

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN
Chimica Industriale

Ciclo XXII

Settore scientifico-disciplinare di afferenza: CHIM/04

Materiali Politiofenici Otticamente Attivi

Presentata da: Alice Brazzi

Coordinatore Dottorato

Prof. F. Cavani

Relatore

Dott.ssa E. Salatelli

Correlatore

Prof. L. Angiolini

Esame finale anno 2010

INTRODUZIONE

1 Polimeri coniugati ^{[1][2][3][4]}

I polimeri comuni sono degli isolanti e come tali utilizzati nei campi più disparati. Negli ultimi anni però, attraverso semplici modificazioni di comuni materie plastiche, sono stati ottenuti nuovi materiali, chiamati polimeri conduttori, che uniscono le proprietà elettriche dei metalli ai vantaggi delle plastiche (leggerezza, resistenza alla corrosione, ecc.).

Requisito strutturale necessario perché abbiano proprietà di conduttori è che si tratti di polimeri coniugati.

Con la dizione polimeri coniugati si intendono macromolecole lineari in cui si ha, lungo la catena principale, alternanza di legami singoli e doppi.

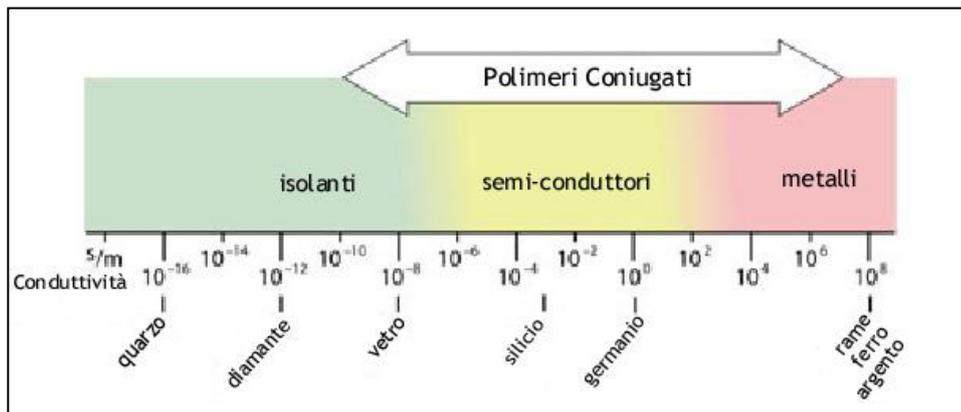
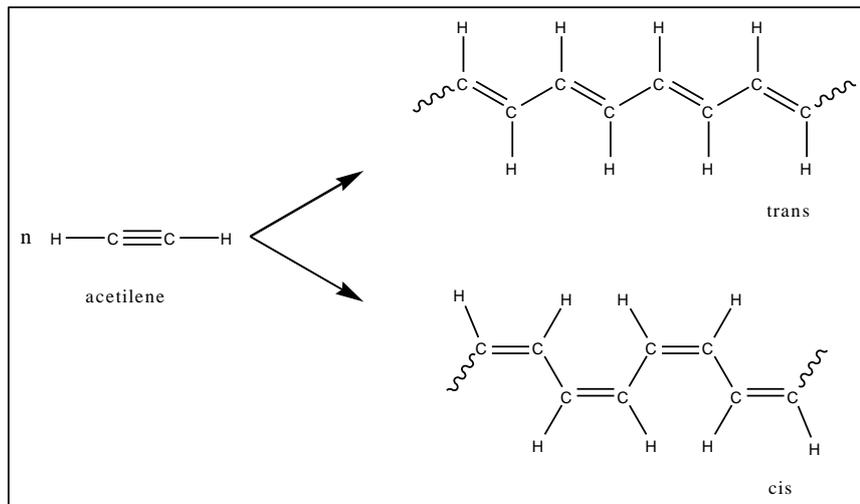
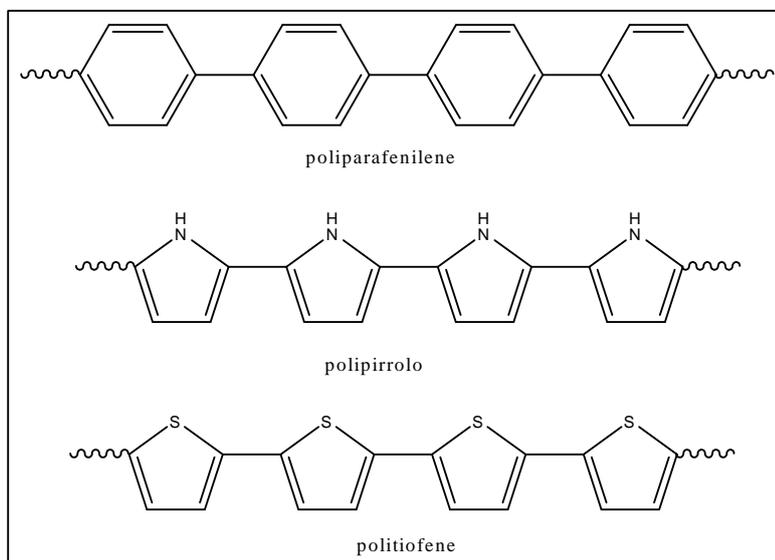


Figura 1 - Conducibilità specifiche dei materiali convenzionali e dei polimeri coniugati.

Il capostipite di tali polimeri è il poliacetilene, le cui proprietà conduttrici furono scoperte nel 1977 da Heeger, McDiarmind e Shirakawa. La caratteristica che rende il poliacetilene interessante è la struttura polienica che dà luogo ad un esteso sistema π coniugato, responsabile delle sue proprietà di conduttore. Pur non essendo utilizzato a livello industriale a causa della sua instabilità all'aria e all'umidità, esso rappresenta l'archetipo dei polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs) ed è oggetto di molti lavori sia teorici che sperimentali.



La struttura polienica del poliacetilene si ritrova anche in sistemi poliaromatici (poliparafenilene) e polieteroaromatici (politiofene, polipirrolo), dove gli anelli eteroaromatici sono collegati tramite le posizioni α .



Questi ultimi sistemi però differiscono dal poliacetilene per diversi aspetti quali lo stato fondamentale non degenerare (caratterizzato dalla

disuguaglianza energetica delle due forme limite mesomeriche aromatica e chinoide (*Figura 4*), l'elevata stabilità all'ambiente, la versatilità strutturale.

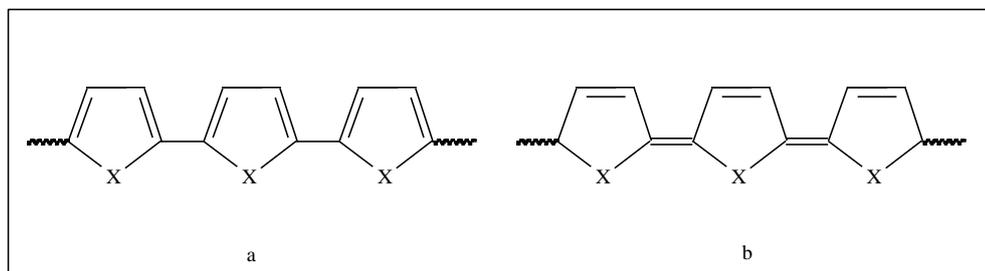


Figura 4 - Forme mesomeriche aromatica (a) e chinoide (b).

In generale, i polimeri coniugati presentano libera rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro polimerico: possono assumere qualsiasi conformazione, anche se quella planare è la più favorita, perché permette la sovrapposizione degli orbitali π dei singoli anelli, allungandone la coniugazione.

I sistemi poliaromatici e polieteroaromatici tal quali non sono processabili, poiché infusibili e insolubili: per ovviare a questo problema, si può ricorrere a sistemi contenenti eteroatomi o legami vinilenici in catena principale, oppure a sostituenti alchilici in catena laterale, che agiscono da plastificanti interni. In particolare l'introduzione di catene laterali flessibili rende i polimeri processabili senza compromettere l'estesa coniugazione π e le proprietà elettriche ed ottiche da essa dipendenti.

1.1 Proprietà elettriche

La conducibilità elettrica e le proprietà ottiche dei polimeri coniugati dipendono dalla presenza degli orbitali π che, se in numero sufficientemente elevato, danno luogo a bande praticamente continue di valenza e di conduzione. La banda di valenza è costituita dagli orbitali π (di

legame) mentre quella di conduzione da orbitali π^* (di antilegame). Le due bande risultano separate da un salto energetico, detto “energy gap” (E_g), che diminuisce all’aumentare del numero dei doppi legami coniugati (*Figura 5*). L’energy gap è di 2.5 eV o più per i materiali isolanti, inferiore a 2.5 eV per i semiconduttori e pressoché nullo per i conduttori. I polimeri tradizionali hanno la struttura elettronica degli isolanti e dei semiconduttori: la banda di valenza è completamente occupata mentre quella di conduzione è vuota e L’energy gap è elevato. Anche nel caso dei polimeri coniugati neutri, a parte il poliacetilene, l’ E_g è sempre superiore a 2.5 eV.

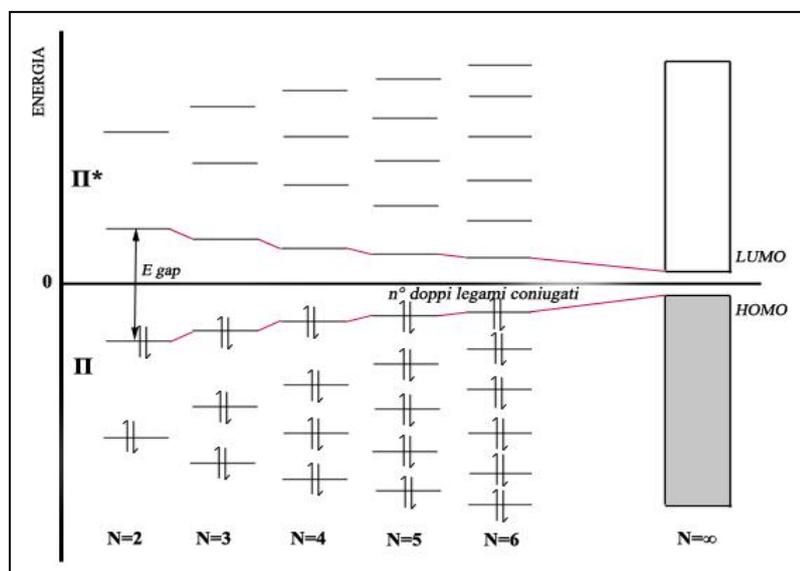


Figura 5 - Variazione della distribuzione dei livelli energetici per gli elettroni π nei polieni, in funzione del numero di doppi legami coniugati (N).

Per ottenere una buona conducibilità è quindi necessario ridurre la distanza tra gli orbitali di valenza e di conduzione per permettere così agli elettroni di essere eccitati alla banda di conduzione. Ciò è reso possibile dal processo reversibile di drogaggio del polimero neutro mediante sua ossidazione o riduzione.

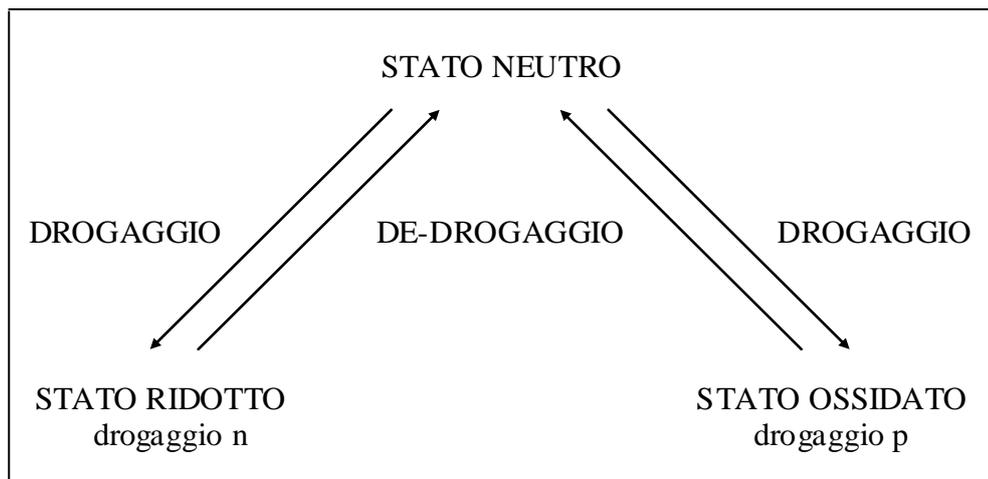


Figura 6 - Schema del processo di drogaggio.

Nel primo caso il polimero viene ossidato con una specie elettrone-accettrice che sottrae un elettrone π lasciando una vacanza elettronica, generando così un radical catione. Si parla di drogaggio *p*, o positivo, perché la molecola acquisisce una carica positiva.

Le specie comunemente utilizzate per un drogaggio ossidativo sono gli acidi di Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , ecc.), acidi protonici forti (o sali) e alogeni.

Il radical-catione formatosi è instabile e separa la carica positiva dall'elettrone spaiato (*Figura 7*), dando origine ad una struttura di tipo chinoida estesa lungo 4 o 5 anelli tiofenici.

Due radical-cationi (o polaroni) possono interagire tra di loro formando un dicatione (bipolarone), che può anche essere generato da un forte drogaggio.

Nel caso in cui invece il polimero neutro venga ridotto con specie elettrone-donatrici, come metalli alcalini (Na, K), dando luogo a sistemi bipolaronici dianionici, si parla di drogaggio di tipo *n*, o negativo, in quanto la molecola assume una carica negativa.

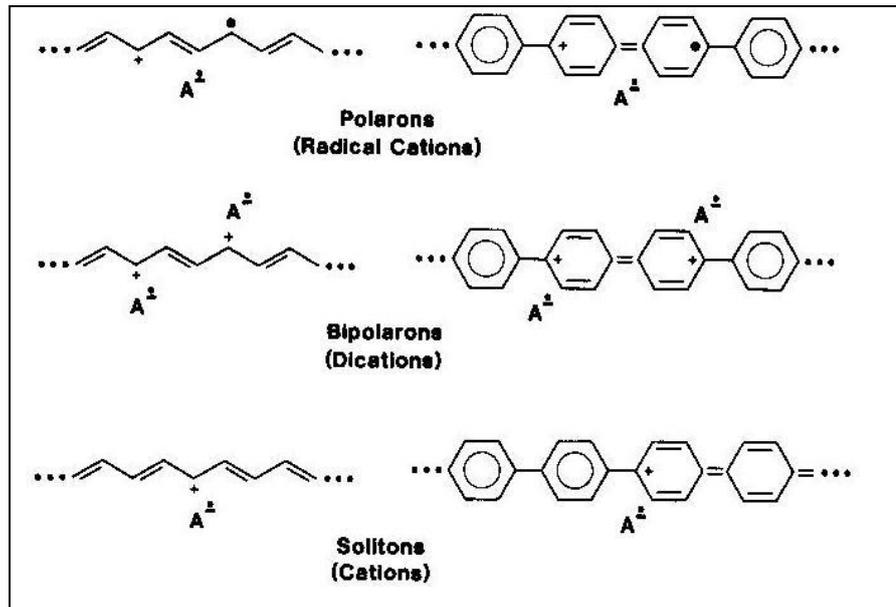


Figura 7 - Differenti strutture del poliacetilene (a sinistra) e del poliparafenilene (a destra).

Drogando il polimero si crea una deformazione strutturale delocalizzata, con conseguente destabilizzazione dell'orbitale di legame che si va a collocare all'interno della zona corrispondente al salto energetico (E_g).

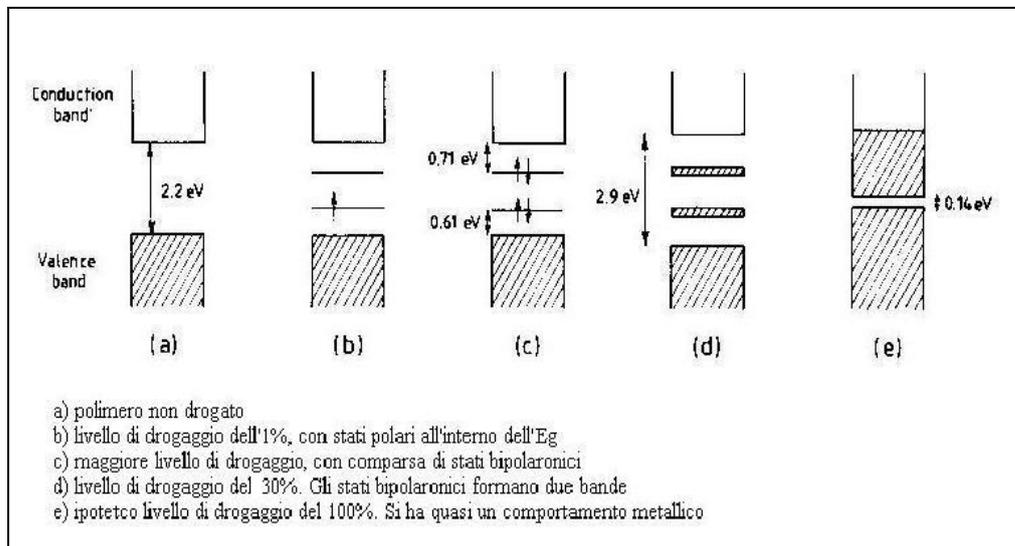


Figura 8 - Rappresentazione a bande delle strutture elettroniche in poliofeni variamente drogati.

Se il drogaggio è molto spinto, si viene a formare una banda bipolaronica ad energia intermedia tra quella di valenza e di conduzione, che è responsabile della conducibilità nei polimeri coniugati.

I polimeri intrinsecamente conduttori possono essere considerati materiali semiconduttori, ma in realtà esistono differenze fra essi e i materiali tradizionali. Infatti, le bande di energia peculiari dei polimeri conduttori non si ritrovano nei semiconduttori drogati e anche la relazione fra la molecola di drogante e il substrato è diversa in quanto nel caso dei polimeri conduttori le molecole dell'agente drogante non prendono il posto di alcuni degli atomi del polimero, ma semplicemente forniscono o sottraggono elettroni alle bande di energia del polimero.

La conducibilità dei polimeri coniugati può essere influenzata da vari fattori:

- **percentuale di agente drogante**
- **orientazione delle catene polimeriche del materiale.**

La struttura a catena dà origine ad anisotropia e quindi una catena condurrà meglio la corrente in una direzione rispetto all'altra. La conduttività di film polimerici può essere resa massima allineando le catene in modo che siano parallele. Il trasporto di cariche avviene generalmente intracatena, ma sono possibili anche meccanismi intercatena, con salti di elettroni da una catena all'altra, nel caso in cui vi sia un forte impaccamento.

- **presenza di impurezze**

Le impurezze possono interferire con la mobilità elettronica producendo difetti che impediscono il passaggio degli elettroni attraverso le catene di polimero.

- **presenza di difetti strutturali**

La presenza di atomi di C ibridati sp^3 , limitata planarità o regioirregolarità, possono causare la diminuzione dell'estensione di coniugazione.

1.2 Applicazioni [5]

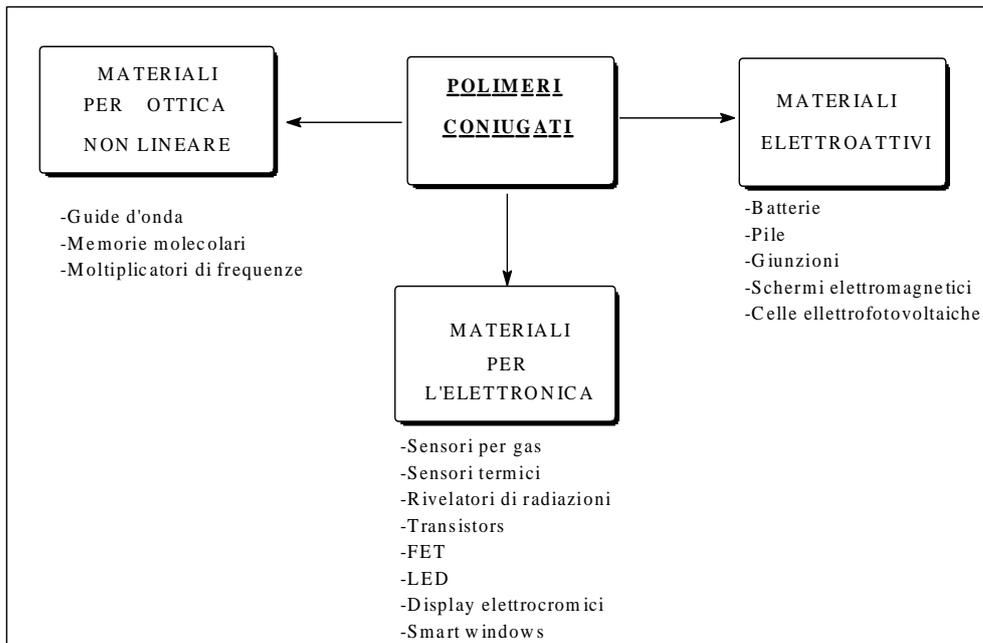


Figura 9 - Principali applicazioni di materiali polimerici coniugati.

Affinché un polimero coniugato risulti interessante dal punto di vista applicativo deve possedere, oltre alle già citate proprietà ottiche, elettriche e alla processabilità, anche:

- alta flessibilità meccanica,
- bassa densità,
- stabilità e basso impatto ambientale,
- attività ottica (lineare e non lineare) e veloce risposta ottica,
- emissione di luce nel visibile,
- conducibilità dopo drogaggio e proprietà semiconduttrici (se neutro),
- filmabilità o possibilità di dare fibre,

- proprietà modificabili per via chimica,
- attività redox,
- resistenza alla rottura.

Le applicazioni di questa nuova classe di polimeri sono numerose:

- **Batterie ricaricabili ad alta potenza**

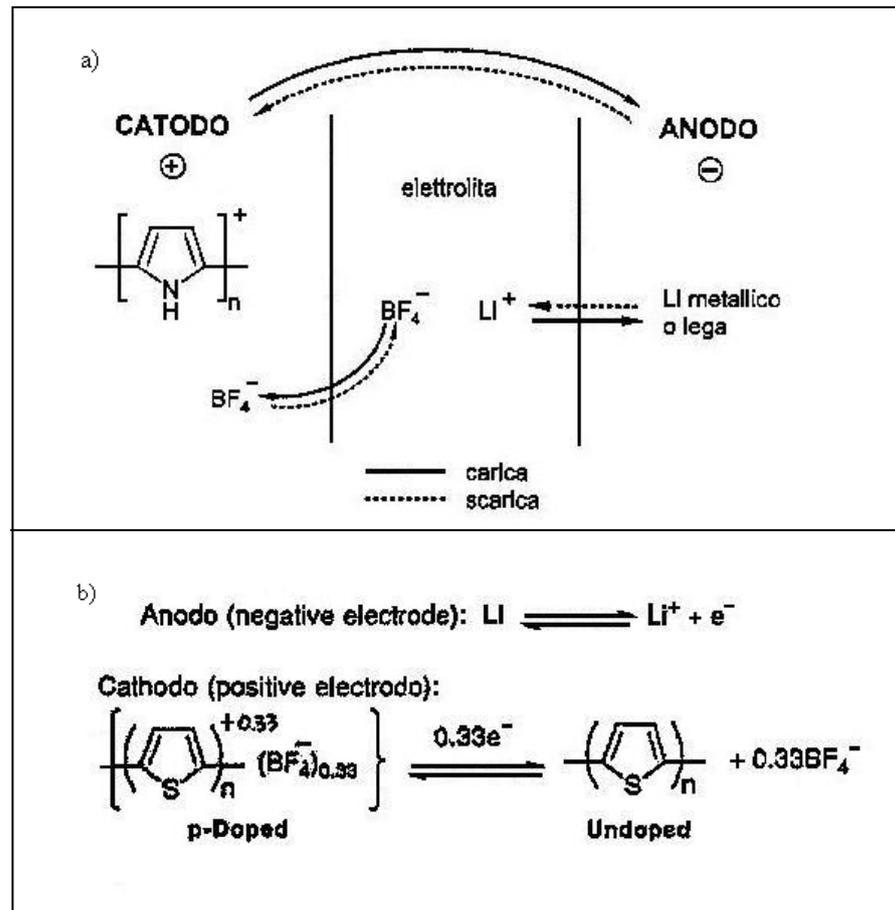


Figura 10 – Schema di batteria ricaricabile Litio – polipirrolo (a) e Litio – politiofene (b).

È questa l'applicazione più recente e più pubblicizzata. Rispetto alle batterie tradizionali quelle polimeriche sono più leggere, hanno capacità maggiore, sembrano avere una durata superiore, hanno maggior ciclabilità, la velocità con cui perdono la carica è inferiore,

e infine non contengono sostanze tossiche, il che rende più facile lo smaltimento.

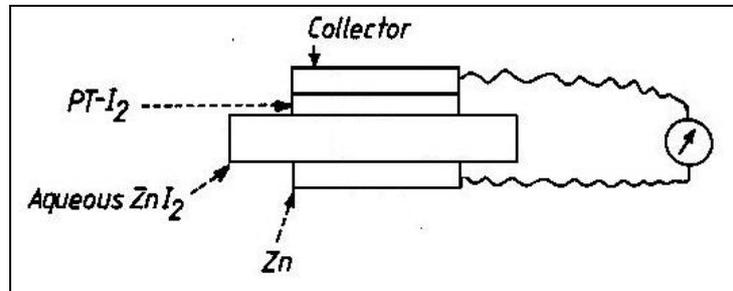


Figura 11 – Batteria secondaria con poliofenone-I₂ come elettrodo positivo.

- **Schermatura di cavi elettrici**
- **Conduttori primari**
- **Batterie secondarie a bassa potenza e geometria tradizionale**
- **Dispositivi di rilevamento**
- **Celle fotovoltaiche**

Le celle fotovoltaiche (PVCs) o celle solari sono uno dei modi più allettanti per utilizzare l'energia solare, come inesauribile fonte pulita e rinnovabile di energia elettrica.

Le celle tradizionali a base inorganica utilizzano il silicio, ma recentemente si sono introdotti nuovi materiali semiconduttori polimerici ed organici. Un successo notevole si è raggiunto con le celle fotovoltaiche cosiddette "bulk-heterojunction" (BHJ PVC), basate sulla miscelazione di un polimero coniugato che funge da elettrone-donatore (D), che forma lo strato fotoattivo, e un elettrone-accettore (A), che deve essere solubile in modo da interpenetrarsi nello strato di polimero elettrone-donatore. Il tutto si trova tra due elettrodi, uno positivo (ITO) e uno negativo (Al).

- **Dispositivi elettrocromici**

L'elettrocromismo è un fenomeno di variazione del colore, indotto in un materiale attraverso processi elettrochimici reversibili: in altre parole, si hanno cambiamenti nella zona spettrale del visibile, associati al processo reversibile di drogaggio-dedrogaggio. Questo è reso possibile dal fatto che negli ICP i due stati di ossidazione presentano E_g diverso, quindi anche colore differente.

Questi dispositivi sono sistemi multistrato capaci di cambiare colore in seguito ad un processo elettrochimico dovuto alla variazione di potenziale fra i vari strati. Alcuni polimeri coniugati mostrano infatti un marcato cambio elettrocromico nel visibile tra la forma conduttrice (ossidata) e la forma neutra e sono dei buoni materiali per dispositivi come sensori, display, ecc.

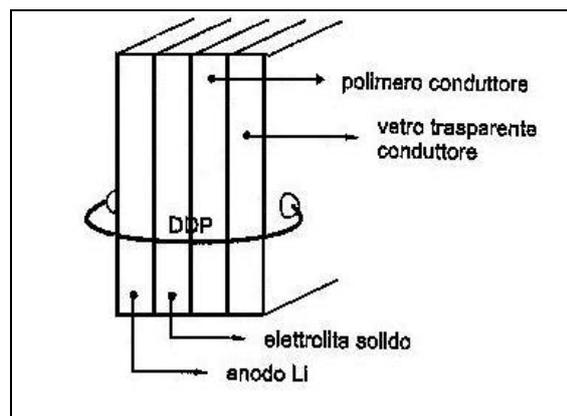


Figura 12 – Sistema elettroottico del tipo display o smart windows.

- **Schermi elettromagnetici**

La capacità dei polimeri conduttori di assorbire le radiazioni permette di utilizzarli per eliminare la fuga di radiazioni dai terminali dei calcolatori.

- **Calcolatori ottici**

- **Dispositivi elettroluminescenti**

Il dispositivo elettroluminescente di maggiore interesse è il LED (diodo emettitore di luce). Si tratta di un dispositivo in cui il polimero coniugato (solitamente derivati del poliparafenilene PPP e del poliparafenilenvinilene PPV), sotto forma di film sottile, diventa l'elemento che emette luce quando viene eccitato da un flusso di corrente. A differenza dei LED inorganici quelli polimerici sono molto più versatili in quanto le loro proprietà fisiche possono facilmente essere modificate variando la struttura chimica.

- **Membrane selettive nella separazione di gas**

Le membrane realizzate con polimeri conduttori dovrebbe avere prestazioni maggiori di quelle attualmente in commercio.

- **Medicina**

Grazie alla loro inerzia, stabilità e non tossicità, gli ICPS potrebbero essere utilizzati per realizzare protesi nervose oppure essere impiantati all'interno del corpo umano e drogati con sostanze aventi un'azione farmacologica per fungere da sistemi interni per il dosaggio dei farmaci.

I politiofeni con sostituenti chirali in catena laterale hanno potenziali applicazioni come materiali per elettrodi modificati, membrane enantioselettive, superfici chirali elettroattive, cromatografia o per assorbitori di microonde.

POLIMERO	PRODOTTO	ANNO INIZIO PRODUZIONE
Polianilina	Batterie ricaricabili	1987
Polianilina	Altoparlanti	1992
Polianilina	Coating e polveri conduttori	1991
Polianilina	Coating trasparente	1989
Polianilina	Componenti elettronici antistatici	1992
Poliporolo, polianilina	Elettrodo ricoperto da polimero conduttore	1991
Polipirrolo	Capacitore elettrolitico	1991
Polipirrolo	Batteria ricaricabile	1992
Polipirrolo	Coating conduttivo per tessuti	1990
Polipirrolo	Rivestimenti per mimetizzazione	1992
Polipirrolo	Bagni rivestiti per deposizione di Cu su circuiti	1988 e 1990
Polipirrolo	Film e polveri conduttori	1991
Polipirrolo	Polimero conduttore disperso	1985
Politiofene	Film e contenitori antistatici	-

Figura 13 - Prodotti e dispositivi con ICPs presenti sul mercato.

1.3 Preparazione^[6]

Il problema principale che si pone quando si intraprende la sintesi di polimeri conduttori è il controllo della regioregolarità strutturale della catena polimerica.

Le vie di sintesi dei polimeri coniugati possono essere suddivise in chimiche ed elettrochimiche.

Per quanto riguarda la preparazione dei polieterocicli, è di gran lunga più utilizzato il metodo elettrochimico. Questo consiste nella applicazione di una corrente (condizioni galvanostatiche) o di un potenziale costante all'anodo (condizioni potenziostatiche) ad una soluzione omogenea del monomero e di un elettrolita costituito da un sale organico o inorganico in un opportuno solvente. Dal momento che il potenziale di ossidazione del polimero è inferiore a quello del monomero, il materiale è ottenuto direttamente nella forma ossidata, come film conduttore, e contiene come controioni gli anioni dell'elettrolita.

Il processo di drogaggio è reversibile ed i polimeri possono essere convertiti ripetutamente dalla forma conduttrice a quella neutra e isolante.

Il potenziale redox a cui avviene il fenomeno è funzione della stabilità del polimero.

Ad esempio il politiofene ossidato, caratterizzato da $E_0 = 0.70$ V, è un ossidante relativamente forte e può subire riduzione, con conseguente maggiore stabilità nello stato neutro.

Il metodo elettrochimico presenta però alcuni difetti, che non lo rendono adatto per la preparazione di grosse quantità di polimeri.

Tra le vie di sintesi chimica, quella più semplice è la polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 , che non è però regiospecifico, mentre un metodo molto utilizzato per ottenere catene regioregolari consiste in reazioni di coupling di reattivi di Grignard.

2 Politiofeni

2.1 Caratteristiche generali ^[1]

Tra le diverse classi di polimeri coniugati i politiofeni sono tra i più studiati per l'elevata conducibilità, il basso costo di sintesi, la resistenza al calore, l'assenza di tossicità e l'elevata stabilità degli stati neutro e drogato.

Allo stato neutro, infatti, il politiofene è stabile fino a 350° C in aria e fino a 900° C in atmosfera inerte; la ragione di questa stabilità dipende dall'alto potenziale redox.

Dal punto di vista della struttura, i politiofeni possono esistere sotto varie forme, dal materiale completamente amorfo a un materiale con una ben sviluppata struttura cristallina, a seconda del metodo di preparazione. Nella maggioranza dei casi, comunque, la struttura è di tipo semicristallino.

La presenza di zone amorfè è dovuta, in parte, all'elevata polidispersità. Infatti, un elevato grado di polidispersità indica che il materiale contiene catene polimeriche di lunghezza diversa e quando queste catene entrano nella regione cristallina i loro gruppi terminali ne distruggono l'organizzazione.

Un'altra importante fonte di imperfezione è costituita dai fenomeni di ramificazione laterale e di crosslinking, che possono avvenire entrambi durante la polimerizzazione. Questi rappresentano una rottura nella ripetitività delle catene polimeriche e, naturalmente, impediscono la formazione di un'ordinata regione cristallina.

I politiofeni tal quali hanno il difetto di non essere processabili in quanto insolubili e infusibili a causa del forte impaccamento fra le catene che interagiscono fra loro.

Per essere processabili i politiofeni devono quindi essere funzionalizzati in modo da ridurre l'impaccamento e quindi l'interazione tra le catene politiofeniche. Il modo più semplice è quello di introdurre in posizione 3

catene alchiliche di diversa lunghezza, che fungeranno da plastificanti interni, ottenendo 3-alkil-tiofeni.

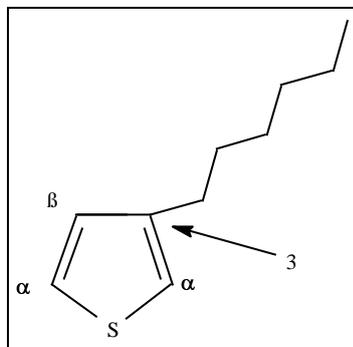


Figura 14 – Struttura di 3-alkil-tiofene.

Risultati sperimentali ottenuti osservando il comportamento del poli-3-metiltiofene, poli-3-etiltiofene, poli-3-butiltiofene e poli-3-ottiltiofene (i primi polialchiltiofeni sintetizzati) mostrano che la lunghezza della catena alchilica è un parametro importante: una buona solubilità nei comuni solventi organici si può ottenere con una catena alchilica laterale avente più di 4 atomi di carbonio per unità ripetente.

L'introduzione di un sostituito alchilico in catena laterale, non solo rende i politiofeni processabili, ma è responsabile di altri fenomeni:

- riduzione dei β -linkages (la presenza di un sostituito in β favorisce l'accoppiamenti α - α tra le unità ripetitive);
- regioisomeria;
- solvatocromismo;
- chiralità (quando il sostituito contiene un carbonio asimmetrico).

Per quanto riguarda il concatenamento se, l'introduzione di sostituiti nella posizione 3 nel monomero tiofenico può generare tre differenti diadi configurazionali :

- testa-coda (HT)
- testa-testa (HH)
- coda-coda (TT)

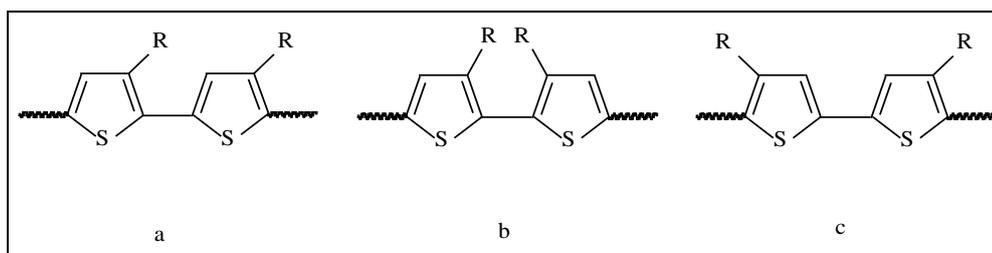


Figura 15 - Diadi configurazionali possibili nei politiofeni 3-sostituiti: testa-coda (a), testa-testa, (b), coda-coda (c).

Gli accoppiamenti HH e TT sfavoriscono la coplanarità facendo così diminuire la lunghezza media di coniugazione, mentre un polimero contenente solo accoppiamenti HT avrà ordine conformazionale maggiore.

Quindi i politiofeni processabili più interessanti come materiali organici coniugati sono quelli la cui struttura molecolare non contiene diadi tiofeniche di tipo testa-testa (o coda-coda) perché le esigenze steriche dei sostituenti laterali molto vicini non favoriscono, né in soluzione né allo stato solido, conformazioni coplanari estesamente coniugate e perché una regiochimica di sostituzione sempre uguale lungo il sistema coniugato è un requisito strutturale importante che favorisce la coplanarità delle associazioni macromolecolari allo stato solido.

Quindi, un polimero privo di concatenamenti HH (o TT) ma contenente esclusivamente accoppiamenti HT avrà maggiore ordine conformazionale (le catene laterali si potranno disporre ordinatamente dando anche interdigitazioni), maggiore planarità, un alto ordine a lungo raggio e quindi una maggiore cristallinità.

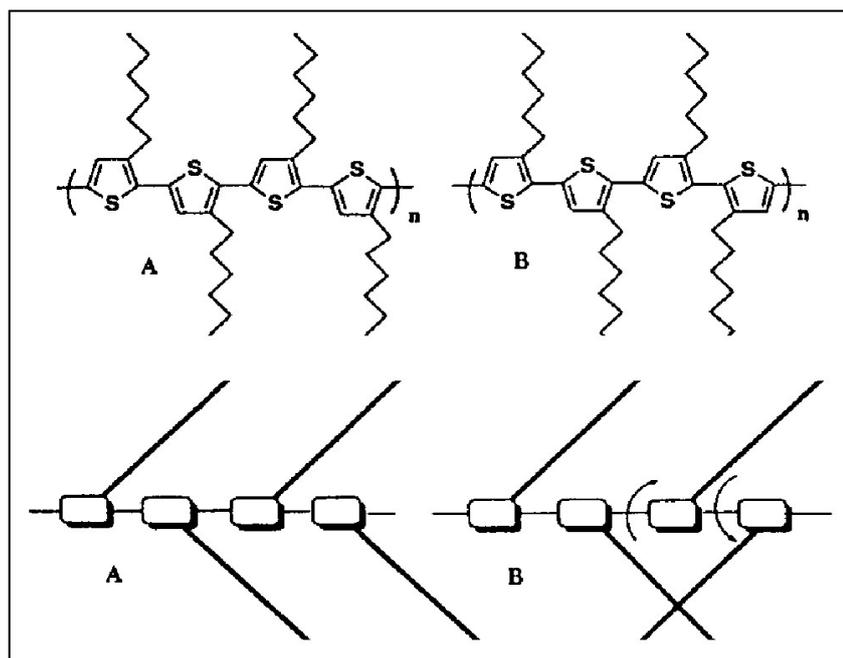


Figura 16 - Catene politiolfeniche con concatenamenti HT (A) e HH, HT (B).

I polialchiltiofeni presentano interessanti fenomeni di cromismo connessi con la loro conformazione.

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

Il fenomeno del termocromismo consiste nel cambiamento di colore del polimero allo stato solido, dovuto a cambiamenti di temperatura. Aumentando la T si ha la transizione da una conformazione della catena principale ordinata e planare ad una parzialmente ruotata, quindi distorta, con una minore lunghezza media di coniugazione, dovuta ad un aumento del disordine delle catene laterali. Il solvatocromismo è invece un fenomeno che si osserva quando ad una soluzione polimerica viene aggiunto un non-solvente che desolvata la catena polimerica e la lascia libera di raggiungere

conformazioni più ordinate e planari e quindi a minore energia interna (equivale ad un abbassamento di temperatura).

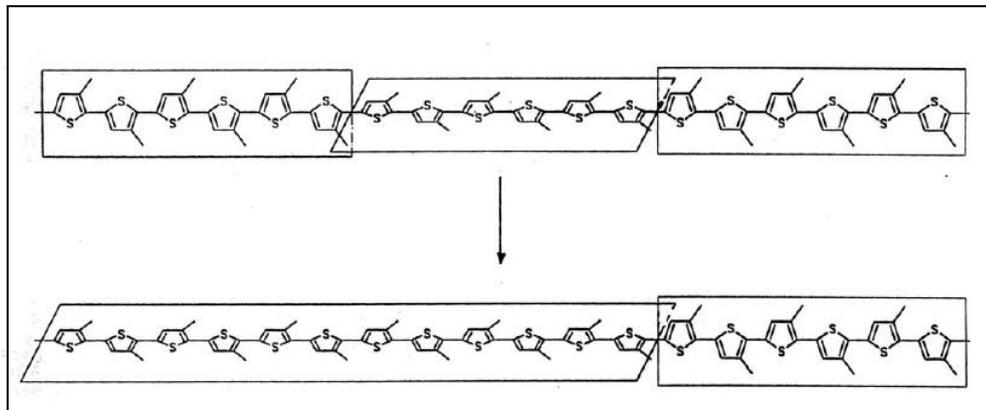


Figura 17 – Cambiamento di conformazione per effetto di un non-solvente.

Esso risulta particolarmente interessante poiché si presta a caratterizzazioni attraverso la spettroscopia UV-visibile del polimero in varie miscele solvente/non solvente.

