



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

# **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**

**Relatore**

Matteo Mannini

**Correlatore**

Massimo Innocenti e Fabrice Mathevet

**Candidato**

Gaia Petrucci

# Indice

<b><u>1.</u></b>	<b><u>INTRODUZIONE.....</u></b>	<b><u>3</u></b>
<b>1.1.</b>	<b>ELETTRONICA ORGANICA .....</b>	<b>5</b>
1.1.1.	Materiali $\pi$ -coniugati .....	5
1.1.2.	Politiofene .....	8
1.1.3.	Transistor organici a effetto di campo (OFETs) .....	9
<b>1.2.</b>	<b>CRISTALLI LIQUIDI .....</b>	<b>11</b>
1.2.1.	Un po' di storia.....	11
1.2.2.	Definizione di cristallo liquido.....	12
1.2.3.	Sistemi mesogeni .....	13
1.2.4.	Mesofase nematica.....	14
1.2.5.	Mesofase smettica.....	15
1.2.6.	Mesofase colesterica .....	17
1.2.7.	Polimeri cristallo liquido .....	17
<b><u>2.</u></b>	<b><u>SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI SISTEMI ATTIVI.....</u></b>	<b><u>19</u></b>
<b>2.1.</b>	<b>SISTEMI FENIL-BITIOFENICI .....</b>	<b>19</b>
2.1.1.	Strategia di sintesi di un sistema fenil-bitiofenico (BTPH-6).....	19
<b>2.2.</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DEL FENIL-BITIOFENE .....</b>	<b>21</b>
2.2.1.	Microscopio ottico a luce polarizzata (POM).....	22
2.2.2.	Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	24
2.2.3.	Diffrazione di raggi X (XRD).....	27
2.2.4.	Spettroscopia UV .....	35
2.2.5.	Voltammetria ciclica (CV).....	40
<b>2.3.</b>	<b>FUNZIONALIZZAZIONE DEL POLITIOFENE CON IL SISTEMA BTPH-6.....</b>	<b>45</b>
2.3.1.	Schema di reazione .....	45

<b>2.4.</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DEL POLITIOFENE FUNZIONALIZZATO .....</b>	<b>46</b>
2.4.1.	Caratterizzazione del polimero funzionalizzato con BTPH-6 tramite DSC .....	46
2.4.2.	Caratterizzazione spettroscopica del polimero funzionalizzato con BTPH-6 .....	47
2.4.3.	Caratterizzazione del polimero funzionalizzato con BTPH-6 tramite voltammetria ciclica .....	48
<b>2.5.</b>	<b>SISTEMI TIENOCHINOIDALI .....</b>	<b>51</b>
2.5.1.	Strategia di sintesi di un sistema tertiofenico (3T) .....	52
2.5.2.	Caratterizzazione del sistema 3T tramite DSC .....	53
2.5.3.	Caratterizzazione tramite POM del sistema 3T .....	54
2.5.4.	Analisi XRD del sistema 3T .....	56
<b>3.</b>	<b><u>PROTOCOLLI DI SINTESI UTILIZZATI.....</u></b>	<b>57</b>
3.1.1.	Sintesi del tributil-(5-octil-tiofen-2-il)-stannano (2) .....	57
3.1.2.	Sintesi del 2-octil-5-(tiofen-2-il)-tiofene (3).....	59
3.1.3.	Sintesi del 2-(5-bromotiofen-2-il)-5-octiltiofene (4).....	61
3.1.4.	Sintesi del 2-(4-metossifenil)-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (5).....	63
3.1.5.	Sintesi del 4-[5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofen-2-il]fenolo (BTPH-6).....	65
3.1.6.	Sintesi del 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (BTPH-7) .....	67
3.1.7.	Funzionalizzazione di un politiofene a 20 unità (BTPH-9) .....	70
3.1.8.	Sintesi del 2,2''-bis( $\alpha$ -ciano- $\alpha$ -((alcossi)carbonil) metilene)-5,2'-5',5''-diidrossitertiofene (3T) .....	71
<b>4.</b>	<b><u>CONCLUSIONI.....</u></b>	<b>73</b>
<b>5.</b>	<b><u>BIBLIOGRAFIA:.....</u></b>	<b>75</b>

# 1. Introduzione

Nell'ultimo trentennio la ricerca nel campo dei nuovi materiali ha fatto grandi passi nello sviluppo di sistemi molecolari attivi, generalmente definiti semiconduttori organici (OSCs, *Organic SemiConductors*) per la produzione di diodi ad emissione di luce (OLEDs, *Organic Light-Emitting Diodes*), celle fotovoltaiche organiche (OPVs, *Organic PhotoVoltaic devices*) e di transistor organici ad effetto campo (OFETs, *Organic Field Effect Transistors*). L'importanza di questo filone di ricerca è stata comprovata dall'attribuzione nel 2000 del Premio Nobel in Chimica ad Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid, e Hideki Shirakawa per la scoperta e lo sviluppo di polimeri conduttori<sup>1</sup>.

L'utilizzo di sistemi molecolari  $\pi$ -coniugati rende possibile ottenere tali dispositivi tramite processi in soluzione, riducendo i costi di produzione e permettendo di creare superfici più ampie<sup>2</sup>. Tuttavia, architetture di questo tipo presentano uno svantaggio dovuto alla perdita di ordine su larga scala e alla formazione di bordi di grano tra i vari cristalliti che si formano durante la fase di evaporazione del solvente. Questi difetti riducono la mobilità dei portatori di carica che risulta generalmente più bassa rispetto ai film realizzati tramite deposizione in ultra alto vuoto (UHV), procedura diffusamente utilizzata per la produzione di sistemi basati su OSCs<sup>3</sup>.

E' stato evidenziato<sup>4</sup> che, tra le varie architetture per molecole  $\pi$ -coniugate ben organizzate, la formazione di strutture tipo "*cristallo liquido*" sia la soluzione migliore per ottimizzare le proprietà di conduzione grazie alla loro capacità di organizzarsi in interessanti strutture supramolecolari che è possibile modificare tramite un'opportuna ingegnerizzazione molecolare, ovvero tramite modifiche della loro struttura chimica. Un cristallo liquido è una struttura a metà tra solido e liquido nella quale le molecole sono in grado di organizzarsi in architetture ordinate ma allo stesso tempo fluide.

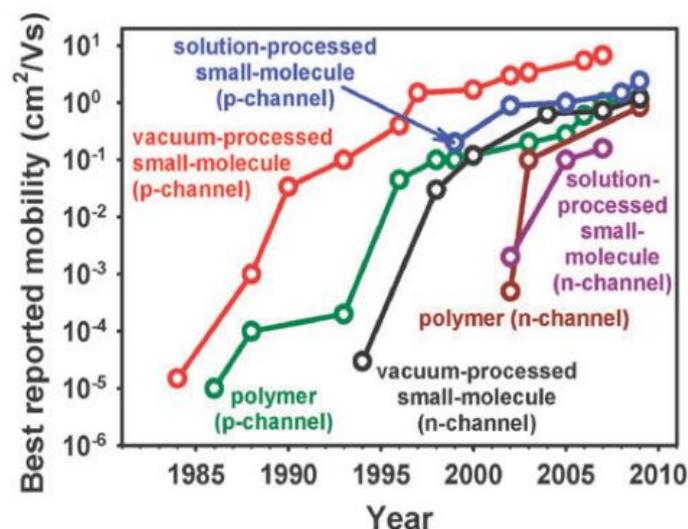
Recentemente infatti è stato messo a punto un metodo<sup>2</sup> per la realizzazione di film da cristalli liquidi organici semiconduttori che rappresenta una valida alternativa ai metodi sotto vuoto, dando origine a film ben strutturati. Questo metodo si basa sulle abilità di *self-healing* (aggiustabilità - reversibilità)<sup>5</sup> delle mesofasi che permettono di

controllare la morfologia del film policristallino con la temperatura: raffreddando un sistema di questo tipo dallo stato isotropico presente ad alta temperatura si arriva ad una struttura ordinata in cui le proprietà di trasporto di cariche del materiale risultano aumentate.

Ad esempio<sup>2</sup> cristallizzando direttamente dalla mesofase polimeri di tieno[3,2-b]tiofene si forma un ampio e ben organizzato dominio lamellare, questa struttura regolare porta a un aumento della mobilità dei trasportatori di carica da valori di 0.12-0.15 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>6</sup> fino a 0.6 cm<sup>2</sup>/Vs.

Nell'elettronica molecolare vengono solitamente realizzati dei sottili strati (1 nm – 10<sup>2</sup> nm) di composti detti semiconduttori organici (OSCs). Gli OSCs sono utilizzati per le loro caratteristiche di conduzione e per la loro stabilità all'aria. I primi OSCs sviluppati avevano caratteristiche di *semiconduttori di tipo p*, ovvero trasportatori di lacune, mentre di seguito si è riusciti a sviluppare anche sistemi OSCs nei quali è favorito il trasporto di elettroni (*semiconduttori di tipo n*). Un esempio "classico" di OSC di tipo p è il pentacene, che raggiunge livelli di mobilità comparabili a quelli del silicio amorfo (mobilità delle lacune di 0.3-0.7 cm<sup>2</sup>/Vs su substrati di SiO<sub>2</sub>/Si, 1.5 cm<sup>2</sup>/Vs su substrati chimicamente modificati di SiO<sub>2</sub>/Si contro valori per il silicio di 1 cm<sup>2</sup>/Vs.)<sup>7,8</sup>.

Negli ultimi anni sono stati fatti importanti progressi anche in merito ai semiconduttori di tipo n, trasportatori di elettroni: sono stati infatti sintetizzati, con ottimi risultati dal punto di vista della stabilità all'aria e della mobilità<sup>9</sup>, materiali con alti potenziali di riduzione ( $E_{rid} > -0.4 \text{ V / ESC}$ ), nei quali l'orbitale di antilegame che viene utilizzato per accogliere gli elettroni trasportati si trova a più bassa energia, e conseguentemente aumenta l'efficienza del trasporto di questi attraverso le diverse molecole. Tra i materiali di questo tipo sviluppati, possiamo citare la polibenzobisimidazobenzofenantrolina (BBL)<sup>10</sup>, l'esodecafluoroftalocianina di rame (F<sub>16</sub>CuPC)<sup>11</sup>, la diimmide naftalenetetracarbossilica (NDI)<sup>12</sup> e il perilene (3,4:9,10-bis-dicarbossiimmide) (PDI) coi suoi derivati<sup>13</sup>, così come le molecole e i polimeri a base tiofenica sui quali è stato incentrato questo lavoro di tesi.



*Fig. 1. Schema dello sviluppo della mobilità di carica per effetto di campo misurata in aria in transistor a canale p ed n negli ultimi decenni.*

Nei polimeri coniugati i trasportatori di carica descritti come lacune ed elettroni sono in genere rispettivamente radicali cationi e radicali anioni<sup>14</sup>, per questo il loro trasporto è facilitato nel primo caso da bassi potenziali di ionizzazione e nel secondo da un'alta affinità elettronica.

Per la BBL ad esempio è stata riportata una mobilità dei trasportatori di carica di 0.1 cm<sup>2</sup>/Vs, essa ha una temperatura di transizione vetrosa superiore ai 500°C e un'elevata stabilità termica all'aria. È grazie agli atomi di azoto e ossigeno che essa possiede un'elevata affinità elettronica ed è un elettrone-accettore<sup>10</sup>.

## 1.1. Elettronica organica

### 1.1.1. Materiali $\pi$ -coniugati

I materiali  $\pi$ -coniugati comprendono sia molecole sia polimeri con proprietà di conduzione. Questa capacità di conduzione riscontrata in sistemi molecolari ha dato l'impulso alla ricerca nel campo dell'elettronica organica, che si distingue dall'elettronica classica che è basata sulle proprietà conduttive di materiali inorganici, primo fra tutti il silicio. Questi materiali organici vengono identificati come

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

Un materiale  $\pi$ -coniugato è composto da un'alternanza di legami singoli ( $\sigma$ ) e doppi o tripli ( $\pi$ ) che per effetto della risonanza possono essere delocalizzati. Questo tipo di struttura rende il sistema adatto al trasporto di elettroni (conduttore a canale n) o di lacune (conduttore a canale p). Il carbonio nel suo stato fondamentale ha una configurazione  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ . Se esso forma quattro legami con quattro gruppi distinti, come nel caso degli alcani, l'orbitale atomico  $2s$  si ibrida con i tre orbitali  $2p$  ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) dando luogo a una configurazione elettronica del tipo  $(1s)^2 (2sp^3)^4$ : in questo caso il materiale è un isolante. Se invece il carbonio forma legami con solo tre gruppi distinti (uno di questi sarà dunque un legame doppio), l'ibridazione avverrà tra l'orbitale atomico  $2s$  e solo due dei  $2p$ , dando luogo alla configurazione  $(1s)^2 (2sp^2)^3 (2p_z)^1$ . Un materiale formato da atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  risulterà perciò conduttore (o semiconduttore) a causa della presenza di tanti orbitali  $p_z$  tutti paralleli tra loro e perpendicolari al piano dei legami  $\sigma$ ; tra questi orbitali risulta altamente probabile lo scambio e il trasporto di elettroni e di lacune determinando quindi le proprietà di conduzione del materiale organico. Infatti la sovrapposizione dei  $p_z$ , ognuno contenete un elettrone spaiato, avviene lateralmente tra orbitali  $p_z$  di atomi adiacenti. Si crea così, oltre allo scheletro di legami  $\sigma$ , un orbitale di legame ( $\pi$ ) e uno di antilegame ( $\pi^*$ ) che possono essere estesi a tutto il sistema molecolare per il principio della coniugazione. Questo fenomeno di delocalizzazione stabilizza fortemente la struttura creando un'energia di risonanza. Gli elettroni si trovano delocalizzati su tutta la struttura, e più questa è estesa, minore è lo scarto tra i due orbitali  $\pi$  e  $\pi^*$ . L'orbitale  $\pi$  esteso a tutta la molecola o a parte di essa è dunque l'HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* – orbitale molecolare occupato a più alta energia) mentre il  $\pi^*$  è il LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - orbitale molecolare non occupato a più bassa energia).

