

Sintesi e caratterizzazione di semiconduttori organici organizzati in fase liquido cristallina per l'elettronica molecolare

Synthesis and characterisation of Organic Semiconductors (OSCs) organised in the liquid crystal phase for Molecular Electronics

Candidato: Gaia Petrucci (petrucci.ga@gmail.com)
Relatore: Dr. Matteo Mannini (matteo.mannini@unifi.it)
Correlatori: Dr. Massimo Innocenti (m.innocenti@unifi.it)
Dr. Fabrice Mathevet (fabrice.mathevet@upmc.fr)

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati due tipi di molecole calamitiche con l'obiettivo di ottenere dei *building blocks* per la creazione di un sistema polimerico a pettine con proprietà di semiconduttore organico da utilizzare per la realizzazione di un transistor organico a effetto campo (OFET). La strategia di sintesi seguita per il primo dei due sistemi, il 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (**BTPH-7**), ha portato a risultati incoraggianti mentre per quanto riguarda il secondo sistema, il 2,2''-bis(α -ciano- α -((alcossi)carbonil) metilene)-5,2'-5',5''-diidrossitertiofene (**3T**), sono state evidenziate delle problematiche alle quali si spera di trovare soluzione nel proseguimento di questa attività di ricerca. I meccanismi di sintesi adottati comprendono reazioni di accoppiamento di tipo Stille e di tipo Suzuki, necessarie al fine di legare anelli tiofenici e benzenici per permetterci di costruire un core molecolare con le proprietà di conduzione desiderate, reazioni di Williamson e sostituzioni nucleofile atte a inserire catene alifatiche con lo scopo di migliorare la solubilità del sistema finale e per promuovere la formazione di strutture ordinate di tipo cristallo liquido. Le proprietà morfologiche e termodinamiche dei sistemi ottenuti sono state valutate utilizzando tecniche di microscopia ottica a luce polarizzata (POM), diffrazione dei raggi X (XRD) e calorimetria a scansione differenziale (DSC). Queste hanno permesso di individuare e riconoscere la formazione delle diverse mesofasi nelle quali le molecole si organizzano al variare della temperatura. L'accoppiamento di una caratterizzazione effettuata tramite voltammetria ciclica e spettroscopia UV, ha infine permesso di stimare la struttura elettronica dei sistemi studiati e quindi di valutare le *performances* ottenibili inserendo questi materiali all'interno di un OFET. A seguito delle suddette analisi è stata scelta la molecola **BTPH-7** come candidato ideale per procedere con la funzionalizzazione di un sistema politiofenico semiconduttore a 20 unità, realizzando una struttura a pettine per mezzo di una condensazione tra un polialchiltiofene bromurato e la funzione alcolica della molecola **BTPH-6** (step precedente all'inserimento della seconda catena alifatica che porta a ottenere il **BTPH-7**). I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni del sistema polimerico funzionalizzato finale hanno evidenziato la formazione di una struttura liquido-cristallina anche per questo sistema polimerico. Inoltre il confronto delle proprietà del polimero funzionalizzato con quelle della molecola di partenza ha evidenziato un abbassamento dei livelli energetici del LUMO rispetto alla molecola isolata. Questo implica una riduzione del gap HOMO/LUMO e dunque un miglioramento delle proprietà di conduzione. La ricerca in questa direzione proseguirà al fine di ridurre ulteriormente il gap HOMO/LUMO, utilizzando ad esempio polimeri dello stesso tipo ma a maggiore peso molecolare.