La differenza di energia tra gli orbitali $\pi-\pi^*$, che danno luogo a transizioni elettroniche nello spettro del visibile, risulta inversamente proporzionale all'estensione di coniugazione delle catene politiofeniche; pertanto modificazioni strutturali, indotte dall'abbassamento di temperatura o dall'aggiunta di un non solvente, si tradurranno visivamente in un cambio di colore del polimero.

Si parla di *red-shift* quando la transizione elettronica assorbe a lunghezze d'onda più elevate e il polimero assume colorazione verde blu, mentre si parla di *blue-shift* quando l'assorbimento si sposta a lunghezze d'onda minori e il polimero assume colorazione rosso-arancio.

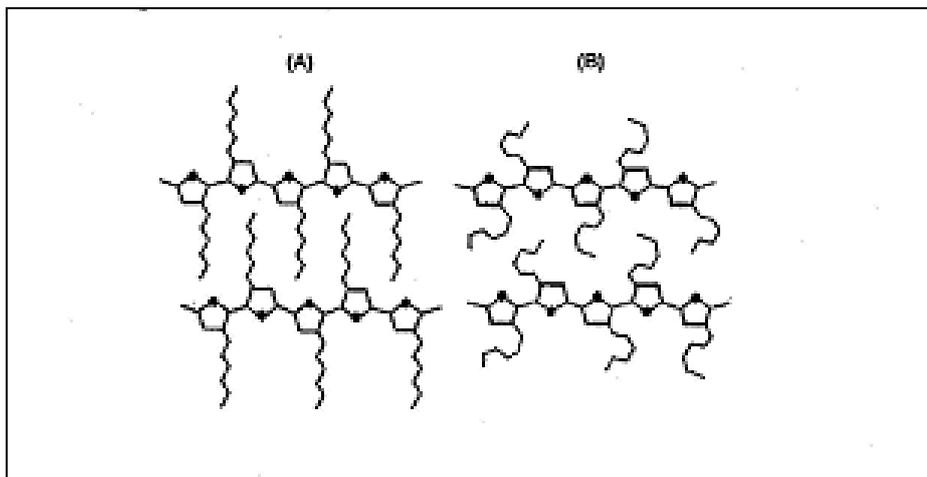


Figura 18 - Conformazione ordinata (A) e disordinata (B), dei polialchiltiofeni per variazione di temperatura o in soluzione.

Alcuni studi^[7] hanno sottolineato quanto sia stretta la relazione tra solvatochromismo e solvatazione del polimero. A tal proposito sono stati preparati due campioni di poli[3-(6-metossiesil)-2,5-tienilene] con regioregolarità diverse, un campione con concatenamenti testa-coda al 74% (P1) e l'altro al 78% (P2). I due polimeri sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia UV-visibile in diverse miscele solvente/non solvente (metanolo), variando sia il tipo di solvente, sia la quantità di non solvente.

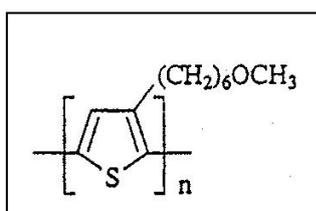


Figura 19 - Poli[3-(6-metossiesil)-2,5-tienilene]

I risultati hanno mostrato che, in assenza di non solvente, λ_{\max} di assorbimento non varia molto da un polimero all'altro, mentre l'aggiunta di

metanolo comporta crescenti $\Delta\lambda_{\max}$ nonché il passaggio da una colorazione giallo-arancio a rosso scuro.

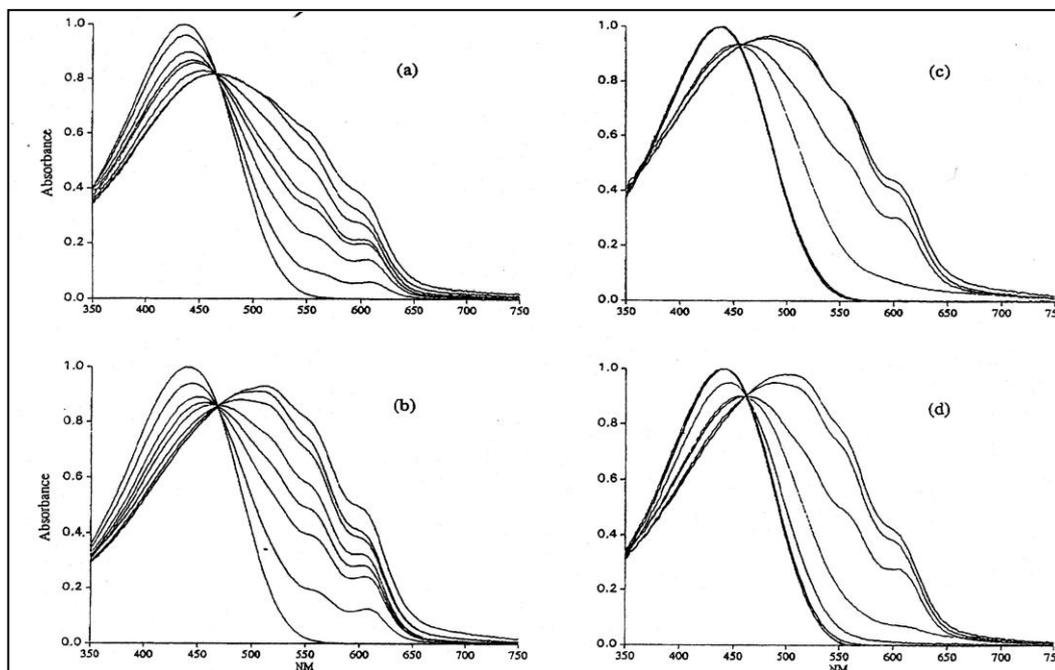


Figura 20 - Spettri UV-visibile in varie miscele solvente/metanolo a concentrazione di metanolo crescente: (a) P1 in diossano, (b) P2 in diossano, (c) P1 in toluene, (d) P2 in toluene.

Gli spettri di *Figura 20* sono stati ottenuti in diossano/metanolo e toluene/metanolo.

Si nota la presenza di un punto isobestico, il quale suggerisce l'esistenza di due forme all'equilibrio: la prima forma (A) assorbe intorno a 439 nm ed è tipica del polimero in forma solvatata e quindi con un minor grado di ordine; la seconda forma (B), presente per lo più ad elevate concentrazioni di non solvente, ha un massimo intorno a 608 nm. Il massimo è relativo alla transizione $\pi-\pi^*$ ed il suo valore di assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione della forma B e quindi a quella del non solvente.

Infatti i grafici nella *Figura 21* mostrano come l'incremento dell'assorbanza, causato dal passaggio dalla forma A alla forma B, vari molto con il tipo di solvente utilizzato e con la quantità di metanolo, ma non molto con la regioregolarità del polimero.

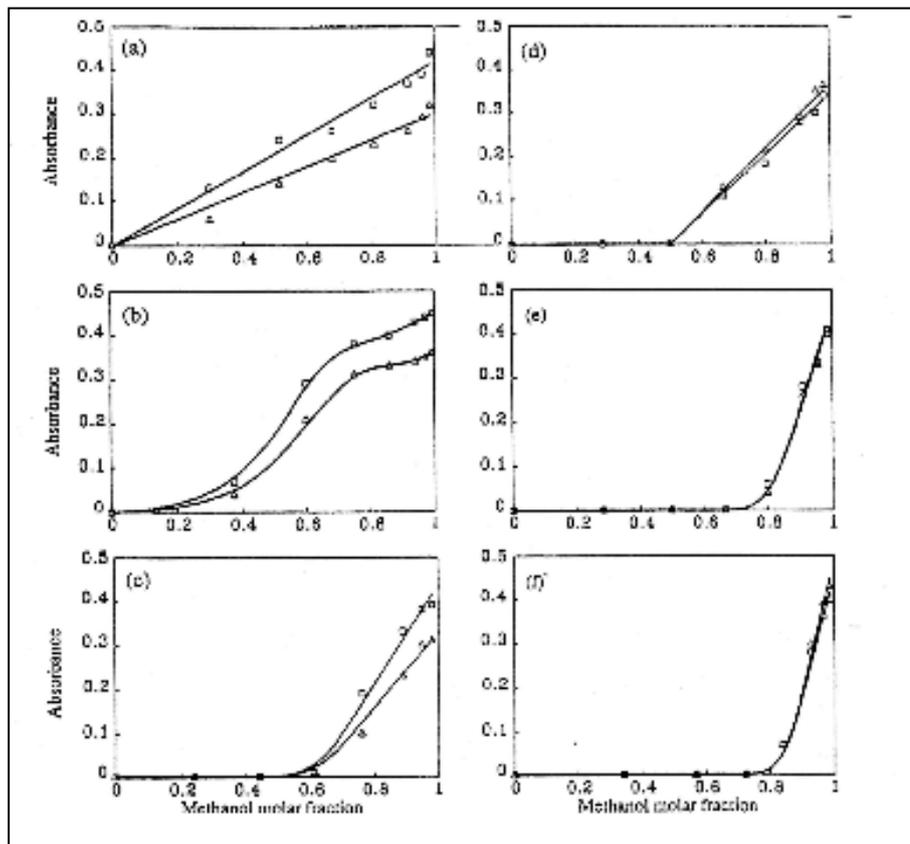


Figura 21 - Assorbanza della banda π - π^* contro la frazione molare di metanolo per P1 (Δ) e P2 (\circ). Solventi: (a) diossano, (b) dimetilpropileneurea, (c) cloruro di metilene, (d) tetraidrofurano, (e) cloroformio, (f) toluene.

E' possibile notare che in solventi polari come diossano, (a) in *Figura 21*, l'incremento sia repentino, mentre al diminuire della polarità l'incremento avvenga al di sopra di un valore soglia, (f) in *Figura 21*.

Quindi solventi ad elevata polarità, solvatando preferenzialmente la catena laterale, rendono più efficiente il potere desolvante del metanolo nei confronti della catena principale, permettendole di raggiungere conformazioni più ordinate. Diversamente, in solventi apolari che solvatano

la catena principale, il carattere del non solvente è meno marcato poiché esso renderà il polimero più solubile solvatando la catena laterale.

Cambiamenti di colore possono anche essere indotti da drogaggio: infatti un drogaggio forte porterà all'assorbimento verso λ più alte, mentre un drogaggio leggero porterà a λ minori.

Tutti i fenomeni che provocano cambiamento di colore possono essere sfruttati nella produzione di dispositivi elettrocromici e di LED.

2.2 Metodi di polimerizzazione ^{[1][2][3][4][5]}

In generale, i politiofeni possono essere ottenuti a partire da monomeri mono o oligotiofenici, sostituiti o meno con una catena laterale flessibile in posizione β e funzionalizzati opportunamente nelle posizioni α .

Il tipo di funzionalizzazione delle posizioni α dipende dal metodo di polimerizzazione, cioè dai modi con cui è possibile realizzare le reazioni di accoppiamento C-C fra le posizioni α del monomero o degli oligomeri.

Si conoscono differenti vie di sintesi, che possono essere suddivise in regiospecifiche e non.

2.2.1 Sintesi non regiospecifiche

Sintesi elettrochimica

La sintesi di tipo elettrochimico fu la prima utilizzata per la preparazione di politiofeni.

Dal momento che il film viene direttamente prodotto all'anodo durante la polimerizzazione, risulta essere un metodo utile per quei polimeri che non devono essere processati dopo la formazione. La polimerizzazione elettrochimica ha però il difetto di dare basse rese e polimeri con una struttura non ben definita. Questo tipo di sintesi procede attraverso la formazione di carbocationi, con eliminazione di elettroni e protoni. Il meccanismo agisce per stadi successivi e ad ogni stadio la forma neutra viene riossidata.

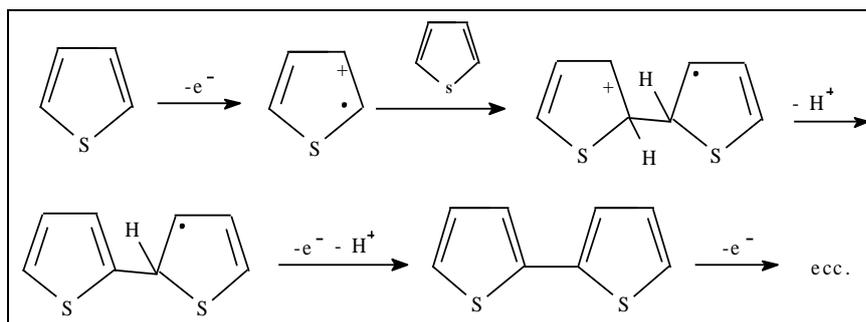


Figura 22 - Schema di sintesi elettrochimica.

L'elettrodo di lavoro è costituito da Pt, Au oppure ITO (vetro + In_2O_3 + SnO_2), l'elettrodo di riferimento è quello a calomelano saturo, mentre l'elettrodo ausiliario è costituito da Pt, Ni o C. Il polimero si deposita in forma ossidata sulla superficie dell'elettrodo e la polimerizzazione procede poichè il potenziale di ossidazione del polimero è inferiore a quella del monomero.

La polimerizzazione elettrochimica è stata applicata per la sintesi di politiofeni sia non sostituiti che β -sostituiti: in tutti i casi riportati in letteratura si sono ottenute strutture regiorandom.

Sintesi ossidativa con FeCl_3

Tale sintesi comporta l'ossidazione dei monomeri tiofenici con tricloruro ferrico in un solvente in cui esso sia insolubile (la frazione di FeCl_3 solubile sembra essere inerte), come CCl_4 , CHCl_3 , in modo da mantenere attive le lacune di coordinazione del Fe (orbitale d vuoto) che gli conferiscono il carattere di acido di Lewis, permettendogli di coordinare il monomero tiofenico tramite il doppietto elettronico libero sull'atomo di zolfo.

Per questa sintesi viene usato un eccesso di ossidante ^[17] (4 volte le moli di monomero) in quanto FeCl_3 viene consumato non solo per generare il polimero, ma anche per dare HFeCl_4 per reazione con HCl che si forma nel corso della reazione *Figura 23*.

Sintesi dealogenativa

La sintesi dealogenativa (*Figura 25*) consiste in una reazione di policondensazione che utilizza complessi di nichel (0), come ad esempio quello con il cicloottadiene, come agente dealogenante.

Questo metodo permette di ottenere facilmente polimeri con buona resa e pesi molecolari soddisfacenti, partendo da un 2,5 dialogeno tiofene.

Nel caso in cui si parta da monomeri 3-alciltiofenici, il polimero che si ottiene ha una struttura regiorandom.

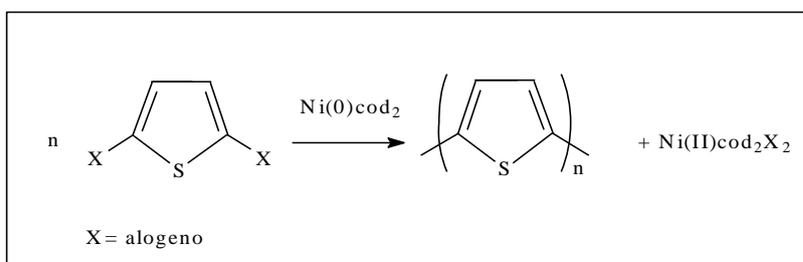


Figura 25 - Sintesi dealogenativa.

2.2.2 Sintesi regiospecifiche

I poli-3-n-alciltiofeni possono essere preparati con due tipi di polimerizzazione regiospecifica, noti come metodo di Mc Cullough^[18] e metodo di Rieke-Chen^[19]. Essi permettono di ottenere polimeri regioregolari strutturalmente omogenei e contenenti quasi esclusivamente accoppiamenti di tipo testa-coda. La strategia comune a questi due metodi consiste nell'utilizzare monomeri 3-alcil-monotiofenici aventi nelle posizioni 2 e 5 sostituenti tra loro differenti e capaci di essere coinvolti in una successiva polimerizzazione che deve consistere in una reazione, opportunamente catalizzata, di eliminazione incrociata tra il sostituente in posizione 2 e quello in posizione 5 (*Figura 26*).

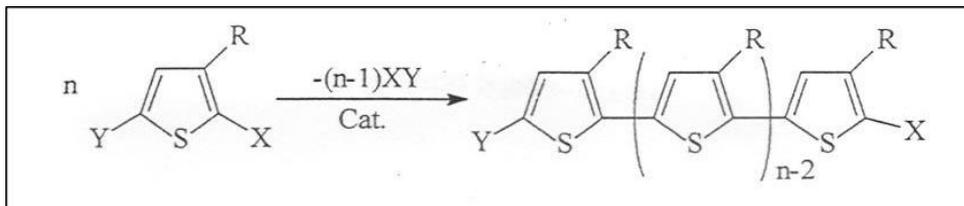


Figura 26 - Schema generale di sintesi per polialchiltiofeni regioregolari.

Gli svantaggi di queste polimerizzazioni rispetto ai metodi non regioselettivi, in particolare al più utilizzato metodo ossidativo con FeCl_3 , sono le condizioni operative: temperature basse e rigorosamente controllate, molteplici passaggi, tempi di polimerizzazione lunghi e necessaria esclusione di umidità e aria.

Metodo di Mc Cullough

La prima sintesi di poli-3-n-alciltiofeni regioregolari risale al 1992 e fu ideata da Mc Cullough.

Tale metodo è basato sulla sintesi regiospecifica del monomero 2-bromo-5(bromomagnesio)-3-alciltiofene che viene poi polimerizzato in presenza di quantità catalitiche di [1,3-bis(difenilfosfino)propano]Ni(II)dicloruro $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$.

I polimeri così preparati hanno elevata regioregolarità (93-99% di configurazione HT) e sono ottenuti con buone rese di frazione solubile in cloroformio (44-69 %).

Inoltre si ha il vantaggio che i vari passaggi sintetici possono essere effettuati in successione in un unico reattore. Tuttavia le condizioni di bassa temperatura devono essere rigorosamente rispettate per assicurare la purezza isomerica dei due intermedi organometallici ed ottenere effettivamente l'assoluta regioregolarità del polimero.

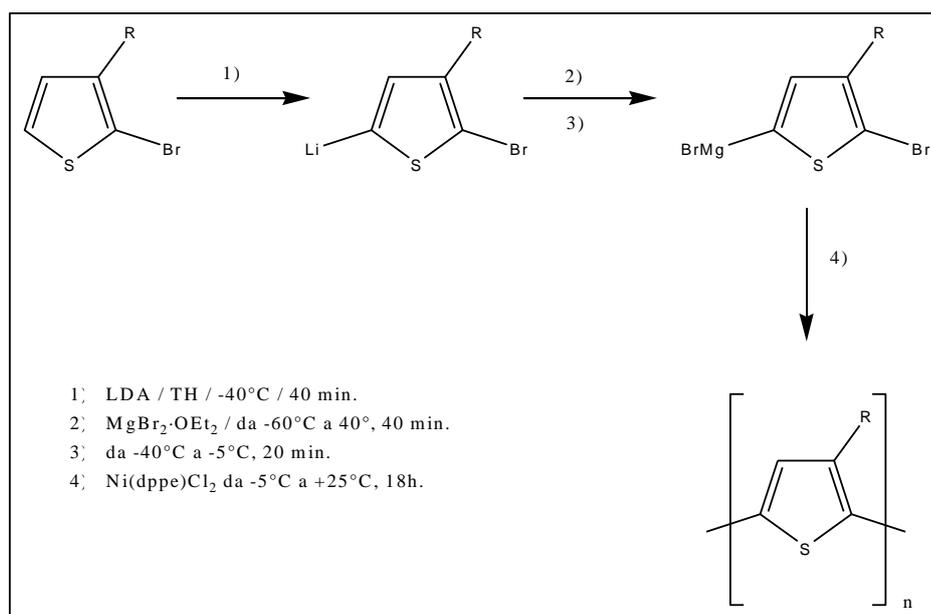


Figura 27 - Schema di sintesi di Mc Cullough.

Recentemente è stata proposta un'alternativa a questa sintesi. Essa prevede la formazione del reattivo di Grignard in posizione 5 trattando 2,5 di-bromo-3-alciltiofene con metilmagnesiobromuro (*Figura 28*).

Questo metodo presenta il vantaggio di ottenere polimeri altamente regioregolari senza dover raggiungere basse temperature.

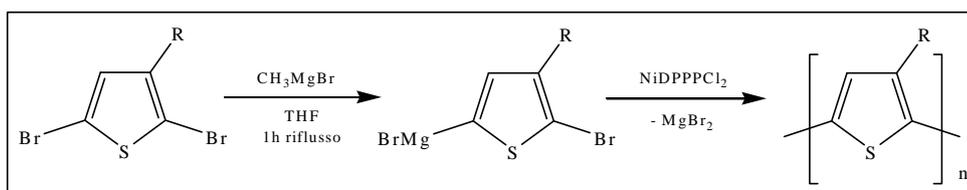


Figura 28 - Schema di sintesi di Mc Cullough modificata.

Metodo di Rieke-Chen

Il metodo di Rieke si basa sulla sintesi mai completamente regiospecifica (regiospecificità $\leq 90\%$ a seconda soprattutto della temperatura, ma anche delle richieste steriche del sostituito R) del monomero 2-bromo-5-bromozinco-3-alciltiofene per reazione di 2,5-dibromo-3-alciltiofene con

una forma altamente reattiva di Zinco (Zn^*) nota come Zinco di Rieke. Tale monomero viene poi polimerizzato per aggiunta di quantità catalitiche di [1,2-bis(difenilfosfino)etano]Ni(II)dicloruro [Ni(dppe)Cl₂].

I polimeri sono ottenuti con rese e regiochimica di sostituzione molto simili a quelle del metodo di Mc Cullough.

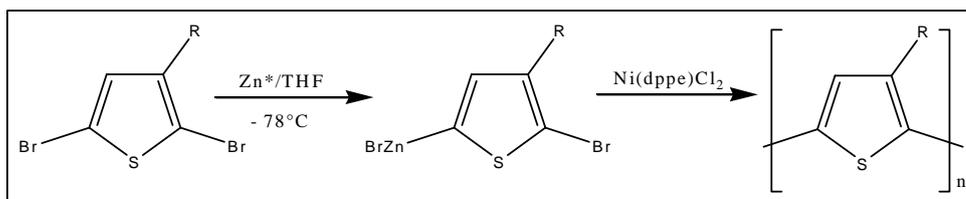


Figura 29 - Schema di sintesi di Rieke – Chen.

Anche in questo caso è molto importante rispettare rigorosamente le condizioni di bassa temperatura nella preparazione del monomero organometallico, per evitare la formazione di eccessive proporzioni del suo isomero 2-bromozinco-5-bromo-3-alciltiofene che potrebbero condurre ad un polimero non completamente regioregolare per reazione di omo-coupling (2,2' o 5,5') fra i due isomeri del monomero.

La regiospecificità di polimerizzazione può essere attribuita all'elevata selettività del catalizzatore Ni(dppe)Cl₂ nel promuovere la reazione di cross-coupling (2,5') di ciascun isomero piuttosto che quelle di omo-coupling tra i due isomeri. Infatti, utilizzando come catalizzatori altri complessi organometallici, si ottengono poli-3-n-alciltiofeni più regioirregolari o addirittura regiorandom.

Una dipendenza così critica della regioregolarità del polimero dalla natura del catalizzatore di coupling costituisce una limitazione che non può esistere per il metodo di Mc Cullough, data la regiospecificità con cui è ottenuto il monomero da polimerizzare.

2.3 Polimeri regioregolari da monomeri oligotiofenici simmetrici

Lavori di sintesi e caratterizzazione su poli (3,3'- e 4,4'-dialchil-2,2'-bitiofeni) ^{[20][21]} hanno evidenziato che utilizzando monomeri oligotiofenici simmetricamente β -sostituiti è possibile ottenere polialchiltiofeni regioregolari (*Figura 30*) senza dover ricorrere ai metodi regiospecifici appena visti, ma utilizzando la semplice polimerizzazione ossidativa con tricloruro ferrico, che diventa necessariamente regiospecifica grazie all'equivalenza geometrica e chimica delle posizioni di coupling dei monomeri.

A partire da monomeri bitiofenici simmetrici si ottengono in questo modo politiofeni regioregolari.

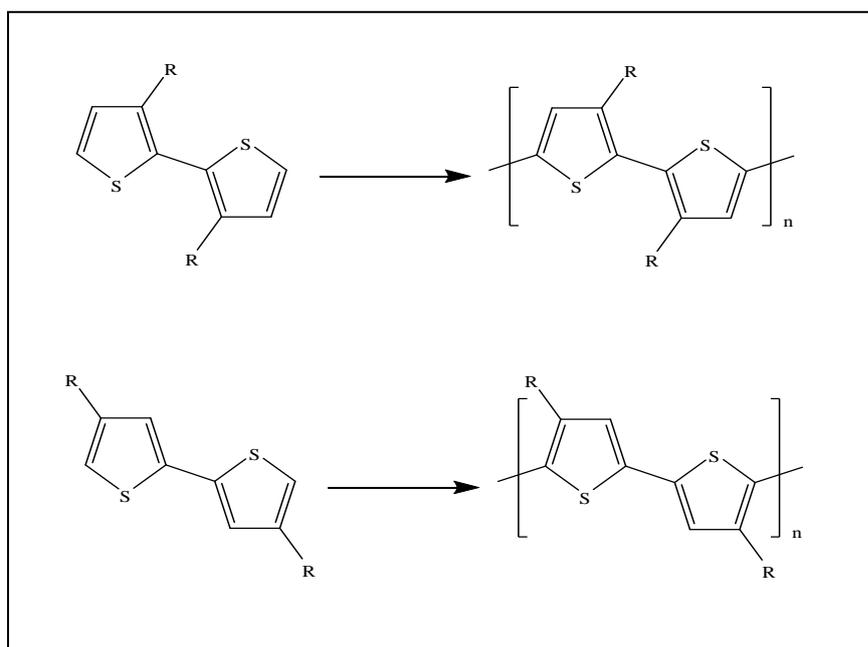


Figura 30 - Sintesi di politiofene da dimeri simmetricamente sostituiti.

Lo stesso risultato è stato ottenuto con monomeri dialchil- α -tertiofenici che hanno portato alla preparazione di poli(3,3''- e 3',4'-dialchil-2,2':5',2''-tertiofeni) ^[22] (Figura 31).

Tali derivati possiedono una completa regioregolarità di struttura e il minimo possibile di interazioni steriche lungo la catena coniugata, con assenza di situazioni configurazionali di tipo testa-testa.

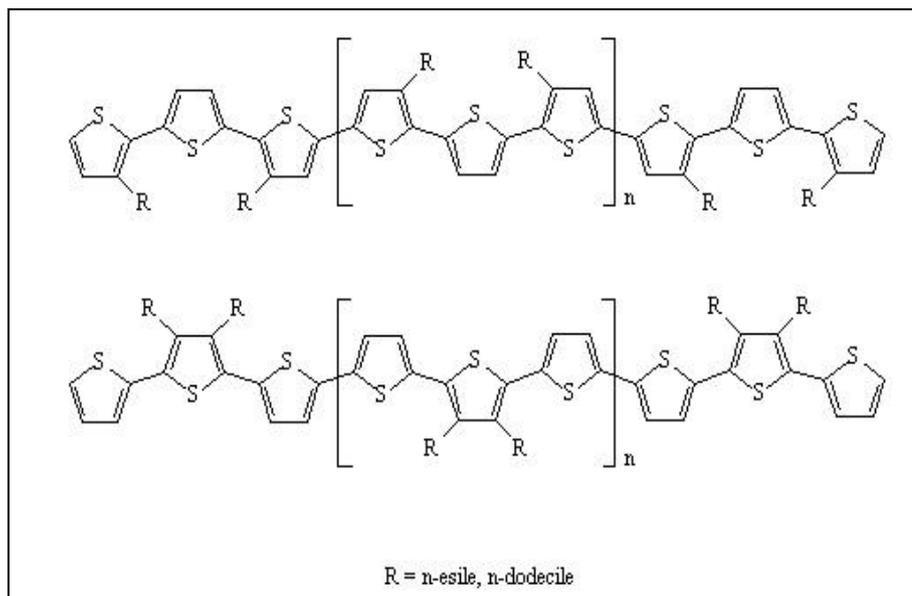


Figura 31 - Politifeni da trimeri simmetricamente sostituiti.

2.4 Politifeni chirali

Come visto in precedenza le interessanti proprietà elettriche ed ottiche dei politiofeni dipendono in maniera critica dalla struttura chimica (conformazione delle catene π coniugate, sia allo stato fondamentale che eccitato) e dall'organizzazione strutturale, sia intracatena che intercatena. Molti studi hanno infatti dimostrato che il modo in cui le catene sono impaccate esercita un considerevole effetto sulla natura e sulle proprietà degli stati eccitati dei polimeri π coniugati.

L'introduzione di una catena laterale recante sostituenti chirali o dopanti chirali ^{[8][9]} nella posizione 3 dell'anello tiofenico, ha portato all'ottenimento di polimeri coniugati caratterizzati da un'elevata attività ottica associata ad un assorbimento attribuito alla transizione elettronica $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tale induzione di chiralità risulta però evidente solo quando il polimero forma un aggregato ordinato.

Significativi sono anche gli effetti dovuti alla struttura regioregolare, il solvente e la temperatura, come è stato dimostrato da vari studi.

Quindi, in generale, l'attività ottica non viene osservata se il polimero è disciolto in un buon solvente o ad alta T, ma solo se si trova in forma aggregata o anche filmato allo stato solido a temperatura ambiente. Inoltre l'alto ordine intracatena è molto più importante della "forza" del sostituente chirale.

Per quanto riguarda la struttura, sintetizzando, ad esempio, per via elettrochimica S-(+)- e R-(-)-2-fenilbutiletere del 3-propiltiofene sono stati ottenuti polimeri chirali regiorandom, che presentano una rotazione specifica $[\alpha]_D = 3000$ ^[1]. Mediante il metodo di Mc Cullough è stato invece sintetizzato ^[8] un politiofene otticamente attivo di struttura sia regioirregolare che regioregolare: il primo ha dato $[\alpha]_{513} = 5000$ mentre il secondo $[\alpha]_{513} = 140000$.

L'effetto solvente è stato studiato sciogliendo il polimero in un buon solvente e aggiungendo quantità note di un cattivo solvente, provocando così la formazione di microaggregati chirali, che possono essere studiati mediante dicroismo circolare.

L'esame ^[10] di spettri di dicroismo circolare di poli[3-(4-((R)-4-eti-2-ossazolin)fenil)tiofene] disciolto in diversi solventi (protici, aprotici polari e aprotici apolari) ha portato alla conclusione che, nella maggioranza dei casi, se tale polimero viene sciolto in miscele di solvente/non solvente (es. cloroformio/metanolo) a diverse composizioni si osservano spettri di dicroismo circolare che mostrano effetto Cotton. Si sono riscontrate

variazioni se il polimero viene sciolto in acetonitrile e nitrometano a differenti percentuali: si verifica, in questo caso, un'inversione nello spettro di dicroismo accompagnata da un cambiamento di assorbimento nello spettro UV-VIS.

Anche in un buon solvente, però, è possibile indurre attività ottica nel polimero abbassando la temperatura, diminuendo così la solubilità del polimero stesso e, di conseguenza, aumentandone l'ordine.

Al riguardo, un altro studio interessante ^[11] è stato condotto su poli[3-2-((S)-2-metilbutossi)etil]tiofene e poli[3-3-((S)-2-metilbutossi)propil]tiofene.

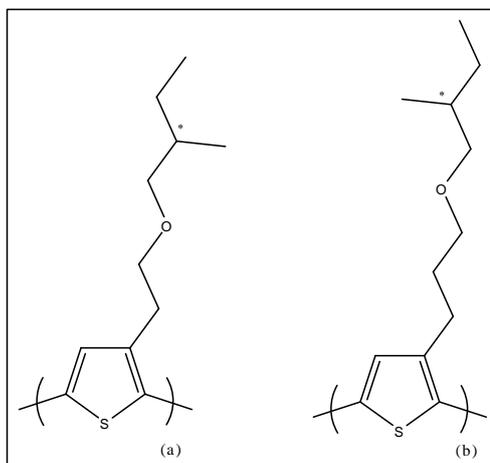


Figura 32 – Poli[3-2-((S)-2-metilbutossi)etil]tiofene (a) e poli[3-3-((S)-2-metilbutossi)propil]tiofene (b).

A temperatura ambiente, non si osservano bande dicroiche a causa della formazione di “random coil”, strutture disordinate, dovute alla presenza del solvente. In cloroformio, fino a 230°K non si osserva attività ottica, tra 230 e 210°K lo spettro UV-VIS cambia in modo drastico e a 200°K il massimo di assorbimento è shiftato a più bassa energia ($\lambda_{\max}=560$ nm). Gli spettri di dicroismo circolare mostrano un effetto Cotton positivo ad alte lunghezze d'onda e un effetto Cotton negativo a basse lunghezze d'onda. Questo couplet eccitonico è dato dalla generazione di chiralità nella catena principale del polimero indotta dalla chiralità presente nelle catene laterali e

deriva dall'aggregazione delle macromolecole che si verifica per l'abbassamento della temperatura.

È stata avanzata molte volte l'ipotesi che i politiofeni, allo stato solido e/o in soluzione, adottino una conformazione elicoidale della catena principale.

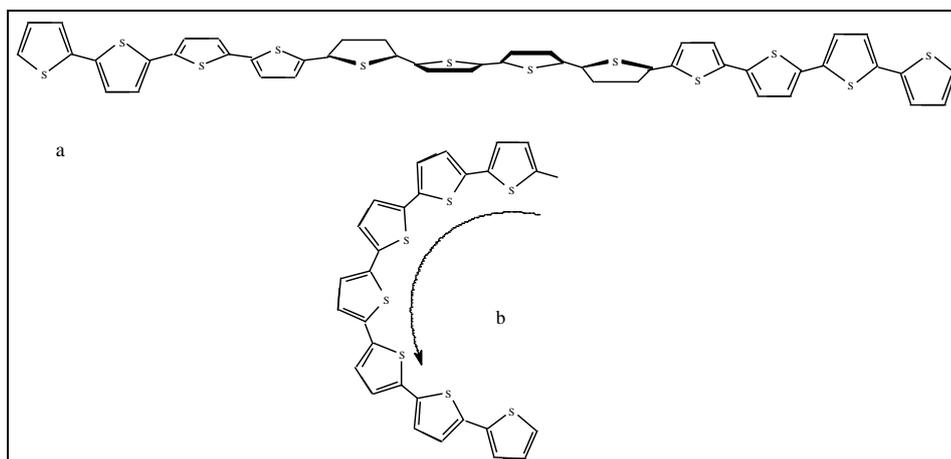


Figura 33 – *Disposizione a elica transoidale (a) e cisoidale (b) per politiofeni.*

Calcoli teorici ^[12] hanno stimato per politiofeni metil sostituiti, che la conformazione ad elica sia la più stabile, con una piccola differenza di energia tra la forma cisoidale e transoidale (

Figura 33).

Le evidenze sperimentali a supporto di questa teoria sono tuttora scarse.

Una seconda teoria fa invece risalire l'origine dell'alta attività ottica dei polimeri π -coniugati non all'organizzazione intramolecolare di una singola catena, ma a quella intermolecolare derivante dall'interazione tra più catene rigide e planari adiacenti che s'impaccano a formare un assemblamento supramolecolare (π -stacked) ^{[10][11]} mostrato in *Figura 34*.

Tale teoria è supportata da evidenze sperimentali. Alcuni studi su singole catene di politiofeni sostituiti applicati su supporto grafite sono stati interpretati mediante microscopia STM (scanning tunneling microscopy), osservando una molteplice varietà di conformazioni delle catene: dritte, piatte, curve ed elicoidali.

Con lo stesso metodo sono state osservate molecole di sexidecitiolfene con otto sostituenti dodecilici in posizione β e sono state descritte come un insieme di lamelle ordinate costituite da catene diritte ^[13].

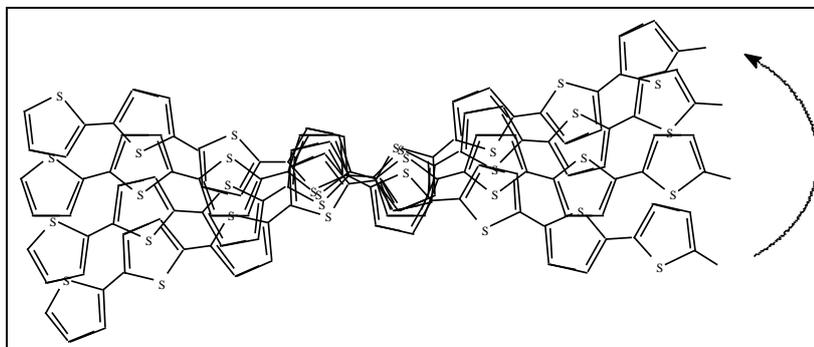


Figura 34 - *Interazione tra catene politiofeniche.*

È da sottolineare che una completa interpretazione strutturale dell'origine molecolare di induzione chirale nel polimero, al momento attuale, non è stata ancora raggiunta. Ad ogni modo, le interpretazioni date finora ricordano quella dei cristalli liquidi colesterici.

A riguardo, sono stati sintetizzati e studiati poli(3,4-dialcossi) tiofeni chirali regioregolari ^[15] con lo stesso centro chirale a diversa distanza dalla catena principale. Basandosi su una regola empirica trovata da Gray e McDonnell ^[16] per cristalli liquidi colesterici, è stato messo in relazione il senso dell'elica con la configurazione assoluta della catena flessibile e la distanza del centro chirale dalla catena principale.

2.5 Copolimeri coniugati a blocchi

L'interesse nei confronti dei copolimeri coniugati a blocchi è aumentato notevolmente nel corso degli ultimi anni a causa della loro possibile applicazione nella preparazione di celle solari e di materiali per la nano elettronica ^{[23][24][25]}.

I primi copolimeri di questo tipo studiati, erano costituito da un blocco coniugato ed uno, o più, non coniugati, solitamente di tipo random-coil. Questi nuovi copolimeri mostravano morfologie ben definite, differenti da quelle dei due omopolimeri originali ^[23].

Dal momento che il blocco non coniugato non poteva contribuire alle proprietà del materiale dal punto di vista elettronico, il suo ruolo era principalmente legato al *self-assembly*.

Successivamente, con la sintesi di copolimeri a blocchi, composti da entrambi i blocchi coniugati, ma elettronicamente differenti, si ottennero invece nuovi materiali con morfologie e proprietà elettroniche uniche ^[24].

Alcuni studi di Tu e al. ^[25] mostrarono infatti che i copolimeri coniugati a blocchi possono dare origine a morfologie che differiscono sia da quelle dei due omopolimeri originali che da una blend dei due e che morfologia e proprietà ottiche di tali materiali, dipendono dalla natura dei solventi nei quali vengono disciolti.

Ulteriori studi ^[26] hanno inoltre dimostrato che le proprietà elettroniche e l'organizzazione supramolecolare di un blocco coniugato possono influenzare l'altro blocco coniugato. In particolare, se uno dei due blocchi è otticamente attivo può esserci induzione di chiralità nel secondo blocco.

La spettroscopia di dicroismo circolare è uno strumento molto utile per lo studio dell'organizzazione molecolare di copolimeri a blocchi coniugati chirali. Langeveld-Voss ^[27] e al. hanno dimostrato che l'effetto Cotton, solitamente osservato in film o in miscele solvente–non solvente di politiofeni regioregolari, può derivare anche da blocchi di polimeri coplanari e chirali. Dal momento che l'effetto Cotton è localizzato nella banda di assorbimento del corrispondente polimero e che la λ_{\max} dei due blocchi differisce notevolmente, lo spettro CD può evidenziare la presenza di chiralità supramolecolare in entrambi i blocchi di un copolimero coniugato a blocchi.

Ad esempio, è stato sintetizzato da Verbiest e al. ^[28] un copolimero a blocchi costituito da un blocco achirale -poli(3-esiltiofene)- regioregolare,

accoppiato testa-coda e un blocco chirale –poli[3-(3,7-dimetilottiosiofene)]- regioregolare, sempre accoppiato testa-coda. Nonostante i due polimeri abbiano lo stesso substrato politiofenico, hanno λ_{max} di assorbimento significativamente diverse, circa 500 nm per film di poli(3-esiltiofene)^[29] e circa 630 nm per film di poli[3-(3,7-dimetilottiosiofene)]^[30].

Di conseguenza, gli spettri CD possono confermare un'induzione di chiralità supramolecolare dal blocco chirale a quello achirale in quanto si registra effetto Cotton anche nella zona di assorbimento del blocco achirale.

3. Dicroismo circolare ^[31]

Tutte le sostanze otticamente attive hanno la capacità di ruotare il piano della luce polarizzata: tale rotazione può avvenire verso destra, in questo caso le molecole sono dette destrogire (+), oppure a sinistra ed il sistema è detto levogiro (-).

Questa proprietà si può facilmente interpretare se si considera la radiazione incidente come la somma di due onde polarizzate circolarmente, una sinistrorsa (L) e una destrorsa (R).

Se la luce incidente incontra un mezzo isotropo, gli indici di rifrazione n_R e n_L delle due componenti sono uguali e il piano della luce polarizzata non subisce alcuna deviazione (*Figura 35a*); al contrario se il mezzo è anisotropo si crea una differenza di fase che produce una rotazione α (*Figura 35b*) determinata dall'equazione:

$$\alpha = \pi/\lambda (n_L - n_R) \text{ [deg]}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente.