Considerando sistemi  $\pi$ -coniugati estesi, come ad esempio polimeri conduttori, via via che la catena polimerica si allunga diminuisce il gap HOMO/LUMO, si riduce la distanza tra i diversi orbitali molecolari di valenza, e allo stesso modo quella tra gli orbitali

molecolari di antilegame, fino a che essi non si trovano ad essere talmente ravvicinati da diventare indiscernibili gli uni dagli altri. Si vengono così a creare due bande: quella di valenza, dove allo stato non eccitato si trovano gli elettroni, e quella di conduzione, dove questi saltano non appena ricevono l'energia sufficiente a superare il gap HOMO/LUMO.

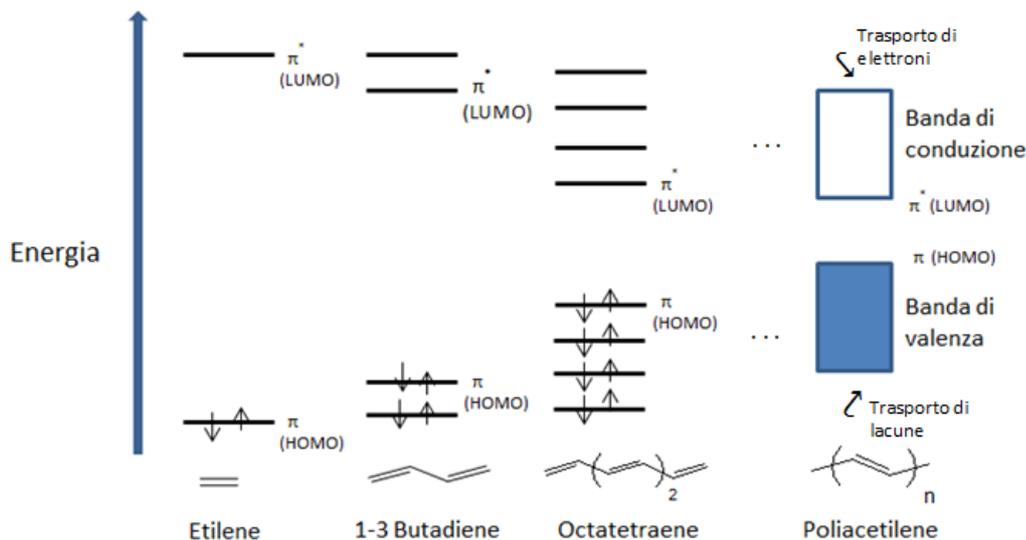
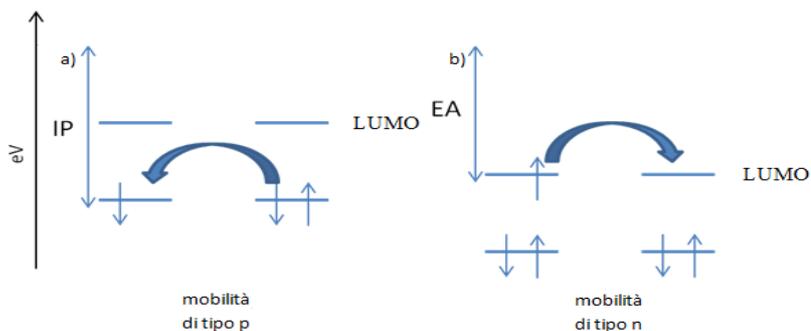


Fig. 2. Diagramma degli orbitali molecolari  $\pi$  di diversi sistemi coniugati a confronto.

Il limite di questa rappresentazione si raggiunge quando il gap tra HOMO e LUMO è talmente ridotto, grazie alla delocalizzazione, che i due orbitali si trovano a coincidere o addirittura a sovrapporsi, come nel caso di un metallo.

L'energia dell'HOMO è correlata al potenziale di ionizzazione, ovvero l'energia necessaria per rimuovere un elettrone dalla molecola, e dunque l'energia dell'HOMO è legata di fatto alla sua elettronegatività, ovvero alle sue proprietà redox. Allo stesso modo l'energia del LUMO si correla all'affinità elettronica, l'energia liberata quando un elettrone viene catturato dalla molecola, legando l'energia del LUMO al potenziale di riduzione della sostanza. Pertanto un materiale con un'energia dell'HOMO elevata tenderà ad ossidarsi e sarà dunque un buon donatore di elettroni, mentre un sistema con un'energia del LUMO bassa tenderà a ridursi comportandosi da accettore di elettroni. Quando la molecola si ossida e perde un elettrone, si forma un radical catione; è possibile che un elettrone venga trasferito alla molecola positiva da una molecola neutra adiacente, che diventa a sua volta radical catione. L'elettrone passa dall'HOMO di una molecola all'HOMO dell'altra, causando lo spostamento della lacuna

associata al radical catione. Al contrario se la molecola in osservazione è un radicale anione si avrà un passaggio di elettroni da LUMO a LUMO. Seguendo questa suddivisione si possono dunque distinguere due tipi di materiali trasportatori di cariche: i trasportatori di lacune (materiali a canale p) nei quali si hanno lacune al livello dell'HOMO, e i trasportatori di elettroni (materiali a canale n) nei quali si trovano invece elettroni a livello del LUMO.



**Fig. 3.** Rappresentazione della conduzione molecolare per trasporto di lacune (a) o di elettroni (b) nei livelli HOMO/LUMO.

Un parametro importante da considerare per valutare se un materiale ha appropriate proprietà di conduttore per un suo utilizzo in elettronica è la *mobilità* dei trasportatori di carica al suo interno, definita come:

$$\mu = \frac{v_d}{E}$$

dove  $v_d$  è la velocità di deriva dei trasportatori di carica, ed  $E$  è la forza applicata a essi dal campo elettrico in cui sono immersi.

In alternativa viene anche molto utilizzata un'altra grandezza, la *conducibilità*, espressa come:

$$\sigma = \rho\mu = ne\mu$$

dove  $\rho$  è la densità di carica ed  $e$  la carica di un elettrone.

### 1.1.2. Politiofene

Il politiofene è un polimero basato su unità tiofeniche collegate tra loro attraverso un legame C-C in  $\alpha$  all'atomo di zolfo. Il tiofene è un composto aromatico eterociclico a cinque termini contenente zolfo; dalla polimerizzazione di questo composto si possono ottenere varie strutture coniugate interessanti per l'elettronica molecolare<sup>15</sup>. Il

problema principale di tale macromolecola sta nel fatto che essa risulta poco solubile, e quindi poco adatta alla fabbricazione di dispositivi da soluzione. Per ovviare a questo inconveniente vengono introdotte delle catene laterali alchiliche nella catena polimerica<sup>6</sup>. L'ulteriore miglioramento che viene solitamente eseguito<sup>16</sup> è quello di funzionalizzare tali polimeri con catene laterali che oltre ad aumentare le proprietà di solubilità permettano un'organizzazione ordinata delle catene polimeriche. Questo ordinamento, promosso da interazioni intermolecolari, consente la costituzione di fasi cristalline o quasi cristalline (tipicamente si parla di cristalli liquidi) che permettono di migliorare le proprietà di conduzione del materiale.

La polimerizzazione delle unità tiofeniche avviene in genere tramite un meccanismo ossidativo o tramite il metodo di *coupling*. Il meccanismo ossidativo<sup>17</sup> consiste nell'ossidare il monomero ad esempio con del ferro(III), rendendolo un radical catione in grado di comportarsi da iniziatore per una polimerizzazione di tipo radicalico. Il metodo di *coupling*<sup>18</sup> utilizza invece *reattivi di Grignard* che rendono negativi gli atomi di carbonio a cui si legano, rendendo possibile l'accoppiamento con unità non legate. Questi metodi sono stati confrontati tramite NMR e si è visto che il secondo porta a un prodotto globalmente più regolare e omogeneo<sup>19</sup>.

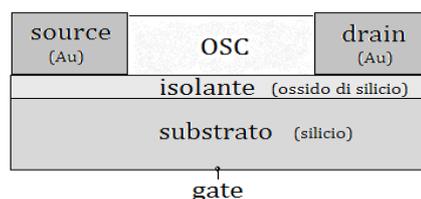
I metodi di funzionalizzazione utilizzati anche in questo lavoro di tesi vengono chiamati metodi di *post-funzionalizzazione* in quanto prima si effettua la polimerizzazione delle unità alchiltiofeniche bromurate, e successivamente si procede alla funzionalizzazione per sostituzione o condensazione. In questo modo è più facile controllare il grado di polimerizzazione e il coefficiente di reticolazione del polimero, ma occorrono in ogni caso delle condizioni di reazione abbastanza forti e degli eccessi di reagente funzionalizzante per ottenere polimeri funzionalizzati al 100%.

### **1.1.3. Transistor organici a effetto di campo (OFETs)**

Il primo transistor funzionante fu realizzato nel 1947 da John Bardeen, William Shockley e Walter Brattain ed era in germanio<sup>20</sup>. Presto il germanio fu rimpiazzato dal silicio, destinato a dominare nel mondo dell'elettronica. La necessità di spostarsi verso l'elettronica organica nasce dalla ricerca di processi a sempre minor impatto

ambientale, a più basso costo e con migliori prestazioni; i miglioramenti che sono stati apportati spostandosi in questo campo riguardano la possibilità di operare in condizioni di temperatura e pressione ambiente, la riduzione di spessore e peso dei dispositivi realizzati con questi materiali, e l'ottenimento di materiali flessibili e quindi con applicazioni complementari a quelle del silicio, anche se con quest'ultimo sono al momento ottenuti dispositivi con *performances* di conduzione maggiori data la maggiore mobilità dei trasportatori di carica nel silicio cristallino<sup>21</sup>.

L'interesse nei transistor a effetto campo (FET, *Field Effect Transistors*) è dovuto al loro ampio campo di applicazione, che spazia dalla realizzazione di circuiti integrati, di dispositivi per la visualizzazione di immagini, ai sensori. Principalmente un transistor a effetto campo ha due utilizzi: amplificare un segnale o agire come un interruttore. Il suo funzionamento si basa sull'utilizzo di un campo elettrico per controllare la densità dei portatori di carica all'interno del dispositivo, e dunque l'intensità di corrente che lo attraversa. Un FET è costituito da tre elettrodi: la sorgente (*source*), il pozzo (*drain*) e la porta (*gate*). In breve si tratta di un canale alle cui estremità sono collegati i due elettrodi (*source* e *drain*); quando tra i due viene applicata una tensione c'è una corrente che vi circola, con un'intensità proporzionale alla conducibilità del canale. Il terzo elettrodo, il *gate*, è isolato dal resto del dispositivo, e modula la corrente in uscita dal pozzo modificando il valore della conducibilità del canale attraverso una variazione della densità dei portatori di carica presenti nel canale. Ciò si attua in pratica applicando una tensione di *gate*, la quale a sua volta genera l'introduzione delle cariche nel canale per effetto elettrostatico. Quando viene applicata la differenza di potenziale tra sorgente e pozzo, questa induce il movimento delle cariche prima introdotte. Nel 1970 è stato verificato che questo effetto, che solitamente veniva realizzato in un FET con materiale inorganico, può essere ottenuto anche utilizzando per i canali di conduzione degli OSCs. Si realizzano in questo modo gli OFETs<sup>21</sup>.



*Fig. 4. Raffigurazione schematica di un OFET.*

## 1.2. Cristalli liquidi

### 1.2.1. *Un po' di storia*

Un cristallo liquido è un materiale che si trova in una fase che è una via di mezzo tra la fase cristallina e quella liquida isotropa. Lo studio di questi tipi di materiali ha avuto inizio nel 1888 con i lavori del botanico austriaco Friedrich Reinitzer (1857-1927). Egli esaminò diversi composti formati dal colesterolo con semplici sostanze chimiche, ad esempio egli mostrò come il benzoato di colesterile formato facendo esterificare colesterolo e acido benzoico avesse un insolito comportamento al variare della temperatura<sup>22</sup>. Normalmente una sostanza mostra con il riscaldamento il passaggio da una fase cristallina solida e organizzata a una fase liquida e tale transizione avviene a una temperatura precisa e riproducibile. E' anche possibile il passaggio inverso da liquido a solido. Riscaldando il benzoato di colesterile invece Reinitzer osservò che a 145.5°C il solido si scioglieva divenendo un liquido opaco, mentre solo a 178.5°C diveniva trasparente, osservò inoltre che questo stesso passaggio in due *step* avveniva raffreddando il sistema una volta superata questa seconda temperatura. In base a questo dedusse che in questi materiali il punto di fusione e il punto di solidificazione non coincidevano e che questo era dovuto alla comparsa di una fase intermedia, detta *mesofase*, con proprietà liquido-cristalline. E' stato poi mostrato che raffreddando lentamente il benzoato di colesterile immediatamente dopo aver oltrepassato la temperatura di fusione si osservano delle particolari colorazioni bluastre prima che avvenga la cristallizzazione riscontrando una maggiore facilità di osservazione sia in *cooling* che in *heating*. Tali ulteriori fasi corrispondono alle varie fasi cristallo liquido. Anche il fisico tedesco Otto Lehmann in quel periodo iniziò a interessarsi a queste sostanze, ed anzi tra i due scienziati ci sono delle lettere a testimonianza di un loro scambio di opinioni<sup>23</sup>. Egli si indirizzò presto verso la cristallografia, e i suoi studi si incentrarono sull'osservazione al microscopio con luce polarizzata delle varie transizioni di fase di cristalli. Lehmann osservò fenomeni di *birifrangenza* che correlò alle proprietà delle mesofasi ottenibili in questi sistemi al variare della temperatura. La birifrangenza è un fenomeno fisico che si osserva quando la luce polarizzata attraversa

determinati mezzi anisotropi ed è scomposta in due raggi, uno ordinario per il quale vale la legge di Snell sulla rifrazione, l'altro "straordinario" ortogonale al primo e tipico dei solidi cristallini. Questo fenomeno avviene poiché il materiale, a causa della sua struttura cristallina, presenta indici di rifrazione diversi al variare della direzione di propagazione dei raggi dai quali esso è investito.

