 153.93; 142.74; 142.55; 120.61; 116.08; 115.27; 69.22; 56.40; 32.41; 32.28; 30.29; 30.24; 30.02; 29.96; 29.49; 29.39; 26.64; 23.31; 14.78.
- IR (Disco di Ge,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3103, 3068, 3045, 2996, 2928, 2856, 1592, 1560, 1505, 1464, 1041, 867, 824, 788, 728.

---

[23] P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem.* **102** (1990) 414, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 419



### **3-(6-bromoesil)-4-esiltiofene (M)**

Una miscela di 4.10 ml di anidride acetica, 2.9 ml di HBr al 48%, 1.11 g (2.19 mmol) di esadeciltributylfosfonio bromuro e 1.59 g (4.24 mmol) del prodotto **4** è stata scaldata, al buio ed in atmosfera inerte di azoto, a 90°C per 24 h. Dopo essere stata raffreddata a temperatura ambiente, la miscela di reazione viene versata in 250 ml di acqua distillata e ghiaccio ed estratta con *n*-pentano. La fase organica viene lavata con 270 ml di soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub> e con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata. Il prodotto **M** grezzo viene purificato mediante colonna cromatografica (gel di silice, *n*-eptano) a dare 0.83 g (2.50 mmol, resa 59%) di composto puro.

- <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-NMR: vedi tabella 14, paragrafo 9.3.2.
- IR (Disco di Ge, cm<sup>-1</sup>): ν 3100, 2928, 2856, 1517, 1463, 868, 786, 724, 647, 563.

## **9.2.2 Sintesi dei polimeri**

### **Poli[3-(6-bromoesil)-4-esiltiofene] (P)**

Una soluzione di 0.86 g (5.20 mmol) di FeCl<sub>3</sub> anidro in 5 ml di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> viene aggiunta, goccia a goccia in 20 min, ad una soluzione di 0.43 g (1.30 mmol) del monomero **M** in 15 ml di CCl<sub>4</sub> anidro. Dopo aver agitato per 6 h a 20°C sotto flusso di Ar secco, si aggiungono 40 ml di THF distillato di fresco, 40 ml di una soluzione di HCl in CH<sub>3</sub>OH (5%) e 90 ml di acqua. La miscela ottenuta viene estratta con CHCl<sub>3</sub>, la fase organica è lavata con HCl al 2% e con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e concentrata a dare 0.43 g di **P** grezzo. Il polimero viene solubilizzato in 5 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e precipitato per aggiunta di 120 ml di *n*-pentano. Si rimuove il surnatante, si ripete la procedura e si ottengono 0.12 g (resa 28%) di **P** frazionato.

- Analisi elementare calcolata per (C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrS)<sub>n</sub>: C 58.35; H 7.65; Br 24.26; S 9.74. Sperimentale: C 58.33; H 7.62; Br 24.24; S 9.76.
- <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-NMR: vedi tabella 14, paragrafo 9.3.2.
- IR (Disco di Ge, cm<sup>-1</sup>): ν 3001, 2932, 2855, 1515, 1463, 724, 647, 563.

### **Poli[3-(6-bromoesil)-4-esiltiofene] (P\*)**

Una soluzione di 0.40 g (1.21 mmol) del monomero **M** in 12 ml di CHCl<sub>3</sub> anidro viene aggiunta, goccia a goccia in 20 min, ad una dispersione di 0.80 g (4.84 mmol) di FeCl<sub>3</sub> anidro in 11 ml di CHCl<sub>3</sub> anidro. Dopo aver agitato per 40 min a temperatura ambiente e sotto flusso di Ar secco, la miscela di reazione viene trattata come già descritto per **P**. Si ottengono 0.38 g di **P\*** grezzo e 0.10 g (resa 25%) di polimero frazionato.

- Analisi elementare calcolata per (C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>BrS)<sub>n</sub>: C 58.35; H 7.65; Br 24.26; S 9.74. Sperimentale: C 58.32; H 7.61; Br 24.27; S 9.73.
- Le caratterizzazioni NMR e FT-IR sono analoghe a quelle riportate per **P**.

### **Poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (P0)**

Il polimero è stato sintetizzato, con resa del 58%, per polimerizzazione di **1b** usando FeCl<sub>3</sub> in una miscela CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> come descritto in Rif. [24].

- Analisi elementare calcolata per (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BrS)<sub>n</sub>: C 48.99; H 5.34; Br 32.59; S 13.08. Sperimentale: C 49.01; H 5.31; Br 32.62 S: 13.06.
- <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C-NMR: vedi tabella 14, paragrafo 9.3.2.
- IR (Disco di Ge, cm<sup>-1</sup>): ν 3053, 2933, 2853, 1512, 1459, 831, 728, 645, 561.

## **9.3. RISULTATI E DISCUSSIONE**

Per la sintesi del monomero 3-esil-4-(6-bromoesil)tiofene (**M**) sono state studiate le due procedure, A e B, illustrate nello schema 26. Il 3-esiltiofene (**1a**), disponibile in commercio ed impiegato per il primo percorso, è stato convertito nel 2,4,5-tribromo-3-esiltiofene (**2a**) usando Br<sub>2</sub> in acido acetico.

La reazione non si è rivelata altamente selettiva al solo anello tiofenico, ma ha condotto ad una miscela di prodotti bromurati anche in catena laterale quindi la resa nel derivato di interesse è risultata particolarmente bassa (7%). Utilizzando NBS in DMF e più blande condizioni di reazione è stato possibile evitare la bromurazione della catena laterale, ma la resa è risultata comunque non significativamente superiore alla precedente. La riduzione idrogenativa del prodotto **2a**, con Zn metallico in acido acetico ed acqua, ha poi condotto, con resa del 48%, al 3-esil-4-bromo-tiofene (**3**).

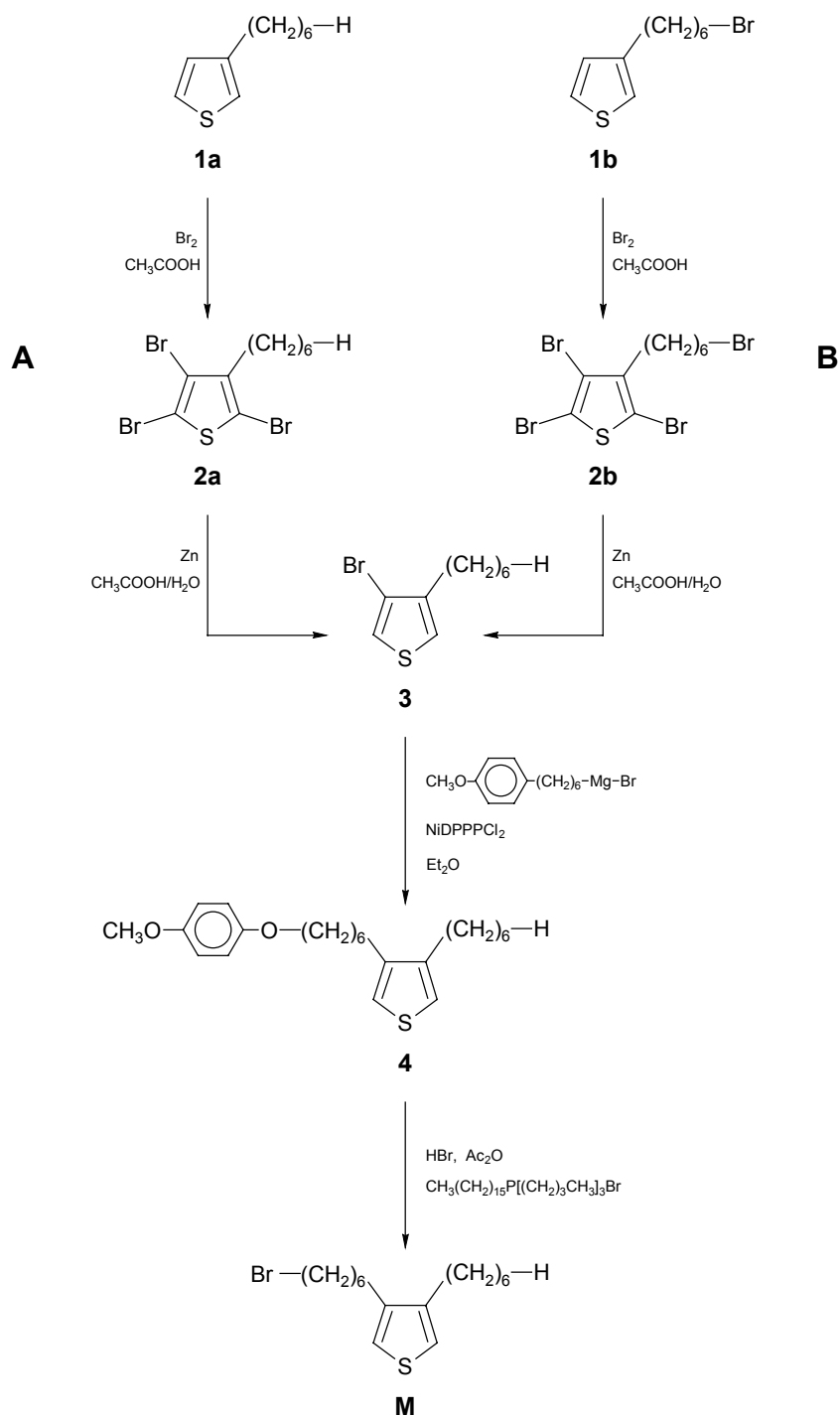
Alla luce di questi risultati, è stato scelto come intermedio di partenza il 3-(6-bromoesil)tiofene (**1b**, schema 26 via B) facilmente preparabile come riportato in letteratura<sup>[25]</sup>. Questo prodotto, sottoposto ad esauriente bromurazione all'anello tiofenico in condizioni analoghe a quelle impiegate per **1a**, ha portato al 2,4,5-tribromo-3-(6-bromoesil)tiofene (**2b**) con resa del 96%.

---

[24] M. Lanzi, L. Paganin, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, A. Fraleoni, *Macromol. Rapid. Commun.* **23** (2002) 630

[25] P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem.* **102** (1990) 414, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 419

Nonostante l'impiego di un'elevata quantità di bromo, la reazione si è rivelata quantitativa ed altamente selettiva consentendo l'ottenimento del prodotto con un grado di purezza tale da non richiedere purificazione.

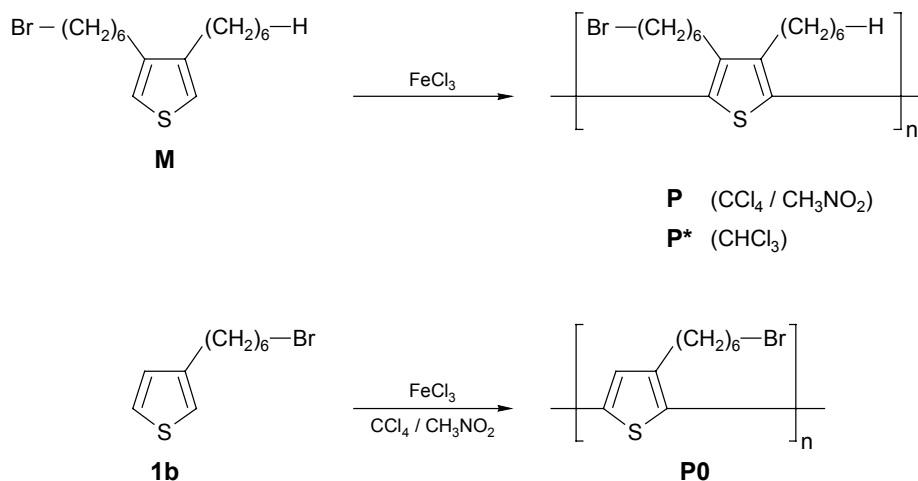


**Schema 26.** Sintesi del monomero **M**.

Il composto **2b** è stato quindi convertito nel derivato **3**, con resa del 50%, in condizioni analoghe a quelle già descritte per **2a**. Considerando la resa globale (49.0% contro 3.4%) la via B risulta, senza alcun dubbio, preferibile anche se comporta la rinuncia al bromo terminale di catena poiché può essere facilmente inserito in uno step successivo.