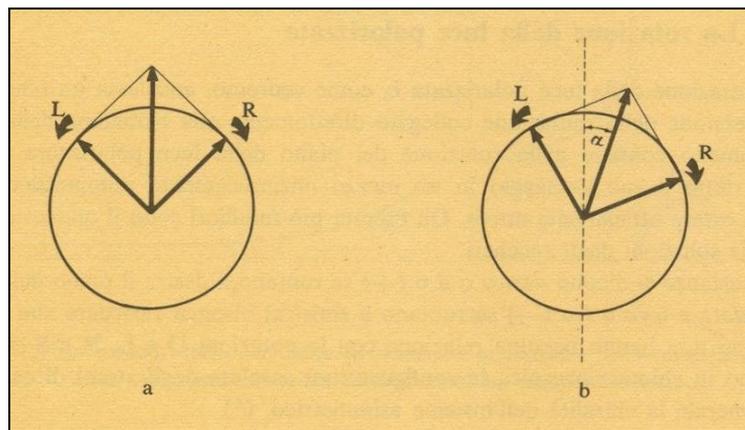


Figura 35 - a) Luce polarizzata come composizione di due luci polarizzate circolarmente; b) rotazione del piano di polarizzazione.

Per poter paragonare i risultati di campioni in soluzione a diversa concentrazione si utilizza la *rotazione specifica* $[\alpha]_{\lambda}^t$ caratteristica della sostanza in esame:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha/l \cdot c \quad [\text{deg cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ dm}^{-1}]$$

Questa formula indica la rotazione che si ottiene quando il raggio incidente di lunghezza d'onda λ (di solito si utilizza la riga D del sodio a 589.3 nm) attraversa una soluzione di concentrazione nota c in una cella di lunghezza l alla temperatura t .

In alternativa, si può utilizzare la *rotazione specifica molare*:

$$[\Phi]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t M / 100 \quad [\text{deg l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$$

dove M indica il peso molecolare della sostanza in esame, e nel caso di omopolimeri rappresenta il peso molecolare dell'unità ripetente.

La rotazione ottica può anche essere determinata in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente. Il grafico risultante è detto spettro di *dispersione ottica rotatoria (ORD)*. A lunghezze d'onda lontane dal massimo di assorbimento la variazione di rotazione specifica con la λ è piccola e può essere espressa attraverso l'equazione di Drude:

$$[\Phi]_{\lambda}^t = K / \lambda^2 - \lambda_{\text{max}}$$

dove K è la costante di rotazione caratteristica della sostanza in esame e λ_{max} è la lunghezza d'onda alla quale si ha il massimo di assorbimento. In corrispondenza di λ_{max} si osserva un andamento anomalo dovuto al diverso assorbimento delle componenti della luce polarizzata. Questo fenomeno è conosciuto come *dicroismo circolare (CD)* e consiste nel fatto che il raggio di luce polarizzata dopo il passaggio in un mezzo otticamente attivo, diviene

polarizzato ellitticamente (*Figura 36*). La radiazione uscente è definita dall'equazione:

$$\Psi_{\text{oss}} = \pi/\lambda (K_L - K_R)$$

dove K_L e K_R sono i coefficienti di assorbimento e Ψ è l'angolo di ellitticità definito anche come arcotangente del rapporto tra asse minore e maggiore dell'ellisse.

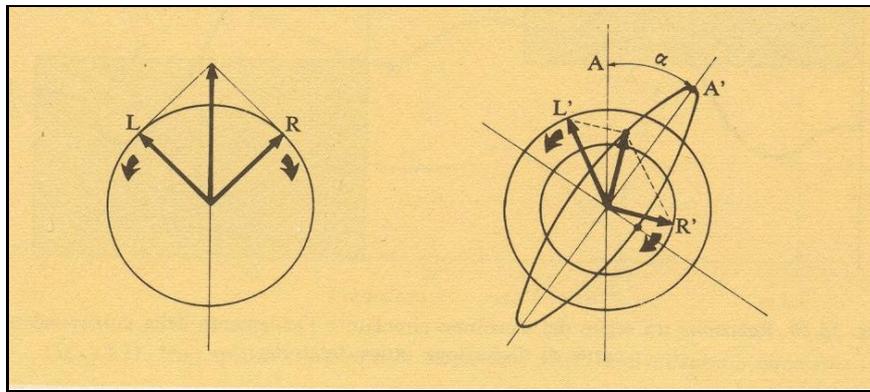


Figura 36 - Influenza di un mezzo otticamente attivo sulla luce polarizzata linearmente e sua trasformazione in luce polarizzata ellitticamente.

Come per la rotazione ottica anche in questo caso è possibile introdurre l'ellitticità specifica $[\Psi]_{\lambda}^t$ e molare $[\theta]_{\lambda}^t$

$$[\Psi]_{\lambda}^t = \Psi_{\text{oss}} / c \cdot l$$

$$[\theta]_{\lambda}^t = [\Psi]_{\lambda}^t M / 100$$

L'ellitticità molare viene spesso espressa in funzione della differenza di assorbimento delle componenti polarizzate circolarmente:

$$[\theta]_{\lambda}^t \approx 3300 (\varepsilon_L - \varepsilon_R)$$

con ε_L e ε_R coefficienti di estinzione molare [$l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$].

Gli spettri di dicroismo circolare mostrano, in corrispondenza del massimo di assorbimento, un andamento anomalo detto *effetto Cotton* (Figura 37). Esso è detto positivo se al diminuire di λ la curva ORD passa prima per un massimo e poi per un minimo, o se lo spettro di dicroismo circolare mostra una banda positiva, mentre è detto negativo se si ha il comportamento inverso.

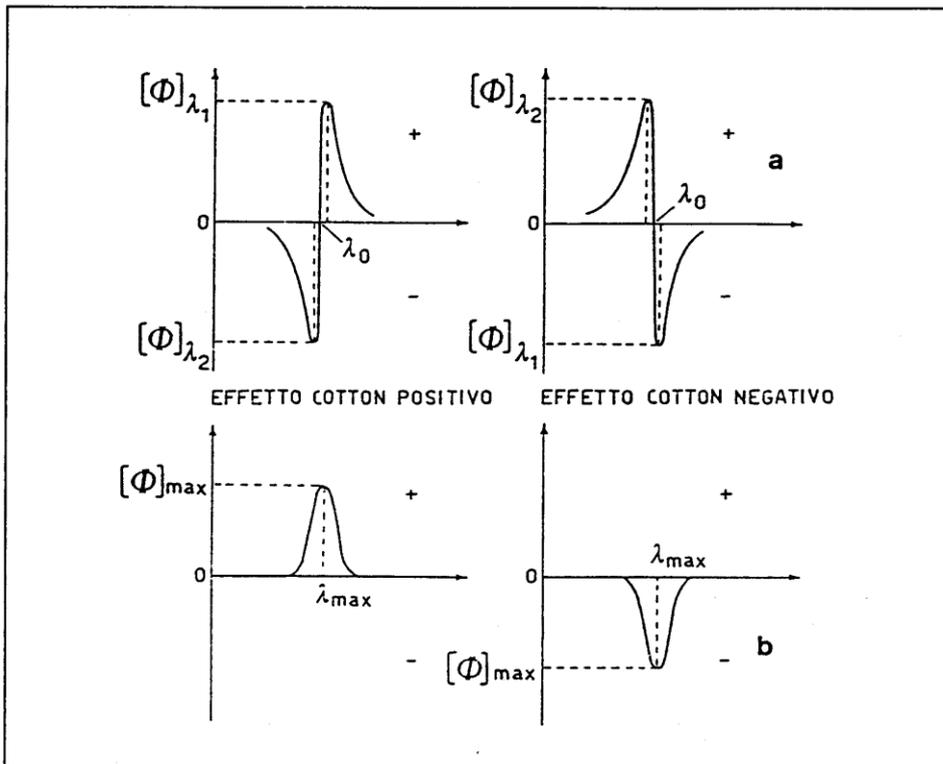


Figura 37 - Effetto Cotton in spettri di: a) dispersione ottica rotatoria, b) dicroismo circolare.

Gli spettri ORD forniscono le stesse informazioni degli spettri di dicroismo, ma questi ultimi sono più utilizzati in quanto più semplici da interpretare in presenza di diverse transizioni otticamente attive.

BIBLIOGRAFIA INTRODUZIONE

- [1] *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, H. S. Nalwa Editor, 1997, John Wiley & Sons e riferimenti annessi.
- [2] R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, *Le Scienze*, **236** (1988), p. 86.
- [3] G. P. Gardini, A. Berlino, *La Chimica e l'Industria*, **73** (1991), p. 764.
- [4] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer*, **37** (1996), p. 5017 e riferimenti annessi.
- [5] A. Bolognesi, M. Catellani, *Bollettino AIM*, **77** (1995), p.11 e riferimenti annessi.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* (1997), p.173.
- [7] M. Lanzi, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, *Synthetic Metals*, **89** (1997), p. 181.
- [8] M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256** (1994), p. 439.
- [9] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Journ. Molec. Structure* **521** (2000), p. 285.
- [10] H. Goto, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules* **35** (2002), p. 4590.
- [11] B. M. W. Langeveld-Voss, M. B. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **31** (1998), p. 6702.
- [12] C. X. Cui, M. Kertesz, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), p. 9661.
- [13] P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995), p. 303.
- [14] H. Goto, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002), p. 7943.
- [15] E. R. Lermo, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, (1999), p. 791.
- [16] G. W. Gray, D. G. McDonnell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **34** (Letters) (1977), p. 211.

-
- [17] V. M. Niemi, P. Knuutila, J. E. Österholm, J. Korvola, *Polymer*, **33** (1992), p. 1559.
- [18] R. D. Mc Cullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L Anderson, *J. Org. Chem.*, **58** (1993), p. 904.
- [19] T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), p. 10087.
- [20] R. M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules*, **23** (1990), p. 1268.
- [21] G. Louran, J. Kruszka, S. Lefrant, M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bayer, A. Pron, *Synth. Met.*, **61** (1993), p. 233.
- [22] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, *Polymer*, **37** (1996), p. 661.
- [23] G. Widawsky, M. Rawiso, B. François, *Nature*, **369** (1994), p.387 ; S.A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science*, **279** (1998), p. 1903 ; M. A. Hempenius, B. M. W. Langeveld-Voss, J. A. E. H van Haare, R. A. J. Janssen, S. S. Sheiko, J. P. Spatz, M. Möller, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998), p. 2798; G.N. Tew, M. U. Pralle, S. I. Stupp *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), p. 9852; W. Li, H. Wang, L. Yu, T. L. Morkved, H. M. Jaeger, *Macromolecules*, **32** (1999), p. 3034; U. Stalmach, B. de Boer, C. Videlot, P. F. van Hutten, G. Hadzioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), p. 5464; H. Wang, H. H. Wang, V. S. Urban, K. C. Littrell, P. Thyagarajan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), p. 855; P. Leclère. Hennebicq, A. Calderone, P. Brocorens, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, *Prog. Polym. Sci.*, **28** (2003), p. 55; J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Angew. Chem.*, **114** (2002) p.339; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) p. 329.
- [24] C. Shmitt, H. G. Nothofer, A. Falcou, U. Sherf, *Macromol. Rapid. Commun.*, **22** (2001), p. 624; H. Wang, M. K. Ng, L. Wang, L. Yu, B. Lin, M. Meron, Y. Xiao, *Ch. Eur. J.*, **114** (2002), p. 3598; U. Asawapirom, R. Günter, M. Forster, U. Sherf, *Thin Solid Film*, **477** (2005), p. 48.
- [25] G. Tu, H. Li, M. Forster, R. Heiderhoff, L. J. Balk, U. Sherf, *Macromolecules*, **39** (2006), p. 4327.

- [26] K. Van der Bergh, J. Huybrechts, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008), p. 9122.
- [27] B. M. W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, J. L. Brédas, *Adv. Mater.*, **1** (1998), p.1343.
- [28] K. Van der Bergh, J. Huybrechts, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008), p. 9122.
- [29] R. D. McCullough, R. L. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **58** (1993), p. 904.
- [30] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Persoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **38** (2005), p. 5554.
- [31] R. Ugo, *Analisi chimica strumentale*, 1972, L. G. Guadagni, Milano.

SCOPO

E' noto che nel caso dei polimeri tiofenici α coniugati la presenza di catene laterali flessibili in opportuna posizione β conferisce processabilità senza compromettere la coplanarità degli anelli tiofenici e quindi senza peggiorare le proprietà ottiche ed elettriche collegate ad una estesa coniugazione π .

I politiofeni processabili più interessanti come materiali organici coniugati sono quelli la cui struttura molecolare non contiene diadi tiofeniche di tipo testa-testa, cioè diadi con i due anelli legati in 2,2' e i sostituenti in posizione 3,3'. Ciò perchè le esigenze steriche dei sostituenti laterali molto vicini non favoriscono, nè in soluzione nè allo stato solido, conformazioni coplanari estesamente coniugate. Anche una regiochimica di sostituzione sempre uguale lungo il sistema coniugato è un requisito strutturale importante che favorisce la coplanarità delle associazioni macromolecolari allo stato solido.

Entrambe queste caratteristiche strutturali desiderabili possono essere ottenute o con sofisticati e laboriosi metodi di polimerizzazione regiospecifici, indispensabili per monomeri non simmetrici, oppure con semplici metodi di polimerizzazione non regiospecifici, ma soltanto se si parte da monomeri oligotiofenici simmetrici contenenti i β sostituenti lontani dalle posizioni di polimerizzazione.

Per i politiofeni 3- sostituiti ^{[1][2]} e per altri tipi di politiofeni sostituiti ^{[3][4]} è stato messo in evidenza recentemente che, se il sostituito in catena laterale contiene un centro chirale enantiomericamente puro, in particolari condizioni la transizione $\pi - \pi^*$ diventa otticamente attiva nel senso che la chiralità viene indotta nella catena principale coniugata, come può essere osservato mediante spettri di dicroismo circolare

Nell'ambito del gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il dottorato oggetto del presente lavoro di tesi, in passato sono stati sintetizzati e caratterizzati politiofeni regioregolari otticamente attivi variamente sostituiti, poli(DMBTT) ^[4] e poli(DEDMBQT) ^[5] (*Figura 38 e Figura 39*) a

partire dai corrispondenti monomeri simmetrici ter- e quinque-tiofenici rispettivamente, con metodi non regiospecifici, utilizzando la comune tecnica di polimerizzazione ossidativa in presenza di FeCl_3 .

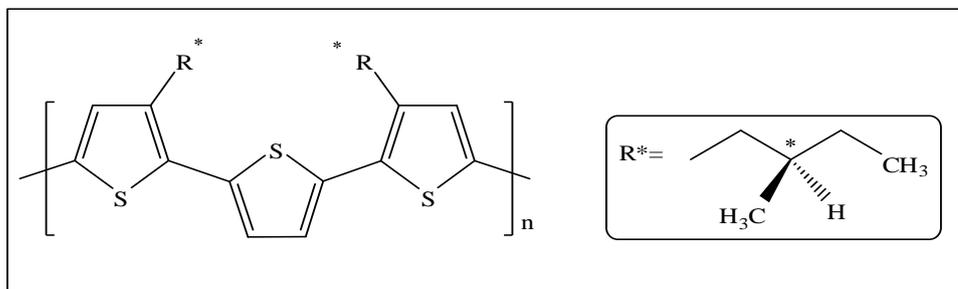


Figura 38 - Poli(DMBTT).

Questi polimeri non presentano attività ottica in soluzione di un buon solvente, mentre risultano notevolmente attivi sotto forma di film sottili o di microaggregati in miscele solvente-non solvente di opportuna composizione.

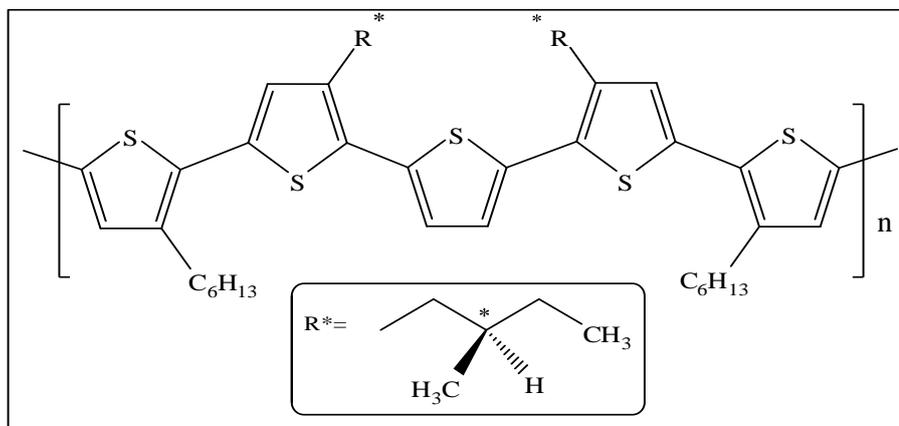


Figura 39 - Poli(DEDMBQT).

Essi presentano al dicroismo circolare (CD) effetto Cotton opposto, sebbene il sostituito otticamente attivo in catena laterale sia, in entrambi i casi, il residuo (S)-2-metil butilico.

Per verificare quanto possa influire la struttura del polimero sulla attività ottica è stato successivamente preparato^[6] un altro derivato politiofenico

regioreolare, poli(DEDMBTT), a più alto grado di sostituzione (*Figura 40*), caratterizzato da maggiore solubilità e processabilità rispetto ai sopra menzionati poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT).

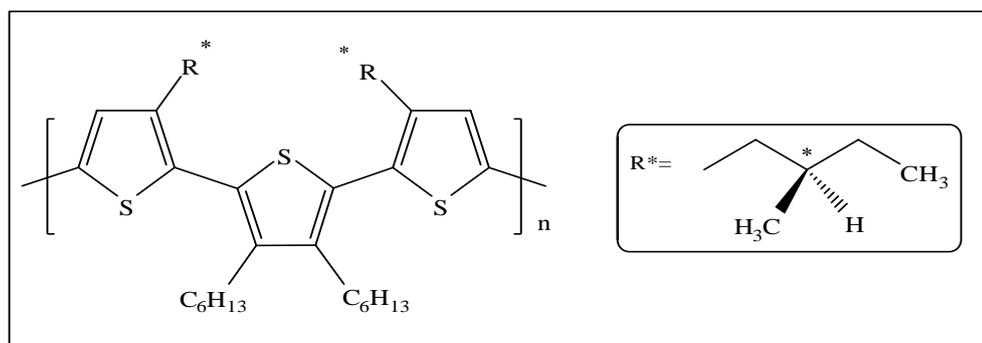


Figura 40 - Poli(DEDMBTT).

In tale ambito, è stato preparato anche il derivato poli(DMBBT) a partire dal corrispondente monomero DMBBT (*Figura 41*).

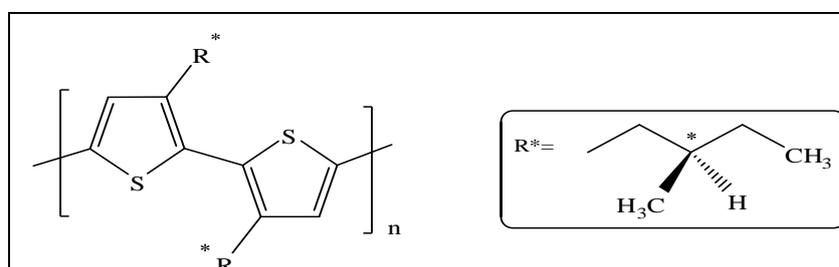


Figura 41 - Poli(DMBBT).

L'indagine CD di questi composti conferma l'importanza della disposizione dei sostituenti lungo la catena politiofenica. Nel caso di poli(DEDMBTT) infatti, a causa dell'elevato ingombro sterico dovuto alla presenza di gruppi esilici, si ottengono microaggregati in conformazioni disordinate, prive di chiralità, mentre per poli(DMBBT) si osserva un'attività ottica che potrebbe derivare sia da aggregati delle macromolecole di tipo π -stacked sia da una conformazione ad elica delle catene.

Si è quindi ritenuto interessante investigare il comportamento di un ulteriore nuovo derivato politiofenico regioregolare sostituito in catena laterale con il gruppo (S)-2-metilbutilico collocato a maggiore distanza dalla catena principale, introducendo uno spaziatore etossilico nella posizione 3 dell'anello tiofenico (

Figura 42).

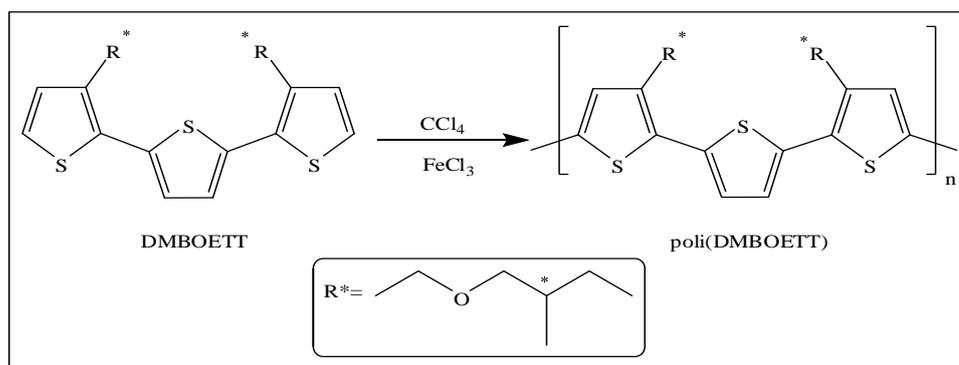


Figura 42 - Sintesi di poli(DMBOETT).

Per questo è stato sintetizzato un nuovo monomero tertiofenico simmetrico 3,3'' di[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene (**DMBOETT**), recante un sostituito otticamente attivo etereo nel primo e nel terzo anello tiofenico, dal quale è stato ottenuto il corrispondente derivato polimerico poli[3,3'' di[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene]

poli(DMBOETT) tramite polimerizzazione ossidativa in presenza di $FeCl_3$.

La sintesi del monomero tertiofenico DMBOETT è stata effettuata sia a partire da 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene che da 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene.

È stata anche effettuata la polimerizzazione di 3,3' di[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2' bitiofene (**DMBOEBT**), ottenuto durante la preparazione del monomero precedente, che ha portato alla sintesi di poli[3,3' di[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2' bitiofene] **poli(DMBOEBT)**, anch'esso regioregolare (*Figura 43*).

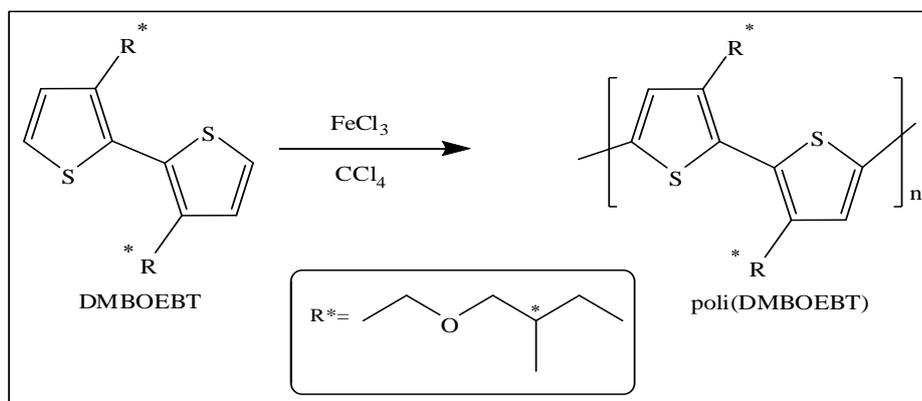


Figura 43 - Sintesi di poli(DMBOEBT).

In prosecuzione del lavoro già svolto sui politiofeni otticamente attivi, si è poi deciso di preparare e caratterizzare poli[3,3''-didodecil-4',3''-di[(S)-(+)-2-metilbutil]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinetiofene] – **poli(DDDMBQT)** (Figura 44) e cioè una nuova struttura politiofenica che avesse le buone proprietà ottiche e chiroottiche di poli(DMBTT) e di poli(DEDMBQT), ma più elevata densità di sostituzione e sostituenti più lunghi e flessibili.

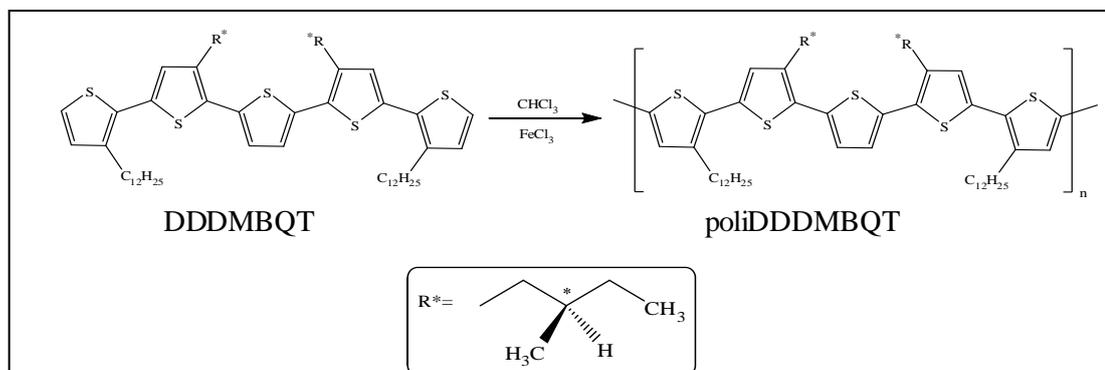


Figura 44 - Sintesi di poli(DDDMBQT).

Successivamente è stato studiato il comportamento spettroscopico allo stato solido di film sottili di poli(DDDMBQT), confrontati con poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT), tutti ottenuti con vari procedimenti di preparazione.

I risultati sperimentali sono interpretati in termini di influenza dei sostituenti laterali sull'estensione di planarità della catene e sulla formazione di aggregati chirali otticamente attivi.

Recentemente è stata iniziata una nuova linea di ricerca nell'ambito dei politiofeni, ispirata all'elevata attenzione che negli ultimi anni è stata prestata ai copolimeri coniugati a blocchi. È noto che se due blocchi sono costituiti da catene polimeriche con proprietà molto diverse, il copolimero ottenuto avrà particolari proprietà morfologiche ed elettroniche, differenti da quelle di entrambi gli omopolimeri di partenza e anche da quelle di una miscela dei due.

Recenti studi hanno inoltre dimostrato che sia le proprietà elettroniche che l'organizzazione supramolecolare di un blocco possono essere influenzate dall'altro blocco.

Per studiare più a fondo questo fenomeno, è stato sintetizzato un nuovo copolimero coniugato a blocchi, non chirale, per mettere a punto la sintesi di un analogo copolimero chirale, attualmente in fase di preparazione.

Il derivato copolimerico ottenuto, P3AT-co-P3AOT è composto da un blocco idrofilico regio regolare poli[3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene]

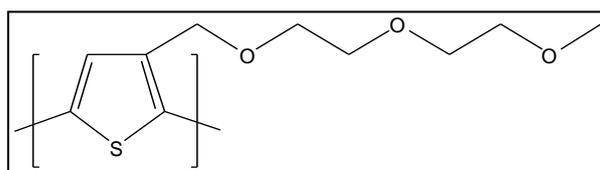


Figura 45 - Poli[3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene].

e da un blocco idrofobico, sempre regioregolare, poli[3(1-octilossi)tiofene].

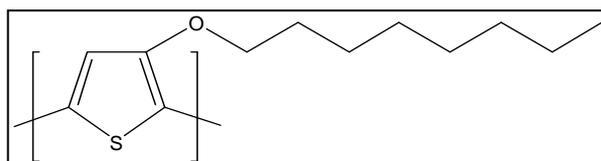


Figura 46 - Poli[3-[1-octilossi]-tiofene].

Il copolimero è stato sintetizzato per mezzo di una reazione di Grignard che permette di ottenere un concatenamento testa-coda regioregolare.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel corso del presente dottorato, sono stati preparati e studiati diversi derivati tiofenici, contenenti un sostituito otticamente attivo. In particolare sono stati sintetizzati nuovi monomeri simmetrici che hanno portato a politiofeni regioregolari.

In questo capitolo verranno riportate sintesi e caratterizzazioni dei composti ottenuti, e verranno esaminate le loro proprietà in soluzione e allo stato solido (spettroscopia UV-Vis, attività ottica e CD), confrontate con quelle di altri politiofeni studiati precedentemente nello stesso gruppo di ricerca e ripreparati per l'ulteriore approfondimento.

Infine verrà riportata la sintesi e la caratterizzazione (GPC, NMR, UV e fluorescenza) di un copolimero tiofenico a blocchi non chirale, utile come modello per la preparazione di un analogo polimero coniugato chirale.

1 Sintesi dei monomeri DMBOETT e DMBOEBT

Il monomero DMBOETT è stato ottenuto per reazione di cross-coupling dealogenativo fra 2,5-dibromotiofene e il reattivo di Grignard del 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene o del 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene descritto di seguito.

1.1 Sintesi di 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene

La sintesi di 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene è stata realizzata mediante il procedimento riportato in *Figura 47*.

L'inserimento del gruppo etero chirale in posizione 3 del tiofene è stato effettuato a partire dall'alcol S(-)-2-metil-1-butanololo (**I**) commerciale, otticamente puro. Questo è tosilato con paratoluenosolfonilcloruro, portando a S(+)-2-metil-1-butil-toluenosolfonato (**II**) con resa quasi quantitativa.

Una soluzione di (**II**) è poi aggiunta lentamente a 2-(3-tienil)etanolo (**III**) salificato con KOH (**IV**).

Dalla reazione si ottiene 3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (**V**), che per bromurazione fornisce 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (**VI**).

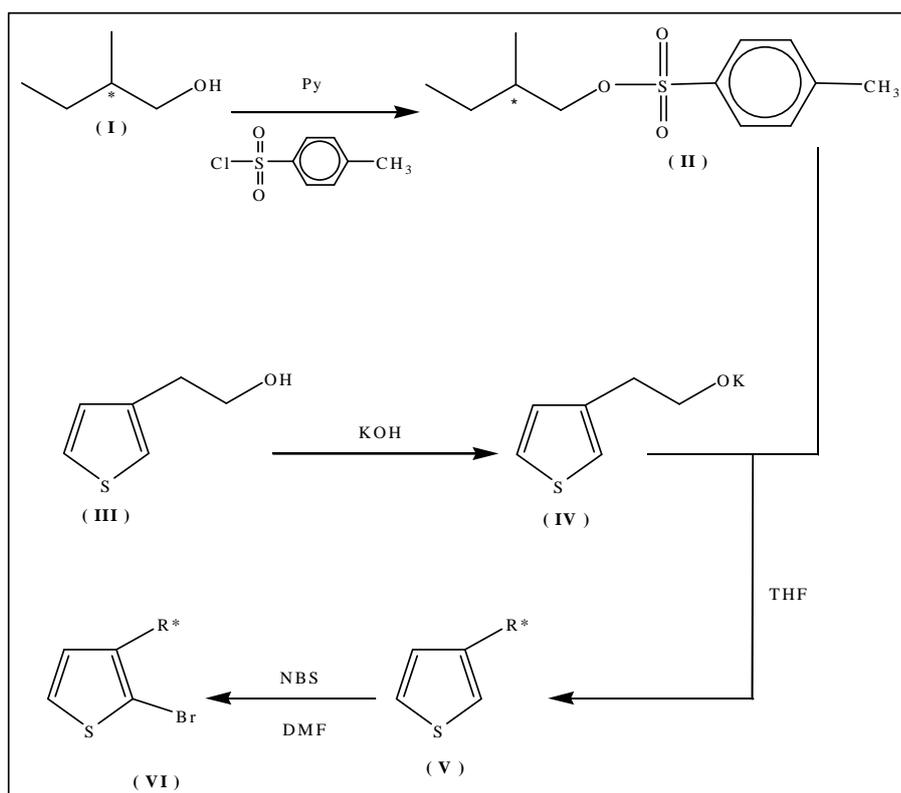


Figura 47 – Schema di sintesi di 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene.

1.2 Sintesi di 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene e cross-coupling

Per testare la diversa reattività dei derivati 2-alogenati nella reazione di cross-coupling, il 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (**VI**) è stato litiato (**VII**) e successivamente iodurato a 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (**VIII**) (*Figura 48*).

I composti **VI** e **VIII**, infine, per trattamento con magnesio, sono trasformati nei corrispondenti reattivi di Grignard (**IX**) e (**X**) che, dopo coupling con 2,5-dibromotiofene (**XI**), producono il monomero DMBOETT.

Poiché durante il processo di sintesi il centro chirale del gruppo metilbutilico non viene mai coinvolto nelle reazioni, la purezza ottica del monomero ottenuto rimane uguale a quella dell'alcool di partenza.

Nel corso della purificazione per via cromatografica di DMBOETT, è stato anche possibile isolare una frazione pura contenente il ditiofene DMBOEBT, probabilmente formatosi per omocoupling del reattivo di Grignard (IX o X). Si è ritenuto perciò interessante polimerizzare anche questo derivato bitiofenico per ottenere un poli(3-alcossi-tiofene) regioregolare, caratterizzato esclusivamente da concatenamenti testa-testa, coda-coda, non riportato in letteratura, allo scopo di avere ulteriori informazioni sul comportamento di questa classe di composti.

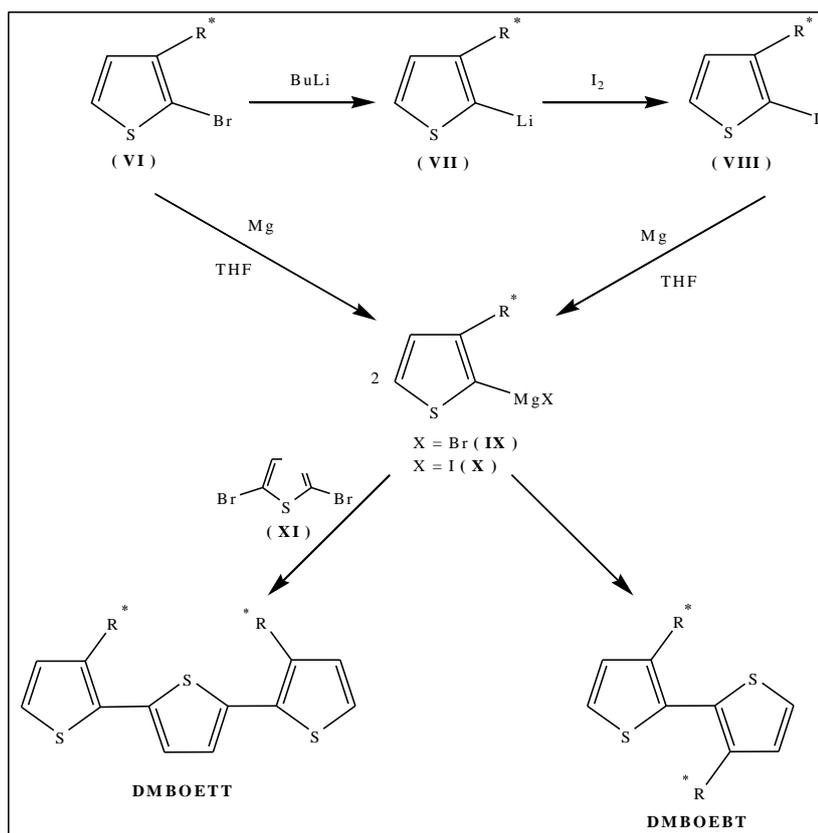


Figura 48 – Schema di sintesi di DMBOETT e di DMBOEBT.

2 Polimerizzazione di DMBOETT e DMBOEBT

La sintesi di poli(DMBOETT) è stata effettuata mediante polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 in atmosfera inerte per 24h, a temperatura ambiente, utilizzando come solvente CCl_4 anziché CHCl_3 , generalmente utilizzato per la polimerizzazione di monomeri tiofenici con FeCl_3 ^[8]. In questo caso è stato utilizzato tetracloruro di carbonio perché indicato come più idoneo ad ottenere pesi molecolari non troppo elevati da monomeri tiofenici molto simili ai nostri. Nel caso del monomero tertiofenico ciò è stato giudicato particolarmente importante, poiché l'assenza del sostituito 2-metilbutossietilico su 1/3 degli anelli tiofenici fa prevedere che il polimero possa essere insolubile già a pesi molecolari non particolarmente elevati, come suggerito dalla letteratura^[9].

Il grezzo di reazione ottenuto viene purificato estraendo al Soxhlet, con metanolo, i componenti di minore peso molecolare (dimero, trimero e tetramero) e il monomero non reagito.

Il metodo di sintesi utilizzato non è regiospecifico e con monomeri monotiofenici 3-sostituiti porta a polimeri non totalmente regioregolari, ma, data la simmetria del monomero utilizzato in questo caso, la polimerizzazione può avvenire con una sola modalità di concatenamento, e condurre ad un polimero totalmente regioregolare.

Tabella 1 - Condizioni di polimerizzazione e caratterizzazione molecolare.

Polimero	Solvente	Conc. monomero (moli/l)	Mn ^a (g/mole)	Poli dispersità ^a (Mw/Mn)	Grado di polim. _b	Resa ^c %
Poli(DMBOETT)	CCl_4	0.029	5100	2.3	11	59 %
Poli(DMBOEBT)	CCl_4	0.029	27200	1.9	69	18 %

a) Determinato per cromatografia a permeazione di gel (GPC).

b) Numero medio di unità ripetenti tertiofeniche o ditiofeniche calcolato in base a Mn.

c) Polimero solubile in CHCl_3 dopo frazionamento.

La sintesi di poli(DMBOEBT) è stata effettuata con le stesse modalità. Il polimero ottenuto è stato frazionato al Soxhlet prima con metanolo, poi con esano, per estrarre gli oligomeri di peso molecolare più elevato e ottenere così un maggiore peso molecolare medio e minore polidispersità del prodotto.

In *Tabella 1* vengono riportate le condizioni di polimerizzazione e i pesi molecolari dei polimeri ottenuti: come si può notare, il peso molecolare medio numerale di poli(DMBOEBT) risulta più elevato di quello di poli(DMBOETT), in accordo con quanto riportato in letteratura^[10]. Infatti, poiché il meccanismo di polimerizzazione è di tipo radical cationico, il monomero tertiofenico è in grado di stabilizzare maggiormente il radicale propagante, rendendolo meno reattivo, rispetto al monomero ditiofenico, che risulta quindi più attivo nella polimerizzazione.

3 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, TGA e DSC di poli(DMBOEBT) e poli(DMBOETT)

3.1 Spettrometria $^1\text{H-NMR}$

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del monomero DMBOETT (*Figura 49a*) è in accordo con la struttura prevista e presenta nella zona dei protoni aromatici a 7.19 e 7.01 ppm due doppietti relativi ai protoni α e β rispettivamente ($J_{\alpha\beta}=J_{\beta\alpha}=5.20$ Hz) presenti negli anelli tiofenici esterni, e un singoletto a 7.1 ppm (atomi di idrogeno γ).

Nella zona dei protoni alifatici si osservano due tripletti a 3.66 ppm e 3.06 ppm, relativi rispettivamente ai protoni metilenici del sostituente in β e α rispetto all'anello tiofenico. Sono presenti anche i previsti multipletti relativi ai protoni metilenici non equivalenti centrati a 3.25 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}$) e a 1.26 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), un multipletto a 1,63 ppm (CH-CH_3) e un multipletto a 0,88 ppm (costituito da un doppietto e un tripetto sovrapposti) relativo ai due gruppi metilici del sostituente 2-metilbutossietilico.

La regione aromatica nello spettro di DMBOEBT (*Figura 49b*) presenta due doppietti a 7.29 e 7.04 ppm ($J_{\alpha'\beta'}=J_{\beta'\alpha'}=5.65$ Hz) relativi rispettivamente ai protoni α' e β' . La zona dei protoni alifatici si presenta del tutto simile a quello del monomero precedente: si osservano due tripletti a 3.52 ($\beta\text{-CH}_2$ legati all'anello tiofenico) e 2.78 ppm ($\alpha\text{-CH}_2$) e multipletti relativi ai protoni metilenici non equivalenti centrati a 3.19 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 1.25 ($\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm, un multipletto a 1.60 ppm (CH-CH_3) e uno a 0.87 ppm (CH_3).

Gli spettri dei due polimeri sintetizzati (*Figura 49c,d*) confermano che in entrambi i casi la polimerizzazione ha avuto luogo esclusivamente nelle posizioni 5 e 5'' per poli(DMBOETT) e 5 e 5' per poli(DMBOEBT) dei

rispettivi monomeri con conseguente formazione di unità concatenate con regolarità.