Inizì dunque a fare osservazioni con luce polarizzata del benzoato di colesterile a temperature controllate, grazie a un "hot stage" simile a quelli tuttora utilizzati. Nel 1889 pubblicò un articolo<sup>24</sup> intitolato "Über fließende Krystalle" (sui cristalli fluidi) nel quale spiegò diffusamente la doppia natura *liquido-cristallina* di questa fase intermedia sulla base delle numerose e sistematiche osservazioni al microscopio.

### **1.2.2. Definizione di cristallo liquido**

Un cristallo liquido è uno stato intermedio termodinamicamente stabile della materia che riassume in sé allo stesso tempo caratteristiche tipiche della fase solida (anisotropia ottica, elettrica, magnetica, arrangiamento periodico delle molecole nello spazio..) e di quella liquida (fluidità, disordine orientazionale, facile deformazione sotto l'effetto di una forza, formazione e coalescenza di goccioline). Alcune caratteristiche strutturali, spesso riscontrate nei *mesogeni*, ossia le molecole che possono generare una mesofase, sembrano essere determinanti per la loro formazione, come ad esempio i) la forma anisotropica delle molecole (spesso esse sono allungate, o hanno segmenti planari come anelli benzenici), tale forma favorisce l'allineamento delle molecole lungo una stessa direzione, ii) l'esistenza di una catena principale abbastanza rigida contenente doppi legami che definisce l'asse maggiore della molecola, iii) la presenza di forti dipoli, di gruppi facilmente polarizzabili e di catene alifatiche che ne aumentano la fluidità.

Di seguito verrà ristretta la descrizione ai soli cristalli liquidi *termotropici*, nei quali la comparsa della mesofase è causata da una variazione della temperatura tralasciando invece la trattazione dei cristalli liquidi *liotropici*, costituiti da miscele di molecole organiche emulsionanti (molecole anfifiliche) nei quali le diverse fasi liquido-cristalline

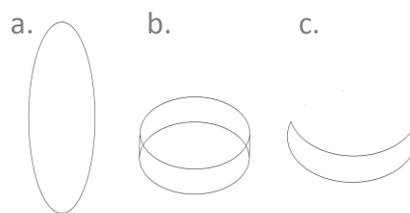
vengono ottenute al variare della concentrazione di queste specie in solventi organici e non con formazione di micelle disperse nel solvente. L'interesse di cristalli liquidi liotropici è soprattutto legato allo studio di sistemi biologici, mentre l'applicazione dei cristalli liquidi termotropici è legata al loro utilizzo nell'industria optoelettronica, elettronica e nella sensoristica.

### 1.2.3. Sistemi mesogeni

I *cristalli molecolari* sono costituiti da molecole di forma globulare, ne conseguono basse interazioni anisotrope tra queste data la forma sostanzialmente simmetrica della molecola e della distribuzione di carica. Aumentando la temperatura si perde perciò l'ordine orientazionale di cui queste forze sono responsabili, ma viene mantenuto l'ordine posizionale.

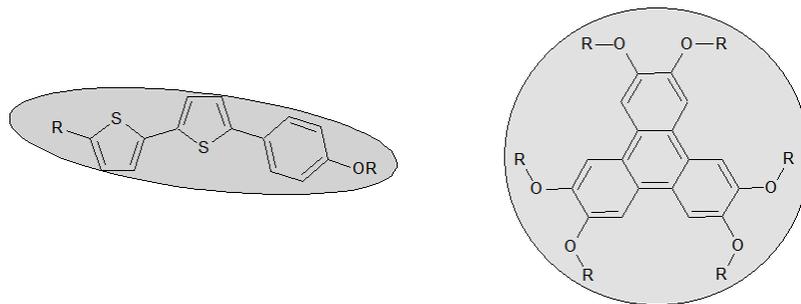
Nei cristalli liquidi invece le molecole sono molto asimmetriche nelle tre direzioni dello spazio, ne conseguono interazioni anisotrope intense che spingono verso un allineamento comune delle molecole, e un mantenimento dell'ordine orientazionale anche scaldandole. Viene invece in questo caso perso l'ordine posizionale.

I cristalli liquidi si possono classificare secondo la loro forma come calamitici, discotici, a banana, come mostrato in figura 5.



*Fig. 5. Sistemi cristallo liquido calamitici (a), discotici (b), a banana (c).*

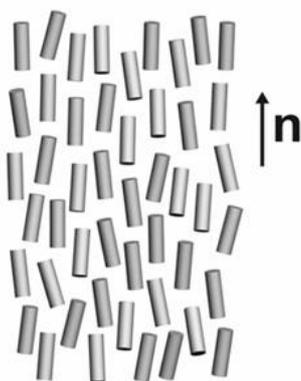
Molecole allungate dalla forma a bastoncino vengono chiamate *calamitiche*, molecole con forma discoidale vengono chiamate *discotiche*, e infine molecole di tipo calamitiche leggermente curve vengono definite *a banana*.



**Fig. 6.** Esempi di molecole cristallo liquido calamitica e discotica.

Ognuno di questi mesogeni può organizzarsi in diverse mesofasi al variare della temperatura, le più importanti sono quella *nematica*, quella *colesterica* e quella *smettica*.

#### 1.2.4. Mesofase nematica



**Fig. 7.** Molecole calamitiche organizzate in una mesofase nematica. Il vettore  $n$  indica il versore direttore.

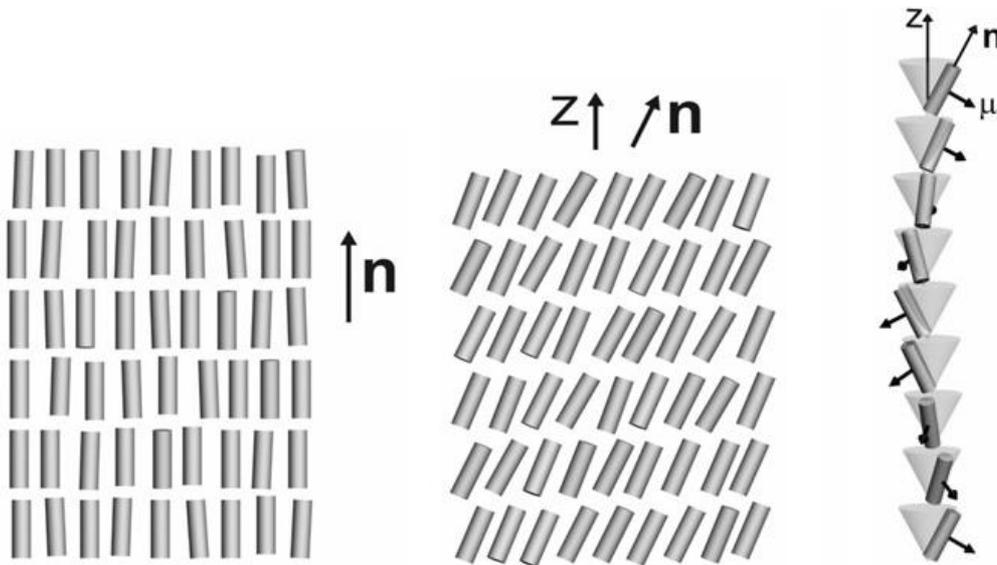
Un solido cristallino presenta un perfetto ordine posizionale e una data regolarità spostandosi nelle tre direzioni dello spazio che viene completamente persa quando per riscaldamento si raggiunge il punto di fusione passando alla fase liquida. In un sistema con proprietà di cristallo liquido invece sono possibili situazioni intermedie. Quando un sistema di questo tipo raggiunge il punto di fusione passa da uno stato cristallino ad una fase isotropa (I) nella quale i baricentri delle molecole e le orientazioni di queste diventano totalmente casuali, prima che questo avvenga però si possono osservare fasi intermedie. La mesofase nematica (N) è una fase intermedia che non riporta alcun ordine posizionale. Vi è tuttavia un allineamento medio degli assi molecolari lungo una stessa direzione individuata da un versore direttore  $n$ . Questo allineamento non comporta alcuna polarizzazione elettrica: ciò che interessa del versore  $n$  è infatti solo la sua direzione, e non il verso. Per quanto le singole molecole possano avere un forte momento dipolare orientato lungo l'asse molecolare, vi saranno mediamente un ugual numero di dipoli orientati in un verso e

nel verso opposto, pertanto il momento risultante per unità di volume macroscopica risulta nullo. L'aspetto di questo tipo di fluidi è lattiginoso, ciò a causa di una forte diffusione della luce che li attraversa. Riscaldandoli si ha la transizione alla fase isotropa, accompagnata da un cambiamento di aspetto del fluido che diventa trasparente. Per questo motivo la temperatura di transizione viene anche chiamata *temperatura di chiarificazione*.

L'orientazione delle molecole non è fissa; esse infatti risentono dell'agitazione termica. L'orientazione delle molecole è infatti da considerarsi lungo una direzione privilegiata, e non esattamente lungo il direttore. Nonostante il momento risultante sia nullo, questa orientazione preferenziale dona al fluido una simmetria rotazionale attorno all'asse individuato dal vettore  $n$ , e dunque il sistema risulta anisotropo a livello macroscopico.

### 1.2.5. Mesofase smettica

La mesofase smettica è una fase un po' più particolare: questa prevede infatti una distribuzione dei baricentri delle molecole su piani paralleli, detti strati smettici.

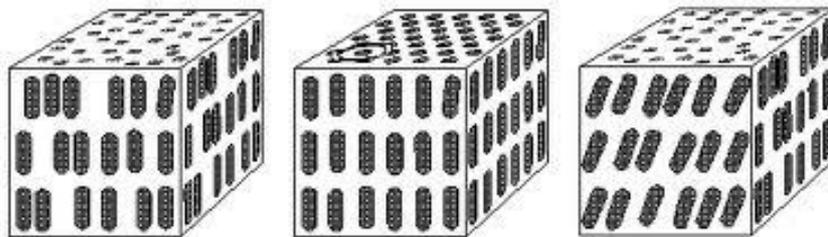


*Fig. 8. Molecole calamitiche organizzate in una mesofase smettica di tipo A (sinistra), e di tipo C (centro) e di tipo C\*(destra).*

Le molecole appartenenti a ciascun piano sono in grado di muoversi su di esso come succede in un fluido isotropo, ma il loro passaggio da uno strato a uno adiacente è

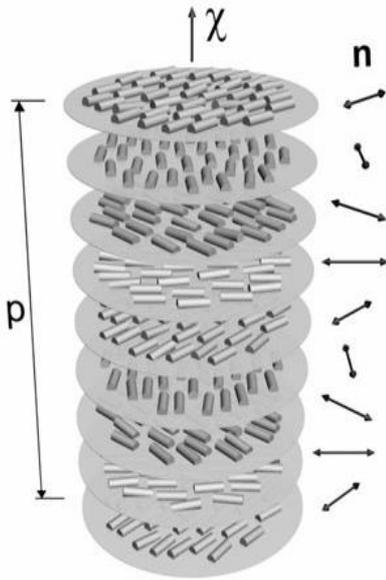
impedito dato l'impaccamento molecolare. Si crea in questo modo una periodicità lungo l'asse perpendicolare ai piani paralleli. Vi è inoltre una tendenza delle molecole a orientarsi su ogni piano lungo il versore direttore, e ciò comporta un mantenimento della simmetria rotazionale lungo l'asse perpendicolare ai piani smettici. La simmetria di questa fase è maggiore rispetto a quella nematica, nella quale si ha solo l'ordine direzionale ma non questa organizzazione 3D. Ne deriva che questa fase sarà ad entropia minore e nel caso di una molecola che presenti entrambe le fasi cristallo liquido questa fase sarà osservabile a temperature più basse della mesofase nematica. Per quanto riguarda la polarizzazione elettrica invece, varrà esattamente lo stesso principio illustrato per la mesofase nematica, e dunque il momento di un volumetto macroscopico sarà nullo per compensazione. All'osservatore questi fluidi si presentano lattiginosi come i nematici, ma presentano tuttavia una viscosità maggiore.