L'intermedio 3-[6-(4-metossifenossi)esil]-4-esiltiofene (**4**) è stato sintetizzato, con resa dell'81%, mediante coupling Ni-catalizzato di **3** col composto organometallico preparato da 1-bromo-6-(4-metossifenossi)esano e Mg. La sostituzione nucleofila del gruppo 4-metossifenossilico con HBr, conduce infine al monomero **M**.

Il poli[3-esil-4-(6-bromoetil)tiofene] (**P**, schema 27) è stato ottenuto per polimerizzazione ossidativa di **M** con FeCl<sub>3</sub> nella miscela CCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Alcune delle sue caratteristiche, insieme a quelle del polimero di riferimento poli[3-(6-bromoetil)tiofene] (**P0**, schema 27), preparato a partire da **1b**, sono riportate nella tabella 12.



**Schema 27.** Sintesi dei polimero **P**, **P\*** e **P0**.

Entrambi i polimeri sono stati sintetizzati nelle medesime condizioni sperimentali ad eccezione del tempo di reazione, esteso a 6 h per **P**, che ha

consentito di ottenere prodotti con  $DP_n$  confrontabile. In entrambi i casi, sono stati ottenuti polimeri completamente solubili nei comuni solventi organici.

**Tabella 12.** Caratteristiche dei polimeri sintetizzati.

Polimero	Tempo di reazione (h)	Resa <sup>a</sup> (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$DP_n$	Solubilità <sup>b</sup> (mmol/ml)
<b>P</b>	6	28	44000	1.1	134	0.752
<b>P*</b>	1	58	37000	1.7	150	0.359
<b>P0</b>	1	25	70000	1.2	212	0.519

<sup>a</sup> in polimero frazionato

<sup>b</sup> in cloroformio

Nonostante il maggior tempo di reazione, la resa in **P** frazionato è risultata circa la metà di quella ottenuta per **P0** in una sola ora, quindi, a confronto con **1b**, il monomero **M** presenta una minor reattività. L'elevato ingombro sterico, dovuto alla presenza di due sostituenti in  $\beta$  e  $\beta'$ , potrebbe spiegare un simile comportamento.

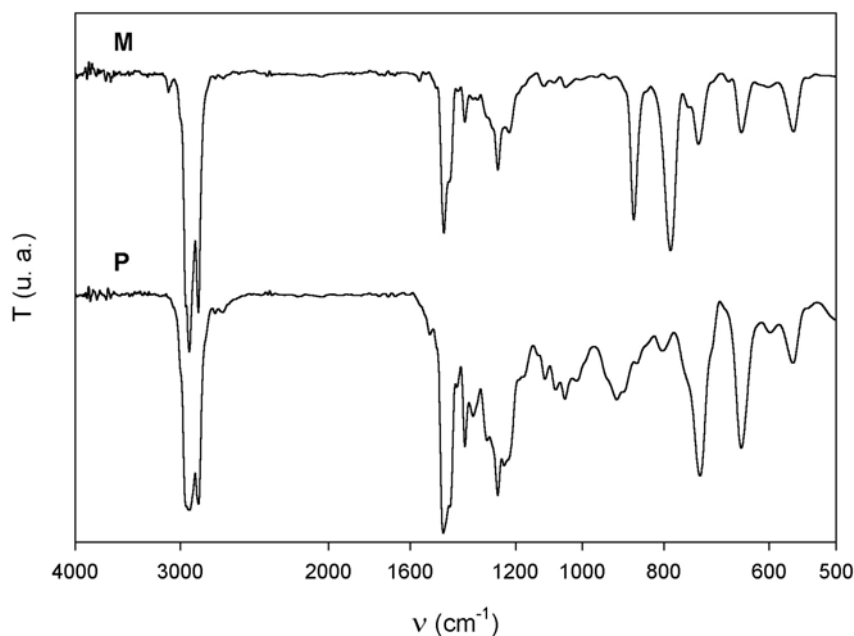
L'efficacia della catena plastificante aggiuntiva, caratteristica di **P**, è chiaramente evidenziata dalla solubilità in cloroformio di questo prodotto che risulta ben superiore a quella di **P0** (più del 50%). Data l'ottima solubilità di **P**, il monomero **M** è stato polimerizzato anche nel sistema  $FeCl_3/CHCl_3$  che consente la sintesi di polimeri con  $M_n$  generalmente superiore<sup>[26]</sup> a quanto si ottiene col metodo precedentemente descritto. In questo modo è stato possibile preparare un poli[3-esil-4-(6-bromoesil)tiofene] (**P\***) con  $M_n$  pari a 70000 (tabella 12) in solo un'ora. Ancora una volta, pur presentando un  $DP_n$  superiore, **P\*** risulta molto più solubile di **P0** ad ulteriore conferma del notevole effetto plastificante della catena alchilica.

[26] P. Costa Bizzarri, F. Andreani, C. Della Casa, M. Lanzi, E. Salatelli, *Synth. Met.* **75** (1995) 141

### 9.3.1 Caratterizzazioni IR e UV-Vis

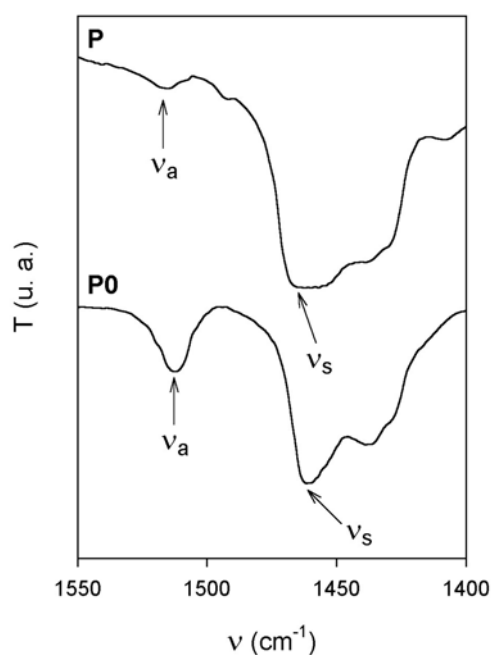
Nella figura 54 sono riportati, a confronto, gli spettri FT-IR del monomero **M** e del corrispondente polimero **P**. La scomparsa, nello spettro di quest'ultimo, delle bande a 3100 (stretching C-H dell' $\alpha$ -idrogeno del tiofene) e 786  $\text{cm}^{-1}$  (bending fuori dal piano del C-H nell'anello tiofenico 3,4-disostituito) confermano l'avvenuta polimerizzazione e l'ottenimento di un prodotto con peso molecolare relativamente alto.

Un'altra interessante caratteristica emerge confrontando il rapporto delle intensità ( $I_{sim}/I_{asim}$ ) delle bande attribuibili allo stretching, rispettivamente simmetrico ed asimmetrico, dei legami C=C del tiofene, a 1463 e 1551  $\text{cm}^{-1}$  per **P**, e a 1459 e 1512  $\text{cm}^{-1}$  per **P0**. Come si osserva nella figura 55, il valore di  $I_{sim}/I_{asim}$  è superiore per **P** rispetto a **P0** (9.5 contro 2.8) e ciò potrebbe derivare dalla minore estensione di coniugazione<sup>[27]</sup> di **P** a seguito del suo elevato ingombro sterico.



**Figura 54.** Spettri FT-IR di **M** e **P**.

[27] Y. Furukawa, M. Akimodo, I. Harada, *Synth. Met.* **18** (1987) 151



**Figura 55.** Espansione di una porzione degli spettri FT-IR di **P** e **P0** (stretching asimmetrico,  $\nu_a$  e simmetrico,  $\nu_s$  del C=C tiofenico).

Il confronto tra le lunghezze d'onda del massimo di assorbimento di **P** e **P0** in soluzione di cloroformio ed in film (tabella 13) confermano ulteriormente questa affermazione.

**Tabella 13.** Massimi di assorbimento UV-Vis e caratteristiche termiche dei polimeri.

Polimero	$\lambda_{\max}$ CHCl <sub>3</sub> (nm)	$\lambda_{\max}$ film (nm)	$T_g^a$ (°C)	$T_{sc}^a$ (°C)	$T_d^a$ (°C)
<b>P</b>	321	328	0	19	331
<b>P0</b>	440	484	1	22	361
<b>P*</b>	325	329	0	19	363

<sup>a</sup> temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di fusione delle catene laterali ( $T_{sc}$ ) e di decomposizione ( $T_d$ )

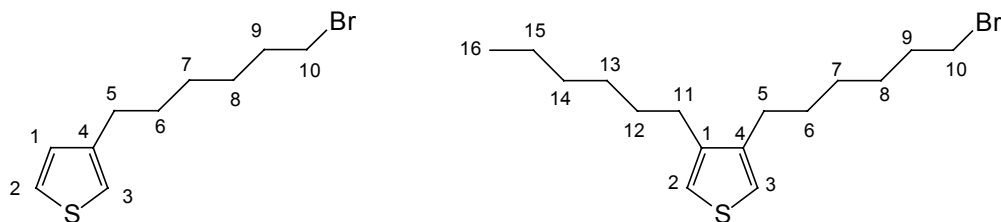
Nonostante le differenze di peso molecolare, i due polimeri **P** e **P\*** presentano il medesimo profilo spettrale. L'elevato spazio di funzionalizzazione, indotto dalla presenza di due sostituenti sul medesimo anello tiofenico, limita l'estensione della coniugazione e, allo stesso tempo, conferisce eccellenti caratteristiche di solubilità ai due nuovi campioni.

### **9.3.2 Caratterizzazione NMR**

La completa determinazione strutturale dei monomeri e dei polimeri preparati è stata effettuata mediante NMR utilizzando uno strumento ad alto campo e le tecniche bidimensionali gCOSY, gHSQC e HMBC. Pur impiegando uno spettrometro a 600 MHz, non è stato possibile attribuire, in modo non ambiguo, tutti i segnali degli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR poiché i chemical shift e la molteplicità dei quattro gruppi metilenici delle catene laterali risultano molto simili. Gli esperimenti bidimensionali si sono dimostrati quindi indispensabili per una più corretta attribuzione che viene riportata, al completo, in tabella 14.



**Tabella 14.** Dati  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR per i composti **1b**, **P0**, **M** e **P**.