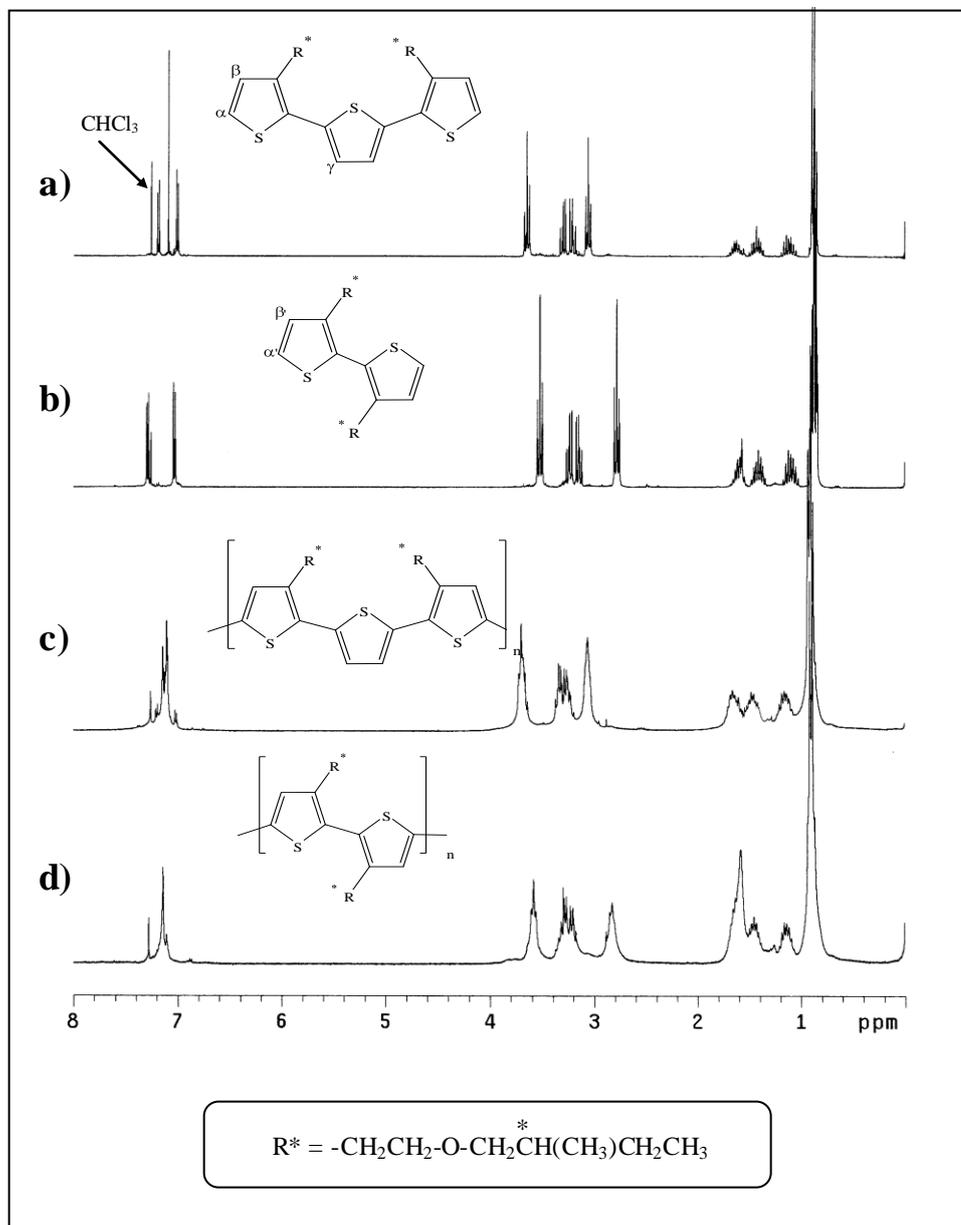


Figura 49 - Spettri $^1\text{H-NMR}$ di DMBOETT (a), DMBOEBT (b), poli(DMBOETT) (c) e poli(DMBOEBT) (d) in CDCl_3 .

Per poli(DMBOETT) si notano due risonanze più intense a 7.15 e 7.11 ppm correlabili solamente ai protoni β presenti lungo la catena politiofenica e, più precisamente, quella a 7.15 ppm ai due protoni equivalenti degli anelli

tiofenici non sostituiti e quella a 7.11 al protone degli anelli tiofenici sostituiti. I segnali meno intensi a 7.18 e 6.91 ppm sono invece dovuti ai protoni delle unità tertiofeniche in terminazione di catena, in particolare ai due protoni vicinali degli anelli tiofenici alchil sostituiti iniziale e finale. Calcoli basati sulla misura dell'integrale dei segnali a 7.18 e 6.91 hanno permesso di ricavare un valore di $M_n = 5800$ g/mol che è in buon accordo con il valore trovato mediante GPC (5100 g/mol).

Per poli(DMBOEBT) si osserva nella regione dei protoni aromatici a 7.15 ppm una sola risonanza intensa (piuttosto allargata), attribuita ai protoni β degli anelli tiofenici 3-metilbutossietil sostituiti. A conferma dell'elevato peso molecolare di questo polimero, si può notare l'assenza di doppietti relativi ai protoni α' e β' (7,29 e 7.04 ppm) degli anelli tiofenici terminali.

3.2 Spettroscopia FT-IR

La *Figura 50* mostra gli spettri infrarossi del monomero DMBOETT e del polimero corrispondente poli(DMBOETT): per DMBOEBT e poli(DMBOEBT) le bande presenti sono del tutto simili.

Nello spettro del monomero si osserva una banda a 3100 cm^{-1} attribuibile allo stretching dei legami $C_{\alpha}\text{-H}$ e una a 3067 cm^{-1} dovuta allo stretching dei legami $C_{\beta}\text{-H}$ dell'anello tiofenico.

Nello spettro del polimero invece si osserva la scomparsa della prima banda (resta una spalla, giustificata dal basso PM, dovuta allo stretching dei $C_{\alpha}\text{-H}$ terminali) mentre rimane un solo segnale leggermente spostato a 3064 cm^{-1} . Ciò dimostra che, come atteso, la polimerizzazione ha avuto luogo solo nelle posizioni α del monomero e sono assenti β -coupling.

In entrambi gli spettri nella zona tra 2959 e 2872 cm^{-1} sono presenti le caratteristiche bande relative allo stretching simmetrico ed antisimmetrico dei CH alifatici. A 1462 cm^{-1} è presente una banda relativa allo stretching

simmetrico C=C degli anelli tiofenici e alla deformazione dei CH/CH₂. Si può notare nel polimero una banda a 1504 cm⁻¹, attribuita^{[11][12]} allo stretching antisimmetrico C=C di strutture politiofeniche α-coniugate. È stato dimostrato che quanto più intensa è questa banda rispetto a quella a 1462 cm⁻¹ (presente anche nel monomero), tanto maggiore è la lunghezza media di coniugazione della catena politiofenica. La presenza di questa banda fa supporre quindi che ci sia una certa estensione di coniugazione in poli(DMBOETT), appena presente in poli(DMBOEBT), che mostra solo un debole assorbimento nel suo spettro a causa dei concatenamenti testa testa (o coda-coda) che sfavoriscono la possibilità di esistenza di tratti di catena di struttura planare .

Altre bande che permettono l'identificazione dei prodotti in esame sono quelle dovute alla deformazione del CH₃ (1376 cm⁻¹), allo stretching del legame etero C-O-C (1110 cm⁻¹) e al bending fuori dal piano dei legami C-H tiofenici nella zona 880-650 cm⁻¹, caratteristiche dello schema di sostituzione dell'anello tiofenico. In particolare, per quanto riguarda lo spettro dei monomeri, gli assorbimenti a 877, 833, 727, 697 e 659 possono essere attribuiti ai legami C-H dei due anelli tiofenici più esterni 2,3-disostituiti, per analogia con gli spettri di 3,3'-dimetil e 3,3'-diesil-bitiofene riportati in letteratura^[13]. Il segnale a 797, presente solo nello spettro del monomero DMBOETT, è invece attribuibile ai legami C-H dell'anello tiofenico centrale 2,5-disostituito^{[11][14]}. Nello spettro dei polimeri non si osservano più segnali attribuibili alla 2,3-disostituzione, ma soltanto una banda a 829 cm⁻¹ assegnabile all'unico legame C-H degli anelli tiofenici 2,3,5-trisostituiti^{[12][14]} formati per accoppiamento tra le posizioni α del rispettivo monomero. Nello spettro di poli(DMBOETT) il segnale dovuto al sistema tiofenico 2,5-disostituito rimane invariato in intensità e frequenza (794 cm⁻¹).

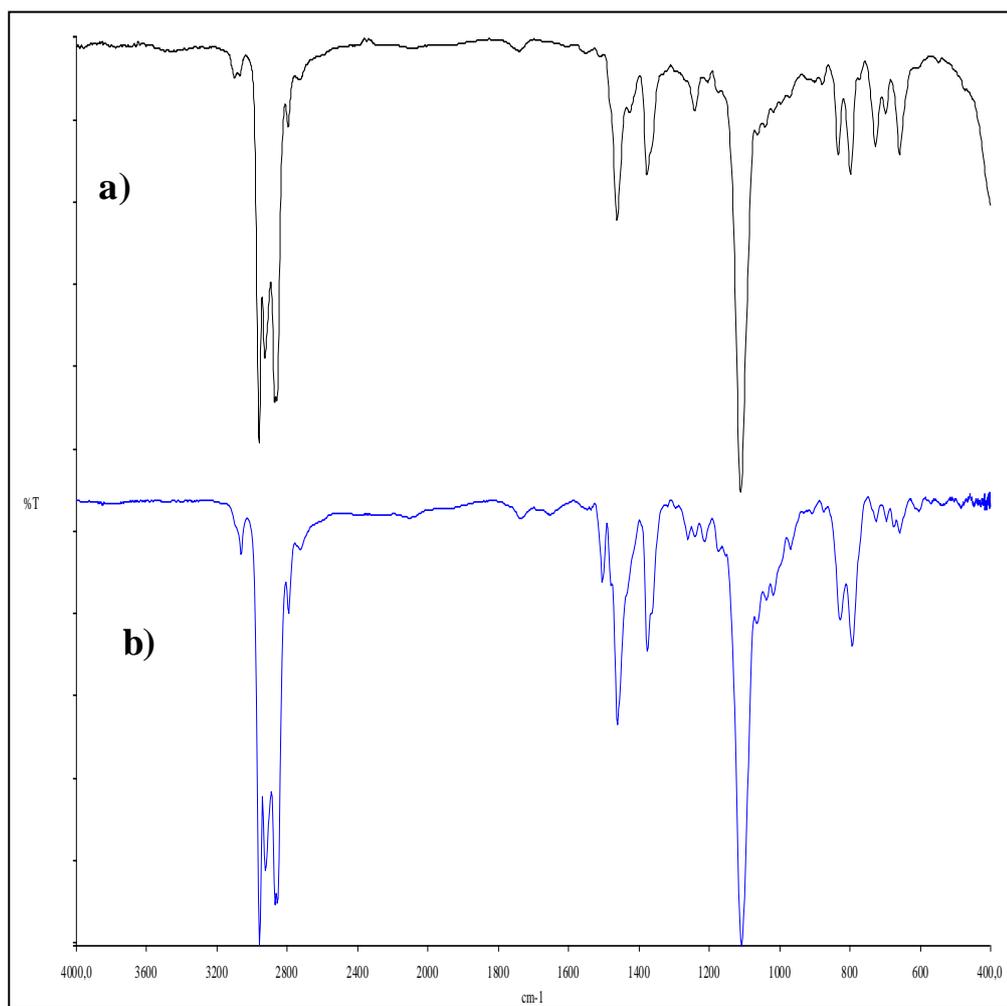


Figura 50 - Spettri FT-IR di DMBOETT (a) e poli(DMBOETT) (b).

3.3 Analisi termiche: TGA e DSC

La caratterizzazione termica di poli(DMBOETT) e poli(DMBOEBT) riguarda la determinazione della temperatura di decomposizione (T_d) mediante analisi termogravimetrica (TGA) alla velocità di riscaldamento di 20°C/min in aria e in azoto e la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) mediante analisi DSC, alla velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min in azoto.

La temperatura di decomposizione mostra un valore molto alto sia in aria che in atmosfera inerte, ad indicare una notevole stabilità termica, nelle condizioni adottate per effettuare la misura. Per poli(DMBOETT) l'onset della decomposizione in aria ($T_d = 404^\circ\text{C}$) si osserva ad una temperatura simile rispetto a quella condotta in azoto ($T_d = 407^\circ\text{C}$), mentre poli(DMBOEBT) mostra una stabilità termica in aria minore, poichè la perdita di peso inizia a 318°C e paragonabile in azoto (410°C). Per entrambi i polimeri la decomposizione in aria procede in due stadi con perdita iniziale delle catene metilbutossietiliche, con velocità analoga fino a circa 700°C, alla quale si ha completa perdita di peso (*Figura 51*). E' da notare che in atmosfera inerte non si ha completa decomposizione a prodotti volatili, ma si ottiene un residuo carbonioso di accentuata entità (dal 17 al 34%).

Le misure DSC effettuate in un intervallo di temperatura compreso tra -50 e 200°C, mostrano solo una transizione termica del secondo ordine attribuita a transizione vetrosa per poli(DMBOETT) e poli(DMBOEBT) ($T_g = 27^\circ\text{C}$ e 30°C rispettivamente) e non compaiono picchi endotermici di fusione, in accordo con il carattere sostanzialmente amorfo di questi materiali allo stato solido.

I valori di T_g osservati risultano inferiori a quelli forniti da altri polimeri ter- e quinquetiofenici alchil sostituiti e possono essere giustificati sulla base del maggiore ingombro e flessibilità del sostituito alchilico degli anelli

tiofenici con conseguente minore possibilità di impaccamento delle macromolecole allo stato solido.

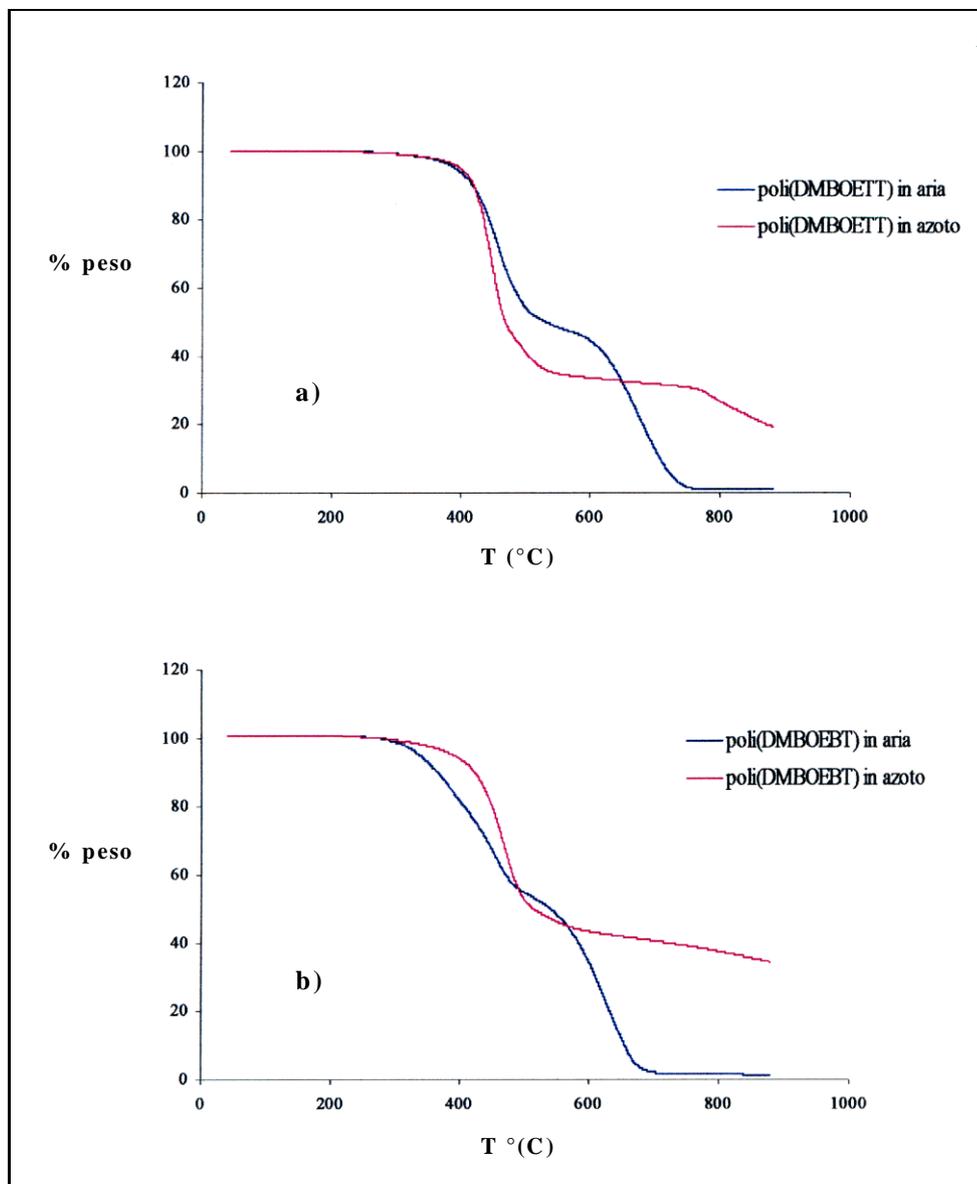


Figura 51 - Analisi termogravimetrica in aria e azoto di poli(DMBOETT) (a) e poli(DMBOEET) (b).

4 Caratterizzazione UV-Vis e CD di poli(DMBOEBT) e poli(DMBOETT)

4.1 Spettroscopia UV-Vis

Gli spettri UV-Vis di poli(DMBOETT) e poli(DMBOEBT) sono stati registrati a temperatura ambiente sia in soluzione cloroformica che allo stato solido (film sottile).

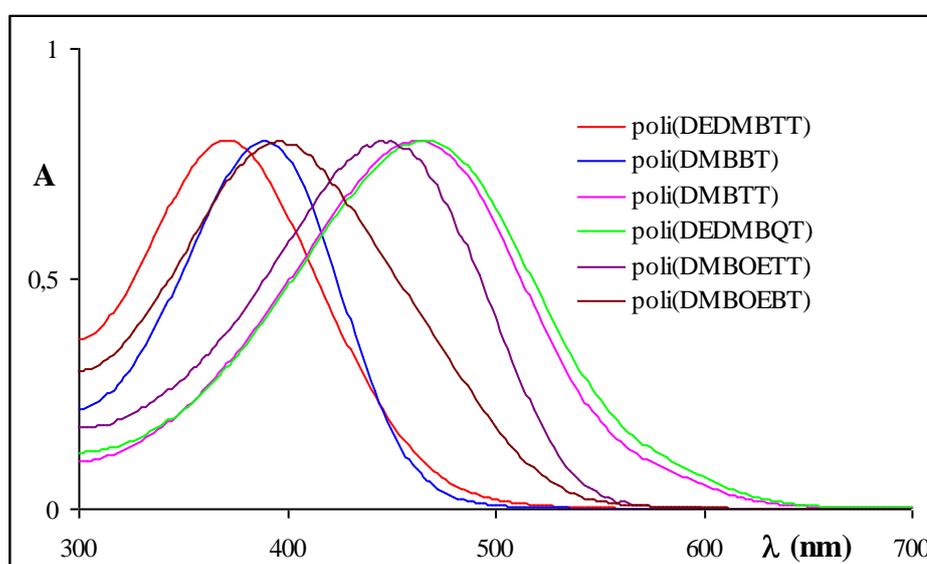


Figura 52 - Spettri UV-Vis di poli(DMBOETT), poli(DMBOEBT), poli(DEDMBTT), poli(DMBBT), poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT) in soluzione di $CHCl_3$.

Le lunghezze d'onda del massimo di assorbimento (λ_{max}) relativo alla transizione elettronica $\pi-\pi^*$ della catena politiofenica coniugata sono riportate in *Figura 52* e *Tabella 2* confrontate con i corrispondenti dati di altri politiofeni regioregolari chirali e non chirali presenti in letteratura.

Dai valori riportati in tabella, si può osservare che il polimero poli(DMBOETT) preparato in questo lavoro di tesi mostra valori di λ_{max} in cloroformio paragonabili a quelli dei politiofeni 3-sostituiti regioregolari non chirali e alcuni PT chirali riportati in letteratura. Ciò indica che in

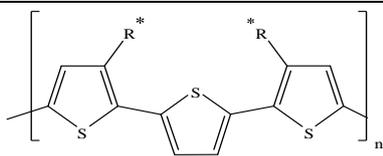
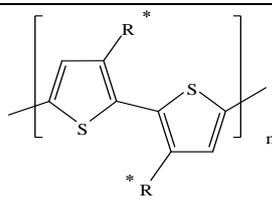
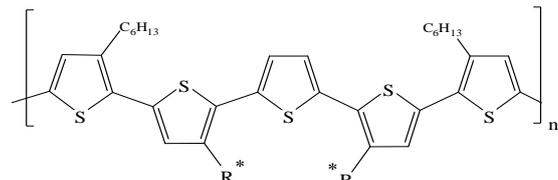
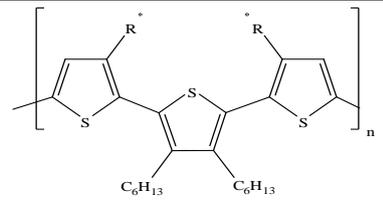
soluzione diluita di buon solvente, cioè in condizioni di massima libertà conformazionale delle macromolecole e in assenza di interazioni intercatena, le singole catene politiofeniche del polimero studiato presentano una coniugazione estesa quanto quella degli altri politiofeni 3-sostituiti considerati. Tuttavia il valore di λ_{\max} di poli(DMBOETT) risulta inferiore a quello di poli(DMBTT) di struttura simile, ma recante in catena laterale il residuo del 2-metil butile, di minore lunghezza, nonché del derivato quinquetiofenico poli(DEDMBQT), di struttura simile a poli(DMBTT).

Questo risultato si può spiegare ammettendo che in soluzione di buon solvente e a temperatura ambiente le richieste steriche dei sostituenti laterali siano le uniche responsabili dei movimenti torsionali degli anelli tiofenici attorno al legame anello-anello. Nei derivati poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT) l'influenza dei sostituenti laterali sul sistema coniugato è ridotta al minimo perché sono tutti regioregolari e non contengono concatenamenti testa-testa, per la particolare distribuzione dei sostituenti lungo la catena principale coniugata, mentre nel caso di poli(DMBOETT) le esigenze steriche del sostituito laterale sono più alte a seguito della sua maggiore lunghezza e i valori di λ_{\max} si abbassano, risultando simili a quelli dei PT 3-sostituiti regioregolari non chirali e dei PT chirali riportati in letteratura.

Tale situazione è ancora più accentuata per poli(DMBOEBT): questo derivato, insieme a poli(DMBBT) e poli(DEDMBTT), che possiedono un grado di sostituzione dell'anello tiofenico uguale o superiore ad uno, presenta concatenamenti testa-testa (o coda-coda) destabilizzanti nei riguardi della possibilità di esistenza di tratti di catena di struttura planare ad elevata coniugazione. Pertanto la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento per questi ultimi derivati risulta inferiore a quella degli altri prodotti riportati in *Tabella 2*.

4. Caratterizzazione UV-Vis e CD di poli(DMBOEBT) e poli(DMBOETT)

Tabella 2 - Dati UV-Vis di poli(DMBOETT) e poli(DMBOEBT) in confronto con quelli di altri politiofeni regio regolari chirali e non chirali.

Polimero	λ_{\max} (nm) in CHCl_3	λ_{\max} (nm) film
 <p>$R^* = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DMBTT)^[15] $R^* = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DMBOETT)</p>	463 445	498 ^a 469
 <p>$R^* = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DMBOEBT)^[6] $R^* = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DMBOETT)</p>	391 396	394 401
 <p>$R^* = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DEDMBQT)^[5]</p>	464	509 ^a
 <p>$R^* = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ poli(DEDMBTT)^[6]</p>	371	370
Altri PT chirali ^{[2][16]}	442-450	-
Poli(3-esiltiofene) ^[17]	446	504; 550 e 600 (flessi)
Poli(3-dodeciltiofene) ^[17]	450	526; 561 e 609 (flessi)

a) Ottenuto per spin coating.

A conferma di quanto detto, si può osservare che, mentre il valore di λ_{\max} dei film di poli(DMBOETT), poli(DMBTT), poli(DEDMBQT) e dei PT regioregolari 3-sostituiti risulta più alto del corrispondente valore in soluzione, per poli(DMBOEBT), poli(DMBBT) e poli(DEDMBTT) esso rimane pressoché uguale.

Uno shift batocromo del massimo di assorbimento dei materiali allo stato solido rispetto a quello della soluzione indica che le catene polimeriche sono più coniugate. Una possibile spiegazione di ciò è basata sull'ipotesi che allo stato solido si abbia una diminuzione delle richieste steriche dei sostituenti laterali, che finirebbe col favorire transizioni della catena politiofenica verso conformazioni più planari e coniugate di quelle esistenti in soluzione.

Per quanto riguarda la struttura fine vibrazionale, la sua assenza è generalmente dovuta al notevole allargamento della banda di assorbimento che indica una distribuzione di lunghezze d'onda attorno al valore massimo ampia e di tipo statistico. Ciò è stato correlato a una discreta flessibilità delle singole catene coniugate e quindi della intera massa solida^{[18][19]}. Al contrario, la presenza di flessi più o meno evidenti a $\lambda > \lambda_{\max}$ indica una distribuzione meno omogenea e non completamente statistica delle lunghezze d'onda dovuta a una maggiore rigidità del polimero allo stato solido. Queste caratteristiche spettroscopiche dello stato solido rispetto a quelle della soluzione possono essere interpretate sulla base del fatto che, dopo allontanamento del solvente, non solo diminuiscono le richieste steriche dei sostituenti laterali, ma in seno alla massa solida devono necessariamente instaurarsi anche interazioni attrattive intercatena (o intracatena, dopo ripiegamento della catena su se stessa). Ovviamente l'entità di queste interazioni è legata alle specifiche caratteristiche strutturali di ciascun polimero, quali la posizione relativa dei sostituenti laterali e la densità di sostituzione^{[18][19]}.

Va comunque sottolineato che il confronto degli spettri allo stato solido dei campioni di *Tabella 2* è meno facile di quello effettuato per le soluzioni cloroformiche. Ciò non solo perché, come abbiamo visto, i dati UV-Vis allo

stato solido sono influenzati dalle differenze strutturali dei polimeri, ma anche perché per uno stesso polimero i dati sono sensibilmente influenzati sia dallo spessore^[17] che dalle condizioni di preparazione dei film stessi^[17].

4.2 Aggiunta di un cattivo solvente alle soluzioni dei campioni polimerici

Allo scopo di osservare le variazioni degli spettri dovute alla progressiva aggregazione delle macromolecole, sono state aggiunte alle soluzioni cloroformiche di poli(DMBOEBT) e poli(DMBOETT) quantità note di un cattivo solvente (metanolo). La presenza di un cattivo solvente dà luogo allo spostamento graduale del massimo di assorbimento verso valori più alti di lunghezza d'onda, fino ad un valore massimo oltre il quale una ulteriore aggiunta di non solvente comporta la precipitazione del polimero.

Tabella 3 - Dati UV-Vis dei polimeri in diverse miscele CHCl₃/MeOH.

Polimero	Solvente	λ_{\max}^a
<i>Poli(DMBOETT)</i>	CHCl ₃ :MeOH (30:70)	535
<i>Poli(DMBOEBT)</i>	CHCl ₃ :MeOH (40:60)	402
<i>Poli(DMBBT)</i> ^[6]	CHCl ₃ :MeOH (70:30)	396
<i>Poli(DMBTT)</i> ^[15]	CHCl ₃ :MeOH (50:50)	480
<i>Poli(DEDMBQT)</i> ^[5]	CHCl ₃ :MeOH (55:45)	496

a) λ_{\max} in nm.

In *Tabella 3* sono riportati i valori di λ_{\max} ottenuti utilizzando la massima quantità di non solvente in grado di produrre il massimo spostamento batocromo prima della precipitazione. Per confronto sono riportati anche i valori ottenuti in precedenza dagli spettri di poli(DMBBT), poli(DMBTT) e

poli(DEDMBQT). Lo stato microaggregato delle macromolecole, che precede la loro precipitazione, si raggiunge per valori di 65-70% in volume di metanolo per poli(DMBOETT), mentre non si ha alcun effetto sulla λ_{\max} per poli(DMBOEBT). Appare pertanto evidente che la transizione da una struttura disordinata (random coil) presente in un buon solvente (CHCl_3) ad una struttura aggregata conformazionalmente più ordinata, con un più elevato grado di coniugazione tra gli anelli tiofenici, si verifica solo per il derivato che possiede minori interazioni steriche tra i sostituenti.

4.3 Caratterizzazione chiroottica mediante spettroscopia CD

Come accennato nell'introduzione, politiofeni con un centro chirale enantiomericamente puro in catena laterale sono stati sintetizzati al fine di studiare la loro capacità di dare origine a conformazioni chirali della catena principale coniugata, a seguito di processi di aggregazione delle macromolecole. Questi stati condensati altamente ordinati possono essere ottenuti in vari modi, i più comuni dei quali sono l'aggiunta di un cattivo solvente a una soluzione del polimero in un buon solvente, l'evaporazione del solvente stesso o il raffreddamento della soluzione o del polimero allo stato fuso.

Una tecnica particolarmente utile per seguire le transizioni conformazionali di sistemi polimerici otticamente attivi è rappresentata dalla spettroscopia CD che, a differenza di quella UV/Vis, consente di osservare la presenza di

Tabella 4 - Spettri CD di politifeni in diverse miscele.

Polimero	Solvente	$\Delta\epsilon_1^a$	λ_1^b	$\lambda_0^{b,c}$	$\Delta\epsilon_2^a$	λ_2^b
Poli(DMBOETT)	CHCl ₃ :MeOH (30:70)	+5.3	610	542	-2.75	444
	THF: MeOH (20:80)	-6,08	527	480	+5.11	445
Poli(DMBOEBT)	CHCl ₃ :MeOH (40:60)	0	-	-	0	-
Poli(DEDMBTT) ^[6]	CHCl ₃ :MeOH (40:60)	0	-	-	0	-
Poli(DMBBT) ^[6]	CHCl ₃ :MeOH (70:30)	3.1	436	408	-7.4	380
Poli(DMBTT) ^[15]	CHCl ₃ :MeOH (50:50)	-174	534	480	115	444
Poli(DEDMBQT) ^[5]	CHCl ₃ :MeOH (55:45)	61	554	499	-38	458

a) $\Delta\epsilon$ espressa in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

b) λ_{max} in nm.

c) punto di crossover.

una fase ordinata chirale nella zona spettrale di assorbimento di un cromoforo asimmetricamente perturbato, mentre non rivela quella priva di ordine chirale.

In *Tabella 4* sono riportati i risultati delle misure di dicroismo effettuate su soluzioni di poli(DMBOETT) e poli(DMBOEBT) in miscela solvente/non solvente, confrontati con quelli ottenuti in precedenza per poli(DEDMBTT), poli(DMBBT), poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT).

In soluzione di un buon solvente (CHCl₃ o THF) tutti i polimeri non mostrano alcuna banda dicroica, indicando che la transizione π - π^* del sistema coniugato eteroaromatico è otticamente inattiva. Ciò è dovuto al fatto che un buon solvente favorisce la mobilità conformazionale delle catene macromolecolari e non permette, almeno a temperatura ambiente, l'assunzione di stabili conformazioni chirali delle catene politiofeniche. Tuttavia, per aggiunta progressiva di un cattivo solvente (MeOH) si ottengono spettri CD (*Figura 53*) che mostrano, come per i polimeri

precedentemente studiati, la progressiva comparsa di evidenti coupling eccitonici, con un cross-over point centrato a una lunghezza d'onda molto vicina alla posizione del massimo di assorbimento UV (*Tabella 3*). Nel caso di poli(DMBOETT) in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ tale punto è collocato ad una lunghezza d'onda maggiore di quella osservata in THF/MeOH ed è perciò indicativo di una planarità molto superiore assunta dalle catene poliofeniche che si aggregano in CHCl_3 .

È interessante osservare anche che il couplet eccitonico mostrato da poli(DMBOETT) appare positivo in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (*Figura 53a*) e negativo nel sistema THF/MeOH (*Figura 53b*). Ciò indica che la chiralità degli stati aggregati è opposta nelle due condizioni, in particolare si ottiene un senso di elica destrorso ^[21] in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ e sinistrorso in THF/MeOH .

Nel caso di poli(DMBOEBT) non si osserva invece alcun effetto dicroico, confermando che i microaggregati prodotti non possiedono attività ottica di origine conformazionale, come suggerito dall'assenza di variazione della λ_{max} passando dalla soluzione al film.

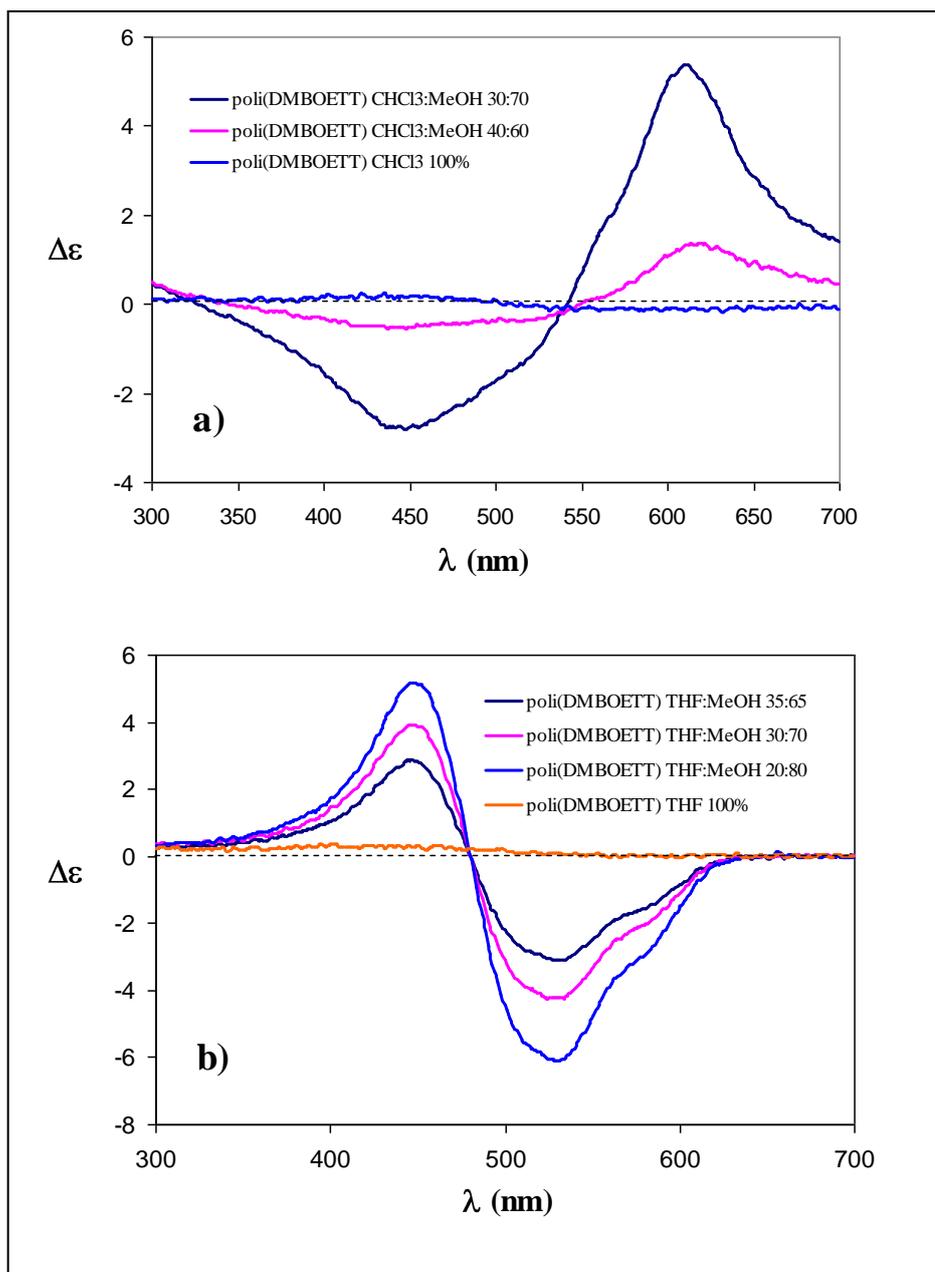


Figura 53 - Spettri CD di poli(DMBOETT) in soluzione di $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (a) e THF/MeOH (b) a diversa composizione.

A dimostrazione che la chiralità di questi sistemi è molto sensibile alle condizioni in cui si effettua l'aggregazione delle macromolecole, impiegando CH_3CN come cattivo solvente si osserva un couplet con effetto Cotton negativo della soluzione di poli(DMBOETT) sia in THF che in CHCl_3 .

Gli spettri CD di poli(DMBOETT) allo stato solido, sotto forma di film sottile, confermano quanto osservato con i microaggregati ottenuti da miscele solvente/non solvente. Il film sottile di poli(DMBOETT) preparato per lenta evaporazione da una soluzione cloroformica, presenta (*Figura 54a*) uno spettro del tutto analogo a quello dei microaggregati da THF/MeOH.

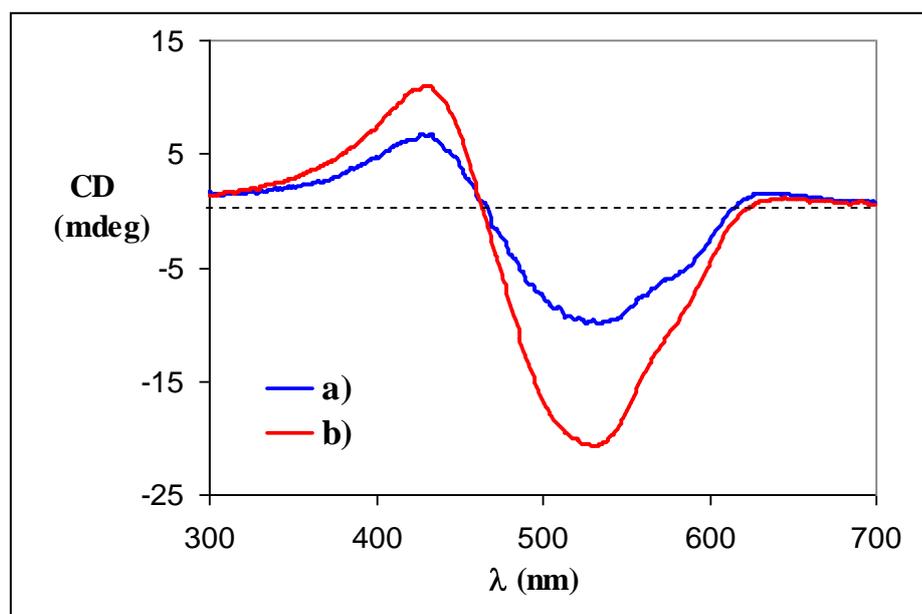


Figura 54 - Spettri CD di film di poli(DMBOETT) tal quale (a) e dopo immersione in pentano (b).

L'intensità delle bande dicroiche aumenta tuttavia trattando il film con pentano (immersione veloce seguita da evaporazione) (*Figura 54b*), secondo un metodo ^[22] che, producendo una parziale solubilizzazione delle catene laterali alifatiche, consente loro una mobilità sufficiente per raggiungere un maggior ordine conformazionale nella massa del materiale. Questo comportamento conferma quindi che la chiralità di poli(DMBOETT) allo stato solido è dovuta ad un impaccamento dissimmetrico delle catene macromolecolari indotto dalle catene laterali otticamente attive. Poiché tali catene possiedono una planarità degli anelli tiofenici superiore a quella

osservata in soluzione, si può supporre che si dispongano in forme aggregate π -stacked aventi una sovrastruttura chirale.

Nel caso invece di poli(DMBOEBT), che presenta un concatenamento testa-testa (coda-coda) degli anelli sostituiti in 3 da un gruppo alchilico abbastanza lungo, che sfavorisce^{[3][23][24]} la loro coplanarità, sia i microaggregati che il film non sono in grado di produrre strutture chirali.

5 Preparazione del monomero DDDMBQT

Il monomero DDDMBQT è stato preparato per reazione del reattivo di Grignard (**II**) del 2-iodo-3-n-dodeciltiofene (**I**) [ottenuto in buona resa (88%) da 3-n-dodeciltiofene e I_2/H_5IO_6] con 5,5''-dibromo-3,3''-di[(S)-(+)-2-metilbutil]2,2':5',2''-tertiofene (**III**)^[5], in presenza di $Ni(dppp)Cl_2$, come riportato in *Figura 55*.

Il monomero, con la stessa purezza ottica del substrato di partenza DMBTT, è stato ottenuto con resa accettabile (53%) dopo purificazione in colonna.

La struttura dei composti non noti, cioè dell'intermedio (**III**) e del monomero, è stata confermata dai dati IR, 1H -NMR, massa e α_D riportati in parte sperimentale.

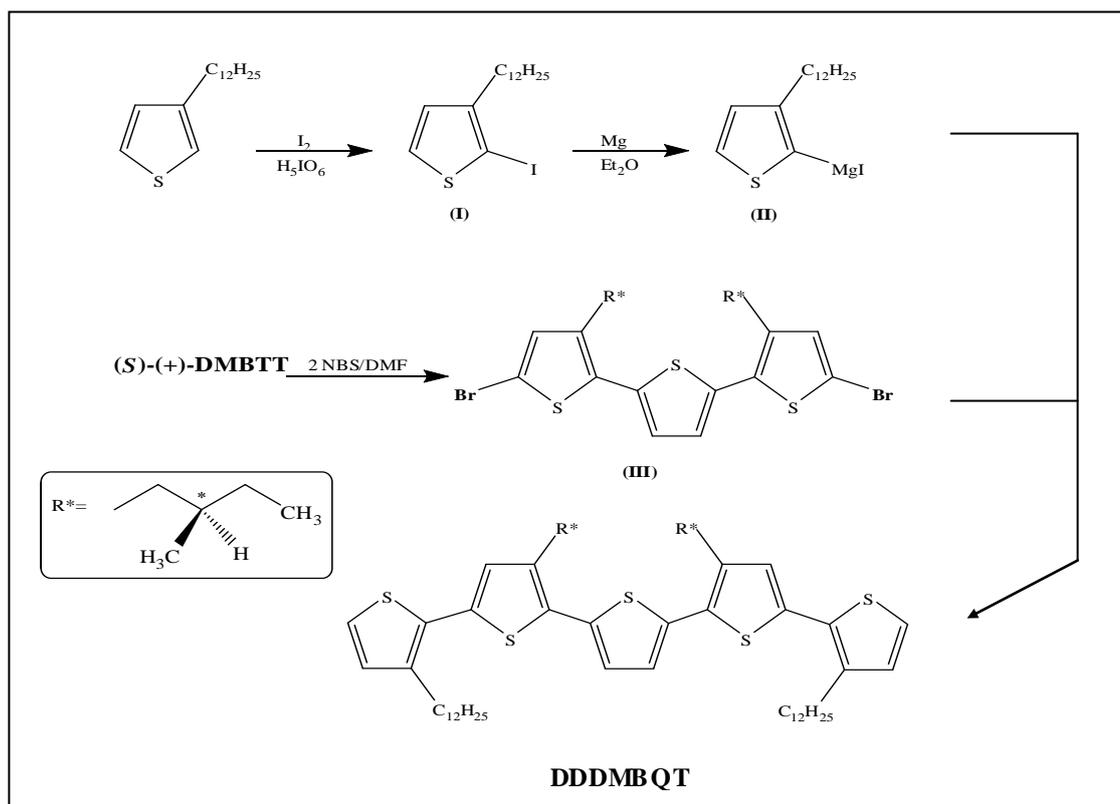


Figura 55 - Sintesi di (S)-(+)-DDDMBQT

6 Polimerizzazione di DDDMBQT

La polimerizzazione ossidativa di DDDMBQT basata sull'uso di FeCl_3 come ossidante è stata effettuata in CHCl_3 , anziché in CCl_4 , come suggerito dalla letteratura quando si presume che i polimeri siano ben solubili al fine di favorire elevate rese in frazione solubile e alto peso molecolare^[9].