Esistono diversi tipi di mesofase smettica, a seconda dell'angolo  $\theta$  che il direttore forma con l'asse normale ai piani. Nella mesofase smettica A (figura 8) l'angolo è nullo e le direzioni dei due vettori coincide. Nella smettica C (figura 8) l'angolo è diverso da zero e la simmetria rotazionale viene perciò a cadere e con essa la simmetria delle proprietà macroscopiche. La mesofase smettica C\* prevede invece una rotazione di tipo elicoidale del versore direttore intorno alla perpendicolare ai piani (figura 8). Esiste un altro tipo di mesofase smettica importante, la smettica B, nella quale le molecole sono organizzate sempre in piani per i quali l'angolo tra normale e direttore è nullo, ma la differenza con la mesofase smettica C è che in questo caso le molecole non sono disposte casualmente, ma secondo precise geometrie che rimandano ai reticoli di Bravais (in figura 9 al centro si può vedere un esempio di mesofase smettica C\* organizzata in reticolo esagonale compatto).



*Fig. 9. Mesofase smettica A, B, e C a confronto.*

### 1.2.6. *Mesofase colesterica*



*Fig. 10. Molecole calamitiche organizzate in una mesofase colesterica.*

Se le molecole mesogene sono chirali, vale a dire che non sono sovrapponibili con la loro immagine speculare, la loro forma imporrà determinate interazioni che tenderanno a farle organizzare secondo un andamento elicoidale, sia esso casuale o diviso per piani. Se il versore direttore forma un angolo con la perpendicolare al piano si avrà una mesofase smettica C\* come descritto sopra, altrimenti si avrà una nuova fase, chiamata fase colesterica. Tale nome deriva dal fatto che questa

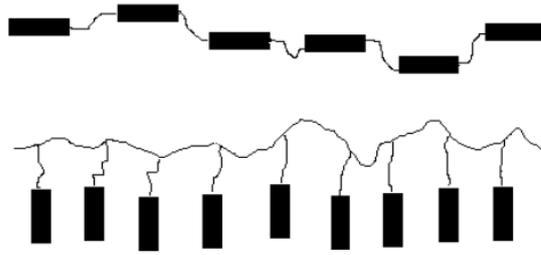
fase fu scoperta in derivati del colesterolo chirali. Le molecole si organizzano sempre su piani paralleli, ma in questo caso il versore direttore è

contenuto in ciascun piano, e si osserva una rotazione di ciascun direttore intorno alla perpendicolare ai piani, formando un'elica con passo che varia al variare della temperatura, e accompagnato da una variazione della colorazione. Il colore è dovuto al fatto che le mesofasi colesteriche diffrangono la luce di lunghezza d'onda comparabile al passo dell'elica.

### 1.2.7. *Polimeri cristallo liquido*

La formazione di sistemi cristallo liquido può essere ottenuta oltre che nei sistemi molecolari, anche in sistemi polimerici. Il polimero in questo caso trae le sue caratteristiche di cristallo liquido dalle molecole mesogene inserite all'interno di una catena alchilica flessibile che ne costituisce lo scheletro.

Esistono due tipiche conformazioni: a catena principale e a pettine. Nel primo caso i mesogeni, (monomeri rigidi e anisotropi) sono inseriti all'interno di una catena polimerica flessibile, nel secondo caso invece vi è un'intera catena principale flessibile alla quale sono collegati lateralmente tramite altre catene alchiliche i mesogeni.



*Fig. 11. Polimero cristallo liquido a catena principale (sopra) e a pettine (sotto)*

I polimeri cristallo liquido a catena principale hanno un'elevata viscosità derivante dal fatto che una rotazione dei gruppi mesogeni non può prescindere da una riorganizzazione complessiva della catena. A livello macroscopico ciò implica un'importante resistenza meccanica, ma una risposta molto lenta all'applicazione di campi elettrici.

Viceversa nei polimeri a catena laterale la rotazione di un gruppo mesogeno può avvenire senza grossi sconvolgimenti complessivi, la viscosità di questi è dunque molto inferiore, e sebbene la risposta elettrica sia comunque inferiore a quella dei cristalli liquidi monomerici, risultano essere pertanto un giusto compromesso a causa delle loro proprietà meccaniche e capacità di organizzazione complessiva.

In questo lavoro di tesi ci proporremo di ricercare un sistema molecolare che allo stesso tempo sia un sistema  $\pi$ -coniugato e che presenti proprietà di cristallo liquido. L'interesse di combinare semiconduzione e proprietà di cristallo liquido sta nelle capacità di questi ultimi di organizzarsi dando luogo a strutture autoassemblanti in grado di promuovere la conduzione.

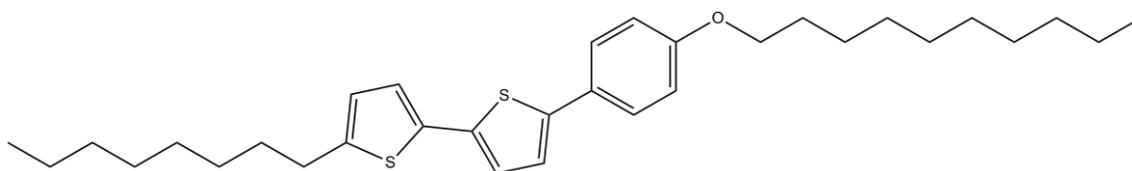
## 2. Sintesi e caratterizzazione dei sistemi attivi

### 2.1. Sistemi fenil-bitiofenici

La classe dei composti fenil-bitiofenici comprende quelle molecole che possiedono un *core* aromatico formato da due tiofeni e un fenile, tra loro coniugati. Funzionalizzandole con opportune catene alifatiche laterali si possono ottenere dei materiali con fase cristallo liquido che si organizzano in mesofasi lamellari ottimizzando la conduzione e rendendoli interessanti per applicazioni in elettronica molecolare.

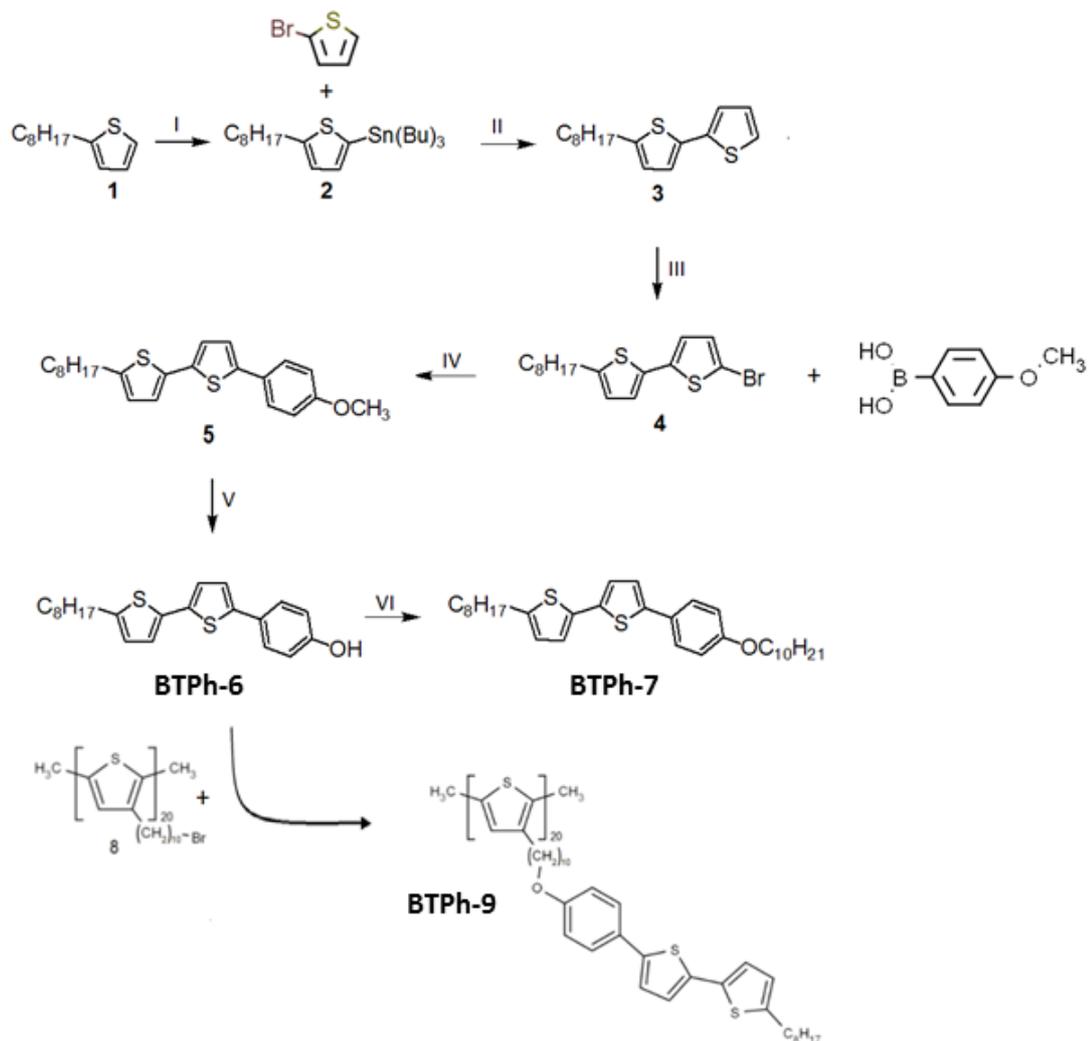
#### 2.1.1. *Strategia di sintesi di un sistema fenil-bitiofenico (BTPH-6)*

Per realizzare questa nuova molecola ci siamo basati sulla letteratura già esistente al riguardo di molecole simili<sup>9</sup>. La sintesi di composti aventi un *core* aromatico e delle catene alifatiche laterali viene comunemente effettuata sfruttando dapprima reazioni di condensazione per introdurre il gruppo funzionale aromatico desiderato, e di seguito procedendo alla funzionalizzazione con le catene alifatiche. Seguendo questa stessa strategia, in questo lavoro di tesi è stata approntata la sintesi del 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (**BTPH-7**), con lo scopo di utilizzarlo per la funzionalizzazione di polimeri  $\pi$ -coniugati in conformazione a pettine, e di sfruttare le sue caratteristiche di building block per ottimizzarne le proprietà conduttive.



**BTPH-7**

Lo schema riassuntivo del progetto di sintesi è il seguente:



**Fig. 12.** Condizioni: I) a) *n*-BuLi in THF, -78 °C, 1h; b) + (Bu)<sub>3</sub>SnCl, 12h; II) 2-bromotiofene, Pd acetato, PPh<sub>3</sub> in THF, 80 °C, 12h; III) NBS, CHCl<sub>3</sub>, T<sub>amb</sub>, 12h; IV) acido 4-metossiborónico, tetrakis(tifenilfosfina)palladio(0), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in dimetilglicole/H<sub>2</sub>O, riflusso, 12h; V) BBr<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 0 °C, 12h; VI) 1-bromodecano, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF, 80 °C, 12h. In alternativa, funzionalizzazione del polimero.

Partendo dal *n*-octiltiofene (**1**) è stato sintetizzato il tributil-(5-octil-tiofen-2-il)-stannano (**2**) in due passaggi: per prima cosa è stato aggiunto del normal-butillitio (*n*-BuLi) che forma l'intermedio 2-litiotiofene, poi è stato aggiunto il tributil-clorostannano per ottenere il prodotto **2**. Su questo si è effettuato un *accoppiamento di Stille*<sup>25</sup> con il 2-bromotiofene utilizzando acetato di palladio e trifenilfosfina come

catalizzatori (per formare il palladio tetrakis), si è ottenuto il 2-octil-5-(tiofen-2-il)-tiofene (**3**). Si è dunque proceduto alla bromurazione con la N-bromosuccinimide per ottenere il 2-(5-bromotiofen-2-il)-5-octiltiofene (**4**). Lo *step* successivo è consistito in un *accoppiamento tipo Suzuki*<sup>26</sup> tra la molecola **4** e l'acido 4-metossifenilboronico in presenza di carbonato di potassio che ha dato il 2-(4-metossifenil)-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (**5**). Il composto **5** è stato poi convertito in alcol con il tribromoborano a dare il 4-[5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofen-2-il]fenolo (**BTPH-6**). È dunque stata fatta una *reazione di Williamson*<sup>27</sup> utilizzando n-bromodecano per ottenere il prodotto finale 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (**BTPH-7**).

Come alternativa a quest'ultimo *step*, può essere eseguito lo *step* di funzionalizzazione di un politiofene; questo non può avvenire direttamente a partire dal **BTPH-7**, ma occorre che la catena alifatica sia già presente sul politiofene, e che sia bromurata. Si può a questo punto effettuare una condensazione tra il bromo presente sul sistema politiofenico e l'ossidrile della molecola **BTPH-6** ottenendo la funzionalizzazione in posizione 3 di ogni unità tiofenica con la molecola calamitica **BTPH-7** ottenuta con la strategia di sintesi descritta.

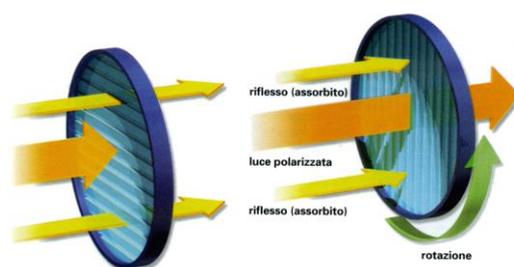
## 2.2. Caratterizzazione del fenil-bitiofene

Al fine di verificare le caratteristiche di cristallo liquido termotropico della molecola **BTPH-7** sono state effettuate analisi di microscopia ottica a luce polarizzata (POM) e di calorimetria a scansione differenziale (DSC). Con la diffrazione dei raggi X si è poi indagata l'organizzazione strutturale delle varie fasi evidenziate dalle analisi visive e calorimetriche, e infine tramite spettroscopia UV e voltammetria ciclica (CV) si è proceduto alla stima di un diagramma dei livelli energetici di HOMO e LUMO della molecola. Sempre grazie alla CV è stato possibile studiare le proprietà ossido/riduttive del sistema e confermare il comportamento elettron-donatore tipico dei materiali conduttori e semiconduttori di tipo n come atteso per un sistema politiofenico.