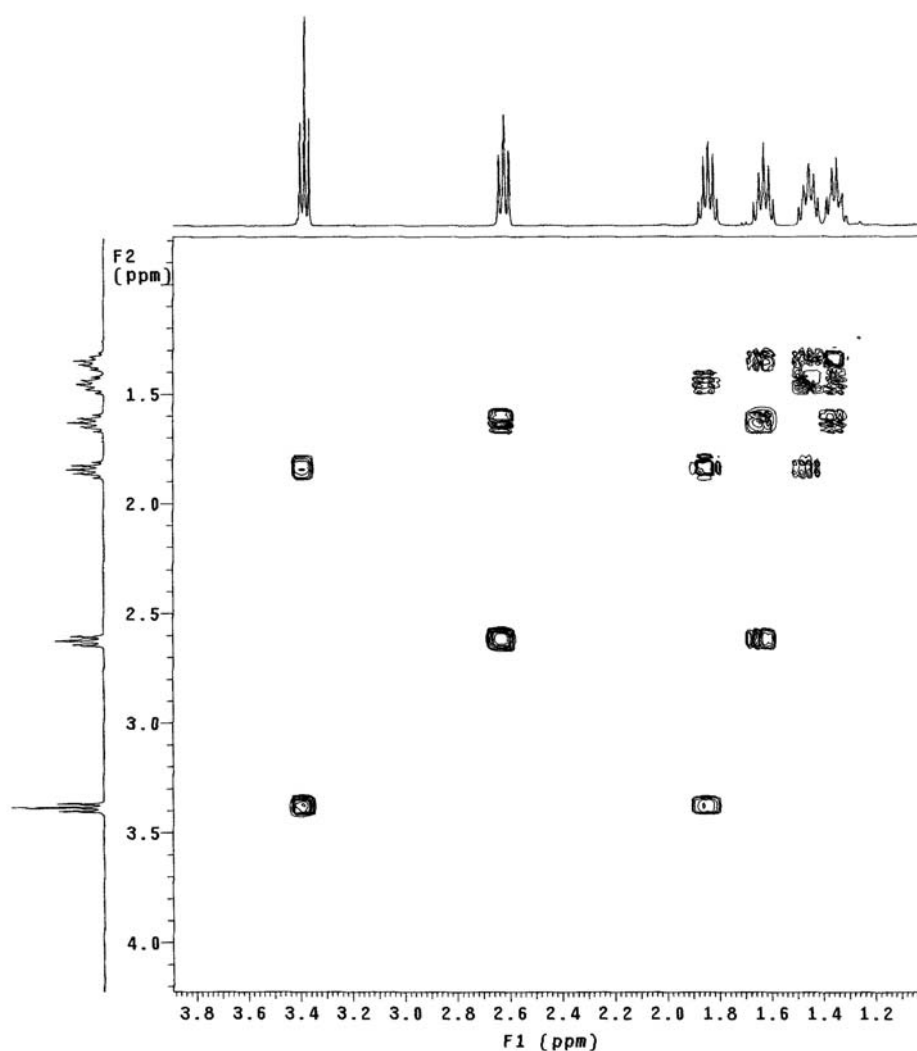


N <sup>a</sup>	Monomero <b>1b</b> ( $\delta$ , ppm)		Polimero <b>P0</b> ( $\delta$ , ppm)		Monomero <b>M</b> ( $\delta$ , ppm)		Polimero <b>P</b> ( $\delta$ , ppm)	
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
<b>1</b>	6.92	128.46	6.9-7.1	128.89	Q <sup>b</sup>	142.06 o 141.73	Q <sup>b</sup>	141.7 o 141.4
<b>2</b>	7.22	125.43	Q <sup>b</sup>	133.94	6.89	120.01 o 120.02	Q <sup>b</sup>	129.8
<b>3</b>	6.92	125.43	Q <sup>b</sup>	130.86	6.89	120.01 o 120.02	Q <sup>b</sup>	129.8
<b>4</b>	Q <sup>b</sup>	143.10	Q <sup>b</sup>	140.26	Q <sup>b</sup>	142.06 o 141.73	Q <sup>b</sup>	141.7 o 141.4
<b>5</b>	2.62	30.37	2.6+2.8	29.50	2.50	28.84 o 28.68	2.6	28.0 o 28.2
<b>6</b>	1.63	30.58	1.7	30.55	1.62	29.66 o 29.55	1.5	30.6 o 30.8
<b>7</b>	1.36	28.63	1.5	28.71	1.40	29.30 o 28.68	1.3	28.9 o 29.5
<b>8</b>	1.46	28.23	1.5	28.20	1.48	28.06	1.45	27.9
<b>9</b>	1.85	32.98	1.9	32.95	1.87	32.76	1.85	32.7
<b>10</b>	3.38	34.19	3.4	34.18	3.41	33.9	3.4	33.8
<b>11</b>					2.50	28.84 o 28.68	2.6	28.0 o 28.2
<b>12</b>					1.62	29.66 o 29.55	1.5	30.6 o 30.8
<b>13</b>					1.40	29.30 o 28.68	1.3	28.9 o 29.5
<b>14</b>					1.31	31.76	1.3	31.6
<b>15</b>					1.31	22.66	1.3	22.6
<b>16</b>					0.90	14.12	0.9	14.1

<sup>a</sup> numerazione degli atomi come riportato in figura

<sup>b</sup> carbonio quaternario

L'esperimento gCOSY, che permette di determinare la correlazione omonucleare protone-protone come picchi all'esterno della diagonale, consente la chiara assegnazione di tutti gli idrogeni del monomero **1b** (figura 56).



**Figura 56.** Spettro gCOSY del monomero **1b** (espansione).

Nello spettro  $^1\text{H}$  NMR di **P0**, i segnali dei protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico consentono di stimare una percentuale di concatenamenti HT<sup>[28]</sup> pari al 76%.

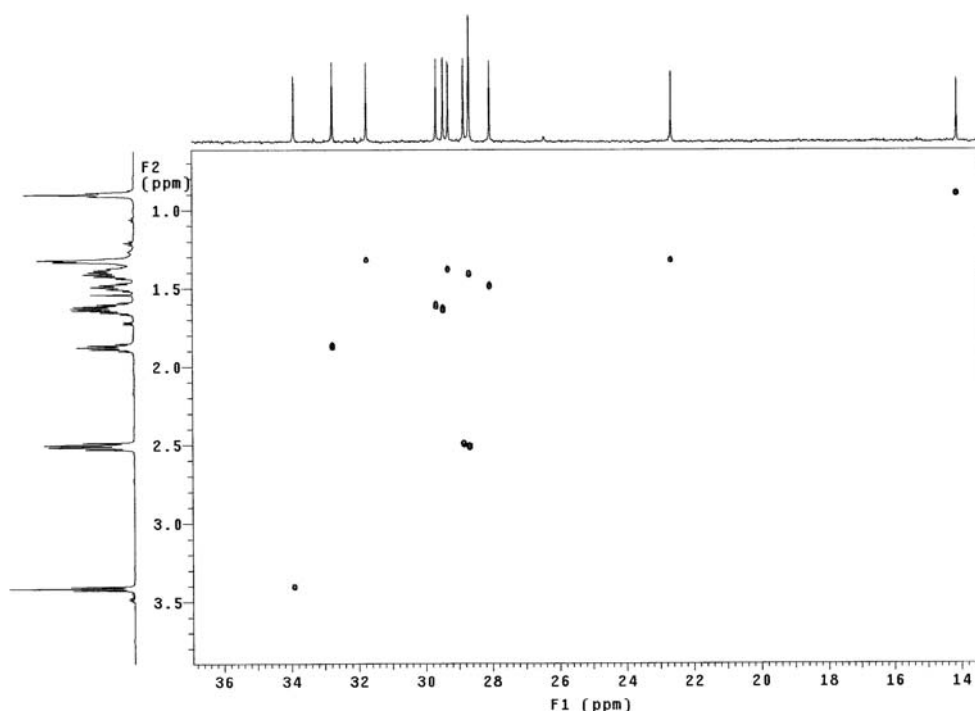
Per quanto riguarda il monomero **M**, solo 14 atomi di carbonio, dei 16 presenti, sono visibili nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR. Probabilmente alcuni picchi risultano molto vicini uno all'altro e generano un unico segnale. Infatti,

---

[28] S. C. Ng, Y. F. Ma, H. S. O. Chan, Z. L. Dou, *Synth. Met.* **18** (1999), 100

processando la FID senza usare la funzione LB, tutti i carboni emergono chiaramente.

Come si può osservare nella figura 57, dove viene riportata una parte degli spettri gHSQC, una caratterizzazione univoca non è possibile poiché alcuni picchi dello spettro  $^1\text{H}$  NMR risultano correlati a coppie di gruppi metilenici.



**Figura 57.** Spettro gHSQC del monomero **M** (espansione).

Purtroppo, una chiara determinazione della regioregolarità non può essere fatta per il polimero **P** a causa della presenza di due sostituenti quasi equivalenti sullo stesso anello tiofenico. Proprio per questo motivo però, potrebbe essere ipotizzata una struttura di tipo regiorandom.

### 9.3.3 *Analisi termica*

La catena alchilica non funzionalizzata, presente nei polimeri **P** e **P\***, conferisce loro un'eccellente solubilità, pur non influenzandone significativamente il comportamento termico se confrontato con quello del polimero di riferimento **P0**. Le analisi DSC di tutti i campioni evidenziano la presenza di una transizione di fase del secondo ordine, a 0-1°C, che può essere attribuita alla transizione vetrosa ( $T_g$ , tabella 13). Si osserva inoltre un picco endotermico attribuibile alla fusione delle catene laterali a 19°C per **P** e **P\*** e ad una temperatura leggermente superiore (22°C) per **P0**. Non viene invece registrato nessun segnale che possa essere ricondotto alla fusione del backbone ad indicare l'assenza di ordine a lungo raggio. Le analisi XRD confermano questa ipotesi poiché si osserva esclusivamente un alone allargato, nel range  $2\theta = 2-40^\circ$ , tipico di una struttura amorfa.

La stabilità termica dei campioni è stata studiata mediante analisi TGA in azoto. Tutti i campioni mostrano un processo di perdita di peso che si sviluppa in due step con una temperatura di onset superiore a 300°C ( $T_d$ , tabella 13). Dalla temperatura di onset il peso inizia a diminuire rapidamente fino a 420°C, poi la perdita in peso si fa ancora più rapida fino a 500°C. Sulla base di calcoli, si può supporre una prima decomposizione che coinvolge la parziale rottura delle catene laterali col distacco di Br-CH<sub>2</sub>- per **P0**, oppure di CH<sub>3</sub>-, Br- e due frammenti -CH<sub>2</sub>- per **P** e **P\***. Il secondo step coinvolge probabilmente l'ulteriore frammentazione delle catene laterali poiché si registra un peso residuo che corrisponde al backbone politiofenico, per **P0**, oppure ad una struttura recante come unità ripetente quella metilene-tiofenica, nel caso degli altri prodotti.

Step analoghi a quelli illustrati sono stati registrati anche in aria con l'unica differenza di una temperatura di onset inferiore di alcuni gradi.

## 9.4. CONCLUSIONI

Lo studio presenta un metodo di sintesi per la preparazione di omopolimeri tiofenici completamente solubili nei comuni solventi organici, anche ad elevato peso molecolare, caratterizzati in modo approfondito mediante FT-IR e tecniche  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR mono e bidimensionali.

Il metodo si basa sulla polimerizzazione ossidativa di un monomero tiofenico recante, simultaneamente, una catena esilica plastificante ed una esametilénica  $\omega$ -bromo terminata. I polimeri preparati con questa tecnica sono essenzialmente amorfi, privi di ordine a lungo raggio e non evidenziano fenomeni cooperativi da parte delle catene laterali. Le loro caratteristiche termiche risultano analoghe a quelle di un poli[3-(6-bromoesil)tiofene] sprovvisto della catena plastificante.