La concentrazione di monomero è circa $6 \cdot 10^{-2}$ M, il rapporto molare FeCl_3 /monomero 4, la temperatura quella ambiente e il tempo 15 ore.

Poli(DDDMBQT), è stato ottenuto, allo stato neutro e frazionato mediante estrazioni al Soxhlet con acetone, in resa quasi quantitativa, ma con elevata proporzione di frazione oligomerica non contenente monomero e assenza completa di frazione insolubile.

Nelle stesse condizioni il polimero esilico poli(DEDMBQT) precedentemente preparato, era stato ottenuto, allo stato neutro e frazionato, in resa molto elevata. La frazione oligomerica era percentualmente insignificante. Molto modesta era anche la frazione insolubile.

In accordo con le identiche condizioni di polimerizzazione usate e una plausibile identica reattività dei due monomeri, le due frazioni solubili dei due polimeri hanno mostrato parametri di caratterizzazione molecolare pressoché identici:

Tabella 5 - Condizioni di polimerizzazione e caratterizzazione molecolare di poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT).

Polimero	Solvente	Mn ^a (g/mole)	Mw ^a (g/mole)	Poli dispersità ^a (Mw/Mn)
Poli(DEDMBQT)	CHCl_3	12000	22000	1.83
Poli(DDDMBQT)	CHCl_3	13000	24000	1.85

a) Determinato per cromatografia a permeazione di gel (GPC).

Questi dati, assieme a quelli qualitativi riguardanti la presenza/assenza di polimero insolubile, potrebbero indicare che, nelle condizioni di polimerizzazione utilizzate, mentre il peso molecolare di poli(DEDMBQT) si è molto avvicinato al limite imposto dalla solubilità del polimero, il peso molecolare di poli(DDDMBQT) non ha ancora raggiunto tale limite a causa della migliore solubilità del polimero, dovuta ai sostituenti dodecilici. In altre parole, mentre la polimerizzazione del quinetiofene diesilico può essere considerata praticamente ottimizzata per quanto riguarda i valori di resa e peso molecolare, quella del quinetiofene didodecilico potrebbe ancora condurre, in opportune condizioni di polimerizzazione, a pesi molecolari della frazione solubile più alti di quelli già ottenuti e senza significative diminuzioni della resa, cioè con minima formazione di polimero insolubile.

Un primo tentativo per verificare tale ipotesi è stato fatto con una seconda preparazione di poli(DDDMBQT) in tutto identica alla prima, ad eccezione del tempo di polimerizzazione (25 ore anziché 15 ore). Nonostante questo sensibile aumento del tempo di reazione, non è stata riscontrata alcuna formazione di polimero insolubile. Inoltre, i dati di resa e caratterizzazione, sia molecolare che spettroscopica, del polimero solubile sono risultati uguali, entro i limiti degli errori sperimentali, a quelli del polimero solubile isolato dopo 15 ore di reazione.

Quest'ultimo risultato sembra indicare che le due polimerizzazioni, nelle condizioni in cui sono state effettuate, siano avvenute soltanto finché era presente il monomero, cioè senza alcun coinvolgimento degli oligomeri. Tuttavia, sulla base di quanto fino ad oggi noto sul meccanismo di questo tipo di polimerizzazione^[25], la crescita dei polimeri dovrebbe avvenire per attacco di specie radicaliche o radical-cationiche, derivanti sia dal monomero che dagli oligomeri, a catene polimeriche già cresciute.

Per spiegare il fatto che il peso molecolare non è più aumentato dopo l'esaurimento del monomero o comunque dopo un certo tempo ≤ 15 ore, si possono fare alcune ipotesi:

- le specie radicaliche o radical-cationiche derivanti dagli oligomeri sono molto più stabili di quelle del monomero, e quindi di fatto non partecipano a nessuna fase della polimerizzazione;
- tali specie, pur essendo reattive come quelle derivanti dal monomero, non si sono mai formate per una intrinseca incapacità dell' FeCl_3 a promuoverne la formazione;
- tali specie, pur avendo partecipato, assieme alle analoghe specie derivanti dal monomero, alle fasi iniziali della polimerizzazione, in seguito non si sono più formate per esaurimento dei siti attivi dell' FeCl_3 , o per sua completa complessazione col polimero, cioè in pratica per mancanza di un adeguato eccesso di FeCl_3 .

Al fine di verificare quale di queste ipotesi fosse più attendibile è stata effettuata una terza preparazione di poli(DDDMBQT) durante la quale, mediante prelievi effettuati a tempi opportuni dopo l'aggiunta di eccessi noti di FeCl_3 , è stata seguita la variazione dei parametri molecolari del polimero all'aumentare del rapporto molare FeCl_3 /monomero, inizialmente posto uguale a 4 come per le due precedenti polimerizzazioni. La concentrazione di monomero utilizzata in questo studio è stata scelta, invece, tre volte più bassa ($2 \cdot 10^{-2}$ M). Ciò per agevolare l'effettuazione di un certo numero di prelievi, ma soprattutto per abbreviare i tempi di indagine. Infatti, da un precedente lavoro di tesi^[26] sull'influenza della concentrazione di monomero nella polimerizzazione di (+)-3,3''-DMBTT, era emerso che il peso molecolare cresce molto più velocemente nelle prime 3-5 ore di polimerizzazione che successivamente, e molto più velocemente a bassa concentrazione di monomero che ad alta. Pertanto, dopo ogni aggiunta di FeCl_3 , i prelievi avrebbero potuto essere effettuati anche a tempi di reazione relativamente brevi rispetto alle 15 ore della prima polimerizzazione.

I valori del rapporto molare FeCl_3 /monomero esaminati, oltre a quello iniziale uguale a 4, sono stati 8, 12, e 16, corrispondenti ad aggiunte successive di FeCl_3 in quantità ogni volta uguale a quella iniziale. I risultati

della caratterizzazione molecolare dei quattro prelievi sono tabulati in *Tabella 6* e riportati graficamente in *Figura 56*.

Tabella 6 - Dati di caratterizzazione molecolare ed incrementi percentuali di $\overline{M_w}$ e $\overline{M_n}$ di poli(DDDMBQT) dopo ogni aggiunta di $FeCl_3$.

Moli $FeCl_3$ / Moli monomero	$\overline{M_w}$	$\overline{M_n}$	$\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$	$\frac{\Delta \overline{M_w}}{\overline{M_w}} \cdot 100$	$\frac{\Delta \overline{M_n}}{\overline{M_n}} \cdot 100$
4	18900	10600	1.78	0	0
8	26700	16000	1.67	41.26	50.94
12	28100	17600	1.60	48.67	66.03
16	33600	22200	1.51	77.78	109.43

Il polimero corrispondente al primo prelievo (rapporto molare $FeCl_3$ /monomero = 4 e cinque ore di reazione) ha fornito una frazione oligomerica esente da monomero, nessuna evidenza di polimero insolubile, e, come si può osservare dalla *Tabella 6*, dati di caratterizzazione molecolare del polimero solubile, del tutto simili a quelli delle prime due polimerizzazioni fatte con lo stesso eccesso molare di $FeCl_3$ e arrestatesi con l'esaurimento del monomero. Questi dati, relativi al primo prelievo, indicano, come previsto, che anche la terza polimerizzazione era ormai giunta a compimento. Tuttavia, un raddoppio dell'eccesso di $FeCl_3$ ha portato ad un veloce e sensibile aumento del peso molecolare che poi si è stabilizzato nel tempo e la stessa cosa è accaduta per le altre aggiunte di $FeCl_3$. Gli incrementi percentuali dei pesi molecolari dopo ogni aggiunta di $FeCl_3$, definiti dalla (1), sono riportati in *Tabella 6*.

$$\frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100 = \frac{\Delta M}{M} \cdot 100 \quad (1)$$

$M_2 = \overline{M_w}$ o $\overline{M_n}$ dopo ogni aggiunta di $FeCl_3$; $M_1 = \overline{M_w}$ o $\overline{M_n}$ iniziale

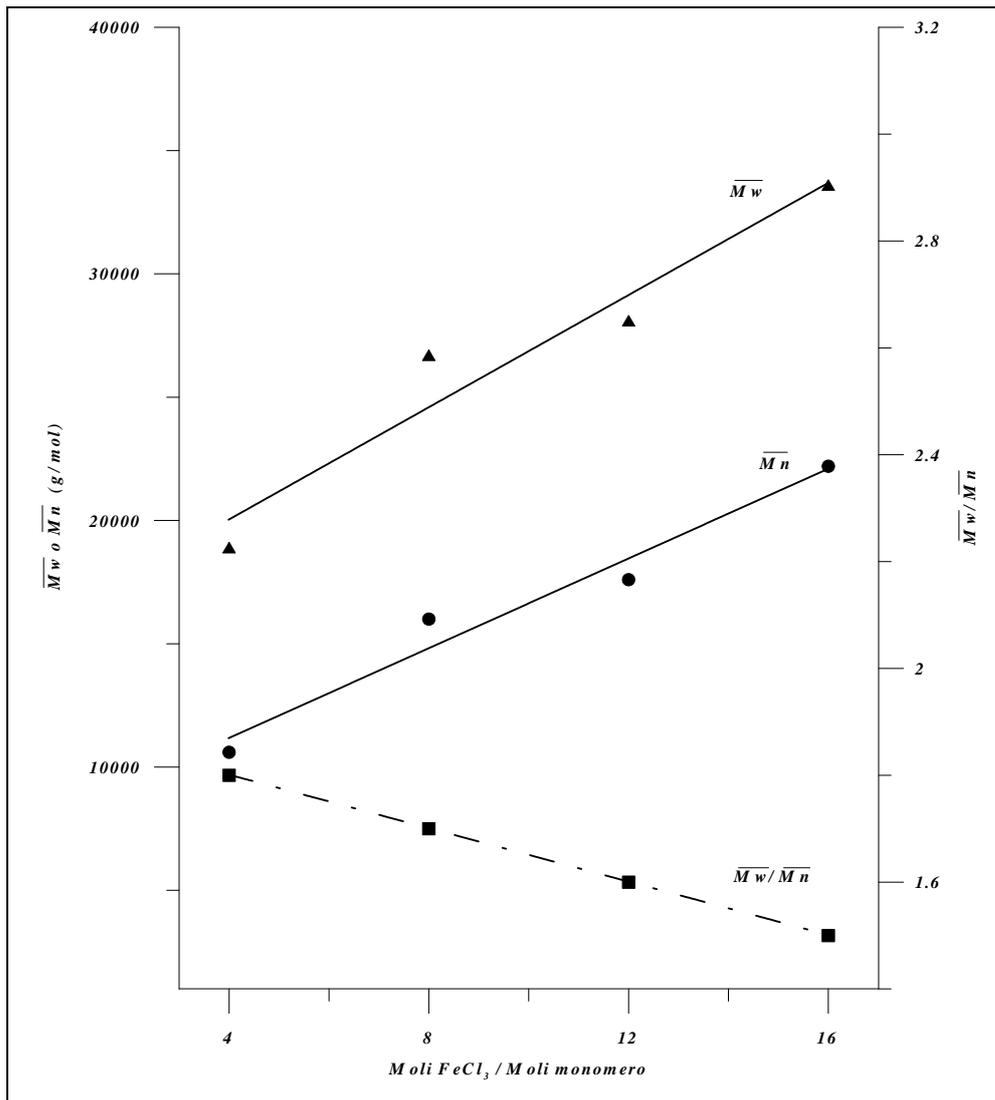


Figura 56 - Variazione di \overline{M}_w , \overline{M}_n e $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ per poli(DDDMBQT) all'aumentare del rapporto molare FeCl_3 / monomero.

Come si può osservare dalla *Tabella 6*, gli incrementi percentuali di \overline{M}_n sono stati sempre superiori a quelli di \overline{M}_w il che giustifica l'andamento decrescente di $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ e corrisponde ad un miglioramento della polidispersità del polimero all'aumentare dell'eccesso di FeCl_3 aggiunto.

7 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, UV-Vis e CD di poli(DDDMBQT)

7.1 Spettrometria $^1\text{H-NMR}$

La *Figura 57* riporta lo spettro completo di poli(DDDMBQT), in particolare di quello a più elevato peso molecolare, e la corrispondente regione aromatica espansa.

Nella regione alifatica dello spettro si osservano multipletti complessi in tre distinti intervalli di chemical shift: a $\delta = 0.8-1.1$ cadono le risonanze dovute a tutti i CH_3 dei sostituenti alchilici; a $\delta = 1.1-1.95$ quelle dovute a tutti i CH e CH_2 , salvo quelli legati agli anelli tiofenici. I segnali di questo tipo di CH_2 cadono normalmente a campi più bassi^[27] e sono osservabili, nel nostro caso, nell'intervallo di $\delta = 2.5-3.0$. Nella regione di chemical shifts dovuti ai protoni aromatici in posizione β , l'espansione mostra tre singoletti a $\delta = 6.96, 7.01$ e 7.11 .

Il singoletto a $\delta = 7.11$ (*Figura 57b*) è stato assegnato ai protoni $3''$ e $4''$ degli anelli tiofenici non sostituiti e quello a $\delta = 7.01$ ai protoni 4 e $4'''$ degli anelli tiofenici legati con configurazione tipo coda-coda. Tali assegnazioni sono basate sui dati $^1\text{H-NMR}$ di polimeri 3,3''-dialchil-2,2':5',2''-tertiofenici precedentemente caratterizzati^{[1][28]}. Di conseguenza il singoletto a $\delta = 6.96$ è stato assegnato all'ultimo tipo possibile di protoni equivalenti e cioè quelli nelle posizioni $3'$ e $4'''$ dell'unità monomerica ripetente.

È interessante osservare che nella espansione della regione aromatica i segnali a $\delta \cong 7.16$ e $\delta \cong 6.92$, dovuti rispettivamente ai protoni in posizione 5, 4 e $3'$ del monomero (*Figura 57a*) e quindi rappresentativi dell'unità ripetente terminale (vedi i dati $^1\text{H-NMR}$ del monomero riportato in parte sperimentale), sono nascosti dal rumore di fondo. Ciò indica un elevato peso molecolare in accordo coi risultati dell'analisi GPC del polimero esaminato.

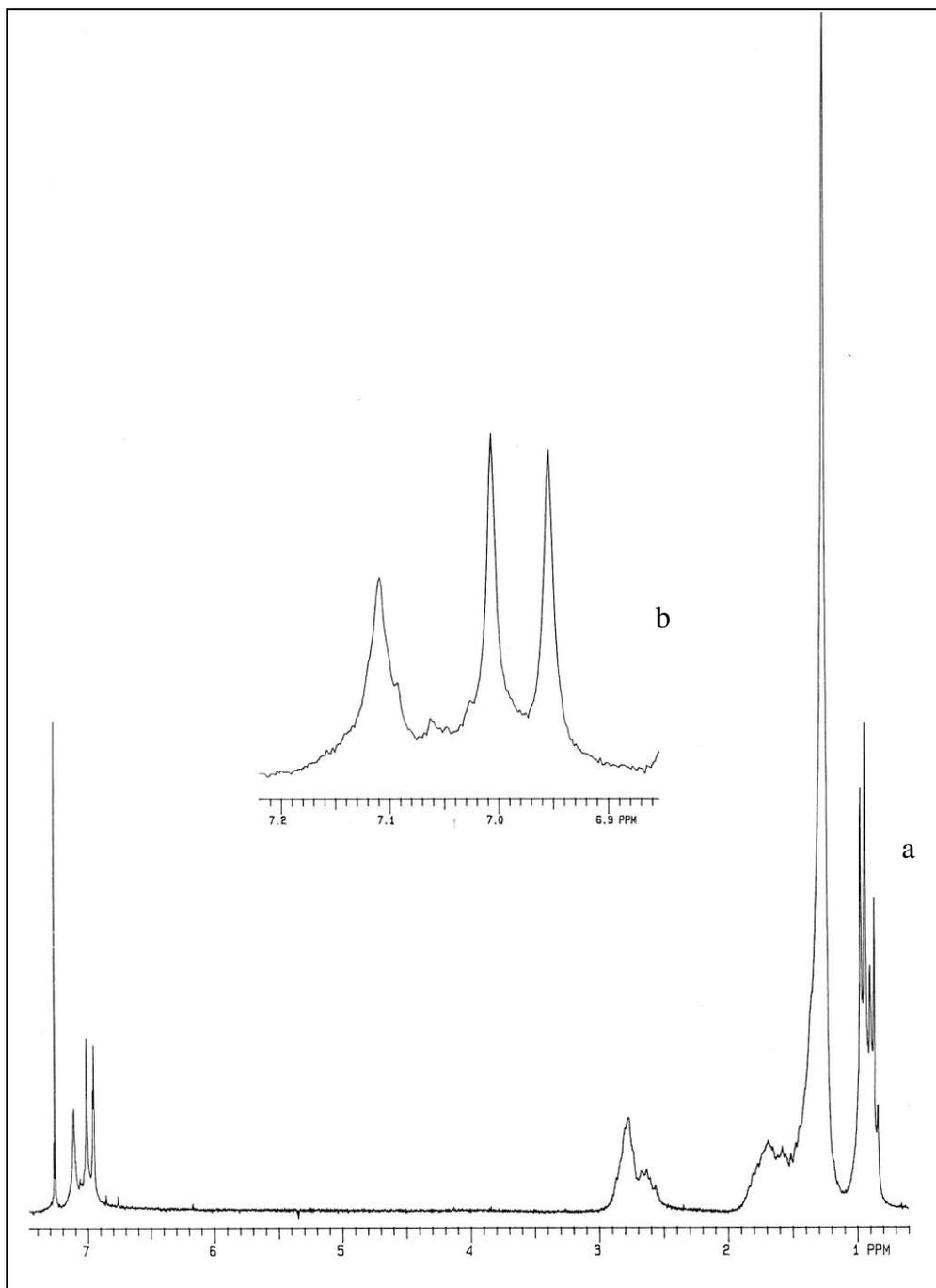


Figura 57 - Spettro $^1\text{H-NMR}$ di poli(DDDMBQT) (ad alto peso molecolare)(a) con espansione della regione aromatica (b).

Per gli altri campioni di polimero, caratterizzati da un peso molecolare notevolmente inferiore, i protoni sia α che β terminali sono più evidenti,

anche se troppo poco per consentire una stima attendibile del grado di polimerizzazione.

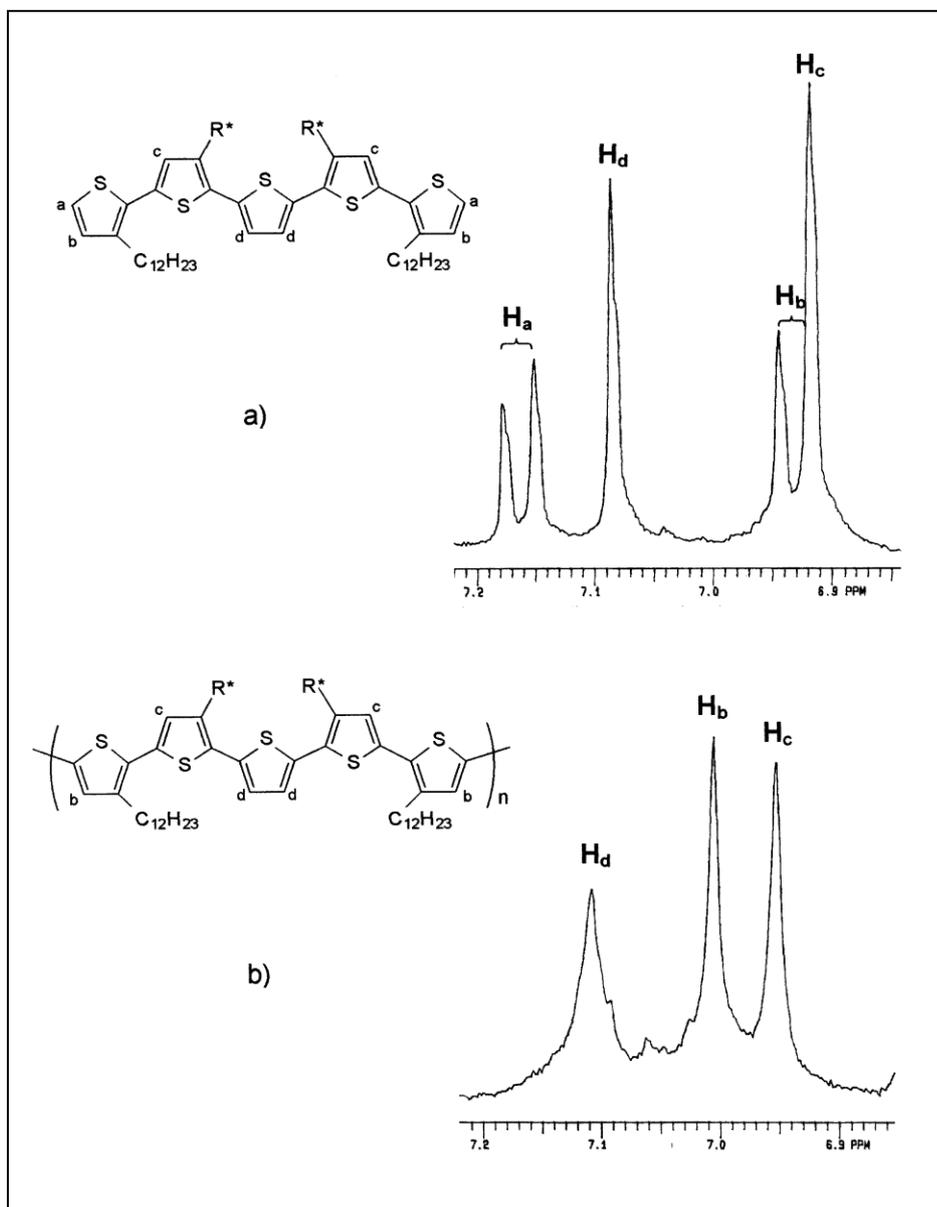


Figura 58 - Spettro $^1\text{H-NMR}$ della regione aromatica di DDDMBQT (a) e poli(DDDMBQT) (b).

7.2 Spettroscopia FT-IR

Nello spettro di poliDDDMBQT la banda relativa allo stretching dei C_α-H del monomero a 3105 cm⁻¹, è assente. Ciò conferma che la polimerizzazione è avvenuta nella posizione α, dell'anello. In più, solo due bande, attribuite al bending fuori dl piano dell'anelo aromatic, sono presenti a 826 e 792 cm⁻¹: la prima, assente nel monomero, è tipica dello stretching del legame C_β-H dell'anello tiofenico 2,3,5-trisostituito ^[12], il secondo, presente anche nello spettro del monomero, è attribuibile al C_β-H dell'anello tiofenico 2,5-disostituito^[29].

A 722 cm⁻¹ si ha la banda relativa al rocking dei CH₂, la quale ha intensità ridotta rispetto alla corrispondente banda nel monomero. Questa contraddizione apparente è stata spiegata ^[5] considerando che l'intensità dell'assorbimento del monomero è dovuta alla sovrapposizione con il bending fuori dal piano del legame C_α-H che cade alla stessa frequenza.

Infine, la presenza nello spettro di un'intensa banda a 1504 cm⁻¹, dovuta allo stretching asimmetrico del legame C=C dell'anello tiofenico, più intensa di quella corrispondente allo stretching simmetrico a 1462 cm⁻¹, è indice di un'estesa coniugazione elettronica degli anelli tiofenici in catena principale⁰.

Tabella 7- Dati IR (cm^{-1}) di poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT).

Polimero	Str. C-H arom. in β	Str. C-H alifatici	Str. C=C di anello asimm.	Str. C=C di anello simm.	CH ₃ def.	Bend. fuori dal piano C-H arom.	CH ₂ rock.
Poli(DED MBQT)	3063	2956 2927 2853	1499	1462	1377	823 795	726
Poli(DDD MBQT)	3063	2957 2922 2853	1504	1462	1377	826 792	722

7.3 Spettroscopia UV-Vis

Lo spettro UV di poli[(S)-(+)-DDDMBQT] in soluzione di buon solvente (CHCl_3). La *Figura 59* mostra un massimo di assorbimento 456 nm ($\epsilon = 42900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) correlato alla transizione elettronica $\pi-\pi^*$ del sistema eteroaromatico coniugato.

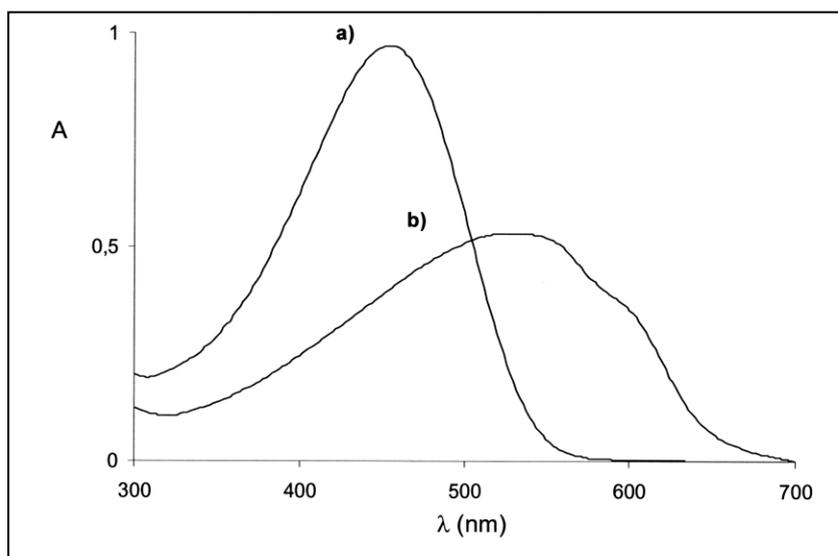


Figura 59- Spettro UV-Vis di poli[(S)-(+)-DDDMBQT] in cloroformio (a) e in miscela $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (b).

In generale, poli(DDDMBQT) mostra valori di λ_{max} in cloroformio paragonabili a quelli di poli(3,3''-DMBTT) e sensibilmente più alti di quelli dei politiofeni 3-sostituiti regioregolari chirali e non chirali. Ciò indica che le singole catene politiofeniche di questo polimero sono più coniugate di quelle dei politiofeni 3-sostituiti. Questo risultato può essere spiegato ricordando che in soluzione di buon solvente e a temperatura ambiente le richieste steriche dei sostituenti laterali sono le uniche responsabili delle transizioni torsionali degli anelli tiofenici attorno al legame anello-anello. Anche se l'influenza dei sostituenti laterali sul sistema coniugato è ridotta al minimo per tutti i polimeri confrontati perché tutti sono regioregolari e non contengono configurazione testa-testa, bisogna comunque ammettere che le esigenze steriche dei sostituenti laterali dei politiofeni 3-sostituiti siano più alte di quelle dei politiofeni ottenuti da monomeri oligotiofenici. Ciò potrebbe dipendere dalla minore densità di sostituzione di questi ultimi, ma anche dalle peculiarità di distribuzione dei loro sostituenti lungo la catena principale coniugata.

Come previsto, in seguito all'aggiunta di un cattivo, come MeOH, la λ di assorbimento massimo si sposta verso valori maggiori. Il solvatocromismo osservato può essere attribuito ad una transizione delle macromolecole da uno stato disordinato di tipo random coil, ad uno più ordinato, di tipo π -stacked, originato dal self-assembling delle catene politiofeniche in seguito a interazioni π - π^* intercatena^{[30][31]}.

7.4 Caratterizzazione chiroottica mediante spettroscopia CD

Lo spettro DC di PDDDMBQT (*Figura 60*), in presenza di CH_3OH (non solvente), in quantità opportuna per avere, a parità di concentrazione finale del polimero, un rapporto $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (v/v) = 55/45, mostra, in corrispondenza del massimo della banda di assorbimento π - π^* dello spettro

UV/VIS a circa 495 nm, un effetto Cotton positivo a $\lambda > 495$ nm ed un effetto Cotton negativo a $\lambda < 495$ nm. A circa 600 nm inoltre, in corrispondenza di un flesso vibronico osservabile alla stessa λ nello spettro UV/Vis, lo spettro di DC mostra un flesso dicroico positivo.

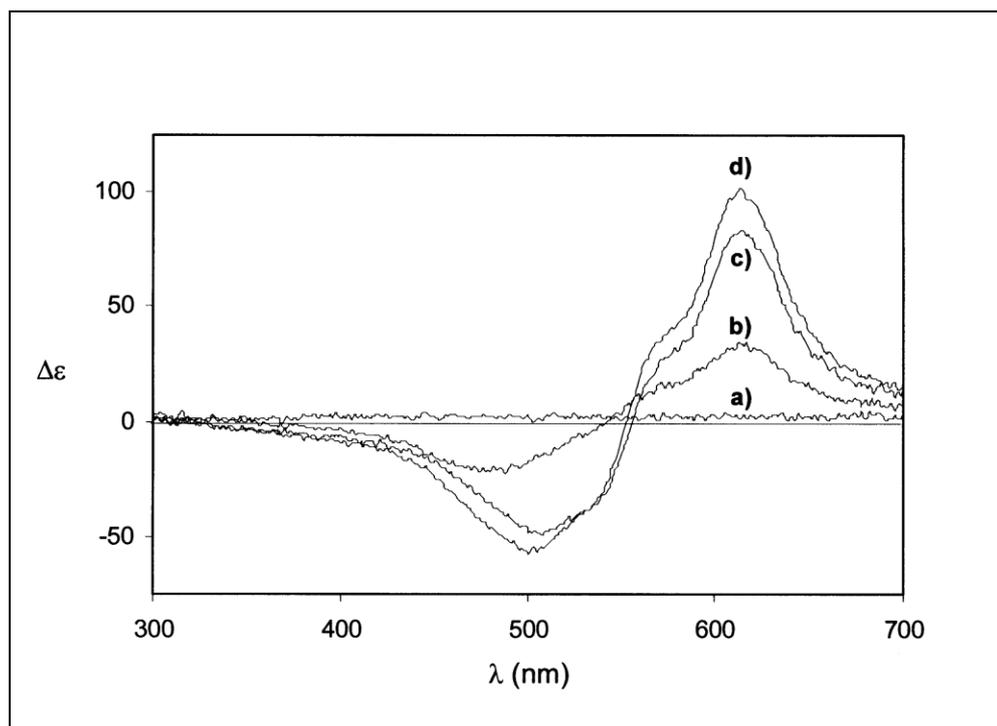


Figura 60 - Spettro di DC di poli(DDDMBQT) in CHCl_3 (a) e $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ in differenti rapporti.

Il tentativo di ottenere gradi di aggregazione ancora maggiori e quindi maggiore attività ottica usando ulteriori aliquote di cattivo solvente, comporta la rapida precipitazione del soluto, rendendo impossibile l'osservazione degli stati aggregati ancora presenti nella fase liquida omogenea.

8 Attività ottica di film sottili

Per verificare quanto il metodo di preparazione di un film e il suo spessore possano influire sull'attività ottica di un materiale, è stato studiato il comportamento di film sottili di poli(DDDMBQT) confrontato con quelli di poli(DMBTT) e poli(DEDMBQ). Tali polimeri sono caratterizzati dalla presenza dello stesso sostituente chirale in catena laterale e differiscono per la presenza o meno di una catena n-alchilica lineare (C-6 o C-12) laterale.

In particolare, sono stati preparati e caratterizzati film ottenuti per casting o per spin coating, sia allo stato nativo che dopo trattamento con pentano per favorire una conformazione più ordinata delle catene allo stato solido⁰.

Gli spettri UV-Vis dei film così preparati, mostrano un massimo di assorbimento, correlato alla transizione elettronica $\pi-\pi^*$ del sistema aromatico coniugato, nel range 470-510 nm (*Tabella 8*); altri segnali sono presenti in alcuni cast film di poli(DEDMBQT) a circa 600 nm, e sono solitamente assegnati alle bande vibroniche originate dall'aumento dell'ordine tridimensionale delle macromolecole.

Si può notare che la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento aumenta all'aumentare della lunghezza del sostituente alchilico, in accordo con una maggiore coniugazione della catena principale.

Tabella 8- λ di assorbimento massimo (nm) per spin coated (sc) e cast (cc) film di poli(DMBTT), poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT) allo stato nativo e dopo immersione in pentano (sc+p e cc+p, rispettivamente)^{a)}.

poli(DMBTT)		poli(DEDMBQT)		poli(DDDMBQT)	
sc	cc	sc	cc	sc	cc
472	488	488	493	496	496
sc+p	cc+p	sc+p	cc+p	sc+p	cc+p
488	486	505	492	508	493

a) Valori determinati per 4-7 film sottili di ciascun polimero.

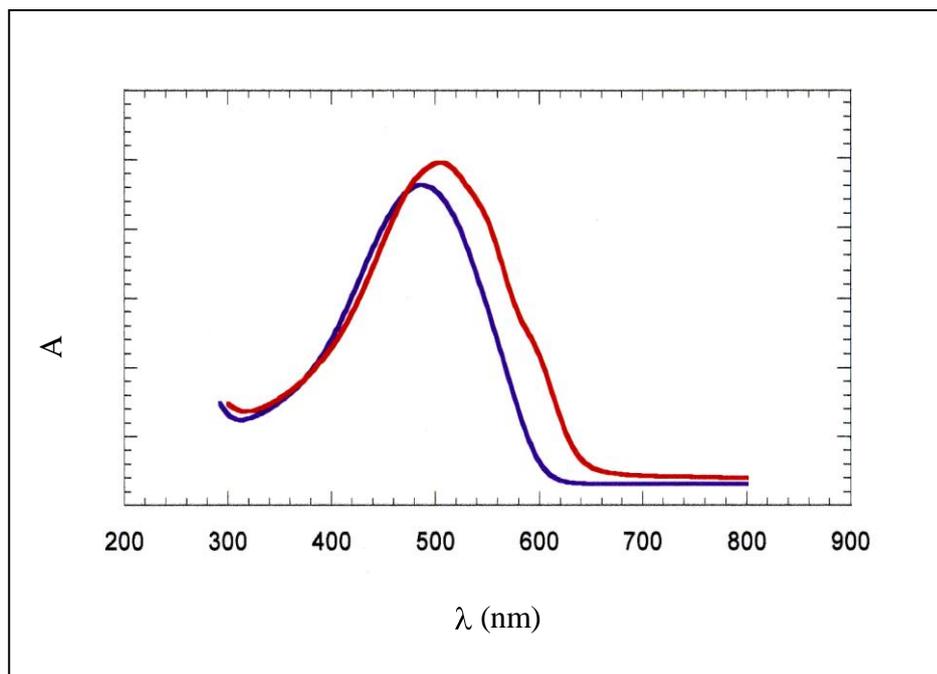


Figura 61 - Spettri UV-Vis di spin coated film di poli(DEDMBQT) allo stato nativo (linea blu) e dopo trattamento in pentano (linea rossa).

I film sottili ottenuti per spin coating danno segnali CD di intensità trascurabile nel caso di poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT), e di bassa intensità per poli(DDDMBQT). I cast film mostrano bande CD di intensità maggiore rispetto ai campioni preparati per spin coating (*Tabella 8*). Ciò conferma che una più lenta evaporazione del solvente, come si ha nel caso del processo di casting, favorisce una maggiore organizzazione chirale dei film in fase di formazione.

Allo stesso tempo però, il trattamento con pentano di film ottenuti per spin coating, permette di ottenere una significativa attività ottica con aumento dell'intensità dei segnali con lo spessore dei campioni. Come esempio possiamo osservare la comparsa di una spalla attorno ai 600 nm negli spettri di poli(DMBTT) e poli(DEDMBQT) (*Figura 62 e Figura 63*).

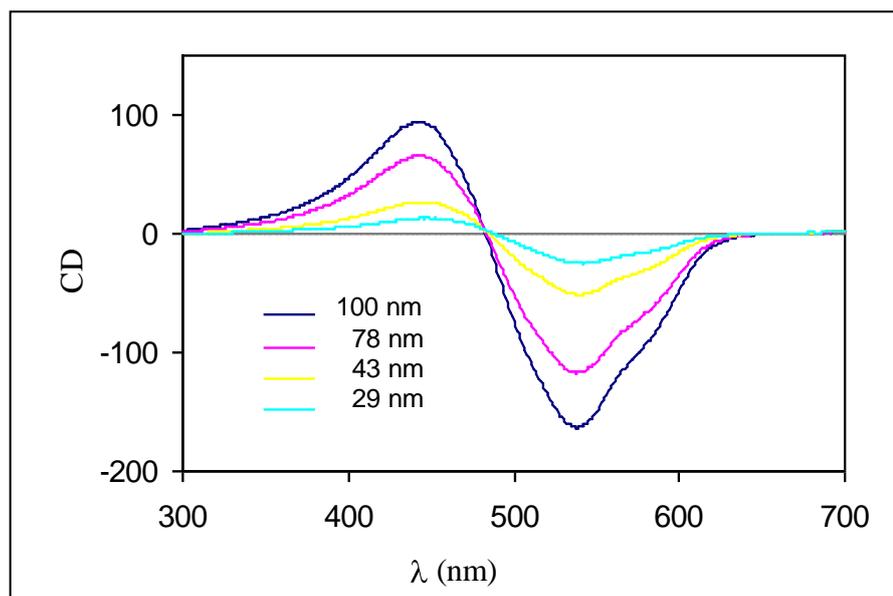


Figura 62 - Spettri CD di spin coated film di poli(DMBTT) a differenti spessori, dopo trattamento con pentano

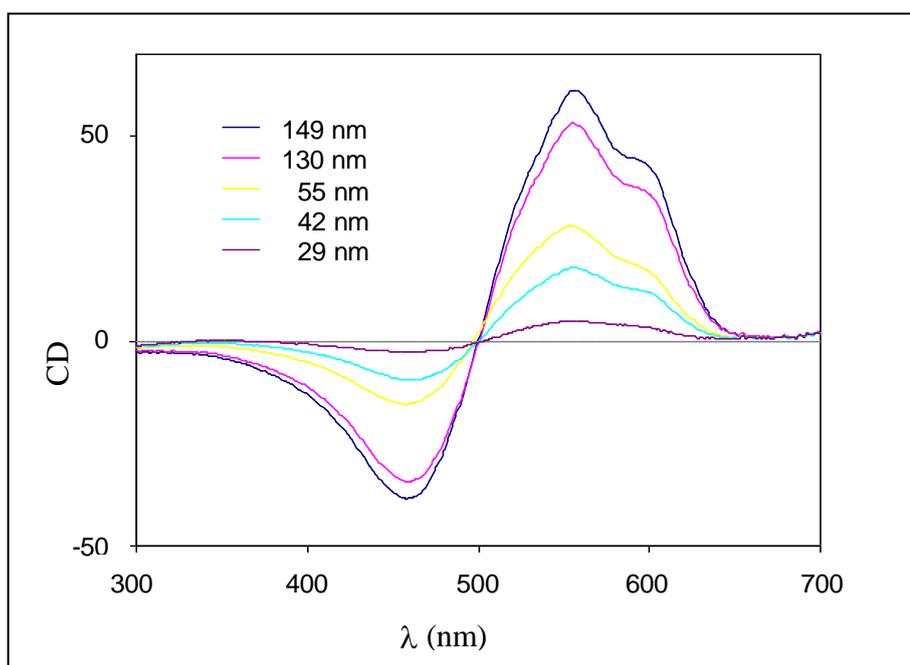


Figura 63 - Spettri CD di spin coating film di poli(DEDMBQT) con differenti spessori dopo trattamento con pentano.

Anche nel caso dello spin coating film di poli(DDDMBQT), i segnali CD sono significativamente aumentati dal trattamento con pentano (*Figura 64*). Al contrario, gli spettri dei cast film sono scarsamente influenzati dal trattamento con pentano, fatta eccezione per quello di poli(DDDMBQT), che mostra la comparsa di una banda attorno ai 604 nm, correlata con il segnale vibronico presente alla stessa λ nello spettro UV, con un pronunciato shift batocromico di tutti i segnali (*Figura 65*).