### 2.2.1. **Microscopio ottico a luce polarizzata (POM)**

*Descrizione della strumentazione POM e del metodo di analisi*

Il *Polarized Optical Microscopy* (POM)<sup>28</sup>, microscopio ottico a luce polarizzata, è un microscopio ottico a trasmissione a cui è stato aggiunto un filtro polarizzatore per poter evidenziare proprietà ottiche specifiche del materiale. È composto da due sistemi di lenti: l'obiettivo e l'oculare. Vi è poi un filtro polarizzatore posto tra la sorgente luminosa e il campione che trasmette solo l'onda luminosa che oscilla lungo il piano del filtro.



*Fig. 13. Funzionamento di un filtro polarizzatore.*

Questo elemento è molto importante per poter valutare le caratteristiche di cristallinità delle varie mesofasi che, data la loro struttura ordinata possono generare effetti di birifrangenza. Se invece la luce non fosse polarizzata, si avrebbero fenomeni di *scattering* che riducono la nitidezza dell'immagine. Al filtro polarizzatore viene accoppiato un filtro analizzatore, posto tra l'obiettivo e l'oculare; questo filtro può ruotare, e se viene ruotato di 90° rispetto al filtro polarizzatore, in assenza di fenomeni di birifrangenza, annulla il raggio luminoso. Il campo di visuale apparirà dunque nero, a meno che sul portacampione non vi sia una sostanza con attività ottica tale da ruotare a sua volta il piano della luce polarizzata che lo investe.

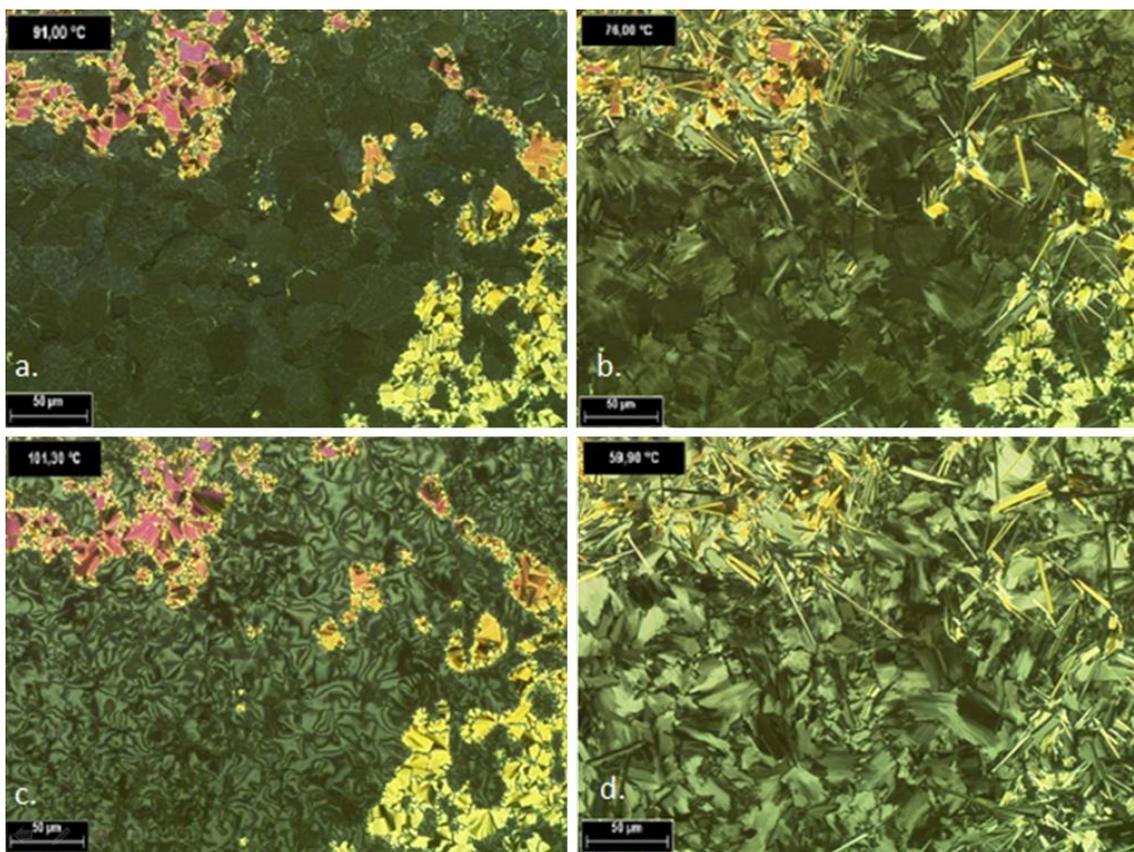
I due filtri possono essere o delle *lenti Polaroid* costituite da lamelle, o due prismi di nicol. L'osservazione effettuata con i due prismi di nicol ad angolo retto è detta osservazione a *nicol incrociati*.

Il POM può essere dotato di una piastra riscaldante che permette di osservare il comportamento delle sostanze in analisi al variare della temperatura.

### *Risultati della caratterizzazione **BTPH-7** tramite POM*

L'apparecchio usato è un microscopio Leica equipaggiato con una piastra riscaldante Linkam THMS 350 collegata a un processore Linkam TMS 93.

La molecola **BTPH-7** è stata osservata a nicol incrociati su una superficie di SiO<sub>2</sub>/Si. A temperatura ambiente il sistema ha mostrato la presenza di cristalli gialli birifrangenti. Scaldando a 78°C i cristalli si è osservato il collasso delle strutture ordinate, mentre a 130°C avviene la transizione alla fase isotropica liquida, accompagnata dalla scomparsa dei fenomeni di birifrangenza. Raffreddando il campione, a 127°C si è osservata la ricomparsa di un motivo birifrangente, mentre a 101.3°C (figura 14.c ) è stata evidenziata la presenza di una mesofase con una trama di tipo *Schlieren*, a coni convergenti in un punto, caratteristica della mesofase smettica. Raffreddando ulteriormente il campione è stata registrata un'ulteriore transizione a 89°C (in figura 14.a se ne osserva la tessitura a 91 °C), il materiale si riorganizza ma mostra sostanzialmente lo stesso tipo di tessitura, si ipotizza dunque si tratti di una mesofase smettica, ma di tipo diverso da quella precedente. A 70°C è risultata evidente un'altra transizione ma non si riesce a coglierne la tessitura, ed è stato pertanto impossibile attribuire a questa mesofase delle caratteristiche strutturali precise (in figura 14.b si osserva la tessitura che inizia a cambiare a 76 °C). A 65°C il campione ricristallizza (in figura 14.d si può osservare la tessitura della fase ricristallizzata a 59,9 °C).



*Fig. 14. Caratterizzazione POM in funzione della temperatura del BTPH-7 su superficie di  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .*

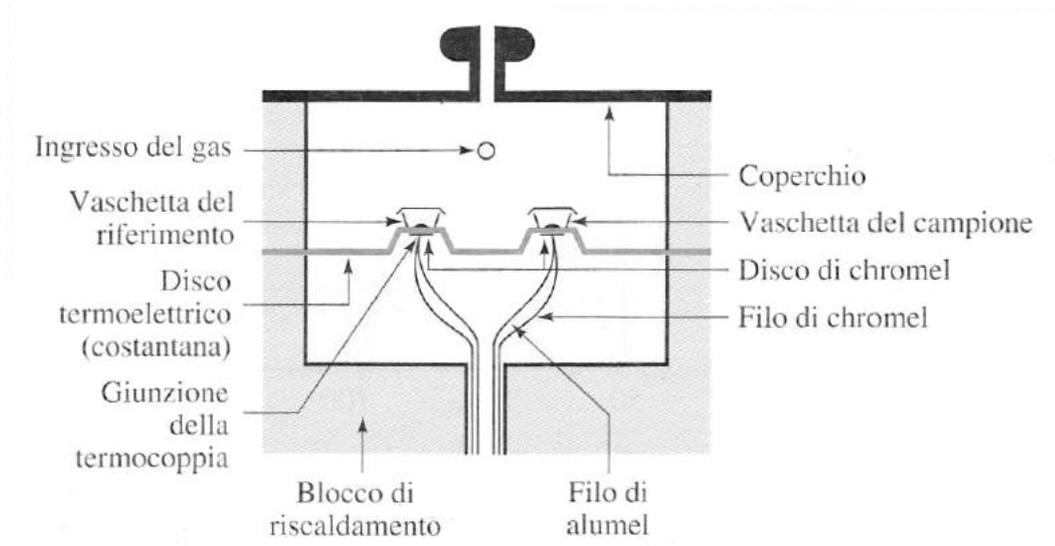
### **2.2.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)**

*Descrizione della strumentazione DSC e del metodo di analisi*

La *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)<sup>29</sup>, calorimetria a scansione differenziale, è un metodo molto diffuso per l'indagine delle transizioni di fase di sostanze poiché è rapido e di semplice utilizzo. Consiste nel fornire calore contemporaneamente al campione e a un riferimento, e nel misurare la differente risposta dei due in termini di energia assorbita o dissipata. La sensibilità del metodo è tale che i dati ottenuti possono essere usati per stimare le proprietà termodinamiche del campione: l'area del picco è infatti proporzionale alla variazione di entalpia,  $\Delta H$ , di transizione di fase. Esistono tre differenti tipi di DSC, la DSC a flusso di calore, la DSC a potenza compensata, e la DSC modulata (MDSC).

Nel primo caso campione e riferimento vengono introdotti nella stessa camera di riscaldamento e viene misurata la differente risposta in termini di flusso di calore nel riferimento quando si scalda il campione con un gradiente a velocità costante. Nel secondo caso invece campione e riferimento sono in due camere di riscaldamento separate, e viene misurata la differente potenza necessaria per mantenere campione e riferimento alla stessa temperatura punto per punto. La DSC modulata, detta anche MDSC, è una variante della DSC a flusso di calore che può essere effettuata con la stessa apparecchiatura della precedente tecnica. La differenza sta nel sovrapporre al programma di temperatura una funzione sinusoidale che nel momento in cui la temperatura viene stabilmente aumentata o diminuita, produca un microciclo di riscaldamento e raffreddamento.

Le analisi presentate in questo lavoro di tesi sono state effettuate su uno strumento DSC a flusso di calore. Campione e riferimento sono stati posti all'interno di due differenti capsule di alluminio dal diametro di pochi millimetri chiuse ermeticamente grazie a una piccola pressa. Una volta chiuse le capsule sono state poste all'interno della camera portacampioni costruita per contenere fino a 50 capsule. Vengono eseguiti cicli di lavaggio con gas inerte (azoto o elio) e tramite un campionatore multiplo i vari campioni vengono introdotti nella camera di riscaldamento, anch'essa sotto azoto.



**Fig. 15.** Schema della camera di riscaldamento di uno strumento per la DSC a flusso di calore.

All'interno della camera di riscaldamento vi è un disco termoelettrico di costantana (lega al 60% di rame e al 40% di nichel) riscaldato elettricamente, sul quale sono poggiate le capsule di alluminio contenenti i campioni. Per controllare il flusso di calore verso le capsule vi sono delle termocoppie di zona chromel-costantana formate dalla giunzione tra la piattaforma stessa e dei dischetti di chromel posti in diretto in contatto con le capsule di alluminio.

Il flusso di calore differenziale all'interno delle due vaschette è direttamente proporzionale alla differenza nei segnali in uscita dalle due giunzioni delle termocoppie, e la temperatura viene rilevata grazie alla giunzione chromel-alumel presente al disotto del campione.

Il flusso di calore totale  $dH/dt$  può essere scritto nella forma:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

dove  $H$  è l'entalpia in J/mol,  $C_p$  la capacità termica specifica in J/K·mol, e  $f(T, t)$  la risposta cinetica del campione in J/mol.

Se questo rapporto cresce il processo è *esotermico*, se diminuisce è *endotermico*.

#### *Risultati della caratterizzazione del **BTPH-7** tramite DSC*

Lo strumento usato è un Q2000 della TA Instruments, le analisi sono state effettuate sotto flusso di azoto in capsule di alluminio chiuse ermeticamente.

L'analisi è stata effettuata inserendo all'interno della capsula una quantità nota di prodotto attorno agli 0.5 mg. Il termogramma del **BTPH-7** è stato registrato in un *range* tra -40 °C e 220 °C, con una velocità di variazione della temperatura di 2 °C/min. La curva di riscaldamento mostra la presenza di quattro picchi endotermici: 77.5 °C, 87.5°C, 97.4 °C e 125.9 °C, con valori di entalpia rispettivamente di 34.6 J/g, 5.5 J/g, 0.6 J/g, e 13.8 J/g (figura 16 porzione in basso). In accordo con le osservazioni effettuate al POM si è potuto procedere con l'assegnazione dei picchi sopra elencati. Il primo ampio picco corrisponde alla transizione dalla fase cristallina alla prima e più ordinata mesofase, il secondo e il terzo corrispondono a delle transizioni tra diverse mesofasi, mentre il quarto è il picco di transizione dall'ultima mesofase cristallo liquido alla fase liquida isotropa. Dalla curva di raffreddamento si è invece evidenziata la presenza di cinque picchi rispettivamente a 129.8 °C, 95.1 °C, 90.1 °C, 76.0 °C, e 70.6 °C con valori

di entalpia di 14.9 J/g, 1.4 J/g, 9.1 J/g, 6.1 J/g e 9.8 J/g (figura 16 porzione in alto). Da questa analisi si evince dunque che tutte le transizioni del **BTPH-7** sono reversibili. Inoltre, durante il raffreddamento si evidenzia una nuova transizione tra differenti mesofasi, in accordo con quanto emerso dall'osservazione al POM.