Gli omopolimeri tiofenici disostituiti così preparati, possono essere considerati intermedi politiofenici reattivi facilmente accessibili e funzionalizzabili e dunque estremamente utili per la sintesi di un'ampia gamma di derivati mediante PPF.

# 10. NUOVI COPOLIMERI TIOFENICI COME INTERMEDI MACROMOLECOLARI ALTAMENTE VERSATILI

## 10.1. INTRODUZIONE

La conducibilità elettrica dei polialchiltiofeni funzionalizzati e non, dipende fortemente dalla planarità del backbone macromolecolare: maggiore è il grado di coplanarità degli anelli tiofenici, più estesa risulta la coniugazione del sistema e più alta è la conducibilità<sup>[1]</sup>. Le interazioni steriche tra unità adiacenti, determinate dalla presenza delle catene laterali, vengono ridotte al minimo quando le unità tiofeniche sono concatenate esclusivamente HT e ciò determina un incremento la lunghezza media di coniugazione e, di conseguenza, delle proprietà elettroniche del materiale<sup>[2]</sup>. Studi condotti da McCullough *et al.*<sup>[3]</sup> hanno inoltre evidenziato come la diminuzione della densità delle catene laterali, in copolimeri regioregolari e random del tiofene e di 3-alciltiofeni, porti ad una maggior estensione della coniugazione. Il riarrangiamento del backbone polimerico dipende fortemente dallo stato conformazionale del sostituente laterale, ma anche dall'aggregazione delle catene politiofeniche. Quest'ultimo aspetto, infatti, induce un assemblamento delle macromolecole, dovuto al  $\pi$ -stacking, che migliora ulteriormente le caratteristiche elettroniche del sistema. Quando la concentrazione delle catene laterali viene ridotta, si ottiene un

---

[1] M. Leclerc, H. A. Ho, *Synlett* **2** (2004) 380

[2] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **10** (1998) 93

[3] R. D. McCullough, M. Jayaraman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 135

aumento della planarità del backbone e, di conseguenza, le interazioni risultano più efficaci portando ad un arrangiamento di tipo lamellare<sup>[4]</sup>.

Alla luce di queste considerazioni e nell'ambito dei precursori polimerici reattivi, verrà illustrata, nel presente capitolo, la sintesi di un nuovo dimero tiofenico, il 3-(6-bromoesil)-2-2'-bitiofene, e la sua polimerizzazione con FeCl<sub>3</sub>. Il polimero così ottenuto, recante il 50% di unità tiofeniche funzionalizzate, può essere considerato un interessante intermedio facilmente convertibile in derivati multifunzionali mediante PPF. La bassa repulsione sterica tra le catene laterali, ottenuta impiegando un dimero bitiofenico asimmetrico non completamente sostituito, potrebbe risultare utile in presenza di sostituenti particolarmente ingombranti e in tutti i casi in cui si intenda ottenere un'elevata coniugazione senza la necessità di ricorrere alle più complicate polimerizzazioni regiospecifiche. Completa infine il lavoro una dettagliata analisi strutturale mediante tecniche NMR mono- e bi-dimensionali, FT-IR e UV-Vis.

## 10.2. PARTE SPERIMENTALE

### 3-[6-(p-metossifenossi)esil]-2,2'-bitiofene (**2**)

Una soluzione di 5.65 g (34.65 mmol) di 2-bromotiofene in 57 ml di etere etilico anidro viene aggiunta, goccia a goccia in 1 h sotto atmosfera di Ar, a 0.89 g (36.73 mmol) di magnesio e scaldata a riflusso per 2 h. La miscela viene successivamente trasferita, via cannula, ad un secondo apparato ed aggiunta, goccia a goccia, ad una miscela di 8.00 g (21.66 mmol) di 2-bromo-3-[6-(p-metossifenossi)esil]tiofene (**1**, preparato come da Rif. [5]) e 0.1174 g (0.2166 mmol) di Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> in 57 ml di etere etilico anidro mantenendo la temperatura a -5.5 °C. La miscela di reazione è scaldata a riflusso per 6 h e successivamente versata in 250 ml di HCl al 2%. La fase acquosa viene estratta con etere etilico (4×100 ml) e la fase organica lavata con acqua distillata fino a neutralità, anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e concentrata a dare 7.99 g (21.45 mmol, resa 99%) di prodotto **2** grezzo, che viene poi purificato mediante colonna cromatografica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-eptano:etere etilico 9:1) portando a 7.19 g (19.14 mmol; resa 88%) di prodotto desiderato.

---

[4] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. Schenning, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1491

[5] A. Iraqi, J. A. Crayston, J. C. Walton, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1831

- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 7.29 (dd, 1H); 7.17 (d, 1H); 7.10 (dd, 1H); 7.50 (m, 1H); 6.92 (d, 1H); 6.82 (s, 4H); 3.83 (t, 2H); 3.68 (s, 3H); 2.68 (t, 2H); 1.82-1.18 (m, 8H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 154.2; 153.8; 139.9; 130.4; 127.9; 126.5; 125.8; 124.3; 115.9; 115.1; 69.0; 56.2; 31.2; 29.9; 29.8; 29.6; 26.4.
- IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν 3086, 2988, 2935, 2859, 1510, 1464, 1241, 1181, 1035, 827, 797, 739, 636, 584.

### **3-(6-bromoesil)-2,2'-bitiofene (D)**

Una miscela di 5.43 ml di HBr al 48% e 7.52 ml di anidride acetica viene aggiunta, in atmosfera di azoto, a 3.00 g (8.05 mmol) di composto **2** e 0.20 g (0.40 mmol) di esadeciltributilfosfonio bromuro. La miscela di reazione viene scaldata a 90°C per 24 h. Dopo essere stata diluita con 140 ml di acqua distillata, la miscela è estratta con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5×50 ml). La fase organica viene lavata con una soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub> fino a neutralità, anidrificata con MgSO<sub>4</sub> e concentrata a dare 2.53 g (7.81 mmol, resa 97%) di prodotto **D** grezzo, che viene poi purificato mediante colonna cromatografica (SiO<sub>2</sub>/*n*-eptano) portando a 1.72 g (5.23 mmol; resa 65%) del composto desiderato.

- <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR vedi tabella 17, paragrafo 10.3.2.
- IR vedi tabella 16, paragrafo 10.3.1.

### **Poli[3-(6-bromoesil)-2,2'-bitiofene] (PD)**

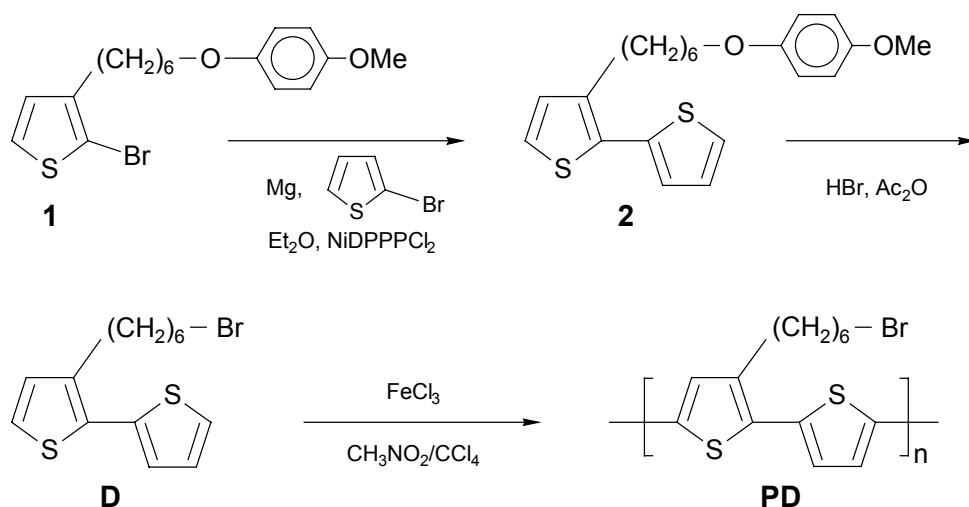
Una soluzione di 0.46 g (2.81 mmol) di FeCl<sub>3</sub> anidro in 3.00 ml di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> viene aggiunta, goccia a goccia in 20 min, ad una soluzione di 0.23 g (0.70 mmol) di **D** in 8.50 ml di CCl<sub>4</sub>. Dopo aver agitato per 40 min a 20°C sotto flusso di Ar secco, si aggiungono 10 ml di THF distillato di fresco e 40 ml di HCl in CH<sub>3</sub>OH (5%). Si rimuove il surnatante e si risolubilizza il polimero precipitato in 150 ml di CHCl<sub>3</sub>. La fase organica è lavata con HCl al 2%, con acqua distillata fino a neutralità e anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Si riduce il volume della soluzione a circa 10 ml e si aggiungono 150 ml di CH<sub>3</sub>OH. Il polimero frazionato viene filtrato su membrana di Teflon (porosità 0.20 μm) e lavato con CH<sub>3</sub>OH a dare 0.166g (0.52 mmol, resa 74%) del prodotto desiderato.

- <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR vedi tabella 18, paragrafo 10.3.2.
- FT-IR vedi tabella 16, paragrafo 10.3.1.

## **10.3. RISULTATI E DISCUSSIONE**

Il 3-[6-(*p*-metossifenossi)esil]-2,2'-bitiofene (**2**, schema 28) è stato sintetizzato, con buona resa, mediante coupling catalizzato da Ni(II) del 2-bromo-3-[6-(*p*-metossifenossi)esil]tiofene (**1**) con il 2-tienilmagnesio bromuro. Il composto **2** è stato poi sottoposto a cleavage della funzionalità eterea a dare il 3-(6-bromoesil)-2,2'-bitiofene (**D**).





**Schema 28.** Sintesi del dimero **D** e del polimero **PD**.

La polimerizzazione ossidativa del dimero **D**, effettuata impiegando  $\text{FeCl}_3$  nella miscela  $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$ , ha infine condotto, con buona resa (74% in prodotto frazionato, tabella 15), al polimero poli{3-(6-bromoesil)-2-2'-bitiofene} (**PD**) la cui completa solubilità ne ha consentito una caratterizzazione approfondita.

**Tabella 15.** Caratteristiche del polimero sintetizzato.

Resa <sup>a</sup> (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$DP_n$	HT (%)	$I_{sim}/I_{asim}$ <sup>c</sup>	$\lambda_{max}$ film (nm)
74	11000	1.5	66 <sup>b</sup>	50	0.95	512

<sup>a</sup> in polimero frazionato

<sup>b</sup> riferito all'unità ripetente monotiofenica

<sup>c</sup> rapporto tra le intensità delle bande degli stretching, simmetrico ed antisimmetrico, dei legami C=C dell'anello tiofenico

### 10.3.1 Caratterizzazioni FT-IR

L'analisi FT-IR mette in evidenza, nello spettro del polimero, la mancanza dell'assorbimento a  $3104\text{ cm}^{-1}$  attribuibile allo stretching del C-H in posizione  $\alpha$  all'anello tiofenico ad indicare un buon grado di polimerizzazione, confermato dall'analisi GPC (tabella 15), e l'assenza di link di tipo  $\alpha$ - $\beta$  oppure  $\beta$ - $\beta$ .