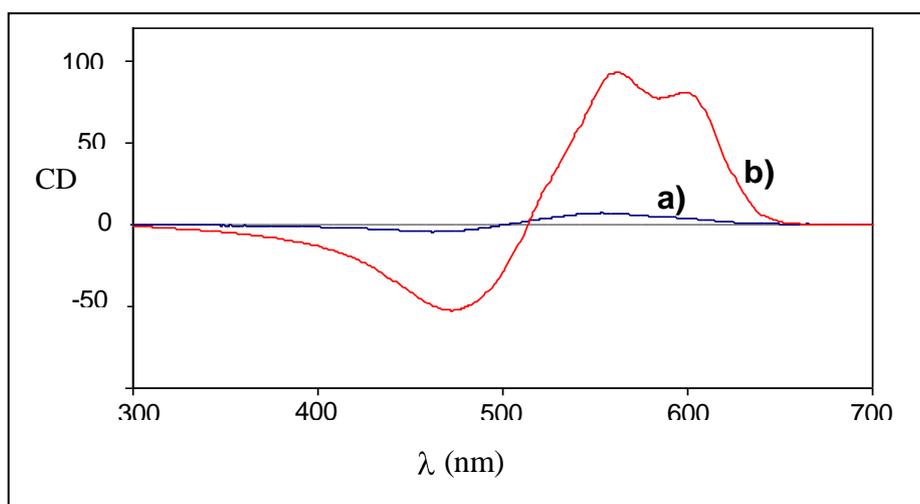


Figura 64 – Spettri CD di spin coated film di poli(DDDMBQT) allo stato nativo (a) e dopo trattamento con pentano (b).

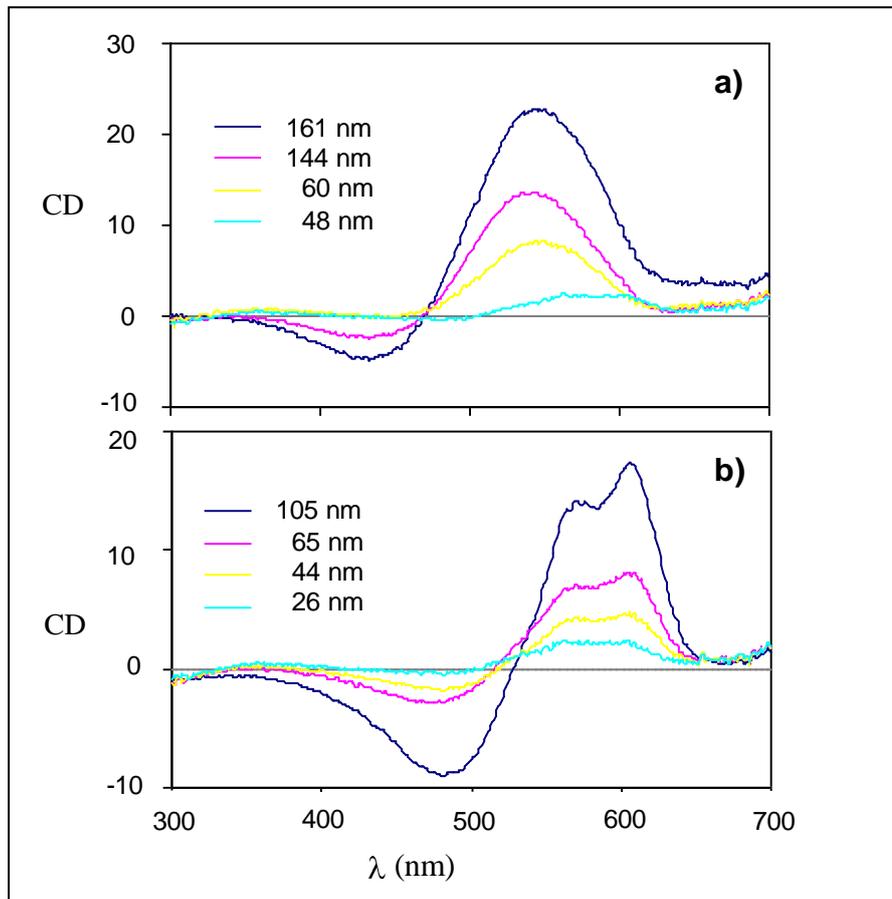


Figura 65 - Spettri CD di *casted* film di poli(DDMBQT) allo stato nativo (a) e dopo trattamento con pentano (b), con spessori diversi.

Tabella 9 – Valori del massimo di attività ottica (*mdeg*) alle λ (nm) indicate fra parentesi, derivanti da spettri CD di *spin coated* (SC) e *casted* (c) film di poli(DMBTT), poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT) allo stato neutro e dopo immersione in pentano(sc+p and cc+p, rispettivamente)^{a)}.

poli(DMBTT)		poli(DEDMBQT)		poli(DDDMBQT)	
sc	cc	sc	cc	sc	cc
inattivo	- 40 (578, sh) - 82 (532) 0 (479) + 52 (438)	inattivo	+ 137 (610) + 116 (576) 0 (528) - 85 (474)	+ 7 (551) 0 (502) - 4 (463)	+ 23 (550) 0 (469) - 5 (432)
sc+p	cc+p	sc+p	cc+p	sc+p	cc+p
- 88 (583, sh) - 162 (538) 0 (483) + 94 (444)	- 37 (584, sh) - 68 (536) 0 (480) + 39 (437)	+ 44 (595, sh) + 61 (554) 0 (499) - 38 (458)	+ 106 (609) + 92 (580) 0 (532) - 66 (476)	+ 81 (598) + 93 (563) 0 (514) - 52 (470)	+ 20 (606) + 17 (570) 0 (523) - 8 (480)

a) Dati ottenuti dagli spettri CD più intensi per ciascun campione (sh: shoulder). Il punto di crossover della banda dicroica ha attività ottica pari a zero

I segnali CD riportati in *Tabella 9* sono correlati agli assorbimenti UV-Vis e mostrano la comparsa di un effetto Cotton positivo per poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT) e negativo per poli(DMBTT). Questo indica che allo stato aggregato poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT) hanno chiralità opposta rispetto a poli(DMBTT).

Comportamento analogo è stato osservato per gli stessi campioni quando lo stato aggregato è originato dall'aggiunta di aliquote di non solvente^{[5][32]}. È noto infatti che il segno dell'attività ottica di poliofeni chirali può essere influenzato dal tipo di solvente^{[30][33][34]} e dalla composizione di miscele di solventi⁰. Nel caso in oggetto l'inversione di chiralità che si osserva passando da poli(DMBTT) a poli(DEDMBQT) o poli(DDDMBQT) può

essere attribuita alla loro diversa struttura chimica e cioè alla presenza di un ulteriore sostituente alchilico, n-esile e n-dodecile, oltre al gruppo chirale.

Come riportato in *Tabella 9*, gli spettri CD registrati dopo il trattamento in pentano mostrano una banda (o spalla) ad alte lunghezze d'onda (fra 580-610 nm) che può essere correlata alla banda vibronica osservata negli spettri UV-Vis, e due segnali opposti con un crossover (λ a zero mdeg) proprio vicino alla λ di assorbimento massimo, in tutti i film di poli(DMBTT), sia preparati per casting che per spin coating.

Questo comportamento può essere attribuito alla sovrapposizione di un couplet eccitonico con un segnale positivo, per poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT), o negativo, per poli(DMBTT), a lunghezze d'onda più alte che genera una distorsione nello spettro. Nel caso dei cast film di poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT), la distorsione è particolarmente marcata e il punto di cross over si trova abbastanza lontano dalla λ di assorbimento massimo dello spettro UV-Vis, probabilmente a causa delle maggiori interazioni intra e/o intermolecolari, favorite dai sostituenti alchilici C-6 e C-12.

Per potere paragonare la chiralità dei diversi derivati polimerici, le aree delle bande CD sono state integrate e normalizzate per lo spessore, ottenendo i valori riportati in *Tabella 10*.

Tabella 10 - Ellitticità (mdeg) normalizzata per lo spessore (nm) come determinata da spettri CD di spin coated (sc) e casted (cc) film di poli(DMBTT), poli(DEDMBQT) e poli(DDDMBQT) allo stato nativo e dopo immersione in pentano (sc+p e cc+p, rispettivamente).

poli(DMBTT)		poli(DEDMBQT)		poli(DDDMBQT)	
sc	cc	sc	cc	sc	cc
inattivo	57	inattivo	77	7	6
sc+p	cc+p	sc+p	cc+p	sc+p	cc+p
160	81	50	76	23	13

Dai dati riportati in *Tabella 10* si osserva che sia i film di poli(DMBTT) ottenuti per spin coating che quelli ottenuti per casting mostrano una maggiore attività ottica dopo trattamento in pentano.

I film di poli(DEDMBQT) hanno un comportamento simile, anche se i film ottenuti per casting non sono particolarmente sensibili al cambiamento.

Al contrario, i film di poli(DDDMBQT), sia ottenuti per spin coating che per casting, mostrano una minore attività ottica. Ciò suggerisce che l'aumento della lunghezza delle catene laterali sfavorisce la formazione di aggregati chirali.

9 Sintesi del copolimero a blocchi P3AT-co-P3AOT

Il copolimero a blocchi P3AT-co-P3AOT è stato sintetizzato secondo lo schema riportato in *Figura 66*.

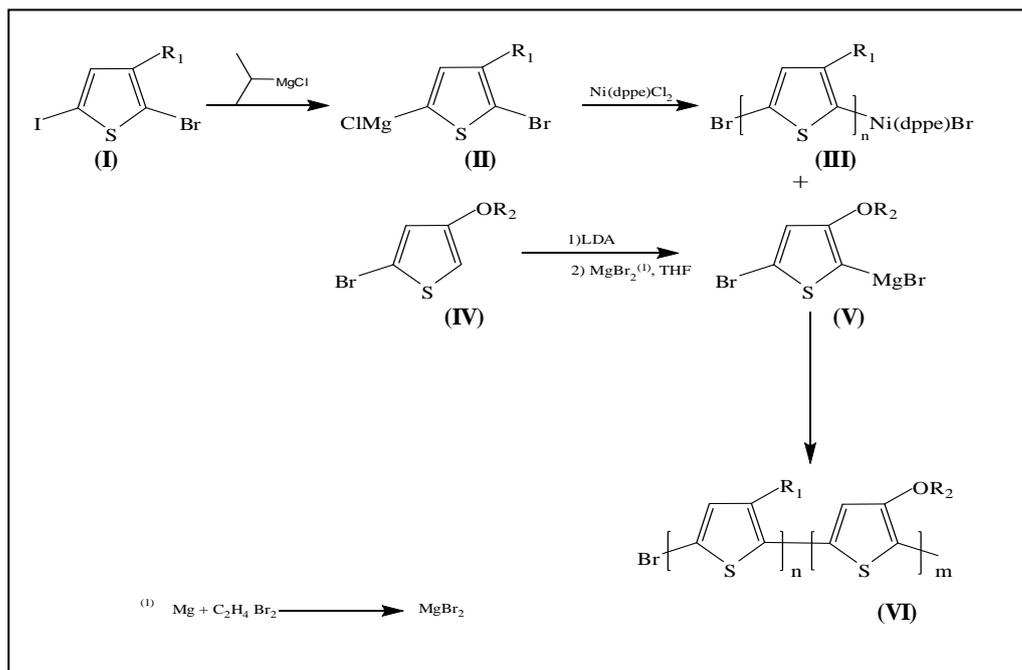


Figura 66 – Schema della copolimerizzazione.

Il derivato **I** è stato preparato a partire dal 2-bromo-3-metil tiofene, che viene fatto reagire con NBS con lo scopo di introdurre un altro bromo in catena laterale, che a sua volta reagisce con 2-(2-metossi)etossietanolo, dando 2-bromo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene. Il prodotto così ottenuto viene iodurato in presenza di iodio e iodobenzene diacetato.

Per reazione di **I** con isopropilmagnesiocloruro, si ottiene il corrispondente reattivo di Grignard **(II)** che, in presenza del catalizzatore $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$, polimerizza a **(III)**. Tale polimerizzazione ha carattere vivente.

Il monomero **(IV)**, sintetizzato come descritto in letteratura ^{[36][37]}, in presenza di LDA e MgBr_2 , dà luogo al corrispondente reattivo di Grignard che, in

presenza del polimero preformato **III**, può polimerizzare dando origine al copolimero desiderato (**VI**).

Notevole attenzione è stata rivolta alla regioregolarità del polimero risultante, poiché tale caratteristica è un requisito necessario per un efficiente stacking supramolecolare.

Poiché ciò avvenga per il blocco P3AOT, deve formarsi esclusivamente il derivato **V**, che è l'isomero monomerico più stabile (Metodo di McCullough modificato).

Inoltre, poiché si è visto che la polimerizzazione di derivati alchil sostituiti simili a **II** in presenza di Ni(dppe)Cl₂ procede con un meccanismo vivente, mentre è incerto se ciò succede per tiofeni alcossi sostituiti, per prima cosa viene formato il blocco P3AT (**III**), sul quale crescerà il blocco P3AOT.

Con questo metodo si ottiene un concatenamento testa-coda regioregolare delle macromolecole.

Sono stati anche ripreparati gli omopolimeri corrispondenti, poli[2-(2-metossietossi)etossi] metiltiofene (P3AT) e poli[3-[1-octilossi]-tiofene] (P3AOT) e il copolimero poli(3-esiltiofene)-co- poli[3-[1-octilossi]-tiofene] (P3ET-co-P3AOT) (*Figura 67*), con lo scopo di confrontarne le proprietà con quelle del nuovo copolimero sintetizzato.

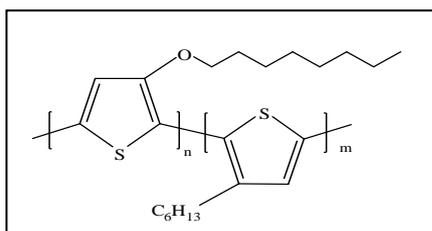


Figura 67 – P3ET-co-P3AOT

10 Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$, GPC, UV-Vis e di fluorescenza del copolimero P3AT-co-P3AOT

10.1 Spettrometria $^1\text{H-NMR}$

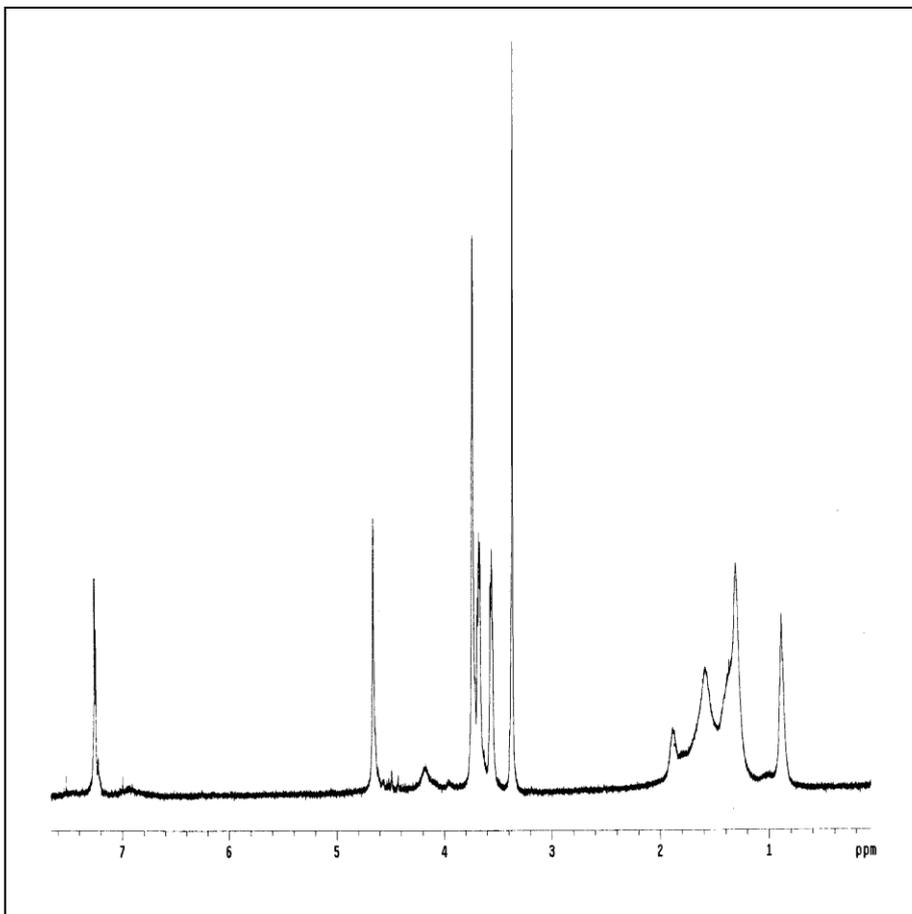


Figura 68 – Spettro $^1\text{H-NMR}$ di P3AT-co-P3AOT.

La *Figura 31* riporta lo spettro $^1\text{H-NMR}$ completo di P3AT-co-P3AOT.

Il segnale a 0.88 ppm corrisponde al metile terminale del sostituente laterale del blocco P3AOT, i cui protoni metilenici si osservano tra 1.2 e 2 ppm. Nella zona tra 3.2 e 3.8 ppm cadono i segnali di tutti i protoni metilici e metilenici eterei. A 4.7 ppm si trovano i protoni metilenici in α all'anello tiofenico del blocco P3AT.

Nella zona aromatica si può osservare un segnale a 7.3 ppm, relativo al protone presente in entrambi i tipi di anelli tiofenici. L'assenza di altre risonanze, in particolare, conferma, oltre che l'avvenuta polimerizzazione, soprattutto che il copolimero preparato in questo modo è regioregolare, analogamente alla presenza di un unico segnale a 4.7 ppm, dovuto esclusivamente a concatenamenti testa-coda delle unità tiofeniche del blocco P3AT.

10.2 GPC

In *Figura 32* sono riportati i cromatogrammi GPC registrati dopo estrazione al Soxhlet del campione copolimero con MeOH. La frazione solubile contiene principalmente P3AT ed è stata esaminata con detector UV settato a 254 nm. La frazione insolubile in metanolo è stata esaminata a tre diverse lunghezze d'onda: 430 nm (alla quale assorbe principalmente il blocco P3AT, come evidenziato più avanti in *Figura 70*), 600 nm (alla quale assorbe principalmente il blocco P3AOT, come evidenziato in *Figura 71*) e 254 nm (alla quale entrambi i blocchi assorbono). In tutti i tre casi, il tempo di ritenzione è lo stesso: ciò dimostra che i due blocchi sono legati e che quindi il copolimero si è formato. Un'ulteriore conferma è data dal fatto che la frazione solubile in metanolo (probabilmente omopolimero o oligomero di P3AT) ha un tempo di ritenzione diverso.

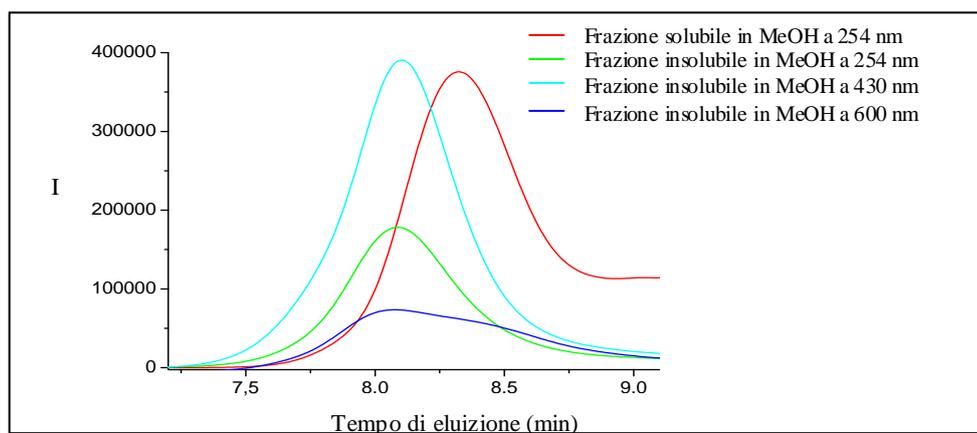


Figura 69 – Analisi GPC del copolimero P3AT-co-P3AOT, con detector settato a diverse lunghezze d'onda

10.3 Spettroscopia UV-Vis

Per prima cosa sono stati registrati gli spettri degli omopolimeri P3AT e P3AOT (*Figura 70* e *Figura 71*): ciò ha permesso di valutare la λ del massimo di assorbimento dei blocchi del copolimero in esame. In *Figura 70* sono riportati gli spettri di P3AT in soluzione di CHCl_3 e con aggiunte successive di quantità note di MeOH o esano: per aggiunta del 90% di esano, il massimo di assorbimento si sposta da circa 430 a 500 nm.

Per quanto riguarda P3AT-co-P3AOT (*Figura 72* e *Figura 73*), in soluzione di buon solvente (CHCl_3) si osservano due picchi separati, ognuno attribuito ad un singolo blocco. Ciò è in contraddizione con quanto riportato in letteratura a proposito di copolimeri precedentemente sintetizzati^[35]: ad esempio, lo spettro UV-Vis di poli(3-esiltiofene)-copolimeri(3-ottilossitiofene) (*Figura 74*), in soluzione di buon solvente mostra un largo segnale di assorbimento e non due picchi separati. Questo significa che in P3AT-co-P3AOT, i due blocchi hanno minore influenza elettronica uno sull'altro.

Le prove di solvatocromismo, eseguite in diverse miscele $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ e $\text{CHCl}_3/\text{esano}$ e riportate in *Figura 72* e *Figura 73* permettono di osservare che i due blocchi si aggregano solo in presenza di significative quantità di non solvente (90% MeOH o 90% esano), dando un segnale unico.

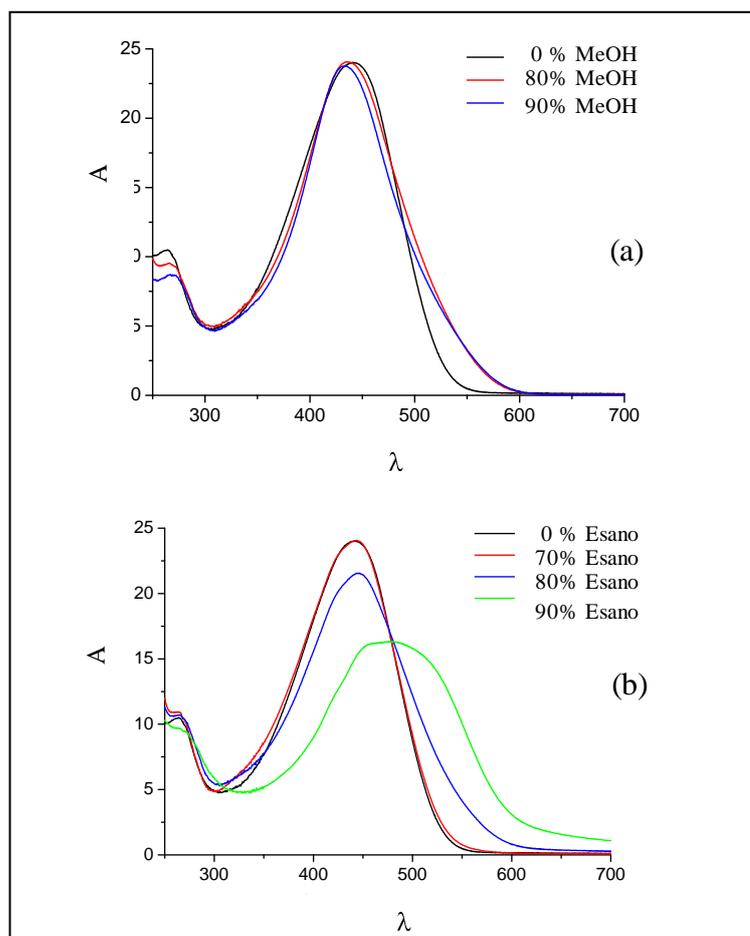


Figura 70 – Spettro UV-Vis di P3AT in miscele $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (a) e $\text{CHCl}_3/\text{esano}$ (b) a diverse percentuali.

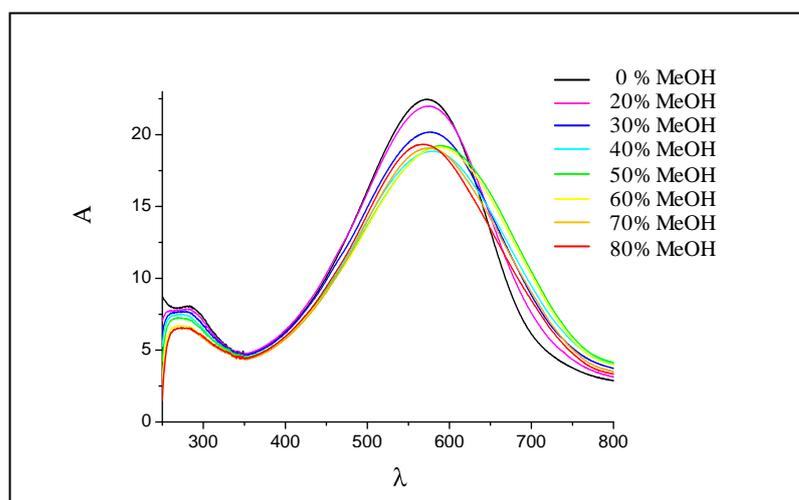


Figura 71 – Spettro UV-Vis di P3AOT in miscele $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ a diverse percentuali.

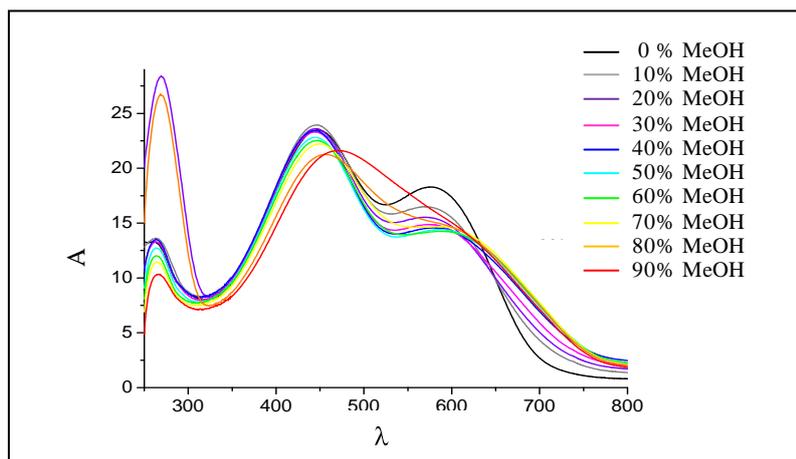


Figura 72 - Spettro UV-Vis di P3AT-co-P3AOT in miscela $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ a diverse percentuali di MeOH.

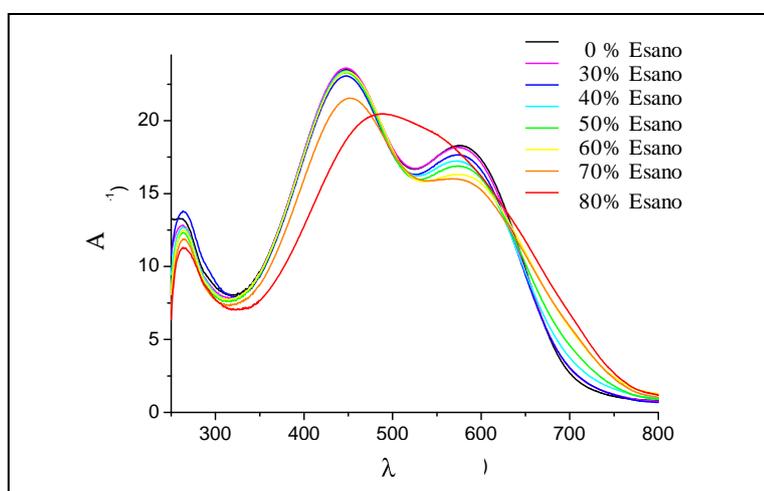


Figura 73 - Spettro UV-Vis di P3AT-co-P3AOT in miscela $\text{CHCl}_3/\text{esano}$ a diverse percentuali di esano

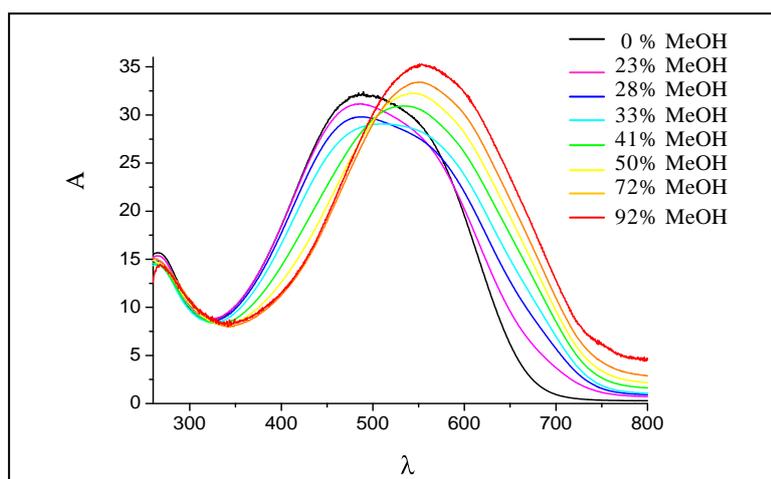


Figura 74- Spettro UV-Vis di P3ET-co-P3AOT in miscela $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ a diverse percentuali di MeOH.

10.4 Spettri di Fluorescenza

Le *Figura 75* e *Figura 76* mostrano spettri di fluorescenza di P3AT-co-P3AOT registrati alla lunghezza d'onda di 420 nm, in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ e $\text{CHCl}_3/\text{esano}$.

L'intensità del segnale è molto alta se comparata con quella di P3ET-co-P3AOT (*Figura 77*) e ciò conferma l'ipotesi che i due blocchi non interagiscono elettronicamente fra di loro. Infatti, come evidenziato in *Figura 78*, lo spettro di emissione dell'omopolimero P3AT è piuttosto intenso, mentre quello dell'omopolimero P3AOT (*Figura 79*) è molto debole. Se i due blocchi interagissero fra loro, come succede nel caso di P3ET-co-P3AOT, quando il copolimero a blocchi viene eccitato ad una λ a cui assorbe il polialchiltiofene allora l'energia sarebbe trasferita all'altro blocco (polialcossitiofene). Il risultato dovrebbe essere una bassa intensità di segnale di fluorescenza per il copolimero.

L'intensa banda che si osserva invece per P3AT-co-P3AOT dimostra che i due blocchi non interagiscono fra loro in quanto non vi è assorbimento di energia da parte del blocco P3AOT, per cui l'intensità di emissione è analoga a quella dell'omopolimero P3AT.

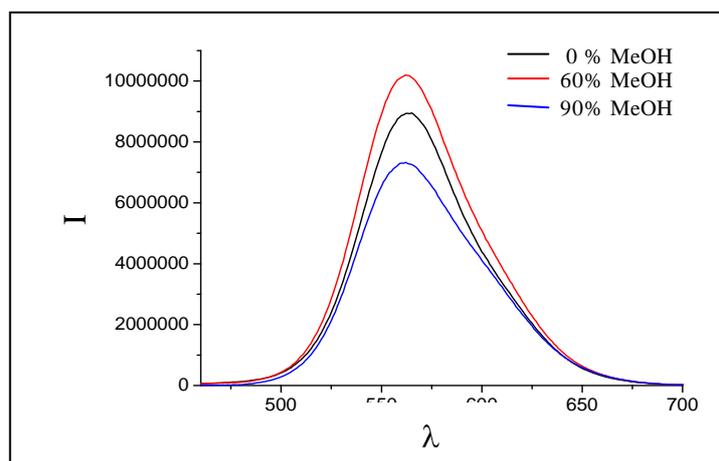


Figura 75 – Spettro di fluorescenza di P3AT-co-P3AOT in CHCl_3 e $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, a diverse percentuali di MeOH.

Aggiungendo un non solvente (MeOH o esano), la diversa solubilità dei due blocchi della miscela cloroformio/non solvente produce comunque lo stesso effetto, evidenziando che la fluorescenza non dipende dal tipo di non solvente, ma dalla sua quantità relativa.

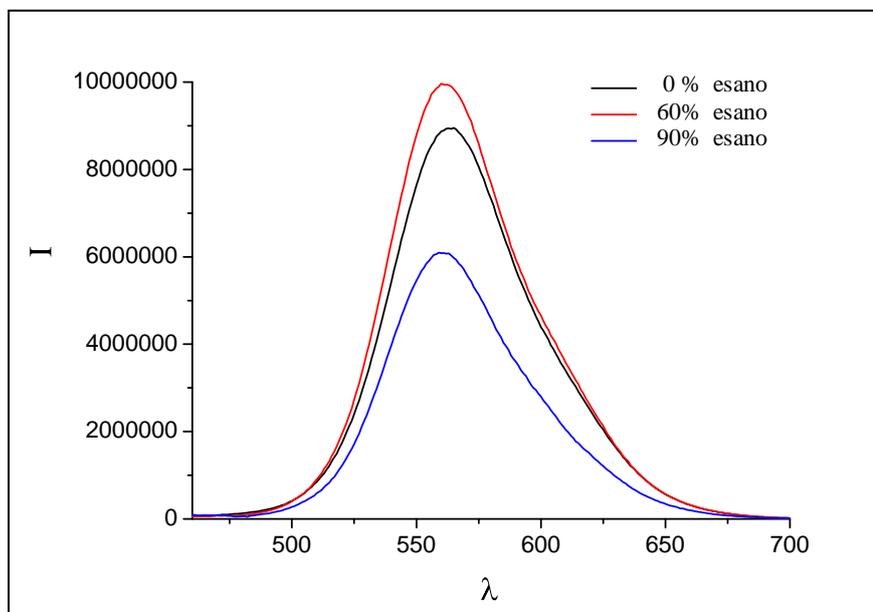


Figura 76 - Spettro di fluorescenza di P3AT-co-P3AOT a diverse percentuali di esano.

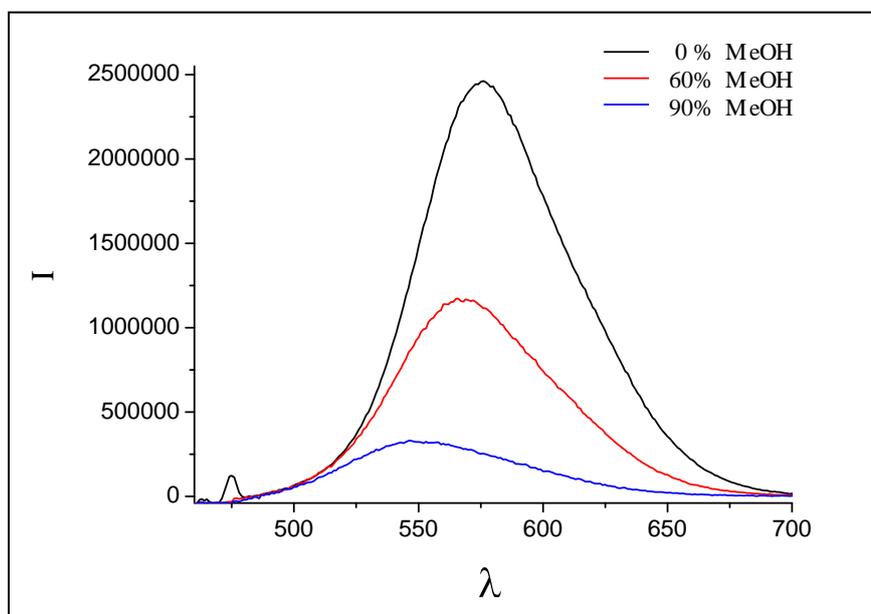


Figura 77 - Spettro di fluorescenza di P3ET-co-P3AOT a diverse percentuali di MeOH.

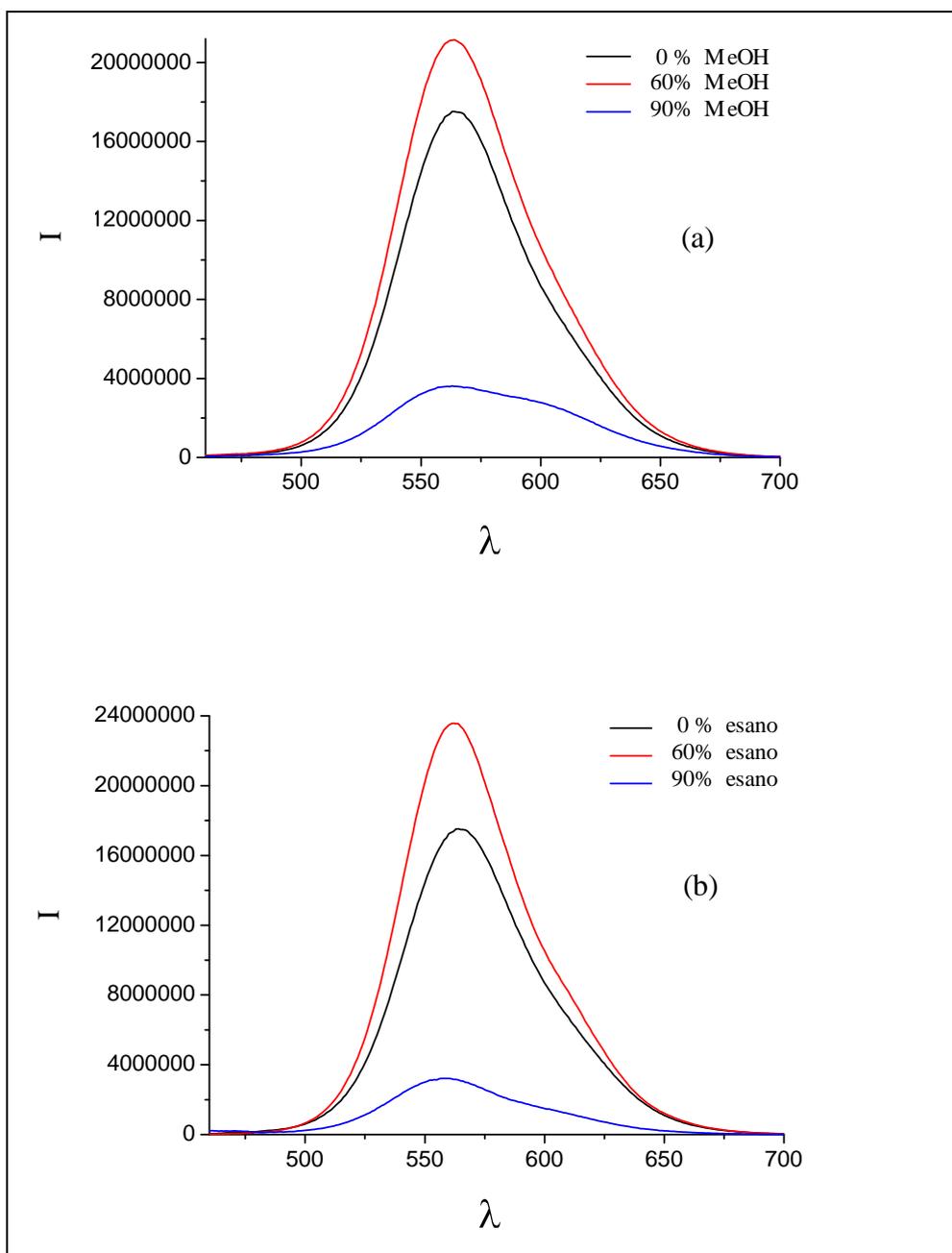


Figura 78 – Spettri di fluorescenza di P3AT a diverse percentuali di MeOH (a) e di esano (b)

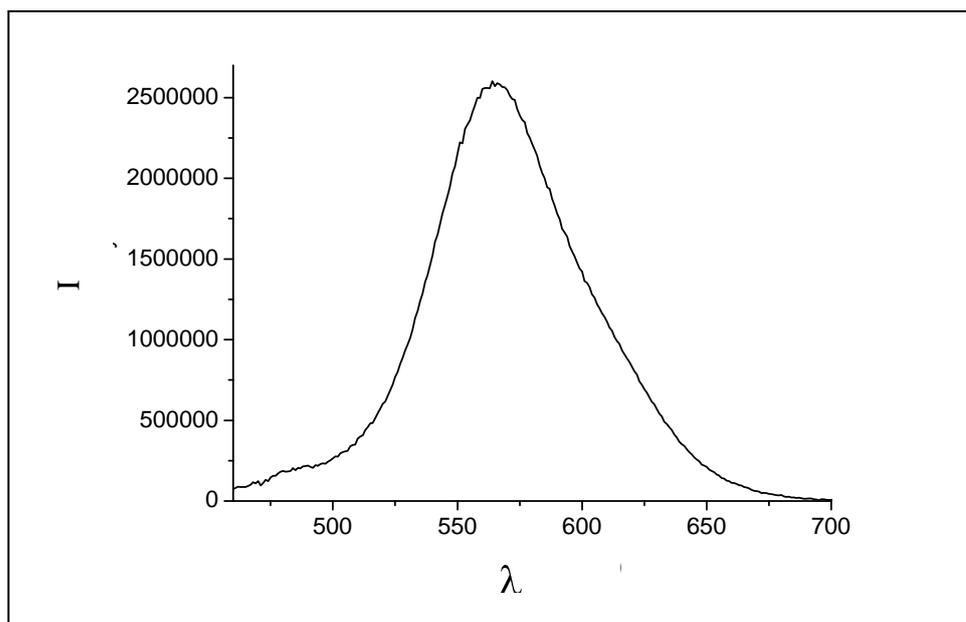


Figura 79 – Spettro di fluorescenza di P3AOT in CHCl_3

11 Conclusioni

- Sono stati preparati due nuovi monomeri oligotiofenici simmetrici, **DMBOETT** e **DMBOEBT**, recanti un gruppo alchil etereo chirale enantiomericamente puro, ed un nuovo monomero quinquetiofenico **DDDMBQT** recante un gruppo dodecilico e uno alchilico chirale come sostituenti laterali, con lo scopo di ottenere i corrispondenti polimeri otticamente attivi.
- I monomeri ottenuti sono stati rispettivamente polimerizzati a **poli(DMBOETT)**, **poli(DMBOEBT)** e **poli(DDDMBQT)** per via chimica ossidativa mediante FeCl_3 : grazie alla loro particolare struttura, la polimerizzazione è inerentemente regiospecifica e fornisce politiofeni regioregolari α -coniugati, con regiochimica di sostituzione perfettamente omogenea.
- Le indagini spettroscopiche UV-Vis mettono in evidenza la presenza di effetto solvatocromico attribuibile alla formazione di aggregati dotati di una maggiore estensione di coniugazione, rispetto allo stato completamente solvatato presente in un buon solvente. Infatti, per aggiunta progressiva di un cattivo solvente (metanolo, acetonitrile) alla soluzione del polimero in cloroformio e THF, per poli(DMBOETT) e per poli(DDDMBQT) si nota un evidente spostamento batocromico del massimo di assorbimento della transizione elettronica π - π^* , confermato dalle misure effettuate allo stato solido su film sottile del prodotto. Per poli(DMBOEBT) invece non si osserva alcuno spostamento della λ_{max} a seguito del suo concatenamento che sfavorisce la coplanarità degli anelli.