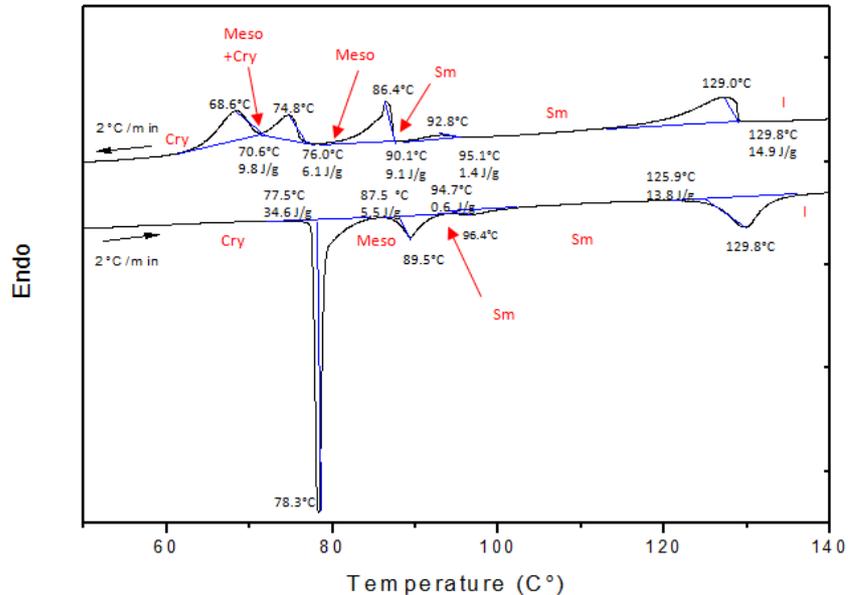


Fig. 16. DSC su BTPH-7 [registrato scaldando 2 °C/min.

### 2.2.3. Diffrazione di raggi X (XRD)

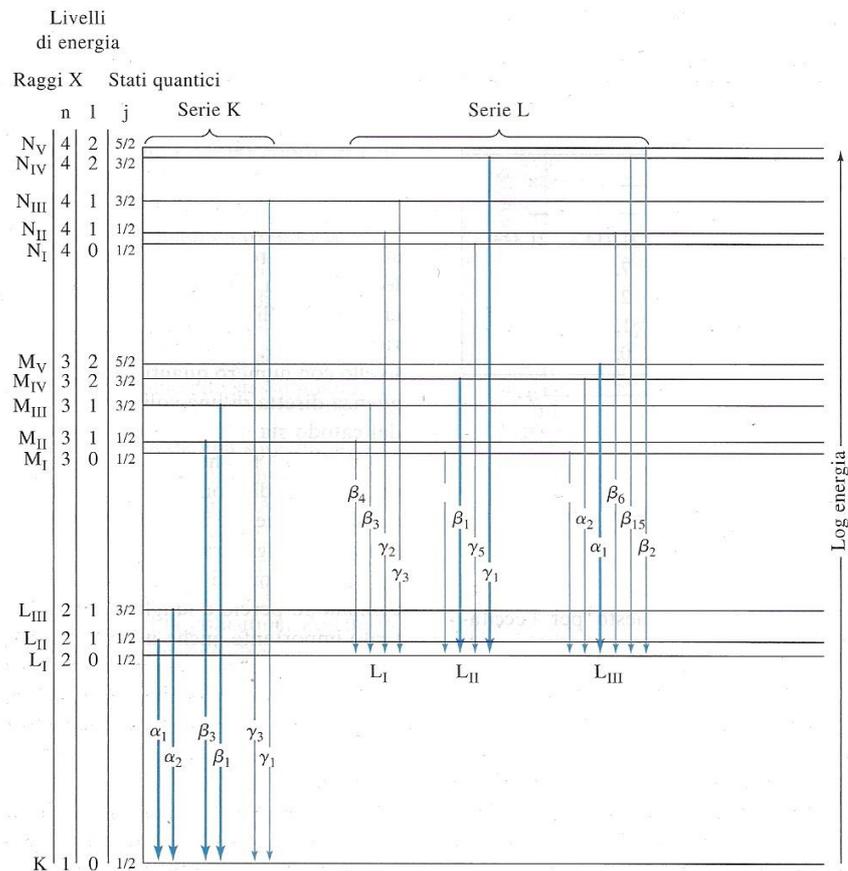
*Descrizione della strumentazione XRD e del metodo di analisi*

Le analisi di *X-Ray Diffraction* (XRD)<sup>29,30</sup>, diffrazione di raggi X, sono usate allo scopo di studiare l'organizzazione delle particelle all'interno delle fasi cristalline.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche prodotte dalla decelerazione di elettroni ad alta energia o da transizioni elettroniche che coinvolgono elettroni di *core*. I raggi X variano da lunghezze d'onda di  $10^{-6}$  nm a 10 nm, ma per la spettroscopia X in genere si resta nell'intervallo 0.01 nm-2.5 nm.

Tipicamente una sorgente X da laboratorio è basata sul bombardamento di una lastra metallica (anodo) con elettroni ad alta energia. Questi producono l'espulsione di un elettrone dallo *shell* atomico più interno, e a ciò segue una riorganizzazione a cascata:

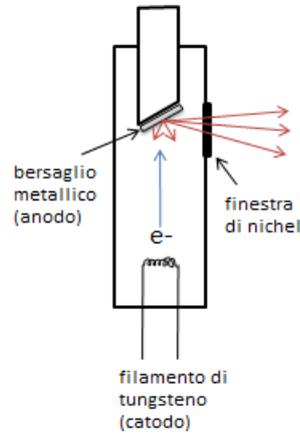
un elettrone dallo *shell* superiore decade in quello lasciato libero determinando emissioni X dell'energia in eccesso secondo lo schema descritto in figura 17.



**Fig. 17.** Diagramma dei livelli energetici corrispondenti alle transizioni all'origine dell'emissione di raggi X. Quelle più marcate rappresentano quelle più probabili.

Lo strumento basato su questo principio è chiamato tubo di raggi X: si tratta di un'ampolla di vetro tenuta sotto vuoto, all'interno della quale è posto un filamento di tungsteno (catodo) a cui viene applicato un potenziale. Gli elettroni vengono prodotti per effetto termoionico riscaldando il catodo, questi vengono poi accelerati verso l'anodo metallico (tipicamente Cu nei sistemi come quello da noi utilizzato) da un potenziale intorno ai 110 kV. Vi sono dunque innumerevoli collisioni di diversa natura che portano a ottenere uno spettro di emissione molto complesso costituito da varie righe di emissione caratteristiche del materiale che costituisce l'anodo, più un fondo continuo (*bremstrahlung*). Di solito quindi si seleziona una sola lunghezza d'onda ponendo davanti alla sorgente un filtro costituito da un materiale che in buona parte assorba tutte le radiazioni diverse da quella principale. Nel caso di un rame si usa una finestra di nichel (di spessore micrometrico). In strumentazioni più avanzate è possibile

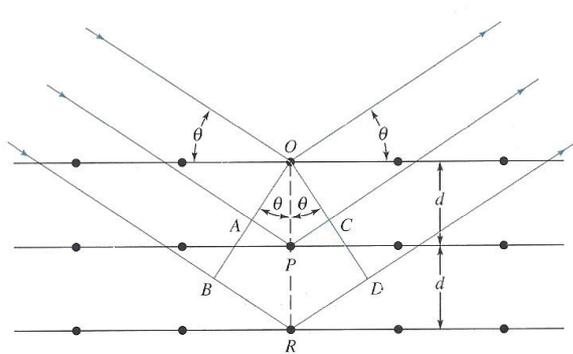
"purificare" ulteriormente la radiazione rendendola perfettamente monocromatica utilizzando un monocromatore che devia la sola radiazione selezionata in direzione del campione.



*Fig. 18. Schema di un tubo di raggi X.*

A seguito dell'interazione tra la radiazione e gli elettroni del mezzo attraverso cui essa si propaga, si ha il fenomeno della diffusione. Quando il responsabile di questa diffusione è un cristallo ordinato, i raggi diffusi creano dei fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva poiché le distanze tra i centri diffusori sono di grandezza confrontabile con la lunghezza d'onda della radiazione inviata. Sfruttando questo effetto è possibile risalire alle distanze interatomiche o intermolecolari, e dunque ricostruire la struttura della materia.

Nel momento in cui un fascio di raggi X colpisce la faccia di un cristallo con un angolo  $\theta$ , parte di questa radiazione viene diffusa dallo strato di particelle in superficie mentre parte penetra fino al secondo strato dove viene nuovamente divisa, e così via. Poiché i centri cristallini sono regolarmente spazati, questa diffusione si risolve in una diffrazione del fascio.



*Fig. 19. Schema di diffrazione di raggi X da parte di un cristallo.*

In riferimento alla figura 19, il fascio di radiazioni incide sulla superficie del cristallo con un angolo  $\theta$ . In seguito all'interazione della radiazione con le particelle poste in O, P e R avviene la diffusione del fascio. Se la differenza di cammino tra i tre raggi è uguale a un numero intero, la radiazione diffusa è in fase lungo la perpendicolare ai raggi OCD:

$$AP + PC = n\lambda$$

$$BR + RD = n\lambda$$

dove  $n$  indica l'ordine di diffrazione e  $\lambda$  la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata.

Con semplici passaggi matematici si ricava che:

$$AP = PC = d \sin \theta$$

dove  $d$  è la distanza tra i piani cristallini. Pertanto, si può dedurre che l'interferenza costruttiva tra i raggi avviene se:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Questa equazione è detta legge di Bragg, è stata elaborata da W. L. Bragg intorno al 1912, ed è alla base dell'elaborazione dei dati di diffrazione dei raggi X.

Considerando solo il primo ordine di diffrazione  $n=1$ , i raggi X di una fissata lunghezza d'onda si vedranno riflessi dal cristallo solo nel caso in cui per l'angolo di incidenza valga la relazione:

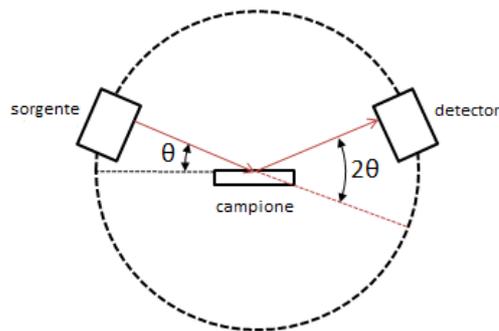
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

Per tutti gli altri angoli l'intensità della radiazione viene annullata a causa della somma delle interferenze distruttive provocate dai molti piani di riflessione.

Pertanto, conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione X incidente e l'angolo di diffrazione si può risalire alla distanza tra i piani reticolari.

L'elaborazione dei dati ottenuti con un esame di diffrazione dei raggi X porta a ottenere informazioni riguardo la disposizione spaziale delle particelle all'interno della struttura.

Le analisi di diffrazione dei raggi X possono essere effettuate sia su cristalli (*Single Crystal-XRD*; *SC-XRD*), sia su polveri (*XRD-Powder*; *XRPD*). La tecnica su cristalli fornisce informazioni relative alla struttura cristallina di un materiale e permette di risalire alla struttura molecolare di cristalli molecolari. La diffrazione su polveri è una tecnica molto più versatile essendo utilizzabile anche per l'analisi di materiali policristallini.



*Fig. 20. schema del funzionamento di uno strumento per la diffrazione dei raggi X.*

Il diffrattogramma di polveri, ovvero lo spettro di diffrazione, si ottiene riportando l'intensità della radiazione che giunge al rivelatore in funzione dell'angolo tra sorgente e rivelatore (*detector*). Il diffrattogramma è costituito da una serie di picchi di diversa intensità, corrispondenti ai vari riflessi, e attribuibili alle varie fasi presenti nel campione.

Un diffrattogramma può dare informazioni sia qualitative che quantitative. Per quanto riguarda il primo aspetto esistono dei database contenenti diffrattogrammi di pressoché tutte le specie cristalline conosciute; confrontando il diffrattogramma ottenuto con questi è dunque spesso possibile identificare la sostanza in esame. Dalla larghezza di riga di ogni singolo picco è possibile risalire alle dimensioni dei cristalliti o dei grani presenti nel campione mentre dalle intensità relative tra i vari segnali è possibile definire la composizione relativa di varie fasi presenti nello stesso campione.

Nel caso specifico di sostanze molecolari che presentino strutture cristalline 3D si possono usare le distanze intermolecolari per dedurre la posizione che le molecole assumono le une rispetto alle altre all'interno della struttura, come per un cristallo ionico, e si possono evidenziare le periodicità strutturali derivanti dalle eventuali diverse porzioni che compongono la molecola (come ad esempio nel nostro caso parti alifatiche e parti aromatiche). Nel caso di molecole cristallo liquido si possono effettuare scansioni a diverse temperature per evidenziare i mutamenti della struttura al variare della temperatura, al fine di assegnare una struttura nota a ciascuna mesofase osservata.