Nella tabella 16 sono riportati al completo gli assorbimenti caratteristici del dimero e del corrispondente polimero con le relative attribuzioni.

**Tabella 16.** Frequenze caratteristiche FT-IR in  $\text{cm}^{-1}$ . Con  $\nu$  e  $\gamma$  sono indicati, rispettivamente, le vibrazioni di stretching e di bending fuori dal piano.

Dimero D	Polimero PD	Attribuzioni
3104	–	$\nu$ C-H tiofene $\alpha$ -idrogeno
3068	3062	$\nu$ C-H tiofene $\beta$ -idrogeno
2931	2934	$\nu$ C-H metilene, antisimmetrico
2856	2855	$\nu$ C-H metilene, simmetrico
1505	1496	$\nu$ C=C tiofene, antisimmetrico
1462	1460	$\nu$ C=C tiofene, simmetrico
882, 830, 724	–	$\gamma$ C-H tiofene 2,3-disostituito
848, 694	–	$\gamma$ C-H tiofene 2-sostituito
–	833	$\gamma$ C-H tiofene 2,3,5-trisostituito
–	791	$\gamma$ C-H tiofene 2,5-diisostituito
n.d. <sup>a</sup>	728	rocking CH <sub>2</sub>
645, 560	645, 562	$\nu$ C-Br

<sup>a</sup> la frequenza esatta non risulta determinabile non essendo la banda chiaramente distinguibile a causa della sovrapposizione con altri assorbimenti

Valutando il rapporto tra le intensità ( $I_{sim}/I_{asim}$ ) degli assorbimenti IR del polimero a  $1460$  e  $1496\text{ cm}^{-1}$ , attribuibili rispettivamente agli stretching

simmetrico ed antisimmetrico dell'anello tiofenico, si riscontra per **PD** un valore significativamente inferiore (0.95, vedi tabella 15) rispetto a quello valutato per un poli[3-(6-bromoesil)tiofene] completamente sostituito (2.80, vedi paragrafo 9.3.1). Questa osservazione potrebbe essere correlata ad una più estesa lunghezza di coniugazione<sup>[6, 7]</sup> per il polimero meno ingombrato stericamente, come conferma anche il valore della lunghezza d'onda del massimo di assorbimento in film, 512 nm, notevolmente spostata verso il rosso rispetto al poli[3-(6-bromoesil)tiofene] (484 nm, vedi paragrafo 9.3.1) e ad altri poli(3-alciltiofeni) riportati in letteratura<sup>[8, 9]</sup>.

Il polimero **PD** possiede un peso molecolare inferiore a quello che, generalmente, si registra per i poli(3-alciltiofeni) sintetizzati con la medesima procedura di polimerizzazione ossidativa. Evidentemente, la superiore stabilità del radical-catione formato dall'unità bitiofenica determina un aumento della probabilità di formazione di più catene più corte<sup>[10, 11]</sup>.

Il grado di regioregolarità dei poli(3-alciltiofeni) viene usualmente determinato mediante analisi <sup>1</sup>H NMR sulla base del rapporto tra le intensità dei due segnali relativi ai protoni metilenici in  $\alpha$  all'anello tiofenico<sup>[12]</sup>, ma il campione **PD** richiede un'analisi più approfondita a causa della presenza, nel backbone, di anelli aromatici sostituiti e non, concatenati secondo una sequenza non definita.

---

[6] Y. Furukawa, M. Akimodo, I. Harada, *Synth. Met.* **18** (1987) 151

[7] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 233

[8] M. Belletete, L. Mazerolle, N. Desrosiers, M. Leclerc, G. Durocher, *Macromolecules* **28** (1995) 8587

[9] T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, H. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (1998) 2047

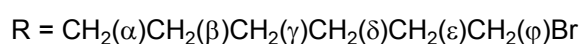
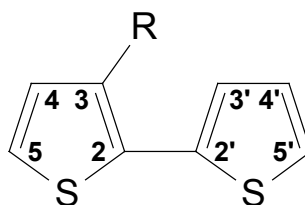
[10] J. Roncali, *Chem. Rev.* **92** (1992) 711

[11] J. Mardalen, H. J. Fell, E. J. Samuelsen, E. Bakken, P. H. J. Carlsen, M. R. Andersson, *Macromol. Chem. Phys.* **196** (1995) 553

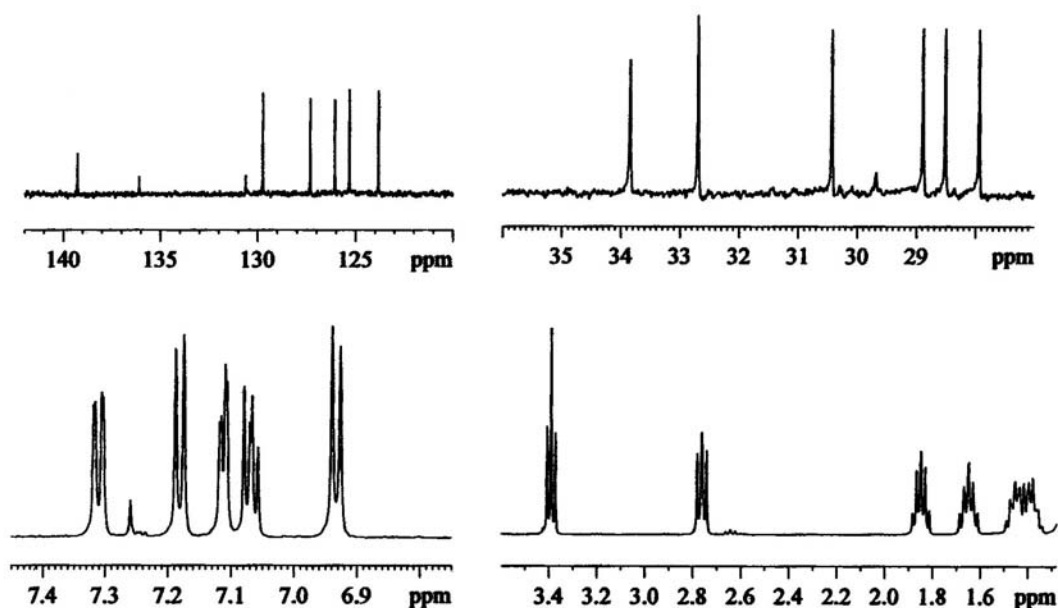
[12] M. Sato, H. Morii, *Macromolecules* **24** (1991) 1196

### 10.3.2 Caratterizzazione NMR del dimero **D**

La struttura del dimero **D** ed i suoi spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR sono riportati rispettivamente nelle figure 58 e 59.



**Figura 58.** Struttura del dimero **D**.

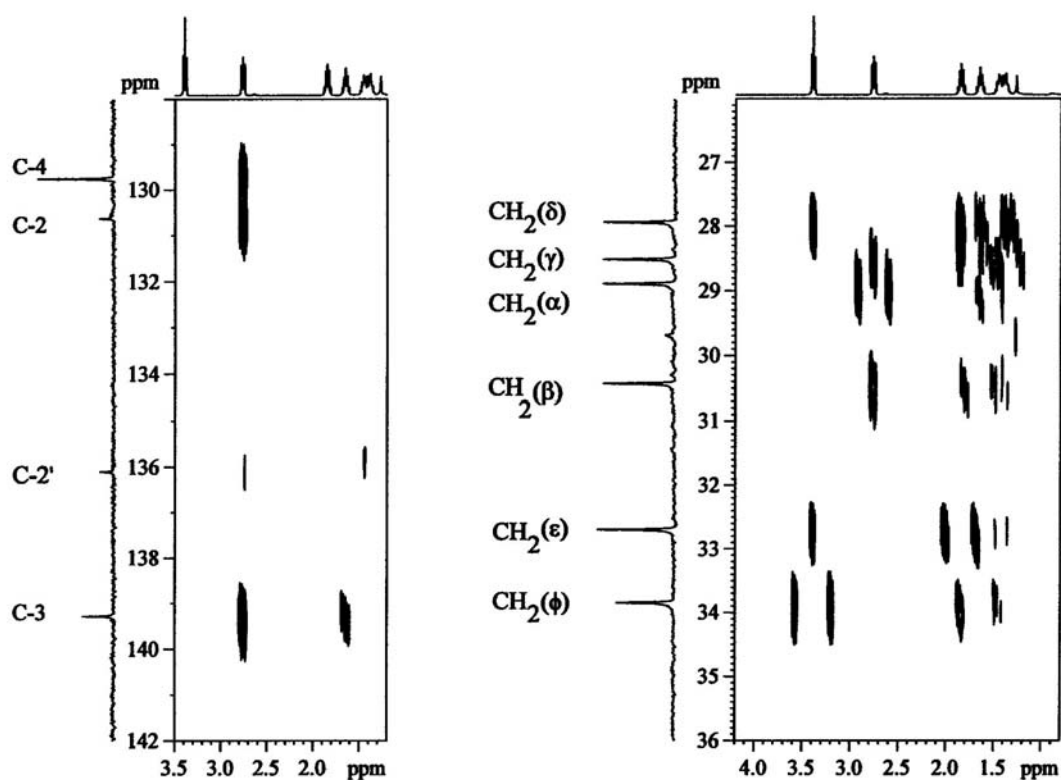


**Figura 59.** Spettri  $^{13}\text{C}$  (in alto) e  $^1\text{H}$  NMR (in basso) del dimero **D**.

L'attribuzione dei segnali aromatici ai corrispondenti protoni dell'anello tiofenico monosostituito è stata effettuata direttamente in base ai valori delle costanti di accoppiamento  $J(\text{H,H})$ . Per quanto riguarda invece l'anello tiofenico

disostituito, è stato necessario ricorrere alle costanti di accoppiamento  $^1J(C,H)$  ottenute mediante un esperimento HMQC<sup>[13]</sup>. In particolare, il doppietto a 7.18 ppm, con  $^1J(C,H)$  di 190 Hz, è attribuibile al protone H-5, mentre il doppietto a 6.93 ppm è ascrivibile a quello H-4.

L'esperimento HMBC<sup>[14]</sup>, riportato in figura 60, consente la completa attribuzione delle risonanze della catena alchilica grazie alle correlazioni  $^1H$  e  $^{13}C$  a lungo raggio e quelle residue ad un unico legame. Tutti i dati ottenuti, per gli spettri  $^1H$  e  $^{13}C$  NMR, sono riassunti nella tabella 17.



**Figura 60.** Parte degli esperimenti HMBC per il monomero **D**: correlazioni tra protoni alifatici e carboni aromatici (a sinistra) e tra protoni alifatici e carboni alifatici (a destra).