- I polimeri non mostrano l'esistenza di alcuna conformazione chirale ordinata quando sono disciolti in un buon solvente (cloroformio o THF) e si trovano, quindi, in uno stato del tipo "random coil" (gomitolo statistico) privo di attività ottica di natura conformazionale. Tuttavia, nel caso di poli(DMBOETT) e poli(DDDMBQT), l'aggiunta di cattivo solvente alla soluzione cloroformica o tetraidrofurana evidenzia formazione di microaggregati dotati di attività ottica indotta dai gruppi alchil eteri o alchilici in catena laterale, come rivelato dagli spettri CD per gli stessi polimeri anche sotto forma di film sottili.
- I risultati ottenuti evidenziano l'importanza della disposizione e del tipo di sostituenti legati alla catena politiofenica. L'allungamento del sostituente laterale in poli(DMBOETT) rispetto a poli(DMBTT) produce un'attività ottica inferiore nei microaggregati, suggerendo la presenza di un effetto sterico del sostituente meno favorevole alla formazione di strutture chirali. L'attività ottica osservata può derivare sia da aggregati delle macromolecole di tipo π -stacked sia da una conformazione ad elica delle catene. Nel caso di poli(DMBOEBT) invece, a causa dell'ancora maggiore ingombro sterico dovuto alla presenza di concatenamenti testa-testa nella sequenza delle unità ripetitive, si ottengono conformazioni disordinate, prive di chiralità. Nel caso di poli(DDDMBQT), gli spettri di CD hanno evidenziato, come atteso, una notevole chiralità della catena principale, paragonabile a quella di poli(3,3''-DMBTT), ma inaspettatamente opposta per quanto riguarda la spiralizzazione prevalente. Studi CD condotti su film sottili di poli(DDDMBQT) hanno evidenziato come il metodo di preparazione dei film, oltre che il loro spessore, possa influenzare l'attività ottica e l'entità della coniugazione in catena principale.
- È stato sintetizzato un nuovo copolimero coniugato a blocchi, composto da un blocco idrofilo regioregolare poli[3[2-(2-

metossietossi)etossi]metiltiofene] e da un blocco idrofobico, sempre regioregolare, poli[3(1-octilossi)tiofene].

- L'analisi GPC conferma l'avvenuta copolimerizzazione.
- Le indagini spettroscopiche UV-Vis mettono in evidenza la presenza di effetto solvatocromico attribuibile alla formazione di aggregati diversi a seconda delle miscele solvente/ non-solvente utilizzate.
- Le analisi in fluorescenza mettono in evidenza che l'interazione fra i due blocchi è molto bassa.

BIBLIOGRAFIA RISULTATI E DISCUSSIONE

- [1] M. M Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256** (1994), p. 439.
- [2] G. Bidan, S. Guillerez, V. Sorokin, *Adv. Mater.*, **8** (1996), p. 157.
- [3] Langeveld-Voss BMW, Peeters E, Janssen RAJ, Meijer EW. *Synth Met*, **84** (1997), p. 611.
- [4] F. Andreani, L. Angiolini, D. Caretti, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998), p. 1109.
- [5] F. Andreani, L. Angiolini, V. Greci, E. Salatelli, *Synth. Met.*, **145** (2004), p. 221.
- [6] G. U. Piretti, *Tesi di Laurea sperimentale*, A.A. 2004/5, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna.
- [7] T. Caronna, M. Catellani, S. Luzzati, S. V. Meille, V. Romita, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997), p. 939.
- [8] R. Sugimoto, S. Takeda, M. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, **1** (1986), p. 635.
- [9] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, *Polymer*, **37** (1996), p. 661.
- [10] J. P. Ferraris, M. D. Newton, *Polymer*, **33** (1992), p. 391; C. Wang, M. E. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, J. Allbritton-Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **6** (1994), p. 401.
- [11] Y. Furakawa, M. Akimoto, I. Harada, *Synth. Met.*, **18** (1987), p. 151.
- [12] T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995), p. 233.
- [13] R. M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules*, **23** (1990), p. 1268
- [14] S. Hotta, M. Soga, N. Sonoda, *Synth. Me.t.* **26** (1988), p. 267.
- [15] F. Rapposelli, *Tesi di Laurea sperimentale*, A.A. 2003/4, Facoltà di Chimica Industriale, Università di Bologna.
- [16] M. M. Bouman and E. W. Meijer. *Polym. Prepr.* **35** (1994), p. 309; B. M. W. Langeveld-Voss, M. M. Bouman, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Polym. Prep.*, **37** (1996), p. 499.
- [17] R. D. Mc Cullough, R D. Lowe, M. Jayaraman M, D. L Anderson, *J. Org. Chem.*, **58** (1993), p. 904.
- [18] M. Belletête, L. Mazerolle, N. Desrosiers, M. Leclerc and G. Durocher. *Macromolecules* **28** (1995), p. 8587.
- [19] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A. M. Fichera and M. Gazzano. *Polymer* **41** (2000), p. 3147.

-
- [20] M. Kobashi, H. Takeuchi, *Macromolecules*, **31** (1998), p. 7273.
- [21] B. M. W. Langeveld-Voss, M. B. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **31** (1998), p. 6702.
- [22] A. Bolognesi, C. Botta, C. Mercogliano, Marco Marinelli, W. Porzio, L. Angiolini, E. Salatelli, *Polymer. Adv. Technol.* **14** (2003), p. 537.
- [23] H. Goto, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002), p. 7943.
- [24] E. R. Lermo, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, (1999), p. 791;
- [25] V. M. Niemi, P. Knuutila, J.E. Österholm, *Polymer* **33** (1992), p. 1559.
- [26] F. Bregoli, Tesi di laurea sperimentale A.A. 1997/98, Facoltà di Chimica industriale, Università di Bologna.
- [27] M. Sato, T. Shimizu, A. Yamauchi, *Makromol Chem* **191** (1990), p.313.
- [28] P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J.P. Rabe, *Angew Chem Int Ed Engl* **34** (1995), p. 303.
- [29] M. Akimoto, Y. Furakawa, H. Takeuki, I. Harada, Y. Soma, M. Soma, *Synth. Met.* **15** (1986), p. 353.
- [30] H. Goto, Y. Okamoto, E. Yashima, *Macromolecules* **35** (2002), p. 4590.
- [31] F. Lebon, G. Longhi, S. Abbate, M. Catellani, F. Wang, P.L. Polavarapu, *Enantiomer* **7** (2002), p. 207.
- [32] L. Angiolini, A. Brazzi, V. Greci, E. Salatelli, *e-Polymers*, **74** (2006).
- [33] H. Goto, E. Yashima, Y. Okamoto, *Chirality* **12** (2000), p. 396.
- [34] B. M. W. Langeveld-Voss, M. P. T.Christiaans, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *Macromolecules* **31** (1998), p. 6702.
- [35] K. Van der Bergh, J. Huybrechts, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008), p. 9122.
- [6] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Pesoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **38** (2005) p. 5554.
- [37] E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, **17** (2005), 3317.

PARTE SPERIMENTALE

1 Caratterizzazione dei prodotti

- Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati ottenuti a temperatura ambiente con spettrometro Varian Gemini 300 operante a 300 MHz utilizzando soluzioni al 5-10% in CDCl_3 . I chemical shifts sono dati in ppm dal tetrametilsilano (TMS) usato come riferimento interno.
- Gli spettri IR sono stati registrati su dischi di KBr o allo stato solido tramite spettrofotometri FT-IR Perkin Elmer 1750 e Spectrum One, interfacciati con elaboratore dati.
- I pesi molecolari medi dei campioni polimerici sono stati determinati da soluzioni in THF mediante cromatografia per permeazione su gel (GPC), utilizzando pompa HPLC Lab Flow 2000, iniettore Rheodyne 7725i, colonne Phenomenex Phenogel Mixed 5μ MXL MXM e rivelatore UV-VIS Linear Instrument UVIS-200, operante a 254 nm. Le curve di calibrazione sono state costruite utilizzando campioni di polistirene standard monodispersi.
- Gli spettri UV-VIS dei polimeri, nella regione 700-300 nm, sono stati registrati a temperatura ambiente in soluzioni di CHCl_3 , miscele di $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CHCl}_3/\text{esano}$, THF, con uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19, impiegando celle di quarzo da 1 cm con concentrazioni circa 5×10^{-5} M.
- Gli spettri di Dicroismo Circolare (CD) sono stati registrati a 25°C con dicrografo Jasco 810, utilizzando le stesse regioni spettrali, soluzioni, concentrazioni delle misure UV, con celle di lunghezza 1 e 0,1 cm.

- I poteri rotatori specifici sono stati determinati in soluzione di cloroformio o etanolo a 25°C mediante un polarimetro digitale Perkin Elmer 341, utilizzando come sorgente una lampada a vapori al Na Toshiba ed una cella di 1 dm di lunghezza.
- Le misure DSC sono state effettuate utilizzando calorimetro differenziale Thermal Analysis DSC 2920 modulato, adottando un programma di temperatura consistente in due riscaldamenti e due raffreddamenti con velocità di 10°C/min in azoto.
- La temperatura di inizio decomposizione (T_d) dei materiali polimerici è stata determinata per termogravimetria (TGA) utilizzando una termobilancia Perkin Elmer TGA-7 con una velocità di riscaldamento di 20° al minuto in atmosfera di aria e di azoto.
- Gli spettri di massa sono stati registrati utilizzando uno strumento Thermo Finnigan MAT 95XP.

2 Solventi e reagenti ^[2]

Tetraidrofurano (THF)

Il prodotto commerciale è stato lasciato alcune ore su KOH, distillato su sodio in atmosfera di azoto anidro e successivamente ridistillato su potassio e benzofenone (a colorazione blu persistente).

Tetracloruro di carbonio

Il prodotto commerciale è stato anidrificato con P₂O₅, distillato in atmosfera di azoto e conservato su setacci molecolari.

Etere etilico

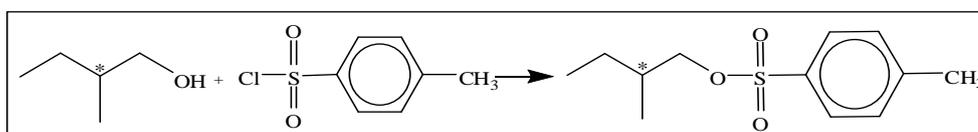
Il prodotto commerciale è stato anidrificato con Na e successivamente con K metallico e benzofenone fino a colorazione blu persistente, quindi distillato in atmosfera di azoto.

Gli altri prodotti commerciali non riportati nell'elenco sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

3 Sintesi di politiofeni regioregolari da monomeri simmetrici

3.1 Preparazione del monomero 3,3''di[2(S)-(+)2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene (DMBOETT)

3.1.1 Sintesi di S-(+)-2-metil-1-butiltoluensolfonato



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
S(-)-2 metil-1- butanolo	88.1	0.11	10 g
Paratoluensolfonilcloruro	190.7	0.12	23.6 g
Piridina			18 mL

In un pallone a tre colli da 250 mL raffreddato in bagno di ghiaccio e sale e sotto agitazione magnetica, sono stati introdotti S(-)-2-metil-1-butanol e piridina.

Alla miscela raffreddata è stato aggiunto lentamente paratoluensolfonilcloruro, curando che la temperatura di reazione non superasse i 5° C (1 ora e 40 min.). La miscela è stata mantenuta sotto agitazione per circa 4 ore a temperatura ambiente. Successivamente è stata versata in una miscela contenente acqua (35 mL) e una soluzione (50 mL)

HCl/H₂O 1:1, ed estratta più volte con cloroformio. L'estratto cloroformico è stato lavato con acqua sino a neutralità, anidrificato e concentrato sino a peso costante a pressione ridotta mediante rotavapor. Sono stati ottenuti 26.15 g di prodotto (resa = 94.7%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.79 (d, 2H orto SO₂); 7.35 (d, 2H orto CH₃); 3.84 (m, 2H, CH₂-OSO₂); 2.45 (s, 3H, CH₃-C₆H₅); 1.80-1.61 (m, 1H, CH-CH₃); 1.50-1.29 (m, 1H, CH₂-CH₃); 1.25-1.04 (m, 1H, CH₂-CH₃); 0.86 (t, 6H, CH₃-CH₂, CH₃-CH).

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3066-3034 (stretching CH aromatici); 2961, 2933, 2878, (stretching CH alifatici); 1598 (stretching d'anello C=C); 1463 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/CH₂); 1360, 1189, 1177, 1097 (stretching S=O); 964, 844, 815, 790 (stretching S-O-C e bending fuori dal piano CH aromatici); 666, 573, 555 cm⁻¹.

S(-)-2-metil-1-butanolo :

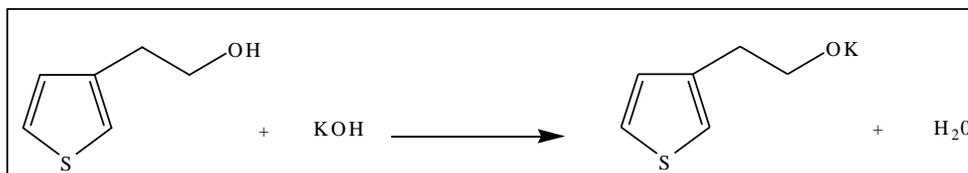
$[\alpha]_D^{25} = -6.7$ (c=12.5 in EtOH)

Lit. $[\alpha]_D^{25} = -6.3$ (c=10 in EtOH)^[2].

S-(+)-2-metil-1-butiltoluensolfonato:

$[\alpha]_D^{25} = +3.6$ (c=2 in CHCl₃).

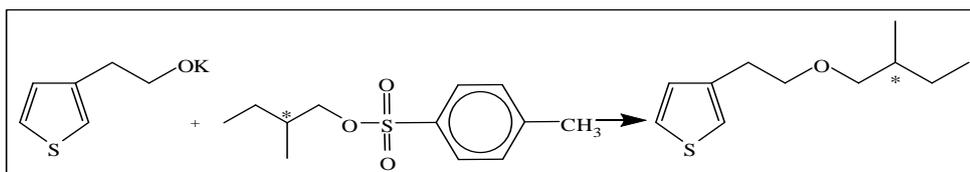
3.1.2 Sintesi di 3-[2-((S)-2-metilbutossi)etil] tiofene⁰



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-(3-tienil) etanolo	128.2	0.039	5 g
KOH	56.1	0.039	2.2 g
THF anidro			83 mL

In un pallone a tre colli da 250 mL provvisto di refrigerante sono stati introdotti nell'ordine l'alcol, il KOH (precedentemente sminuzzato in dry box) e il THF. Quest'ultimo è stato aggiunto sotto flusso di azoto così da mantenere l'ambiente anidro.

Si è riscaldato a riflusso e sotto agitazione per circa 5ore. Durante tale periodo il sistema è stato mantenuto in corrente di azoto attivo.



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
S-(+)-2-metil-1-butiltoluenosolfonato	242.2	0.037	9 g

Nel pallone contenente il prodotto della reazione precedente è stato sgocciolato il tosilato precedentemente sintetizzato.

Dopo aver lasciato la miscela di reazione sotto azoto attivo per 17 ore si è spenta la reazione versando il grezzo in circa 120 mL di acqua distillata. Sono quindi state effettuate più estrazioni con etere etilico e le fasi eteree riunite sono state lavate con acqua, anidificate e concentrate.

Il residuo è stato purificato mediante cromatografia in colonna di gel di silice con una miscela n-esano/etere etilico 10:1 come eluente. Sono stati ottenuti 2.84 g di 3-[2-((S)-2-metilbutossi)etil]tiofene puro (resa = 38.7%).

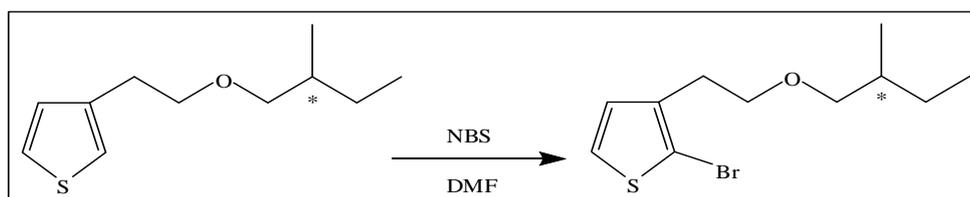
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.24 (dd, H5 tiofenico); 6.98 (m, H4+H2 tiofenici); 3.61 (t, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 3.30-3.21 (m, 2H, O- CH_2 -CH); 2.9 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 1.74-1.5 (m, 1H, CH- CH_3); 1.5-1.38 (m, 1H, CH_2 - CH_3); 1.2-1.03 (m, 1H, CH_2 - CH_3); 0.88 (m, 6H, CH_3 - CH_2 , CH_3 -CH).

3. Sintesi di politiofeni regioregolari da monomeri simmetrici.

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3103 (stretching CH tiofenico α); 3047 (stretching CH tiofenico β); 2960, 2930, 2873, 2858 (stretching CH alifatici); 1462 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/CH₂); 1377 (deformazione CH₃); 1111 (stretching C-O-C); 862; 835; 772 (bending fuori dal piano CH tiofenici, tiofene 3-monosostituito) cm⁻¹.

$[\alpha]_D^{25} = +3.0$ (c= 2.0 in CHCl₃).

3.1.3 Sintesi di 2-Bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
3-[2-((S)-2-metilbutossi)etil]tiofene	198.2	0.014	2.81 g
n-bromosuccinimide (NBS)	177.99	0.014	2.48 g
dimetilformammide (DMF)			24 mL

In un pallone a un collo da 100 mL sono stati introdotti il derivato tiofenico e la DMF.

Si è poi sgocciolata in 1 ora una soluzione 1M di NBS in DMF preparata precedentemente, mantenendo il sistema sotto azoto e al buio.

Dopo quattro giorni è stata spenta la reazione versando il grezzo in circa 100 mL di acqua distillata. Sono quindi state effettuate più estrazioni con etere etilico e le fasi eteree riunite sono state lavate con acqua poi anidificate e concentrate.

Il residuo è stato purificato per distillazione.

Il prodotto di interesse, controllato tramite analisi NMR e spettrometria di massa, è risultato essere sia nella frazione con punto di ebollizione 92°C a P = 6 mmHg, che nella frazione $T_{eb} = 87^\circ\text{C}$ a P = 3 mmHg.

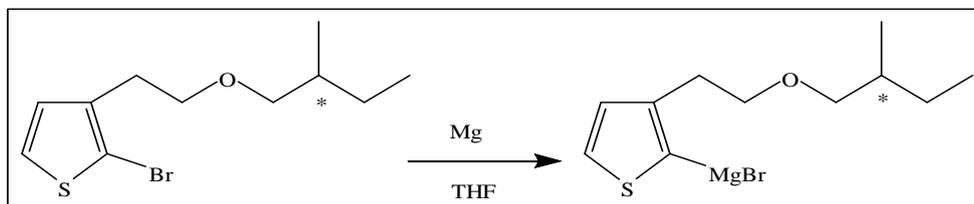
Sono stati così ottenuti 3.01 g di 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (resa = 77.60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.19 (d, H5 tiofenico); 6.88 (d, H4 tiofenico); 3.58 (t, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 3.34-3.16 (m, 2H, O- CH_2 -CH); 2.85 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 1.71-1.54 (m, 1H, CH-CH_3); 1.51-1.35 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.20-1.03 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 0.93-0.84 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}$).

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3102 (stretching CH tiofenico α); 3053 (stretching CH tiofenico β); 2959, 2928, 2872, (stretching CH alifatici); 1461 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/ CH_2); 1376 (deformazione CH_3); 1110 (stretching C-O-C); 941 (stretching C-Br); 830; 720, 690 (bending fuori dal piano CH tiofenici, tiofene 2,3-disostituito); 639 cm^{-1} .

$[\alpha]_D^{25} = + 2.0$ (c= 1.12 in CHCl_3).

3.1.4 Sintesi di 3,3''di[2(S-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene (DMBOETT)



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene	276.97	0.011	3.01 g
Mg metallico	24.3	0.013	0.32 g
THF anidro			30 mL

È stato preparato con un procedimento a due stadi analogo a quello descritto per i corrispondenti 3,3''-dialchil-2,2':5',2''-tertiofeni.^[4]

Il primo stadio consiste nella preparazione del reattivo di Grignard.

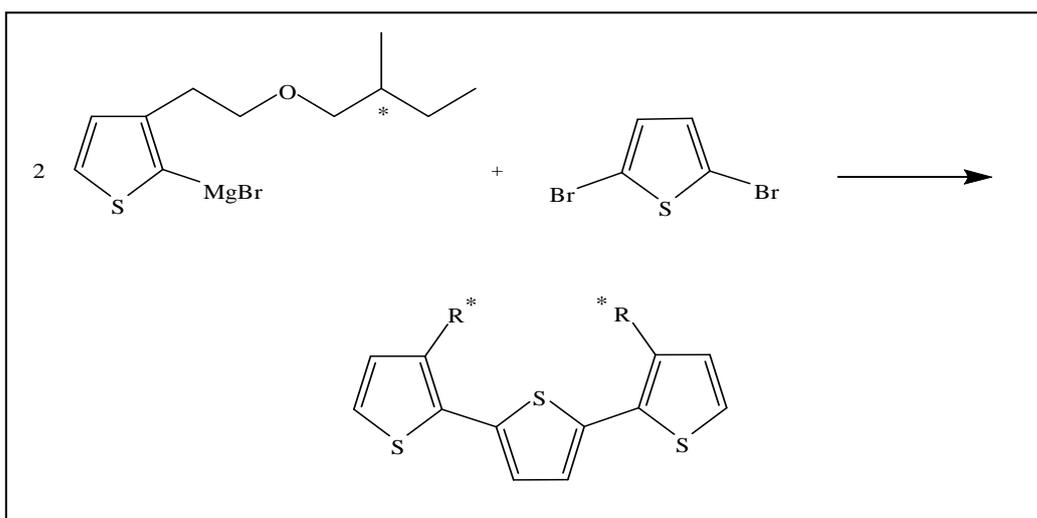
In un pallone a tre colli, precedentemente tenuto in stufa insieme al resto della vetreria utilizzata, è stato inserito magnesio metallico (anch'esso messo prima in stufa, poi in essiccatore) e, dopo una serie di lavaggi vuoto-azoto, tramite siringa sono stati aggiunti 10 mL di THF anidro.

E' stato quindi sgocciolato, in circa 30', il 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene disciolto nel restante THF.

3. Sintesi di politiofeni regioregolari da monomeri simmetrici.

Poiché la reazione tardava ad avere inizio, sono state quindi aggiunte poche gocce di CH_3I e si è iniziato a scaldare fino a riflusso e si è lasciato reagire per cinque ore, sotto agitazione magnetica.

Dopo raffreddamento, la soluzione eterea del reattivo di Grignard è stata trasferita, via canula, in un secondo imbuto separatore collegato ad un altro reattore contenente il catalizzatore e il dibromotiofene.



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2,5 - dibromotiofene	241.93	$4.3 \cdot 10^{-3}$	1.05 g
Ni(dppp)Cl ₂	542.07	$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.03 g
THF anidro			20 mL

Il reattivo di Grignard è stato sgocciolato in 30 minuti nel reattore contenente il derivato tiofenico e il catalizzatore [1,3 bis(difenilfosfino)propano]dicloro nichel(II), mentre il sistema era mantenuto sotto flusso di azoto e sotto agitazione. La soluzione è stata portata a riflusso per circa 15 ore.

Trascorso tale intervallo di tempo, al grezzo di reazione è stata aggiunta una soluzione di HCl 2N, quindi si è proceduto estraendo con etere etilico. Le fasi eterie riunite sono state lavate con acqua sino a neutralità, anidificate e concentrate al rotavapor.

Il residuo è stato separato mediante cromatografia in colonna di gel di silice con una miscela n-esano/etere etilico 10:1 come eluente.

Sono stati ottenuti 0.14 g di 3,3''di[2(S-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene (resa = 6.76 %).

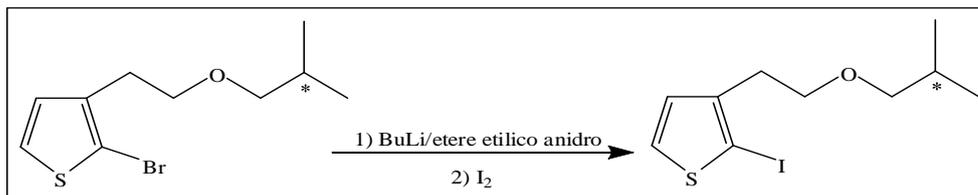
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.19 (d, 1H in posizione 5 anelli tiofenici esterni); 7.10 (s, 1H in posizione 3 (uguale a 4) nell'anello tiofenico centrale); 7.01 (d, 1H in posizione 4 anelli tiofenici esterni); 3.66 (t, 2H, CH_2 in β anello tiofenico); 3.35-3.16 (m, 2H, O- CH_2 -CH); 3.06 (t, 2H, CH_2 in α anello tiofenico); 1.72-1.54 (m, 1H, CH- CH_3); 1.51-1.33 (m, 1H, CH_2 - CH_3); 1.20-1.03 (m, 1H, CH_2 - CH_3); 0.91-0.84 (m, 6H, CH_3 - CH_2 , CH_3 -CH).

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3100 (stretching CH tiofenico α); 3067 (stretching CH tiofenico β); 2959, 2928, 2872 (stretching CH alifatici); 1462 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/ CH_2); 1376 (deformazione CH_3); 1110 (stretching C-O-C); 877, 833, 697, 659 (bending fuori dal piano CH anelli tiofenici esterni 2,3-sostituiti); 797 (bending CH dell'anello tiofenico centrale 2,5 disostituito).

$[\alpha]_D^{25} = +2.1$ (c=2.06 in CHCl_3).

MS (m/z) = 476 (M^+ 100%)

3.1.5 Sintesi di 2-Iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene	276.97	0.0095	2.62 g
BuLi 1.6 M		0.0096	6 mL
etere etilico anidro			60 mL
I ₂	253.8	0.0065	1.65 g

In un pallone a tre colli da 100 mL è stato inserito il 2-bromo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene solubilizzato nell'etere etilico anidro.

Si è raffreddato il reattore con un bagno di acetone e ghiaccio secco (CO₂) fino a T = -70°C e si è poi aggiunta, tramite siringa, la soluzione di BuLi.

Dopo avere mantenuto i reagenti a tale temperatura e sotto agitazione per 45', è stato aggiunto lo iodio.

Si è quindi lentamente riportata la miscela fino a temperatura ambiente e la si è lasciata reagire per tre ore.

La reazione è stata spenta con ghiaccio e il grezzo estratto più volte con etere etilico. Le fasi organiche riunite sono state anidrificate e concentrate al rotavapor.

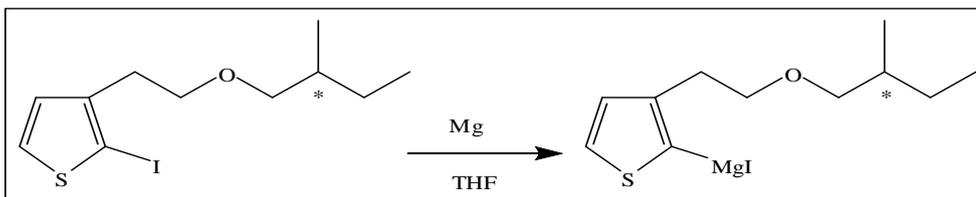
È stato ottenuto un residuo che per distillazione con pompa meccanica (T = 80°C, P = 0.2 mmHg e T = 95°C, P = 0.3 mmHg) ha fornito 2.37 g di 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene (resa = 76.8%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.36 (d, H5 tiofenico); 6.82 (d, H4 tiofenico); 3.56 (t, 2H, CH₂ in β anello tiofenico); 3.34-3.16 (m, 2H, O-CH₂-CH); 2.84 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1.72-1.54 (m, 1H, CH-CH₃); 1.51-1.35 (m, 1H, CH₂-CH₃); 1.21-1.04 (m, 1H, CH₂-CH₃); 0.88 (m, 6H, CH₃-CH₂, CH₃-CH).

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3102 (stretching CH tiofenico α); 3071 (stretching CH tiofenico β); 2959, 2928, 2872 (stretching CH alifatici); 1461 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/CH₂); 1399, 1376 (deformazione CH₃); 1110 (stretching C-O-C); 965 (stretching C-I); 830; 720, 690 (bending fuori dal piano CH tiofenici, tiofene 2,3-disostituito); 639 cm⁻¹.

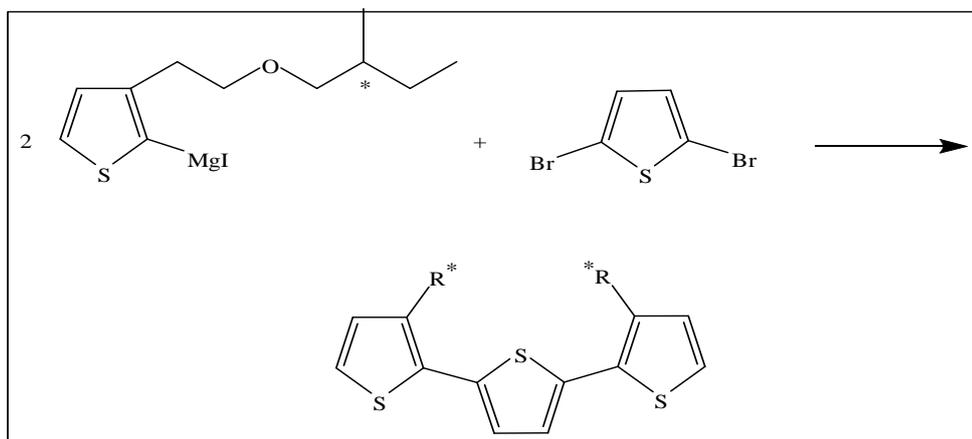
$[\alpha]_D^{25} = + 1.9$ (c=1.87 in CHCl₃).

3.1.6 Sintesi di 3,3''di[2-(S)-(+)-2-metilbutossi)etil-2,2':5',2''-tertiofene a partire da 2-Iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene	323.97	0.0072	2.34 g
Mg	24.3	0.0087	0.21 g
THF anidro			30 mL

In un pallone a tre colli è stato inserito magnesio metallico e, dopo una serie di lavaggi vuoto-azoto, tramite siringa sono stati aggiunti 10 mL di THF. Nel reattore è stato sgocciolato, in circa 30', il 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2-metilbutossi)etil]tiofene solubilizzato nel restante THF. La reazione è stata condotta con le stesse modalità di quella descritta nel paragrafo 3.1.4. Come nel caso precedente, si è lasciato reagire per cinque ore sotto agitazione magnetica. Dopo raffreddamento la soluzione eterea del reattivo di Grignard è stata trasferita, via canula, in un secondo imbuto separatore collegato ad un altro reattore contenente il catalizzatore e il dibromotiofene.



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2,5-dibromotiofene	241.93	0.003	0.73 g
Ni(dppp)Cl ₂	542.07	3.7•10 ⁻⁵	0.02 g
THF anidro			20 mL

Il reattivo di Grignard è stato sgocciolato in 30 minuti mantenendo il sistema sotto flusso di azoto e sotto agitazione. La soluzione è stata infine portata a riflusso per circa 15 ore.

Il grezzo di reazione è stato trattato come nel caso precedente.

Dalla purificazione mediante colonna sono stati ottenuti 0.23 g di trimero DMBOETT (resa = 16.08 %).

L'identità del prodotto è stata confermata dall'analisi FT IR e ¹H-NMR.

3.2 3,3'-di[2(S-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2'-bitiofene (DMBOEBT)

Dalla reazione precedente sono stati ottenuti anche 0.15 g di dimero 3,3'-di[2(S-(+)-2-metilbutossi)etil]-2,2'-bitiofene (resa = 10.6%).

Lo stesso derivato tiofenico era stato ottenuto dopo la purificazione del trimero descritto nel paragrafo 3.1.4 (0.54 g, pari a resa=25.2%)

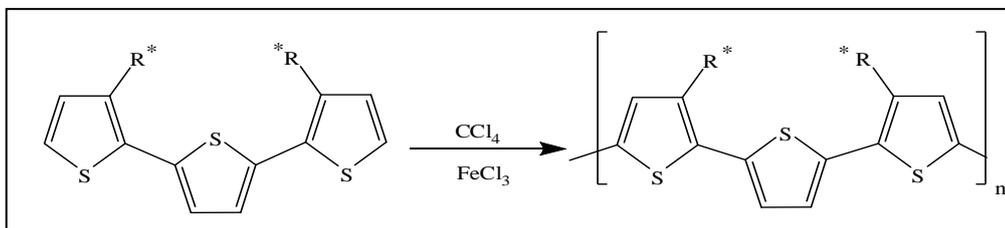
¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.29 (d, 1H in posizione 5 anello tiofenico); 7.04 (d, 1H in posizione 4 anello tiofenico); 3.52 (t, 2H, CH₂ in β anello tiofenico); 3.28-3.11 (m, 2H, O-CH₂-CH); 2.78 (t, 2H, CH₂ in α anello tiofenico); 1.69-1.51 (m, 1H, CH-CH₃); 1.50-1.33 (m, 1H, CH₂-CH₃); 1.19-1.01 (m, 1H, CH₂-CH₃); 0.92-0.82 (m, 6H, CH₃-CH₂, CH₃-CH).

FT-IR (tal quale su disco di KBr): 3099 (stretching CH tiofenico α); 3065 (stretching CH tiofenico β); 2960, 2929, 2873, 2858 (stretching CH alifatici); 1461 (stretching d'anello C=C e deformazione CH/CH₂); 1377 (deformazione CH₃); 1111 (stretching C-O-C); 832, 697, 658 (bending fuori dal piano CH anelli tiofenici 2,3-sostituiti); 728 cm⁻¹.

$[\alpha]_D^{25} = +2.8$ (c=2.35 in CHCl₃)

MS (m/z) = 394 (M+ 50.4%)

3.3 Polimerizzazione di 3,3''di[2-S-(+)-2-metilbutossi) etil-2,2':5',2''-tertiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
DMBOETT	476.76	0.00029	0.14 g
FeCl ₃	162.2	0.0012	0.19 g
CCl ₄ anidro			10 mL

La soluzione del monomero in tetracloruro di carbonio anidro è stata disaerata per mezz'ora con blanda corrente di azoto, sotto agitazione e a temperatura ambiente. Si è quindi aggiunto tricloruro ferrico. La miscela è stata fatta reagire sotto agitazione, a T ambiente e sotto corrente di azoto per 24 ore.

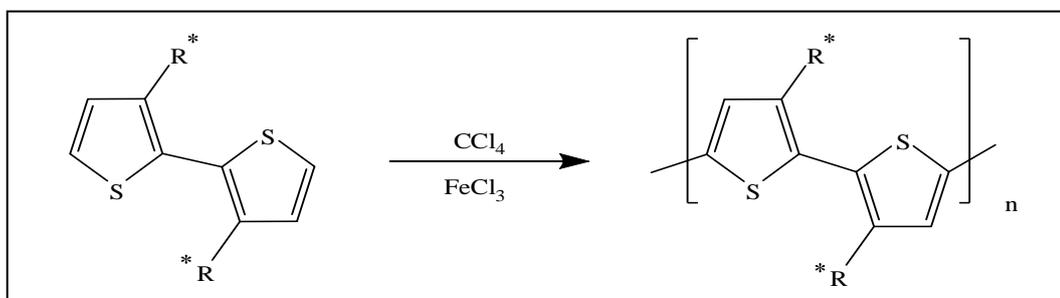
Trascorso tale periodo è stato eliminato il solvente tramite rotavapor, poi al grezzo di reazione sono stati aggiunti 100 mL di cloroformio e 50 mL di HCl 0,1 N. Successivamente si è portato a riflusso fino a colorazione rosso-arancio della soluzione.

Mediante imbuto separatore si è isolata la fase organica, che è stata poi lavata con una soluzione acquosa acida (100 mL di acqua e 50 mL di HCl 0.1 N) fino a completa eliminazione del ferro (saggio con NH₄SCN).

3. Sintesi di politiofeni regioregolari da monomeri simmetrici.

La soluzione del polimero grezzo è stata portata a neutralità, anidrificata e concentrata al rotavapor. Il residuo è stato estratto al Soxhlet con metanolo. Sono stati ottenuti 0.084 g di polimero solubile in cloroformio (resa = 59 %).

3.4 Polimerizzazione di 3,3'-di[2-(S)-(+)-2-metilbutossi) etil-2,2'-bitiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
DMBOEBT	394.36	0.00081	0.32 g
FeCl ₃	162.2	0.0032	0.52 g
CCl ₄ anidro			28 mL

La soluzione del monomero in tetracloruro di carbonio anidro è stata disaerata per mezz'ora con blanda corrente di azoto, sotto agitazione e a temperatura ambiente. Si è quindi aggiunto tricloruro ferrico. La miscela è stata fatta reagire sotto agitazione, a T ambiente e sotto corrente di azoto per 24 ore.

Trascorso tale periodo è stato eliminato il solvente tramite rotavapor, poi al grezzo di reazione sono stati aggiunti 100 mL di cloroformio e 50 mL di HCl 0,1 N. Successivamente si è portato a riflusso fino a colorazione rosso-arancio della soluzione.

Mediante imbuto separatore si è isolata la fase organica, che è stata poi lavata con una soluzione acquosa acida (100 mL di acqua e 50 mL di HCl 0.1 N) fino a completa eliminazione del ferro (saggio con NH_4SCN).

La soluzione del polimero grezzo è stata portata a neutralità, anidrificata e concentrata al rotavapor. Il residuo è stato estratto al Soxhlet prima con metanolo e successivamente con esano.

Sono stati ottenuti 0.057 g di polimero frazionato solubile in cloroformio (resa = 18 %).

3.5 Preparazione del monomero 3,3'''-didodecil-4',3'''-di[(S)-(+)-2-metilbutil]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetiofene (DDDMBQT)

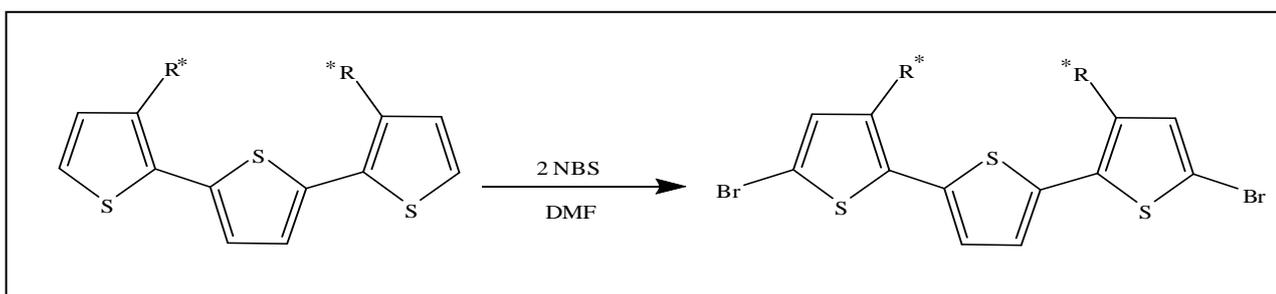
I seguenti intermedi necessari alla sintesi dei monomeri sono stati preparati, con le rese indicate, come descritto in letteratura:

3-dodeciltiofene (87%)^[4]

2-iodo-3-dodeciltiofene (88%)^[4]

3,3'''-di[(S)-(+)-2-metilbutil]-2,2':5',2''-tertiofene (DMBTT) (52%)^[5]

3.5.1 Sintesi di 5,5'''-dibromo-(+)-3,3'''-di[(S)-(+)-2metilbutil]-2,2':5',2''-tertiofene.



	PM (g/mol)	mol	Quantità
DMBTT	387	$1.91 \cdot 10^{-3}$	0.74 g
N-bromosuccinimide (NBS)	177.99	$3.82 \cdot 10^{-3}$	0.68 g
dimetilformammide (DMF)			40 mL

Una soluzione di N-bromosuccinimide (NBS) (0.68 g, 3.82 mmol) in N,N-dimetilformammide (DMF) (30 mL) è stata sgocciolata lentamente (1h) a temperatura ambiente, sotto agitazione ed in assenza di luce, ad una soluzione di DMBTT (0.74 g, 1.91 mmol) in DMF (10 mL). La miscela di reazione è stata mantenuta nelle suddette condizioni per 13 ore, e quindi versata su acqua/ghiaccio ed estratta più volte con etere etilico. La fase eterea riunita è stata lavata con acqua e anidrificata su sodio solfato anidro. L'evaporazione del solvente ha lasciato un residuo di dibromo derivato (1.02 g, 98%) di purezza $\geq 97\%$ come ricavato dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ del grezzo di reazione che ha evidenziato esclusivamente tracce del monobromo derivato.

Il dibromo derivato è stato utilizzato per le successive reazioni senza ulteriore purificazione.

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) 6.98 (s, 2H, anello tiofenico centrale non sostituito); 6.87 (s, 2H, anelli tiofenici terminali); 2.6 (m, 4H, CH_2 in α all'anello tiofenico); 1.7 (m, 2H, CH); 1.3 (m, 4H, CH_2 in γ all'anello tiofenico) 0.9 (m, 12H, CH_3).