Per un'analisi quantitativa occorre effettuare un'acquisizione dei dati molto accurata in modo da poter valutare con estrema precisione la posizione e l'ampiezza dei picchi presenti. Per questo è inoltre fondamentale un'adeguata preparazione del campione e

la calibrazione dello strumento con l'uso di opportuni standard. Si possono così ottenere informazioni sull'abbondanza delle varie fasi che compongono il campione e sulle dimensioni medie dei cristalliti, domini all'interno del cristallo che presentano un ordine cristallografico perfetto. Se la cristallinità della sostanza è elevata, i cristalliti sono di dimensioni maggiori, e i picchi a cui danno origine risultano essere stretti; viceversa se i cristalliti sono di dimensioni ridotte i picchi si allargano. L'allargamento in uno spettro normalizzato rispetto al picco più intenso si quantifica misurando la larghezza a metà altezza.

#### *Risultati della caratterizzazione del **BTPH-7** tramite XRD*

Le analisi sono state effettuate con un set-up di tipo Guinier<sup>31</sup>, utilizzando la radiazione  $K\alpha$  1 del Cu ( $\lambda = 0.15405$  nm) ottenuta da un generatore equipaggiato con un monocromatore in quarzo. Il campione è stato inserito in un capillare di tipo Lindemann da 1mm, e le acquisizioni sono state effettuate con un detector Inel CPS 120. Il sistema è in grado di rilevare una periodicità di struttura fino a 7.0 nm e consente il controllo della temperatura del campione tra 20 e 200 °C con un errore di  $\pm 0.01$  °C.

Questa caratterizzazione è stata eseguita presso il dipartimento des Matériaux Organiques (DMO) dell'Istituto di Fisica e Chimica dei Materiali di Strasburgo, Francia (IPCMS).

Sono state eseguite delle analisi di diffrazione dei raggi X del sistema **BTPH-7** a varie temperature per confermare la struttura delle fasi della molecola calamitica. La scansione fatta a temperatura ambiente ha rivelato la presenza di picchi ben definiti, in accordo a quanto atteso per un reticolo cristallino 3D ben sviluppato. Il picco più marcato si trova a  $2\theta \approx 2.5^\circ$ , e corrisponde all'arrangiamento lamellare tipico di sostanze in cui si alternano catene alchiliche e parti aromatiche (in generale i picchi che si trovano ad angoli molto piccoli, tipo  $2\theta < 10^\circ$  sono da associarsi a una struttura lamellare). Utilizzando la legge di Bragg possiamo dedurre dal valore di questo picco il periodo della struttura lamellare alternata. Applicando la relazione:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

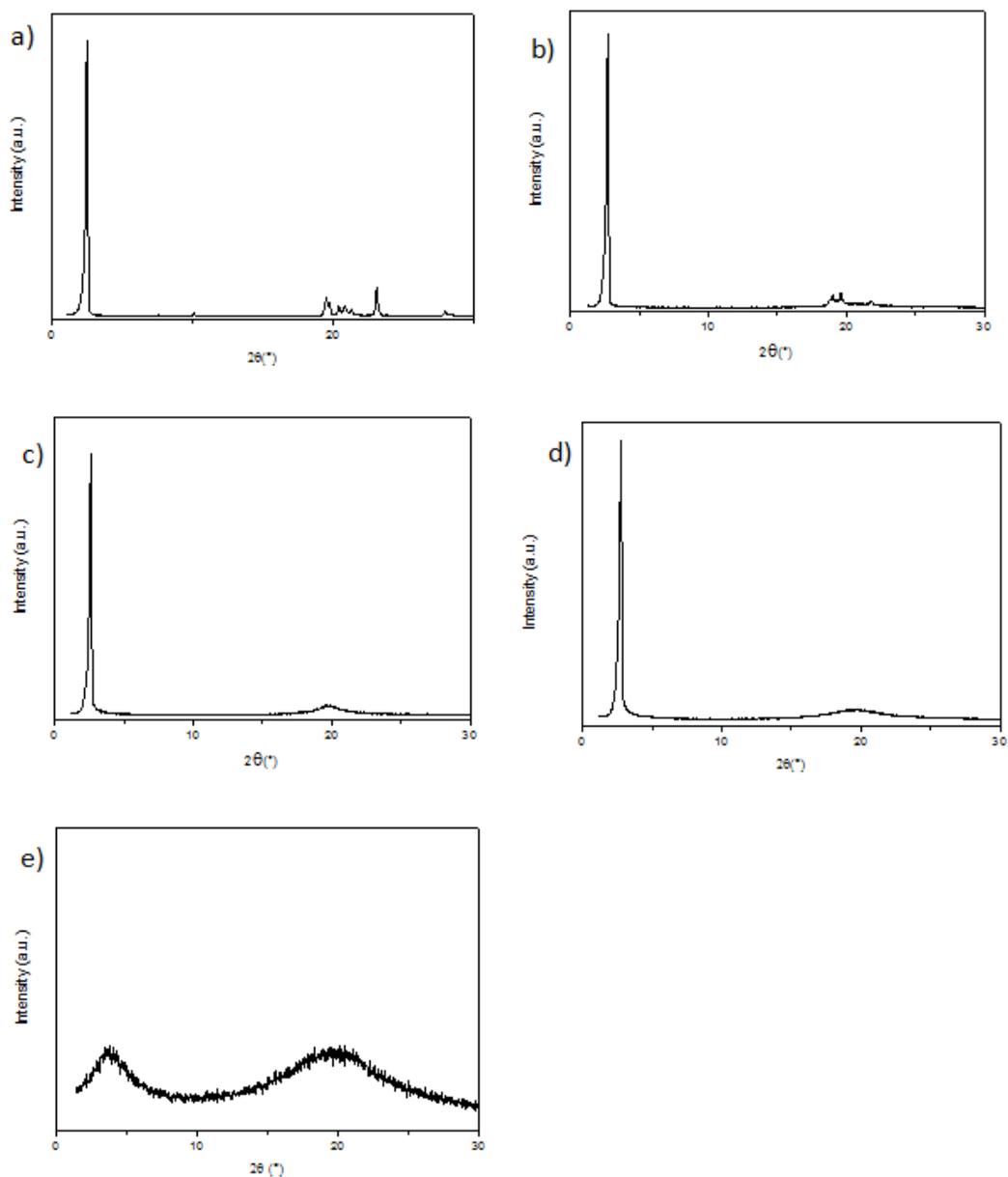
dove  $d$  è la distanza tra i primi due punti analoghi del modulo di ripetizione. Sostituendo i valori si trova che  $d \approx 3.53$  nm. Opportuni strumenti di calcolo hanno permesso di stimare la lunghezza della molecola (3.28 nm), e pertanto è stato possibile dedurre che nello stato cristallino le molecole sono allineate in piani paralleli rispetto all'asse principale della molecola stessa.

A 84 °C sono risultati ancora ben evidenti molti picchi di diffrazione confermando la presenza di una struttura 3D ancora ben definita. L'ampio picco che permane a  $2\theta \approx 2.5^\circ$  indica che le molecole si trovano ancora in una fase lamellare. Ad angoli più elevati si notano tuttavia dei picchi più diffusi, indice del fatto che le catene alchiliche si trovano a uno stato fuso. Valutando il passo per questa mesofase si trova che  $d = 3.35$  nm, le molecole sono dunque ancora allineate su piani paralleli. Se ne conclude che il campione si trova in una mesofase lamellare.

A 92 °C il picco a  $2\theta \approx 2.5^\circ$  è risultato ancora ben marcato confermando la persistenza dell'arrangiamento lamellare ( $d = 3.35$ ), ma si è evidenziata la comparsa anche di un largo e diffuso segnale ad angoli maggiori. Quest'ultimo indica che le catene alchiliche si trovano ora allo stato fuso. Applicando la legge di Bragg a questi angoli possiamo calcolare la distanza intermolecolare (pari a 0.451 nm), dunque le molecole si trovano in un reticolo cristallino esagonale compatto (*hc*). In conclusione le molecole in questa mesofase si trovano allineate su piani paralleli e organizzate in un reticolo cristallino esagonale, si tratta dunque di una mesofase smettica B.

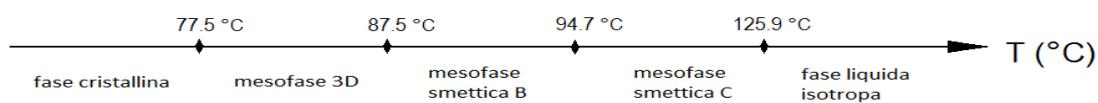
A 110 °C è risultato ancora presente il picco a  $2\theta \approx 2.5^\circ$ , che si trova associato a picchi sempre più larghi e diffusi ad angoli maggiori indicando che persiste un'organizzazione lamellare della fase e catene alchiliche fuse. Il passo  $d = 3.20$  nm calcolato indica che nella mesofase le molecole sono inclinate di  $14.4^\circ$  rispetto alla normale al piano, da ciò è possibile attribuire a questa mesofase una struttura smettica C.

Infine la scansione registrata a  $130^\circ$  è stata attribuita al tipico *pattern* di una fase liquida isotropa: sono evidenti due picchi molto slargati, uno ad angoli minori attribuibile a un residuo della struttura lamellare presente a più basse temperature, e uno ad angoli maggiori corrispondente come già detto alle catene alchiliche fuse.



**Fig. 21.** Caratterizzazione XRD in funzione della temperatura del BTPH-7 a temperatura ambiente (a), a 84 °C (b), a 92 °C (c), a 110 °C (d), e a 130 °C.

In conclusione, incrociando i risultati di POM, DSC e XRD è stato possibile associare tutte le transizioni di fase al passaggio tra varie fasi tipiche dei cristalli liquidi, specificando le temperature a cui esse avvengono e identificando ogni mesofase come riassunto nella seguente figura:

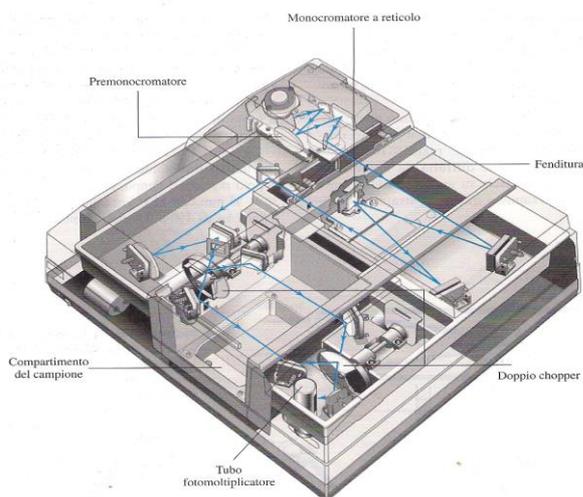


## 2.2.4. Spettroscopia UV

### *Spettroscopia UV di assorbimento molecolare: Descrizione della strumentazione e del metodo di analisi*

La spettroscopia di assorbimento molecolare UV-visibile<sup>29</sup> è una tecnica largamente utilizzata per la determinazione qualitativa e quantitativa di molte specie inorganiche, organiche e biologiche. In questo caso vengono utilizzate lunghezze d'onda comprese nell'intervallo 190-800 nm e viene misurata la trasmittanza T o l'assorbanza A di un campione. Le misure vengono generalmente effettuate collocando l'analita (se liquido) all'interno di una cella di quarzo, poiché questo ha una finestra di utilizzabilità più ampia del vetro di silicati, i quali assorbono a lunghezze d'onda inferiori ai 350 nm. Lo spettro viene acquisito investendo la cuvetta portacampione con una radiazione la cui lunghezza d'onda viene fatta variare con un monocromatore monitorando l'assorbimento delle varie lunghezze d'onda da parte della sostanza.

Lo strumento usato è a doppia dispersione, una variante degli strumenti a doppio raggio che aggiunge un premonocromatore. Questo sistema riduce l'intensità delle lunghezze d'onda indesiderate allo 0.00008% a 220 nm, e permette di aumentare l'intervallo di assorbanza a 5.0 unità.



**Fig. 22.** Schema di uno spettrofotometro a doppia dispersione Varian Cary 300.

La spettroscopia di assorbimento si basa sulla legge di Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

Dove con  $A$  si indica l'assorbanza, uguale al logaritmo dell'inverso della trasmittanza,  $I_0$  e  $I$  sono rispettivamente l'intensità luminosa della radiazione incidente e l'intensità di quella uscente ridotta in seguito all'assorbimento,  $\epsilon$  è il coefficiente di estinzione molare in  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  caratteristico di ogni sostanza,  $b$  è il cammino ottico (ovvero la lunghezza della cella) in cm, e  $c$  è la concentrazione in  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Conoscendo cammino ottico e concentrazione è dunque possibile individuare la sostanza in base al suo coefficiente di estinzione molare, o viceversa conoscendo la sostanza se ne ricava la concentrazione.