[13] A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **67** (1986) 565

[14] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2093

**Tabella 17.** Dati  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR per il dimero **D** ( $\delta$ , ppm).

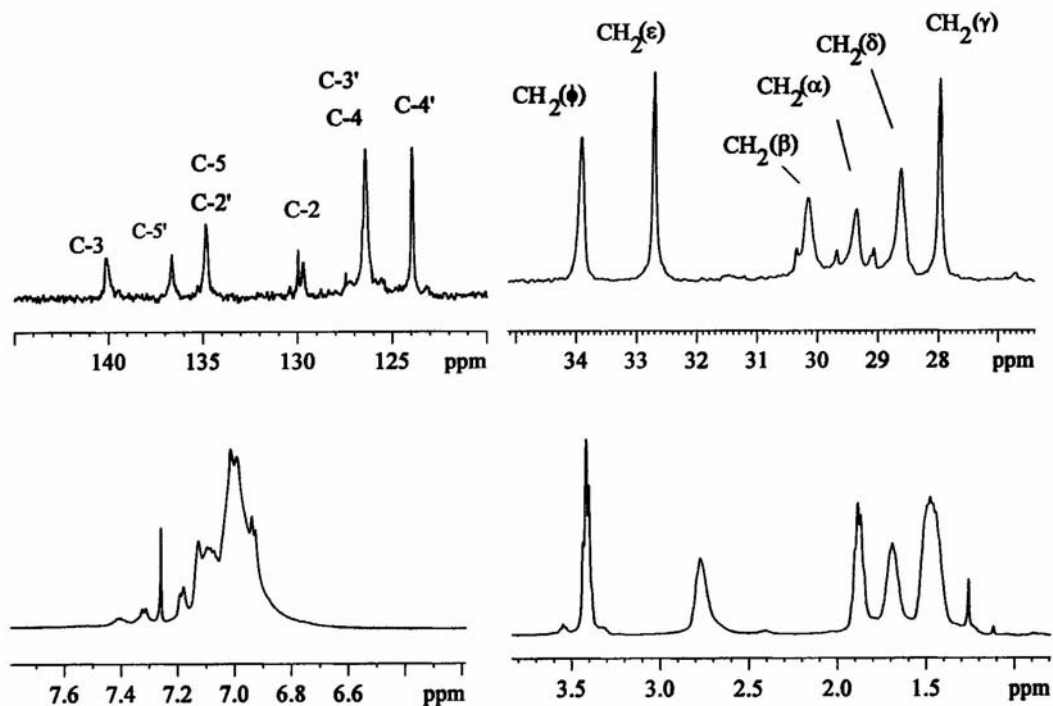
Dimero	-	-	H-4	H-5	-	H-3'	H-4'	H-5'
<b>D</b>	C-2	C-3	C-4	C-5	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'
$^1\text{H}$			6.93	7.18		7.11	7.07	7.31
$^{13}\text{C}$	130.6	139.3	129.8	123.8	136.1	126.1	127.3	125.3

	$\text{CH}_2(\alpha)$	$\text{CH}_2(\beta)$	$\text{CH}_2(\gamma)$	$\text{CH}_2(\delta)$	$\text{CH}_2(\epsilon)$	$\text{CH}_2(\phi)$
$^1\text{H}$	2.76	1.65	1.48	1.38	1.85	3.39
$^{13}\text{C}$	28.9	30.4	27.9	28.5	32.7	33.8

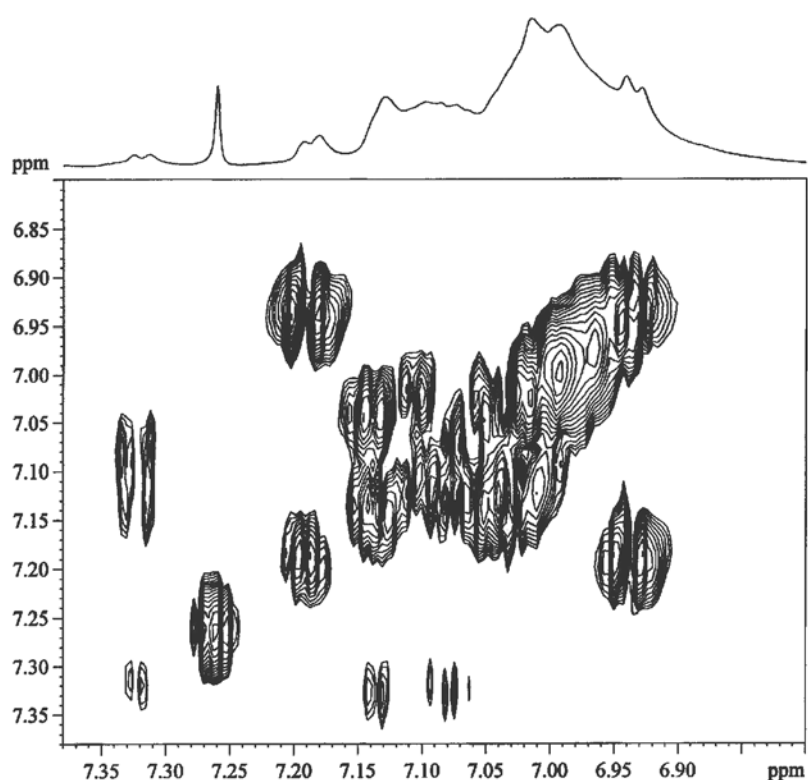
### 10.3.3 Caratterizzazione NMR del polimero PD

Gli spettri al protone ed al carbonio del polimero **PD** sono riportati nella figura 61.



**Figura 61.** Spettri  $^{13}\text{C}$  (in alto) e  $^1\text{H}$  NMR (in basso) del polimero **PD**.

Facendo riferimento al dimero, lo spettro dovrebbe mostrare un singoletto attribuibile ai protoni H-4 delle unità  $\beta$ -sostituite e due doppietti derivanti dai protoni dei tiofeni non sostituiti. Si osservano invece, nella zona aromatica tra 6.9 e 7.4 ppm, una serie di segnali sovrapposti e difficilmente assegnabili ai corrispondenti protoni. Anche lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR, particolarmente complesso, non fornisce informazioni dirette. Per distinguere quindi i segnali dei protoni, appartenenti ai due diversi anelli tiofenici che costituiscono l'unità ripetente, è stato effettuato un esperimento TOCSY<sup>[15]</sup> (figura 62) che consente di determinare le coppie di  $\beta$ -protoni accoppiati e quelli che appartengono alle unità terminali.



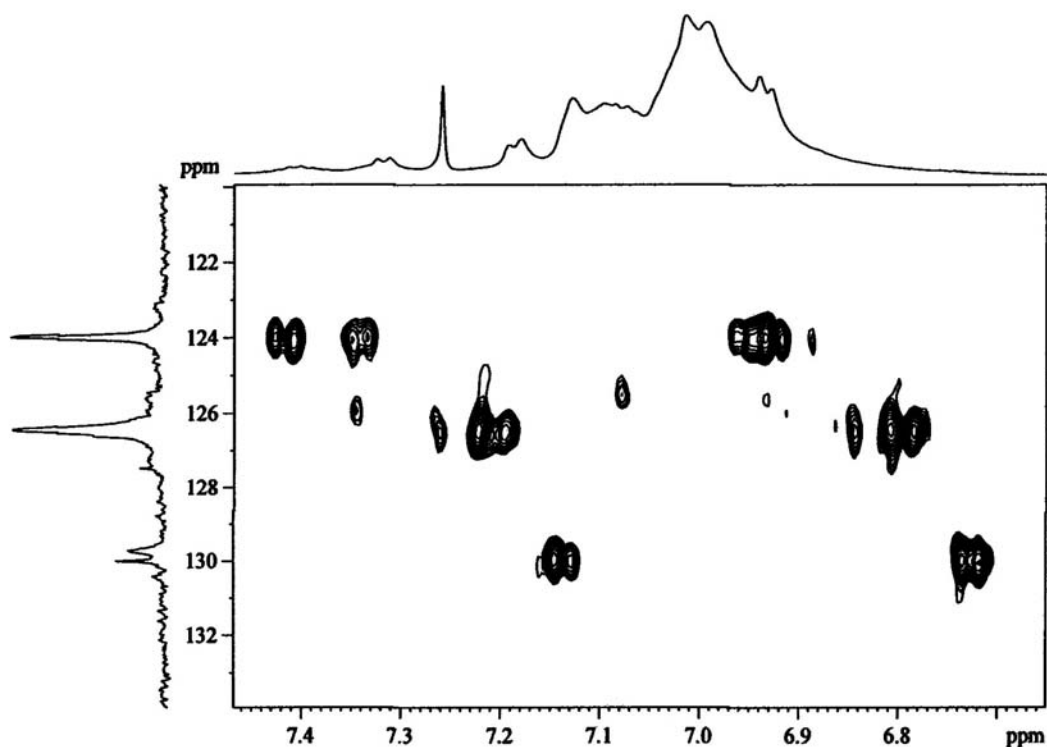
**Figura 62.** Zona aromatica dello spettro TOCSY del polimero **PD**.

---

[15] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Res.* **65** (1985) 355

I segnali a 7.13 e 7.10 ppm correlano con quelli a 7.01 ppm e vengono assegnati ai protoni  $\beta, \beta'$ . Il doppietto a 6.93 ppm è in correlazione con quello a 7.18 ppm e può essere attribuito ai protoni dei tiofeni terminali  $\beta$ -sostituiti; i segnali a 7.33 ppm (H-5'), 7.08 ppm (H-4') e 7.14 ppm (H-3') derivano invece dai protoni degli anelli non sostituiti. I singoletti a 6.99 e 7.01 ppm sono assegnati ai protoni H-4s del tiofene  $\beta$ -sostituito.

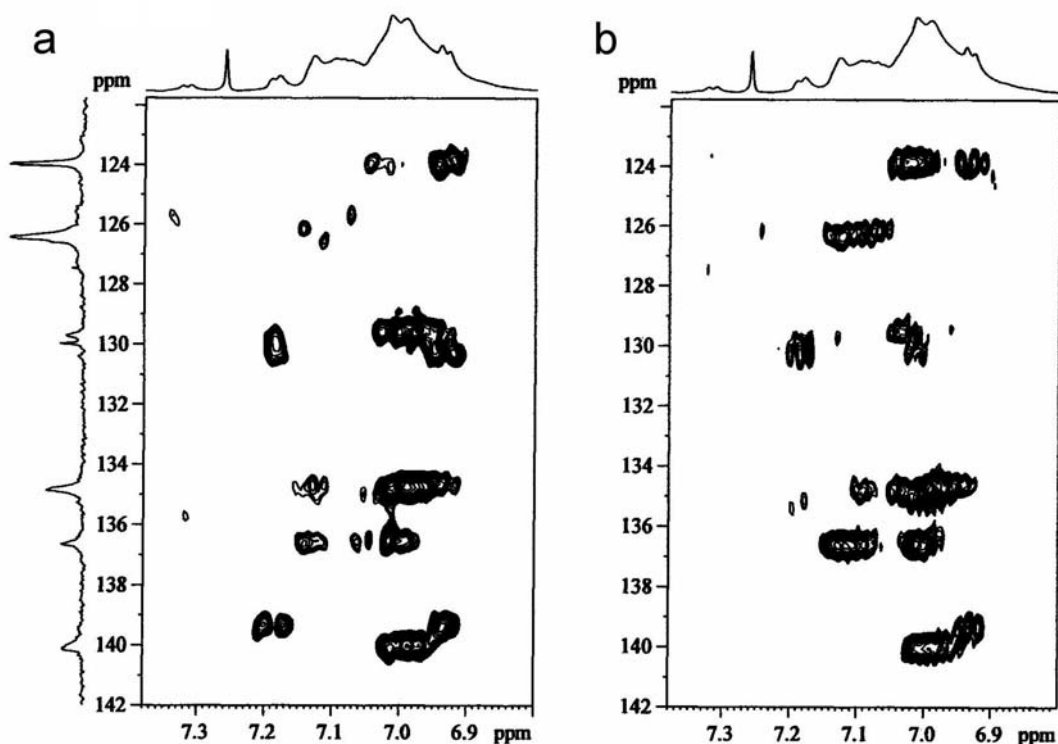
Gli esperimenti HMQC e HMBC consentono di determinare le coppie C-H ed i carboni ad esse correlati a lungo raggio. L'esperimento HMQC (figura 63) mostra come i protoni H-4 a 7.02 e 6.99 ppm siano in correlazione col carbonio a 126.5 ppm, mentre i protoni a 7.13 e 7.10 ppm con il carbonio a 124.0 ppm. Sono inoltre chiaramente distinguibili le correlazioni tra i protoni delle unità terminali  $\beta$ -sostituite (H-4 a 6.93 ppm e H-5 a 7.18 ppm) ed i corrispondenti carboni (rispettivamente a 129.6 e 124.0 ppm).