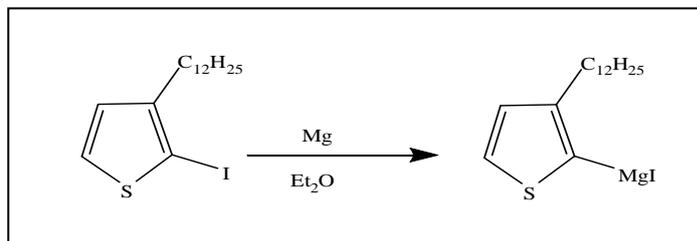
FTIR: (cm^{-1}) 3066 (stretching CH aromatici in β); 2960, 2922, 2872 (stretching CH alifatici); 1505, 1461, 1429 (stretching C=C di anello); 1377 (deformazione del CH_3); 941 (stretching CBr); 838, 796 (bending fuori dal piano CH aromatici in β).

$^1\text{J}_{\text{C-Br}}$: + 9.7 (c = 1, CHCl_3)

MS (m/z)=546. Sono presenti anche i picchi, ad (m/z) 544 e 548, corrispondenti alla prevista abbondanza isotopica.

Una precedente preparazione effettuata con un rapporto molare NBS/DMBTT = 2.4 e per 21 ore ha fornito un grezzo di reazione il cui spettro $^1\text{H-NMR}$ ha rilevato un più consistente inquinamento, attribuibile a sottoprodotti con grado di bromurazione più alto di quello previsto (bromurazione anche in β).

3.5.2 Sintesi di (+)-DDDMBQT



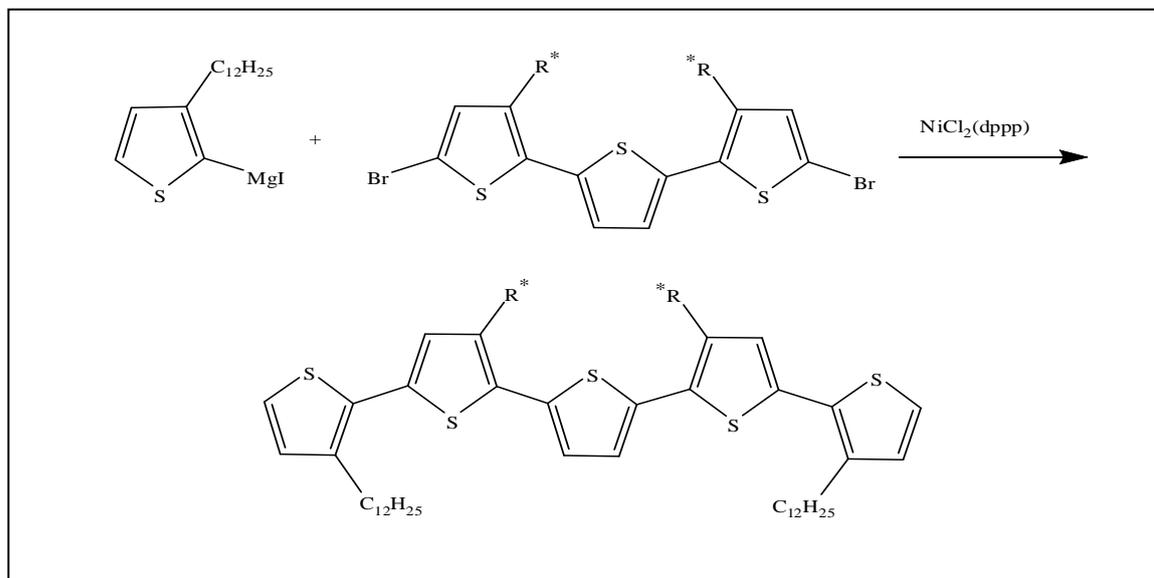
	PM (g/mol)	mol	Quantità
2-iodo-3-dodeciltiofene	378	$5.5 \cdot 10^{-3}$	2.1 g
Mg	24,3	$6.2 \cdot 10^{-3}$	0.15 g
Ioduro di Metile (1,6 M in Et ₂ O)			0.2 mL
Et ₂ O	542.07	$0.028 \cdot 10^{-3}$	5 mL

In un pallone a tre colli, precedentemente tenuto in stufa insieme al resto della vetreria utilizzata, è stato inserito magnesio metallico (0.15 g, 6.17 mmol) e, dopo una serie di lavaggi vuoto-azoto, tramite siringa sono stati aggiunti 3 mL di etere etilico anidro.

Quindi, in presenza di quantità catalitiche di ioduro di metile (0.2 mL di soluzione eterea 0.16 M), è stato sgocciolato, in circa 30', il 2-iodo-3-dodeciltiofene (2.1 g, 5.55 mmol) disciolto nel restante etere etilico.

Si è scaldato fino a riflusso e si è lasciato reagire per cinque ore, sotto agitazione magnetica.

Dopo raffreddamento, la soluzione eterea del reattivo di Grignard è stata trasferita, via canula, in un secondo imbuto separatore collegato ad un altro reattore contenente il catalizzatore e il dibromoderivato.



	PM (g/mol)	mmol	Quantità
2-iodomagnesio-3-dodeciltiofene	402	$5.5 \cdot 10^{-3}$	2.2 g
NiCl ₂ (dppp)	542.07	$0.028 \cdot 10^{-3}$	0.015 g
dibromo-di[metilbutil]tertiofene	545	$1.4 \cdot 10^{-3}$	0.75 g

Il reattivo di Grignard (5.5 mmol) è stato sgocciolato in 30 minuti nel reattore contenente il derivato tiofenico e il catalizzatore [1,3 bis(difenilfosfino) propano]dicloro nichel(II), mentre il sistema era mantenuto sotto flusso di azoto e sotto agitazione. La soluzione è stata portata a riflusso per 20 ore.

Trascorso tale intervallo di tempo, il grezzo di reazione è stata versata in H₂O (100 mL) contenente poco ghiaccio tritato e HCl 2N (5 mL). Dopo

estrazione con etere etilico (5x30 mL), gli estratti organici riuniti sono stati lavati con H₂O a neutralità e anidrificati su sodio solfato anidro. Il residuo è stato separato mediante cromatografia in colonna di allumina, usando n-esano come eluente.

Sono stati ottenuti 0.65 g di DDDMBQT (resa 53.3%).

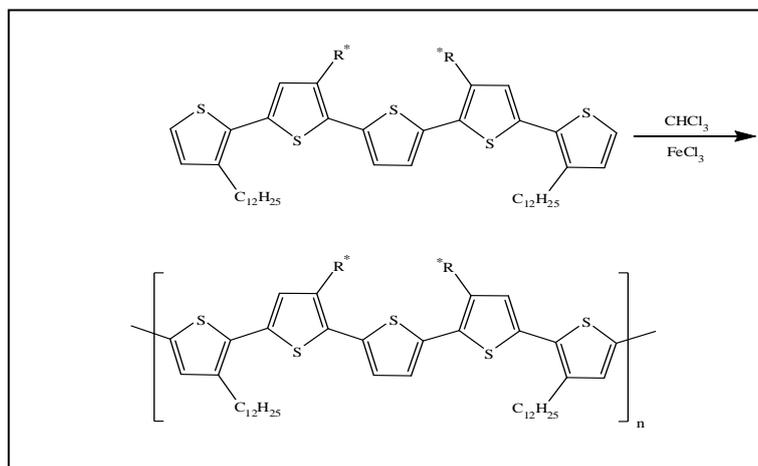
¹H-NMR: δ (ppm dal TMS) 7.16 (dd, 2H, H5, H5''', J_{4,5} = 5.1 Hz); 7.08 (s, 2H, H3'', H4''); 6.93 (dd, 2H, H4, H4'''); 6.91 (s, 2H, H3', H4'''); 2.85-2.55 (m, 8H, CH₂ in α agli anelli tiofenici); 1.9-1.1 (m, 46H, CH e CH₂ diversi da quelli in α agli anelli tiofenici); 0.9 (m, 18H, CH₃).

FTIR: (cm⁻¹) 3105 (stretching CH aromatici in α); 3065 (stretching CH aromatici in β); 2957, 2925, 2853 (stretching CH alifatici); 1462 (stretching C=C di anello); 1377 (deformazione del CH₃); 834, 794, 722, 691, 651 (bending fuori dal piano CH aromatici); 722 (anche rocking CH₂, vedi parte seconda).

\int_{d} : + 6.4 (c = 1.18, CHCl₃).

MS:(m/z)= 888.

3.6 Polimerizzazione di 3,3''-didodecil-4',3''-di[(S)-(+)-2-metilbutil]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
DDDMBQT	889.5	$3.04 \cdot 10^{-4}$	0.27 g
FeCl ₃	162.2	$1.21 \cdot 10^{-3}$	0.20 g
CHCl ₃ anidro			5 mL

Ad una soluzione di monomero in cloroformio è stata aggiunta, sotto agitazione e blanda corrente di azoto, una quantità di ferro tricloruro anidro corrispondente a quattro moli per mole di monomero.

Dopo 15 ore di agitazione a temperatura ambiente è stata interrotta la corrente di azoto e sono stati aggiunti 50 mL di HCl 0.1 N e 100 mL di cloroformio. La miscela di reazione è stata quindi reflussata sotto energica agitazione per un tempo sufficiente ad ottenere una completa

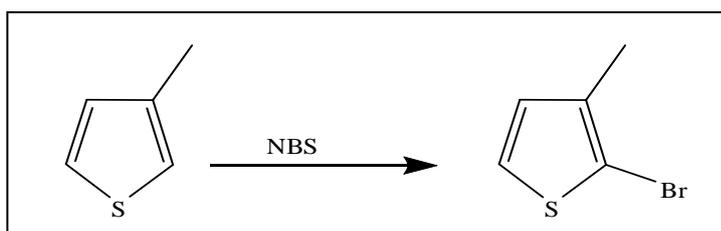
decomplessazione del polimero che corrisponde ad una intensa colorazione arancio della fase cloroformica. L'estratto cloroformico è stato lavato più volte con H₂O acidificata (100 mL + 5 mL di HCl 0.1 N ogni volta) fino a completa eliminazione di Fe³⁺ (saggio con NH₄SCN) e poi con H₂O fino a neutralità. Dopo anidificazione con sodio solfato anidro, filtrazione ed eliminazione del solvente a pressione ridotta, il residuo di polimero grezzo è stato distaccato con metanolo dalle pareti del pallone, trasferito su un ditale da Soxhlet in vetro poroso ed estratto esaurientemente con acetone. Quest'ultimo, pur essendo sensibilmente giallo, di fatto contiene un residuo insignificante (frazione oligomerica). Il polimero insolubile in acetone è stato recuperato dal ditale per solubilizzazione in cloroformio e distacco con metanolo del residuo ottenuto dopo evaporazione del cloroformio (frazione solubile, resa praticamente quantitativa).

3.6.1 Poli(DDDMBQT) con aggiunte successive di FeCl_3

Ad integrazione di quanto già riportato in sede di discussione dei risultati di questo studio di polimerizzazione del monomero didodecilico, va ancora detto che tutti i prelievi della miscela di reazione ($\cong 0.5$ mL) sono stati trattati allo stesso modo per l'analisi GPC del polimero neutro e frazionato. In particolare, dopo aggiunta di HCl 0.2 N (2 mL), H_2O (15 mL) e cloroformio (15 mL) è stato seguito un procedimento identico a quello descritto al paragrafo 3.6 fino ad ottenere il residuo di polimero neutro grezzo. Data l'impossibilità pratica di estrazione al soxhlet, la frazione oligomerica è stata allontanata per lavaggi successivi con acetone bollente (6x25 mL).

4 Sintesi di un copolimero coniugato a blocchi, recante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico

4.1 Preparazione del monomero 2-bromo-5-iodo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene Preparazione di 2-Bromo-3-metiltiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
3-metiltiofene	98.2	0.1	9.82 g
NBS	178.0	0.1	17.79 g
CHCl ₃			50 mL
Acido Acetico			50 mL

In un pallone ad un collo, sono stati introdotti il 2-metiltiofene, l'acido acetico e il cloroformio.

Utilizzando un bagno di ghiaccio si è portato il sistema a 0°C.

Si è coperto il reattore con carta d'alluminio e si è iniziato ad agitare.

Si è quindi aggiunto, in 30 minuti, NBS.

Dopo 1 ora si è controllato con TLC se era ancora presente il reagente e si fatta continuare la reazione finchè la macchia del reagente non è scomparsa.

Dopo 2 ore si è spenta la reazione aggiungendo acqua al grezzo di reazione. Dopo estrazione con n-esano gli estratti organici riuniti sono stati lavati con NaSO₃ poi con NaOH, quindi anidrificati su magnesio solfato anidro e infine concentrati al rotavapor.

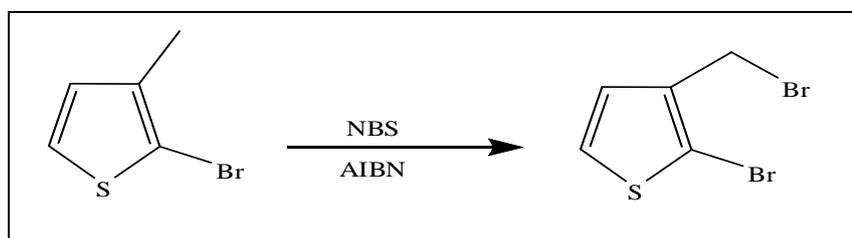
Il prodotto è stato quindi purificato tramite distillazione sotto vuoto (T=35°C; p=1 mm Hg).

Sono stati ottenuti 13.66 g di 2-Br-3-metiltiofene (resa 77.6%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm dal TMS) 7.15 (d, 1H, H tiofenico); 6.76 (s, 1H, H tiofenico); 2.19 (s, 3H, CH₃).

4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.1.2 Preparazione di 2-bromo-3-bromometiltiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3-metiltiofene	176	0.078	13.66 g
NBS	178.0	0.078	13.81 g
AIBN		0.078	0.3 g
Benzene			45 mL

In un pallone da 250 mL sono stati introdotti il 2-bromo-3-metiltiofene e il benzene e si è portato a riflusso del solvente servendosi di un bagno d'olio.

A questo punto si è sollevato il pallone dal bagno e tutto in una volta sono stati aggiunti NBS e AIBN.

Si è riportato quindi il tutto a riflusso, mantenendo il sistema sotto agitazione.

Dopo circa 45 minuti è stato spento il riscaldamento, si è lasciato raffreddare e si è allontanato il benzene al rotavapor.

È stato ottenuto un precipitato arancione che è stato lavato più volte con esano così da recuperare il prodotto.

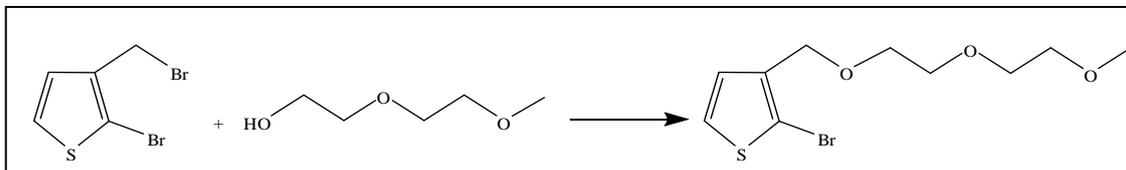
È stato quindi allontanato il solvente al rotavapor ottenendo un olio arancione.

Il prodotto è stato purificato mediante distillazione ($T=90^{\circ}\text{C}$; $p=1.5$ mm Hg) e sono stati ottenuti 14 g di prodotto (resa 70.7 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.24 (d, 1H, H tiofenico); 7.0 (s, 1H, H tiofenico); 4.45 (s, 2H, CH_2Br).

4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.1.3 Preparazione di 2-bromo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3-bromometiltiofene	254.9	0.025	6.5 g
NaH	24	0.03	0.72 g
2(2metossietossietanolo)	120.15	0.03	3.6 g
THF anidro			15 mL

In un pallone a tre colli da 50 mL è stato introdotto prima l'alcol poi, sotto flusso di argon, 10 mL di THF anidro.

Su una navicella è stato pesato l'idruro di sodio e lo si è aggiunto immediatamente nel pallone, sempre sotto flusso di argon.

Si è lasciato quindi reagire per 15 minuti a temperatura ambiente.

Nel frattempo è stata preparata una soluzione di 2-bromo-3-bromometiltiofene in 5 mL di THF anidro e, trascorsi 15 minuti, la si è trasferita nel pallone servendosi di una siringa.

Il sistema è stato portato a riflusso per 2 ore sotto argon passivo e agitazione.

Trascorso questo tempo, la reazione è stata spenta aggiungendo acqua al grezzo di reazione. Dopo estrazione con etere dietilico gli estratti organici

riuniti sono stati lavati con NaHCO_3 poi anidrificati su magnesio solfato anidro e infine concentrati al rotavapor.

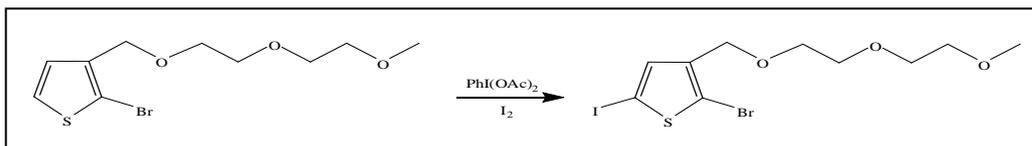
Il residuo è stato separato mediante cromatografia in colonna di gel di silice con una miscela di clorometano/etere etilico 9:1 come eluente.

Sono stati ottenuti 3.07 g prodotto (resa = 41.4 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.23 (d, 1H, H tiofenico); 7.0 (d, 1H, H tiofenico); 4.51 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$ in α all'anello tiofenico); 3.67-3.6 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.56-3.55 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.38 (s, 3H, O-CH_3).

4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.1.4 Preparazione di -2-bromo-5-iodio-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene



	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene	296.19	0.010	3.07 g
iodio	253.8	0.0093	2.36 g
iodobenzene diacetato	322.09	0.010	3.34 g
CH ₂ Cl ₂			115 mL

In un pallone da 500 mL, raffreddato in un bagno di ghiaccio sono stati introdotti 2-bromo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene e diclorometano. Mantenedo il sistema sotto agitazione e a 0°C si sono aggiunti prima lo iodio poi lo iodobenzenediacetato.

Si è lasciato reagire per 18 ore a 0°C e sotto agitazione.

Trascorso questo tempo, la reazione è stata spenta aggiungendo al grezzo di reazione una soluzione al 10% di Na₂S₂O₃. Dopo estrazione con etere dietilico, gli estratti organici riuniti sono stati lavati con Na₂S₂O₃ e quindi con H₂O, poi anidrificati su magnesio solfato anidro e infine concentrati al rotavapor.

È stato quindi rimosso lo iodobenzene per mezzo di una cromatografia su colonna di gel di silice, con una miscela di etilacetato/n-esano 1:3 come eluente.

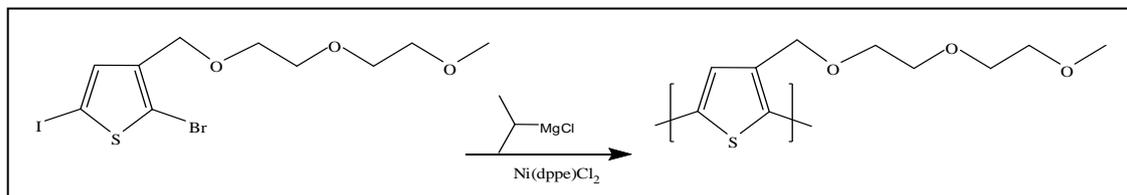
La colonna non è però risultata sufficiente per purificare il prodotto ed è quindi stata eseguita anche una distillazione sottovuoto ($T=147^{\circ}\text{C}$, $p= 0.2$ mm Hg).

Sono stati ottenuti 4.43 g di prodotto (resa = 129%). Evidentemente deve esserci stato un errore di pesata visto che la resa viene superiore al 100%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm dal TMS) 7.19 (s, 1H, H tiofenico); 4.46 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$ in α all'anello tiofenico); 3.67-3.62 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.57-3.56 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 3.39 (s, 3H, O-CH_3).

4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.2 Sintesi dell'omopolimero poli[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene



	PM	Moli	Quantità
2-bromo-5-iodo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene	423	$9.4 \cdot 10^{-4}$	0.4 g
Isopropilmagnesiocloruro (1.65 M)		$9.4 \cdot 10^{-4}$	0.6 mL
Ni(dppp)Cl ₂	528.02	$1.13 \cdot 10^{-5}$	0.0066 g
THF anidro			5+5 mL

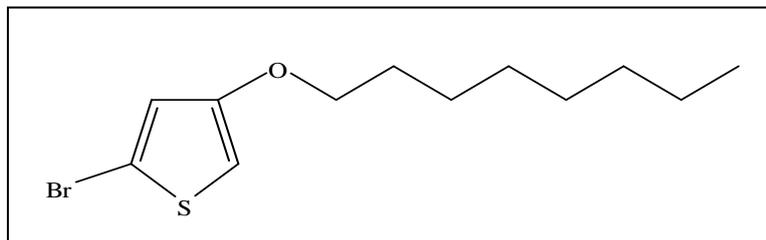
Sotto flusso di azoto, si introducono in un pallone il derivato tiofenico, 5 mL di THF e successivamente, servendosi di una siringa, la soluzione di isopropilmagnesiocloruro. Si lascia reagire per 3 ore a temperatura ambiente.

Trascorso tale tempo si trasferisce via canula il contenuto in un secondo pallone raffreddato a 0°C dove precedentemente è stato introdotto il catalizzatore e fatto flussare azoto. Si lascia reagire per altre 2 ore sotto azoto passivo a 0°C. Si aggiungono quindi alcune gocce di HCl diluito in MeOH. Si precipita il polimero in esano e si filtra su Büchner. Si scioglie il polimero in CHCl₃ e si filtra per eliminare i sali. Si concentra e si precipita nuovamente in esano.

Si discioglie nuovamente in CH_2Cl_2 , si concentra e si precipita ancora una volta in esano.

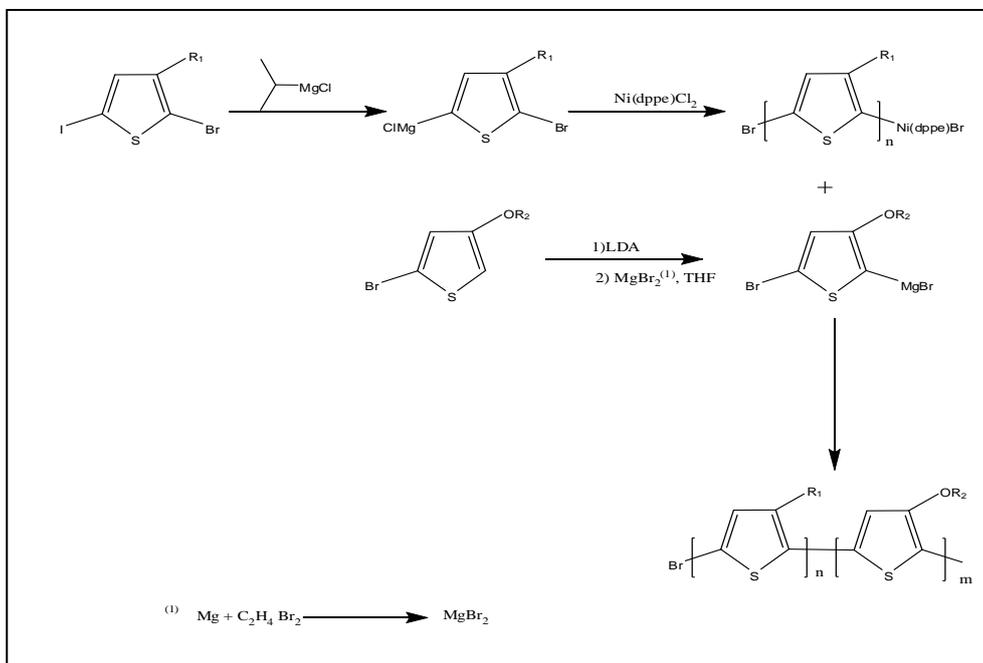
4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.3 Preparazione del monomero 5-bromo-3-[1-octilossi]-tiofene



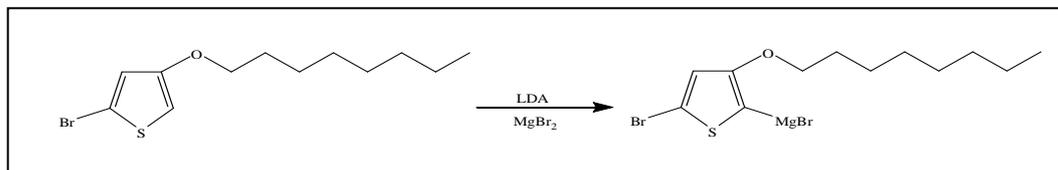
La sintesi del monomero è stata eseguita come descritto in letteratura^{[8][9]}.

4.4 Copolimerizzazione



4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

4.4.1 Prima Fase: preparazione monomero idrofobo



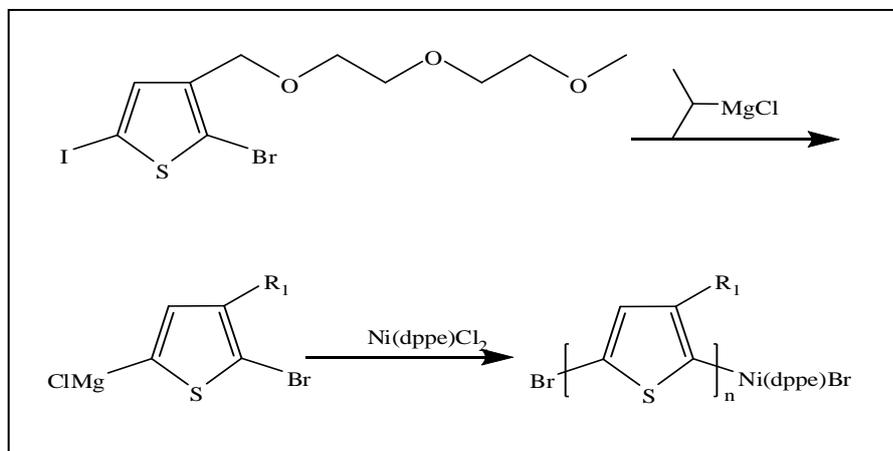
	PM (g/mol)	Moli	Quantità
2-bromo-3-[1-octilossi]-tiofene	291	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.517 g
LDA			
MgBr ₂ in THF anidro		$2.7 \cdot 10^{-3}$	5.7 mL
THF anidro			4.5 mL

Sotto flusso di azoto, si introducono in un pallone il tiofene e 4.5 mL di THF anidro.

Si raffredda quindi il sistema a -70°C (bagno di ghiaccio secco) e si aggiunge quindi con una siringa la soluzione di LDA precedentemente preparata e si lascia reagire per 30 minuti esatti, mantenendo il sistema sotto agitazione a -70°C .

Si trasferisce quindi, via canula, questa soluzione in un secondo pallone dove è stata precedentemente preparata la soluzione di MgBr₂, e si lascia reagire per 30 minuti.

4.4.2 Seconda Fase: preparazione monomero idrofilo



	PM (g/mol)	mMoli	Quantità
2-bromo-5-iodo-3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene	423	0.6	0.254 g
Isopropilmagnesiocloruro (1.65 M)		0.6	0.364 mL
Ni(dppp)Cl ₂	528.02	0.78*10 ⁻³	0.0042 g
THF anidro			3 + 3 mL

Durante la preparazione dell'intermedio precedente, si inizia la polimerizzazione del blocco idrofilo.

Sotto flusso di azoto, si introducono in un pallone il tiofene, 3mL di THF e successivamente, servendosi di una siringa, la soluzione di isopropilmagnesiocloruro. Si lascia ragire per 3 ore a T ambiente.

4. Sintesi si un copolimero coniugato a bloccirecante un blocco idrofilico e un blocco idrofobico.

Trascorso tale tempo si trasferisce via canula il contenuto in un secondo pallone raffreddato a 0°C, dove precedentemente è stato introdotto il catalizzatore e fatto flussare azoto.

Si lascia reagire per altre 2 ore, sotto azoto passivo a 0°C.

4.4.3 Terza fase: copolimerizzazione^[10]

Al termine delle preparazioni precedenti il derivato tiofenico idrofobico è stato trasferito via canula nel pallone contenente il derivato idrofilico parzialmente polimerizzato. Si è lasciato reagire per 2 ore.

Trascorso questo tempo il polimero viene precipitato in esano e filtrato su Büchner.

Il polimero viene quindi estratto al Soxhlet con metanolo (aggiungendo qualche goccia di idrazina monoidrata per ridurlo nel caso sia ossidato) poi con cloroformio, infine riprecipitato con pentano.

BIBLIOGRAFIA PARTE SPERIMENTALE

- [1] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, cap. 3.
- [2] F. C. Whitmore, J. H. Olewine, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), p. 2569.
- [3] F. Saito, Y. Takeoka, M. Rikukawa, K. Sanni, *Synthetic Metals*, **153** (2005), p. 125.
- [4] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, *Polymer*, **37** (1996), p.661.
- [5] F. Andreani, L. Angiolini, D. Caretti, E. Salatelli, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998), p.1109.
- [6] R. S. Loewe, S.P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (2001), p.4324
- [7] I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromolecules*, **39** (2006) p. 7793.
- [8] G. Koeckelberghs, M. Vangheluwe, C. Samyn, A. Pesoons, T. Verbiest, *Macromolecules*, **38** (2005) p. 5554.
- [9] E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, **17** (2005), 3317.
- [10] K. Van der Bergh, J. Huybrechts, T. Verbiest, G. Koeckelberghs, *Chem. Eur. J.*, **14** (2008), 9122.

ABSTRACT

Much effort has been devoted in the recent years to the investigation of optically active polythiophenes characterized by the presence of a chiral moiety linked to the 3-position of the aromatic ring. In addition to their potential technological applications as materials for enantioselective electrodes and membranes, chiral poly(thiophene)s offer the possibility of studying the structural changes accompanying the transition from the disordered state by following the variation of their chiroptical properties by circular dichroism (CD). In solution of a good solvent, that kind of polythiophenes doesn't display any optical activity arising from the presence of dissymmetric conformation of the backbone, as shown by circular dichroism (CD) spectra. When the macromolecules begin to aggregate, as it occurs e.g. by addition of a poor solvent, or lowering the solution temperature, or when the macromolecules are assembled in the solid state as thin films obtained by solution casting or spin coating, significant CD bands are observed in the spectral region related to the electronic absorptions of the aromatic polythiophene chromophore. These CD bands are indicative of a chiral macromolecule arrangement of one prevailing chirality.

The synthesis of β -substituted polythiophenes can be carried out starting from the corresponding β -substituted mono- or oligomeric thiophenic monomers under regioselective or regiospecific conditions in order to minimize or avoid the formation of head-to-head dyads unfavourably affecting the presence of coplanar conformations of thiophene rings as a consequence of steric interactions between the side-chain substituents, both in solution and in the solid state. To this regard, non-symmetrically substituted monomers require therefore to perform the polymerization in the presence of highly demanding catalysts and reaction condition, whereas with symmetrically substituted oligothiophenic monomers containing the β -substituents located far apart from the reacting sites, it is instead possible to obtain regioregular macromolecules by adopting more simple and economic

polymerization methods, such as, e. g., the chemical oxidative polymerization with iron (III) trichloride.

In order to verify how the polymer structure affects its optical activity, further poly-3-alkylthiophenes, substituted by an enantiomerically pure chiral alkyl group, namely poli[3,3''-di[2((S)-(+)-2-methylbutoxy)ethyl]-2,2':5',2''-terthiophene] (PDMBOETT), poli[3,3'di[2((S)-(+)-2-methylbutoxy)ethyl]-2,2'-bitiofene] (PDMBOEBT), poli[3,3''''-didodecyl-4',3''''-di[(S)-(+)-2-methylbutyl]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquethiophene (PDDDMBQT) have been synthesized and characterized by instrumental techniques.

The spectroscopic behaviour of thin films of poly(DDDMBQT) has been investigated in the solid state under different sample preparation procedures. It was also compared with the behaviour of polymers previously made. The experimental results are interpreted in terms of influence of the side-chain substituents on the extent of planarity of the polymeric chains and the formation of optically active chiral aggregates.

In recent years conjugated block copolymers have received considerable attention.

It is well known that conjugated block copolymers composed of two electronically different blocks can have morphologic and optical properties, that differ from those of their homopolymers.

A recent study has also shown that the electronic properties and the supramolecular organization of one conjugated block can also be influenced by the other block.

In order to study better this behavior, a new conjugated block copolymers, composed of a regioregular hydrophylic block and a regioregular hydrophobic block namely poli[3[2-(2-metossietossi)etossi]metiltiofene]-co- poli[3(1-octilossi)tiofene], has been synthesized and characterized.

INDICE

INTRODUZIONE	<i>Pag.</i>	<i>1</i>
1- POLIMERI CONIUGATI	<i>Pag.</i>	<i>3</i>
1.1- PROPRIETÁ ELETTRICHE	<i>Pag.</i>	<i>5</i>
1.2- APPLICAZIONI	<i>Pag.</i>	<i>10</i>
1.3- PREPARAZIONE	<i>Pag.</i>	<i>16</i>
2- POLITIOFENI	<i>Pag.</i>	<i>17</i>
2.1- CARATTERISTICHE GENERALI	<i>Pag.</i>	<i>17</i>
2.2- METODI DI POLIMERIZZAZIONE	<i>Pag.</i>	<i>26</i>
2.2.1- Sintesi non regiopecifiche	<i>Pag.</i>	<i>26</i>
2.2.2- Sintesi regiopecifiche	<i>Pag.</i>	<i>29</i>
2.3- POLIMERI REGIOREGOLARI DA MONOMERI OLIGO TIOFENICI SIMMETRICI	<i>Pag.</i>	<i>33</i>
2.4- POLITIOFENI CHIRALI	<i>Pag.</i>	<i>34</i>
2.5- COPOLIMERI CONIUGATI A BLOCCHI	<i>Pag.</i>	<i>38</i>
3- DICROISMO CIRCOLARE	<i>Pag.</i>	<i>41</i>
BIBLIOGRAFIA INTRODUZIONE	<i>Pag.</i>	<i>45</i>
SCOPO	<i>Pag.</i>	<i>49</i>

RISULTATI E DISCUSSIONE	<i>Pag.</i> 59
1- SINTESI DEI MONOMERI DMBOETT E DMBOEBT	<i>Pag.</i> 62
1.1- SINTESI DI 2-BROMO-3-[2-((S)-(+)-2-METIL BUTOSSI)ETIL]TIOFENE	<i>Pag.</i> 62
1.2- SINTESI DI 2-iodo-3-[2-((S)-(+)-2- METILBUTOSSI)ETIL]TIOFENE E CROSS-COUP	<i>Pag.</i> 63
2- POLIMERIZZAZIONE DI DMBOETT E DMBOEBT	<i>Pag.</i> 65
3- CARATTERIZZAZIONE ¹H-NMR, FT-IR, TGA E DSC DI POLI(DMBOEBT) E POLI(DMBOETT)	<i>Pag.</i> 67
3.1- SPETTROMETRIA ¹ H-NMR.	<i>Pag.</i> 67
3.2- SPETTROSCOPIA FT-IR	<i>Pag.</i> 69
3.3- ANALISI TERMICHE TGAE DSC	<i>Pag.</i> 72
4- CARATTERIZZAZIONE UV-VIS E CD DI POLI(DMBOEBT) E POLI(DMBOETT)	<i>Pag.</i> 74
4.1- SPETTROSCOPIA UV-VIS	<i>Pag.</i> 74
4.2- AGGIUNTA DI UN CATTIVO SOLVENTE ALLE SOLUZIONI DEI CAMPIONI POLIMERICI	<i>Pag.</i> 78
4.3- CARATTERIZZAZIONE CHIROOTTICA MEDIANTE SPETTROSCOPIA CD	<i>Pag.</i> 79
5- PREPARAZIONE DEL MONOMERO DDDMBQT	<i>Pag.</i> 85
6- POLIMERIZZAZIONE DI DDDMBQT	<i>Pag.</i> 86

7-	CARATTERIZZAZIONE ¹H-NMR, FT-IR, UV-VIS E CD DI POLI(DDDMBQT)	Pag. 91
7.1-	SPETTROMETRIA ¹ H-NMR	Pag. 91
7.2-	SPETTROSCOPIA FT-IR	Pag. 94
7.3-	SPETTROSCOPIA UV-VIS	Pag. 95
7.4-	CARATTERIZZAZIONE CHIROOTTICA MEDIANTE SPETTROSCOPIA CD	Pag. 96
8-	ATTIVITÀ OTTICA DI FILM SOTTILI	Pag. 98
9-	SINTESI DEL COPOLIMERO A BLOCCHI P3AT-CO-P3AOT	Pag. 106
10-	CARATTERIZZAZIONE ¹H-NMR, GPC, UV E DI FLUORESCENZA DEL COPOLIMERO P3AT-CO-P3AOT	Pag. 108
10.1-	SPETTROMETRIA ¹ H-NMR	Pag. 108
10.2-	GPC	Pag. 109
10.3-	SPETTROSCOPIA UV-VIS	Pag. 110
10.4-	SPETTRI DI FLUORESCENZA	Pag. 113
11-	CONCLUSIONI	Pag. 117
	BIBLIOGRAFIA RISULTATI E DISCUSSIONE	Pag. 121
	<i>PARTE SPERIMENTALE</i>	<i>Pag. 123</i>
1-	CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI	Pag. 125
2-	SOLVENTI E REAGENTI	Pag. 127

3-	SINTESI DI POLITIOFENI REGIOREGOLARI DA	
	MONOMERI SIMMETRICI	Pag. 127
3.1-	PREPARAZIONE DEL MONOMERO 3,3''DI[2(S)-(+)2-METILBUTOSSI)ETIL]-2,2':5',2''-	
	TERTIOFENE (DMBOETT)	Pag. 128
3.1.1-	Sintesi di S-(+)2-metil-1-butiltoluenosolfonato	Pag. 128
3.1.2-	Sintesi di 3-[2-((S)-2-metilbutossi)etil] tiofene	Pag. 130
3.1.3-	Sintesi di 2-Bromo-3-[2-((S)-(+)2-metilbutossi)etil] tiofene	Pag. 133
3.1.4-	Sintesi di 3,3''di[2(S-(+)2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene (DMBOETT)	Pag. 135
3.1.5-	Sintesi di 2-Iodo-3-[2-((S)-(+)2-metilbutossi)etil] tiofene	Pag. 138
3.1.6-	Sintesi di 3,3''di[2(S)-(+)2-metilbutossi)etil]-2,2':5',2''-tertiofene a partire da 2-Iodo-3-[2-((S)-(+)2-metilbutossi)etil]tiofene)	Pag. 140
3.2-	3,3'DI[2(S-(+)2-METILBUTOSSI)ETIL]-2,2'-BITIOFENE (DMBOEBT)	Pag. 142
3.3-	POLIMERIZZAZIONE DI 3,3''DI[2-S-(+)2-METILBUTOSSI)ETIL]-2,2':5',2''TERTIOFENE	Pag. 143
3.4-	POLIMERIZZAZIONE DI 3,3'DI[2-(S)-(+)2-METILBUTOSSI)ETIL]-2,2'-BITIOFENE	Pag. 145
3.5-	PREPARAZIONE DEL MONOMERO 3,3''''-DIDODECIL-4',3''''-DI[(S)-(+)2-METILBUTIL]-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''-	
	QUINQUETIOFENE (DDDMBQT)	Pag. 147
3.5.1-	Sintesi di 5,5''-dibromo-(+)-3,3''-di[(S)-(+)2metilbutil]-2,2':5',2''-tertiofene	Pag. 147
3.5.2-	Sintesi di (+)-DDDMBQT	Pag. 150
3.6-	POLIMERIZZAZIONE DI 3,3''''-DIDODECIL-4',3''''-DI[(S)-(+)2-METILBUTIL]-2,2':5',2''':5'',2''''':5''''',2''''''-	

QUINQUETIOFENE	Pag. 153
3.6.1- Poli(DDDMBQT) con aggiunte successive di FeCl ₃	Pag. 155
4- SINTESI DI UN COPOLIMERO CONIUGATO A BLOCCHI, RECANTE UN BLOCCO IDROFILICO E UN BLOCCO IDROFOBICO	Pag. 156
4.1- PREPARAZIONE DEL MONOMERO 2-BROMO-5-iodo-3[2-(2- (2-METOSSIETOSSI)ETOSSI]METILTIOFENE	Pag. 156
4.1.1- Preparazione di 2-Bromo-3-metiltiofene	Pag. 156
4.1.2- Preparazione di 2-Bromo-3-bromometiltiofe	Pag. 158
4.1.3- Preparazione di 2-bromo-3[2-(2- metossietossi)etossi]metiltiofene	Pag. 160
4.1.4- Preparazione di -2-bromo-5-iodio-3[2-(2- metossietossi)etossi]metiltiofene	Pag. 162
4.2- SINTESI DELL'OMOPOLIMERO POLI3[2-(2- METOSSIETOSSI)ETOSSI]METILTIOFENE	Pag. 164
4.3- PREPARAZIONE DEL MONOMERO 5-BROMO-3-[1- OCTILOSSI]-TIOFENE	Pag. 166
4.4- COPOLIMERIZZAZIONE	Pag. 167
4.4.1- Prima Fase: preparazione monomero idrofobo	Pag. 168
4.4.2- Seconda Fase: preparazione monomero idrofilo	Pag. 169
4.4.3- Terza fase: copolimerizzazione	Pag. 170
BIBLIOGRAFIA PARTE SPERIMENTALE	Pag. 171
ABSTRACT	Pag. 173