**Figura 63.** Zona aromatica dello spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMQC del polimero PD.



L'identificazione delle risonanze rimanenti può essere ottenuta attraverso esperimenti di correlazione eteronucleare  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  a lungo raggio. Gli spettri HMBC, ottenuti con un tempo di evoluzione pari a 50 ms (figura 64a), consentono la correlazione dei protoni H-4 con i carboni C-2 a 129.6 ppm (che risulta assente nell'esperimento HMBC con tempo di evoluzione di 100 ms), con i carboni C-5 a 134.8 ppm e con quelli C-3 a 140.0 ppm. I carboni C-2 mostrano una correlazione con i protoni H-3', centrati a 7.02 ppm, quando l'HMBC viene registrato con tempo di evoluzione di 100 ms (figura 64b), corrispondente ad una costante di accoppiamento a lungo raggio di 5 Hz. I restanti segnali possono essere quindi attribuiti ai protoni H-4'. L'esperimento consente di identificare le unità terminali monosostituite attraverso le correlazioni a lungo raggio dei carboni a 125.4 ppm (C-5'), 126.0 ppm (C-3') e 127.3 ppm (C-4') con i protoni appena attribuiti.



**Figura 64.** Parte degli esperimenti HMBC per il polimero **PD** effettuati con un tempo di evoluzione di: **a)** 50 ms e **b)** 100 ms.

Tramite l'esperimento HMBC, possono essere individuati due tipi di catene che differiscono esclusivamente nei segnali dei protoni. La catena presente con maggior abbondanza viene identificata attraverso il segnale del CH<sub>2</sub>(α) a 2.78 ppm che correla col proprio carbonio a 29.4 ppm, con C-3 a 140.0 ppm, con C-2 a 129.6 ppm e con C-4 a 126.4 ppm. La catena meno abbondante evidenzia il segnale del CH<sub>2</sub>(α) a 2.80 ppm che correla col proprio carbonio a 29.4 ppm, con C-3 a 139.4 ppm, con C-2 a 130.5 ppm e con C-4 a 126.4 ppm. Tutti i dati ottenuti, per gli spettri <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR, sono riassunti nella tabella 18.

**Tabella 18.** Dati <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR per il polimero **PD** (δ, ppm).

Polimero	-	-	H-4	H-5	-	H-3'	H-4'	H-5'
PD	C-2	C-3	C-4	C-5	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'
<sup>1</sup> H*			6.99(+)	-	-	7.02-7.04	7.13(+)	-
<sup>13</sup> C*	129.6	140.0	126.4	134.7	134.7	126.4	124.0	136.5
<sup>1</sup> H			7.0			7.02-7.04	7.10	
<sup>13</sup> C	130.5	139.4	126.4	134.8	134.7	126.4	124.0	136.5

	CH <sub>2</sub> (α)	CH <sub>2</sub> (β)	CH <sub>2</sub> (γ)	CH <sub>2</sub> (δ)	CH <sub>2</sub> (ε)	CH <sub>2</sub> (φ)
<sup>1</sup> H*	2.78	1.69	1.47	1.47	1.88	3.42
	2.80					3.40
<sup>13</sup> C	29.49	30.2	27.9	28.6	32.7	34.0

\* giunzioni più abbondanti

Confrontando i chemical shift del polimero con quelli del dimero, si osserva come, a causa della presenza di giunzioni α-α', i carboni C-5 e C-5' siano deschermati rispettivamente di 12.7 e 11.2 ppm, mentre quelli C-4 e C-4' siano schermati di 3.4 ppm.

A seguito della sovrapposizione dei segnali negli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR, risulta difficoltoso stabilire la regiochimica del polimero che sembra essere essenzialmente regiorandom con una lieve prevalenza di concatenamenti TT-HH. Il peso molecolare medio valutato sulla base dell'analisi NMR è pari a 9-10 KDa, in ottimo accordo con il valore ottenuto mediante GPC.

### 10.3.4 Solvatocromismo

Il comportamento cromatico del polimero **PD** è stato studiato mediante spettroscopia UV-Vis sia in solventi puri (tabella 19), sia in miscele a diversa frazione molare di metanolo, impiegato come non-solvente. In assenza di metanolo, la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento ( $\lambda_{\text{max}}$ ) è influenzata dal tipo di solvente utilizzato e varia da 452 (arancio) a 476 nm (rosso intenso) evidenziando una buona sensibilità del polimero verso solventi con differente polarità.

**Tabella 19.** Massimi di assorbimento UV-Vis del polimero **PD** in diversi solventi.

Solvente	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$ (nm)	$\mathbf{E}_{\text{N}}^{\text{T b}}$	$\mathbf{EF}^{\text{c}}$ ( $\text{C m} \times 10^{30}$ )
$\text{CCl}_4$	452	0.052	0.00
Diossano	454	0.164	3.30
THF	462	0.207	44.23
$\text{CHCl}_3$	467	0.259	18.45
DMPU	476	0.352	509.65

<sup>a</sup> concentrazione di polimero:  $7 \times 10^{-5}$  M

<sup>b</sup> parametro empirico della polarità del solvente secondo Rif. [16]

<sup>c</sup> fattore elettrostatico, parametro macroscopico della polarità del solvente

[16] C. Reichardt in *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Weinheim, Germany, 1990, p. 364 ff. ISBN 3-527-26805-7

In particolare, solventi con bassa polarità, cioè basso valore del parametro di Reichardt  $E_N^T$  o basso fattore elettrostatico  $EF$  (prodotto della costante dielettrica  $\epsilon \times$  il momento di dipolo  $\mu$ ), sembrano essere migliori solventi per **PD** in accordo con la debole polarità delle macromolecole.

L'aggiunta di metanolo ad una soluzione del polimero nel solvente puro determina una variazione progressiva di colore (da rosso-arancio a viola) indicando il raggiungimento, da parte del backbone, di una più estesa lunghezza di coniugazione. La transizione solvatocromica risulta più evidente in solventi apolari (con  $CCl_4$ ,  $\Delta\lambda_{max} = 50$  nm) rispetto a quanto si osserva con quelli più polari (con DMPU,  $\Delta\lambda_{max} = 14$  nm), probabilmente poiché questi ultimi sono solventi marginali per **PD**, incapaci quindi di solvatare completamente il polimero che rimane in soluzione in forma parzialmente microaggregata.

Poiché l'estensione del cromoforo tiofenico che si ottiene con la massima frazione molare di metanolo è pressoché la stessa, a prescindere dal tipo di solvente impiegato, l'entità dello shift solvatocromico sembra dipendere esclusivamente dal grado di solvatazione iniziale del polimero.

La mobilità rotazionale delle macromolecole, dovuta al ridotto ingombro sterico, consente di raggiungere un'elevata coniugazione nelle miscele solventi; infatti, in condizioni di parziale solvatazione (cioè in presenza di metanolo), si generano quei fenomeni cooperativi intra-catena<sup>[17]</sup> che favoriscono la generazione di cromofori estesi evidenziando le caratteristiche di self-assembling del polimero **PD**.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, **PD** mostra esclusivamente una transizione del secondo ordine ( $T_g$ ) a 31°C, in accordo con una struttura essenzialmente amorfa, ed una temperatura di decomposizione ben al di sopra della temperatura ambiente (325°C in aria e 350°C in atmosfera inerte).

---

[17] F. Bertinelli, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, M. Lanzi, *Spectrochimica Acta Part A* **58** (2002) 583

## 10.4. CONCLUSIONI

Il nuovo polimero preparato, grazie alla non usuale posizione delle catene laterali plastificanti, possiede un'elevata solubilità anche in solventi a bassa polarità e dimostra una spiccata sensibilità cromica verso differenti miscele solventi che lo rende potenzialmente utile per applicazioni nell'ambito della chemocognitione. Il grado di sostituzione più basso, se confrontato con i polialchiltiofeni convenzionali, facilita la formazione di strutture con una più elevata estensione di coniugazione e di conseguenza migliora, in generale, le proprietà elettroniche del sistema. Grazie al ridotto ingombro sterico in prossimità del backbone, è disponibile un maggior volume libero per accomodare un eventuale agente drogante con conseguente incremento della stabilità del polimero ossidato. Infine, l'alogeno in posizione terminale della catena laterale, facilmente accessibile, può essere agevolmente sostituito per la preparazione di un'elevata gamma di derivati.

## 11. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

In questi ultimi anni, notevole attenzione è stata rivolta alla sintesi, alla caratterizzazione e allo studio delle proprietà dei polialchiltiofeni funzionalizzati per il loro considerevole interesse come materiali elettronici in potenziali applicazioni tecnologicamente avanzate.

E' stata sviluppata un'ampia varietà di strutture chimicamente modificate nel tentativo di preparare materiali multifunzionali e di raggiungere un controllo a livello molecolare delle proprietà del backbone policoniugato grazie, rispettivamente, alla presenza di sostituenti dotati di una specifica attività e all'influenza esercitata sulla struttura elettronica del polimero da parte di idonei gruppi funzionali.

### 11.1. POLITIOFENE E CROMOFORI CON PROPRIETÀ NLO

Il politiofene, in virtù del suo scheletro policoniugato, presenta proprietà ottiche non lineari del terzo ordine alle quali possono essere associate anche quelle del secondo ordine mediante l'inserimento di un opportuno gruppo funzionale. Prodotti multifunzionali di questo tipo risultano particolarmente innovativi con conseguente scarsa presenza, in bibliografia, di informazioni specifiche in merito.

L'attività di ricerca svolta è quindi iniziata con la preparazione e lo studio delle proprietà ottiche di monomeri 3-alchiltiofenici funzionalizzati, in posizione  $\omega$  alla catena laterale, con un gruppo cromoforico dotato di attività NLO del secondo ordine. Sono stati presi in considerazione sistemi stilbenici ed azoici con differenti gruppi elettron-donatori e accettori in modo da ottenere un'ampia gamma di derivati tiofenici al fine di valutare non solo le strategie di sintesi, ma

anche le caratteristiche NLO in funzione del tipo di sostituzione. L'omopolimerizzazione ossidativa di questi monomeri ha però condotto a prodotti insolubili quindi si è reso necessario il design di nuove strutture polimeriche caratterizzate dalla presenza sia di unità NLO-attive che plastificanti in grado di conferire solubilità e lavorabilità al prodotto. La copolimerizzazione con 3-alciltiofeni, impiegati come plastificanti, si è rivelata una scelta vincente soprattutto quando è stata associata alla post-polymerization functionalization. Questi metodi hanno consentito di preparare copolimeri solubili e, di conseguenza, è stato possibile determinarne il valore del coefficiente di iperpolarizzabilità del secondo ordine in funzione sia del tipo e della concentrazione del cromoforo presente sia della lunghezza della catena alchilica laterale del comonomero plastificante.

E' stata anche proposta la sintesi di un particolare monomero tiofenico bifunzionale recante, simultaneamente, una catena oligometilenica funzionalizzata con l'unità cromoforica ed una alchilica solubilizzante. L'omopolimerizzazione di un simile monomero ha portato ad un polimero caratterizzato da un'ottima solubilità accoppiata alla massima concentrazione possibile di specie NLO-attiva.

Lo studio svolto, ben lungi dall'essere completo ed esaustivo, è stato infine concluso con la verifica della fattibilità di sintesi di questi sistemi anche mediante elettropolimerizzazione. Quest'ultima procedura, grazie all'accurato controllo del potenziale, si è rivelata particolarmente utile nel caso di monomeri recanti cromofori facilmente degradabili dal tricloruro ferrico generalmente utilizzato nella polimerizzazione chimica ossidativa.

## 11.2. POLITIOFENE E PROPRIETÀ CROMICHE

Le proprietà cromatiche dei polialchiltiofeni funzionalizzati sono molto studiate poiché rendono tali prodotti potenzialmente interessanti per la preparazione di sensori basati sul principio della chemocognizione. Sono stati quindi preparati campioni di poli[3-(10-idrossidecil)tiofene] a diversa percentuale di concatenamenti HT e lo studio del loro comportamento solvatocromico in differenti miscele solvente/non-solvente ha consentito di valutare, in funzione della regioregolarità del backbone, il grado di stabilizzazione di strutture ad elevata estensione di coniugazione indotto dalla possibile formazione di legami idrogeno intra-catena.

Dal punto di vista sintetico, le procedure impiegate per la preparazione dei polimeri concatenati esclusivamente HT o HH-TT sono sicuramente degne di nota. Nel primo caso, la scelta di un monomero recante la funzionalità ossidrilica protetta ha consentito di utilizzare una semplice procedura di polimerizzazione regiospecifica; nel secondo caso, il design di un'unità dimerica ha permesso di sfruttare la più comune polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$ . Per tutti i prodotti, data la scarsa solubilità dei derivati tiofenici idrossi-funzionalizzati, è stato possibile effettuare una completa caratterizzazione strutturale grazie all'impiego di precursori polimerici reattivi altamente solubili.

Infine, il comportamento cromatico del poli[3-(10-idrossidecil)-2,5-tienilene] è stato anche studiato supportando il prodotto su differenti matrici solide portando alla preparazione di un primo, seppur artigianale, sensore cromatico per la determinazione degli alcoli.



### 11.3. PRECURSORI POLITIOFENICI REATTIVI

La notevole utilità che hanno dimostrato i precursori polimerici reattivi, impiegabili per l'ottenimento di una vasta gamma di derivati, ha indirizzato l'ultima parte di questo lavoro alla preparazione di polialchiltiofeni  $\omega$ -bromo funzionalizzati. Per le unità ripetenti sono state scelte strutture piuttosto complesse che richiedono una laboriosa procedura di sintesi in modo tale da presentare i corrispondenti prodotti macromolecolari come validi precursori in grado di rendere più agevole la preparazione dei derivati di interesse. Per questo motivo, particolare attenzione è stata rivolta alla scelta di intermedi facilmente ottenibili e di reazioni che garantissero alta resa ed alta selettività.

I polimeri sintetizzati, rispettivamente il poli[3-(6-bromoesil)-4-esiltiofene] ed il poli[3-(6-bromoesil)-2,2'-bitiofene], sono stati infine sottoposti ad una analisi strutturale approfondita che ne ha permesso una caratterizzazione completa ed esauriente.

## 12. MATERIALI E METODI

### 12.1. CARATTERIZZAZIONI

- I punti di fusione sono stati misurati con un'apparecchiatura digitale Electrothermal.
- Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR sono stati registrati con:  
spettrometro Varian Gemini 300 FT-NMR (300 MHz) o Varian Inova 600 FT-NMR (600 MHz) in  $\text{CDCl}_3$  usando TMS come riferimento;  
spettrometro Bruker AMX-400 operante rispettivamente a 400.13 e 100.61 MHz. I chemical shifts dei protoni sono stati riferiti al segnale residuo del  $\text{CHCl}_3$  del  $\text{CDCl}_3$  impostato a 7.26 ppm rispetto al TMS. I chemical shifts dei carboni sono stati riferiti al segnale del  $^{13}\text{CDCl}_3$  impostato a 77.0 ppm rispetto al TMS.

I parametri utilizzati per gli esperimenti HMQC<sup>[1]</sup> sono stati i seguenti: ampiezza spettrale (f2) = 7.7 ppm, punti complessi 2k; ampiezza spettrale (f1) = 150 ppm, 256 incrementi di t1 con 16 scansioni per valore di t1; i tempi di rilassamento ed evoluzione sono stati rispettivamente di 0.5 s e 2.78 ms. I parametri utilizzati per gli esperimenti HMBC<sup>[2]</sup> sono stati i seguenti: ampiezza spettrale (f2) = 7.7 ppm, punti complessi 2k; ampiezza spettrale (f1) = 150 ppm, 256 incrementi di t1 con 32 scansioni per valore di t1; i tempi di rilassamento ed evoluzione sono stati rispettivamente di 0.5 s e 50 o 100 ms. I parametri utilizzati per gli esperimenti TOCSY<sup>[3]</sup> sono stati i seguenti: ampiezza spettrale (f2) = 7.7 ppm, punti complessi 2k; ampiezza spettrale (f1) = 7.7 ppm, 256 incrementi di t1 con 16 scansioni

---

[1] A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **67** (1986) 565

[2] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2093

[3] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Res.* **65** (1985) 355

per valore di  $t_1$ ; il tempo di rilassamento è stato pari a 0.5 s, il tempo di mixing di 50 ms.

- Gli spettri di massa e massa assoluta sono stati determinati a 70 eV con uno spettrometro VG 7070-E.
- Gli spettri FT-IR sono stati registrati in pellet di KBr, disco di KBr o Ge con uno spettrofotometro Perkin Elmer 1750 FTIR.
- Le analisi elementari sono state effettuate presso i Laboratori Redox (Monza).
- Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19 UV-Vis-NIR.
- I pesi molecolari sono stati valutati mediante GPC utilizzando un'apparecchiatura HPLC Lab Flow 2000 equipaggiata con colonna Phenomenex Phenogel 5 Mixed MXM o MXL, detector UV-Vis ( $\lambda = 254$  nm) modello UVIS-200 usando THF come eluente (flusso 1.0 ml/min) e standard di polistirene per la calibrazione.
- Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate in atmosfera inerte di azoto o ossidante di aria tra 50 e 850°C con una velocità di riscaldamento pari a 20 °C min<sup>-1</sup> usando uno strumento TA Instruments TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.
- Le analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) sono state effettuate con una velocità di riscaldamento e raffreddamento pari a 10 °C min<sup>-1</sup> usando uno strumento TA Instruments DSC 2920.
- Le analisi di diffrazione ai raggi X, su film di polimero ottenuti per casting di soluzioni in THF, sono state effettuate a temperatura ambiente usando la radiazione K $\alpha$  del rame ( $\lambda = 1.5406$  Å) ed un diffrattometro a polveri Bragg-Brentano (Philips PW1050/81-PW1710) equipaggiato con un monocromatore in grafite. Un range di  $2\Theta$ , da 2.0 a 40.0°, è stato coperto a

step di  $0.2^\circ$  con un tempo di conteggio pari a 15 s per ogni step. La radiazione è stata collimata con una fenditura di  $0.5^\circ$ , 0.1 mm,  $1^\circ$ .

## 12.2. MISURA DELL'ATTIVITÀ NLO

Sono stati analizzati film di campioni molecolari o polimerici preparati come descritto nei paragrafi 12.2.1 e 12.2.2. Lo spessore dei film è stato misurato con un profilometro Alphastep 200.

L'allineamento delle unità cromoforiche è stato ottenuto mediante corona-poling ad alto voltaggio<sup>[4, 5]</sup>, con un filo d'oro normale al film alla distanza di 1 cm applicando un voltaggio pari a +7.0 kV. Si è lavorato in atmosfera inerte di azoto, a  $80^\circ\text{C}$  per 10 min nel caso dei monomeri ed a  $70^\circ\text{C}$  per 60 min nel caso dei polimeri, raffreddando poi il campione con una velocità di  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  mantenendo il campo applicato fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

Le misure SHG sono state effettuate impiegando un laser Brilliant Q-switched Nd:YAG (10 Hz, durata della pulsazione 5 ns, 400 mJ per pulsazione) che ha fornito la radiazione fondamentale a  $\lambda = 1064$  nm. Le misure di SHG sono state monitorate in continuo durante la procedura di poling. Per quanto riguarda i polimeri, il coefficiente non-lineare  $d_{33}$  dei film è stato ottenuto per confronto con quello di un cristallo di quarzo (110) ( $d_{11} = 0.335$  pm/V)<sup>[6]</sup> con esperimento di riferimento "Maker fringes"<sup>[7, 8]</sup>.

---

[4] M. Casalboni, F. Sarcinelli, R. Pizzoferrato, R. D'Amato, A. Furlani, M. V. Russo, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 107

[5] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* **B 6** (1989) 733

[6] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; D. R. Linde, Ed.; CRC: New York, 1996

[7] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1667

[8] K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 248

I segnali SH sono stati appropriatamente corretti in funzione dello spessore del film.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis dei film sono stati registrati, prima e dopo il poling, con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 15 modificato con due polarizzatori per le misure con luce *p*-polarizzata.

### ***12.2.1 Monomeri***

I campioni per l'analisi sono costituiti da film di monomero disperso in PMMA. In 0.5 ml di cloroformio sono stati sciolti 40 mg di poli(metilmetacrilato-co-acido metacrilico) (1.6 mol% acido metacrilico,  $M_w = 34.000$ ,  $M_n = 15.000$ ,  $T_g = 105$  °C) e 2 mg di monomero. I film, con spessore di 1-3 $\mu$ m, sono stati preparati per spin coating di tali soluzioni su vetro BK7 Corning (1200 rpm per 30 sec) in camera pulita.

### ***12.2.2 Polimeri***

I campioni per l'analisi sono costituiti da film di polimero, con spessore di 0.1 $\mu$ m, preparati per spin coating di soluzioni in  $CHCl_3$  su vetro BK7 Corning (1000 rpm per 30 sec) in camera pulita.

## **12.3. MISURE DI CONDUCIBILITÀ**

Le misure di conducibilità elettrica sono state effettuate su pellet di polimero con diametro di 8 mm e spessore di circa 1 mm utilizzando un sistema a quattro punte AI (Alessi Industries), in aria a temperatura ambiente, con multimetro digitale Keitley 195A o un elettrometro 610C accoppiato ad un generatore ad alto voltaggio Keitley 246. I polimeri neutri, solubilizzati in  $CHCl_3$

(circa 100 mg in 1.5 ml), sono stati drogati con una soluzione 0.1 M di  $\text{FeCl}_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro usando un rapporto molare unità ripetente: agente ossidante pari a 1:2. La miscela è stata agitata per 1h, poi il polimero ossidato è stato recuperato per filtrazione su membrana di Teflon (porosità 0.45  $\mu\text{m}$ ), lavato con acetonitrile e conservato al buio sottovuoto.