*Spettroscopia UV di fluorescenza molecolare: Descrizione della strumentazione e del metodo di analisi*

La fluorescenza<sup>29</sup> è un tipo di luminescenza molecolare che può verificarsi sia in sistemi liquidi che solidi che gassosi, a seguito dell'eccitazione provocata dall'assorbimento di fotoni di una data lunghezza d'onda. I metodi di luminescenza in generale sono molto sensibili e selettivi, poiché non sono molte le specie in grado di dare fotoluminescenza in seguito all'assorbimento. La sostanza viene investita con una specifica lunghezza d'onda in grado di promuovere un elettrone dallo stato fondamentale, che in generale è di singoletto,  $S_0$ , ad uno di singoletto eccitato  $S_n$ . Se lo stato di singoletto eccitato non è l' $S_1$  si ha una conversione interna fino al detto stato, seguita da un rilassamento non radiativo che porta l'elettrone al livello vibrazionale fondamentale dello stato eccitato  $S_1$ . Da qui si possono avere diverse possibilità: un'altra conversione interna fino allo stato fondamentale, una conversione esterna con trasferimento di energia al solvente, una conversione intersistema che porta l'elettrone ad uno stato di tripletto dal quale si può poi generare fosforescenza, o appunto la fluorescenza.

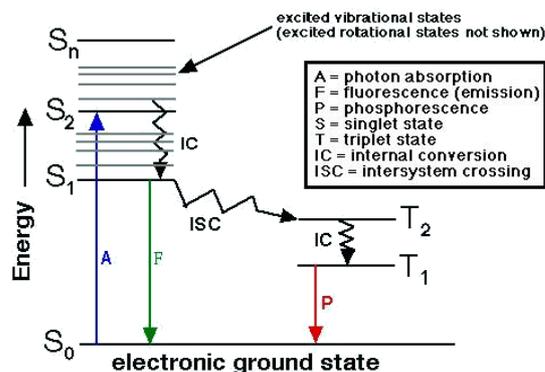
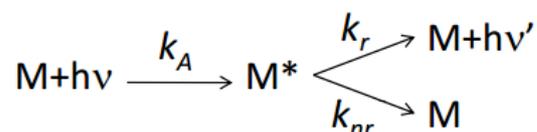


Fig. 23. Diagramma di Jablonski.

La lunghezza d'onda adatta a promuovere la molecola a uno stato eccitato è una qualsiasi delle  $\lambda$  a cui si ha un picco nello spettro di assorbimento, poiché in ogni caso, a qualunque  $\lambda$  venga eccitata la molecola, si avranno i processi di rilassamento sopra descritti che portano l'elettrone eccitato allo stato vibrazionale fondamentale dello stato  $S_1$ . Da questo la molecola può fluorescere in diversi modi. Se l'elettrone può tornare direttamente allo stato vibrazionale fondamentale dello stato  $S_0$ , si ha la cosiddetta fluorescenza di risonanza, per la quale la radiazione assorbita viene riemessa senza variazione di frequenza. Questo tipo di fluorescenza è poco probabile per le molecole, molto più spesso l'emissione avviene dallo stato vibrazionale fondamentale dell' $S_1$  a uno stato vibrazionale non fondamentale dell' $S_0$ , dal quale poi l'elettrone rilassa vibrazionalmente fino allo stato fondamentale. Le bande di fluorescenza corrispondenti risultano dunque spostate a  $\lambda$  maggiori ( $\nu$  minori, minore energia). Lo spostamento a lunghezze d'onda maggiori viene chiamato spostamento di Stokes. La fluorescenza si osserva in generale per transizioni di bassa energia, quali le  $\pi^* \rightarrow \pi$  o le  $\pi^* \rightarrow n$ .

La strumentazione per effettuare spettri di fluorescenza è molto simile a quella per l'assorbimento. Gli strumenti sono quasi sempre a doppio raggio, vi è una sorgente dalla quale si produce il fascio di radiazioni UV che va ad investire campione e riferimento dopo essere passato da un monocromatore ed essere stato diviso da un *beam splitter*. Campione e riferimento si trovano sempre all'interno di cuvette di quarzo, generalmente allo stato di vapore o in soluzione, la radiazione viene dunque raccolta da un rivelatore posto a  $90^\circ$  rispetto alla sorgente selezionando le varie  $\lambda$  di emissione in sequenza e quindi acquisendo lo spettro. La radiazione di fluorescenza è emessa in tutte le direzioni, ma la si raccoglie a  $90^\circ$  rispetto alla sorgente poiché in questo modo si minimizza la possibilità di avere interferenze da parte del raggio eccitante. La sorgente è costituita nella maggior parte dei casi da una lampada ad arco allo xeno ad alta pressione da 75-50 W, in grado di fornire radiazione in modo continuo e rendendo dunque possibile un processo di fluorescenza in stato stazionario. Prendendo la generica reazione:



ciò significa che la costante di equilibrio  $k_A$  della reazione che porta alla formazione della specie eccitata  $M^*$  è molto minore delle costanti  $k_r$  e  $k_{nr}$  che portano alla diseccitazione della specie rispettivamente per via radiativa e non radiativa. Si arriva in questo modo, dopo un breve periodo di crescita dell'intensità delle emissioni di fluorescenza, ad avere fluorescenza con intensità continua, poiché la concentrazione della specie eccitata  $M^*$  si può approssimare a costante.

Con tale sorgente si ottiene uno spettro continuo nel *range* che va da 300 nm fino ai 1300 nm, avvicinandosi a quello di un corpo nero. Il rivelatore è comunemente un tubo fotomoltiplicatore, o in alcuni casi un CCD.

#### *Risultati della caratterizzazione spettroscopica del sistema BTPH-7*

Gli spettri di assorbimento in soluzione sono stati registrati con uno spettrofotometro Cary 300 della Varian usando cuvette di quarzo da 10 mm. Gli spettri di fluorescenza in stato stazionario delle stesse soluzioni sono stati registrati usando uno spettrofluorimetro Cary Eclipse sempre della Varian, e utilizzando una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 354 nm.

In questo lavoro di tesi le analisi spettroscopiche nel visibile sono state usate combinatamente a quelle di voltammetria ciclica (tecnica che verrà descritta in seguito) per arrivare a dedurre in modo approssimativo l'energia dell'orbitale molecolare occupato a più alta energia, HOMO, e dell'orbitale molecolare inoccupato a più bassa energia, LUMO, dei nostri sistemi. Queste informazioni sono necessarie per valutare le *performances* ottenibili in dispositivi OFET ed altri dispositivi per l'optoelettronica basati su OSC.

Il gap ottico  $E_g$  tra HOMO e LUMO è stato calcolato usando l'equazione:

$$E_{gap} = \frac{h \cdot c}{\lambda'} \quad [J]$$

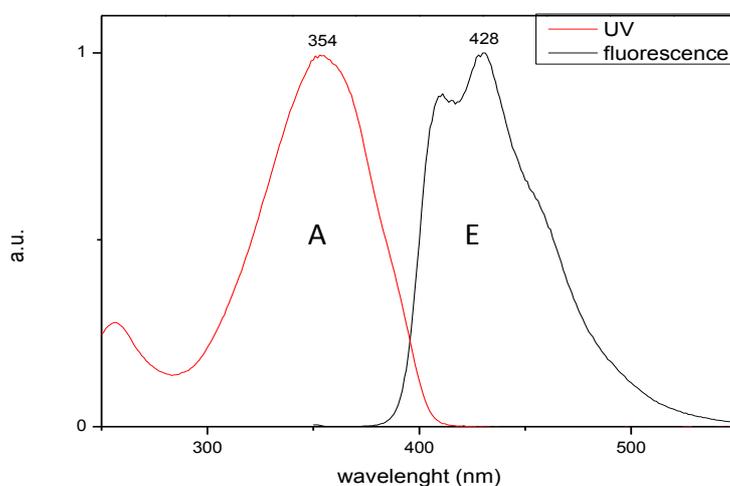
dove  $h$  è la costante di Planck del valore di  $6.626 \cdot 10^{-34}$  J·s,  $c$  è la velocità della luce che è uguale a  $3.0 \cdot 10^8$  m/s, e  $\lambda'$  è l'intersezione tra lo spettro di assorbimento e lo spettro di emissione in nanometri.

Passando da Joule a elettronVolt, essendo la conversione  $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19}$  J, si ha:

$$E_{gap} = \frac{h \cdot c}{\lambda' \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} \quad [eV]$$

Le acquisizioni degli spettri di emissione e fluorescenza sono state effettuate da soluzioni della molecola in cloroformio.

Lo spettro di assorbimento presenta un massimo a 354 nm, corrispondente alla transizione  $\pi^* \rightarrow \pi$ . Lo spettro di fluorescenza, ottenuto utilizzando una lunghezza d'onda d'eccitazione a 354 nm, presenta un picco vibronico a 428 nm. L'intersezione tra i due spettri è a 396 nm. I risultati trovati sono consistenti con quanto già riportato in letteratura<sup>32</sup>.



**Fig. 24.** Spettro di assorbimento UV normalizzato e spettro di fluorescenza di **BTPH-7** in cloroformio (E = emissione, A = assorbimento). Lo spettro di fluorescenza è ottenuto a seguito dell'eccitazione della molecola a 354 nm, valore del picco di assorbimento.

Da questi valori possiamo calcolare  $E_{gap}$  con l'equazione vista precedentemente:

$$E_{gap} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{396 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 3.137 \text{ eV}$$

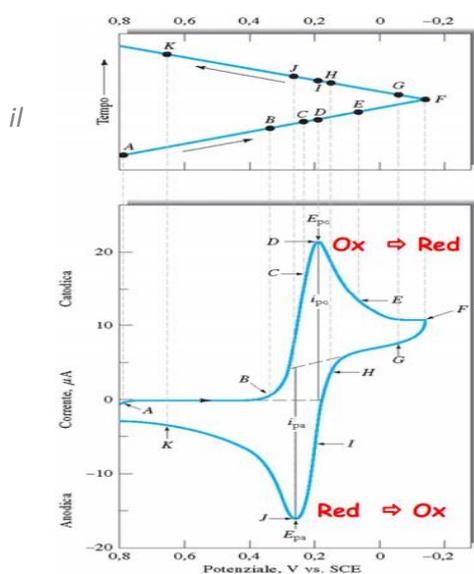
Quanto ricavato può essere associato ai dati a quelli ottenuti tramite voltammetria ciclica al fine di ottenere una stima dell'energia di HOMO e LUMO della molecola in studio<sup>33,34</sup>.

## 2.2.5. Voltammetria ciclica (CV)

*Descrizione della strumentazione CV e del metodo di analisi*

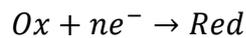
La voltammetria ciclica (CV)<sup>29</sup> è un metodo elettrochimico potenziodinamico. È una delle tecniche elettrochimiche più versatili, fornisce una risposta rapida e in un ampio campo di potenziali. Si basa sulla misura della corrente generata sotto applicazione di un potenziale. Qualora in soluzione sia presente una specie elettroattiva, essa può ridursi e ossidarsi durante il ciclo di scansione.

L'apparecchiatura per effettuare le scansioni è costituita da un potenziostato collegato a tre elettrodi inseriti in una cella voltammetrica che contiene la soluzione da esaminare. I tre elettrodi sono: l'elettrodo di lavoro (WE), il controelettrodo (CE) e l'elettrodo di riferimento (RE). La misura deve essere effettuata su una soluzione non agitata, occorre dunque agitarla ed eventualmente disarearla prima di iniziare le misurazioni. Il potenziale viene applicato tra il WE e il RE, variando il potenziale del WE e lasciando costante quello del RE; viene poi registrata la corrente che passa tra il WE e il CE. Una volta che si è arrivati al massimo potenziale desiderato, l'andamento viene invertito e il ciclo ripetuto più volte. I picchi non sono altro che variazioni della corrente misurata date dallo scambio di elettroni che avviene tra l'analita e il WE mentre esso si ossida o si riduce. Nel caso di analiti con comportamento redox reversibile si otterranno dunque due picchi della stessa entità (stesso andamento) ma con polarità inversa; se la reazione è invece irreversibile uno di questi due picchi verrà a mancare.



**Fig. 25.** Esempio di un voltammogramma: il primo grafico rappresenta l'onda triangolare di potenziale, sotto è invece riportato il voltammogramma ciclico risultante dove troviamo lungo l'asse delle ascisse sempre il potenziale, e lungo l'asse delle ordinate la corrente. La parte di grafico che va da A ad F rappresenta l'onda catodica, durante la quale si ha la riduzione della sostanza elettroattiva, mentre il secondo ramo da F a K corrisponde all'onda anodica, fatta invertendo il potenziale e durante la quale l'analita si riossida generando una curva analoga ma capovolta.

Da un voltammogramma ciclico si possono ricavare varie informazioni, primi tra tutti il potenziale di picco  $E_p$  e la corrente di picco  $I_p$ . Il primo è correlato al potenziale di riduzione della coppia redox. La seconda invece dipende dall'area dell'elettrodo, dalla concentrazione massiva, dal coefficiente di diffusione, dal numero di elettroni scambiati e dalla velocità di scansione. Nel caso in cui in soluzione vi sia una sostanza elettroattiva nella forma ossidata, al momento dell'applicazione dell'onda catodica si ha la seguente reazione:



Indicando con  $c_{ox}$  la concentrazione iniziale della forma ossidata sulla superficie dell'elettrodo, si vede che essa diminuisce via via che il potenziale cresce, creando un gradiente di concentrazione. Tuttavia in contemporanea vi è un altro fenomeno di cui tener conto: lo spessore dello strato di diffusione aumenta col passare del tempo, facendo in conseguenza diminuire il gradiente di concentrazione e dunque la corrente. In un primo tempo è la diminuzione di  $c_{ox}$  a prevalere, aumenta il gradiente e con esso la corrente; quando però si raggiunge il potenziale corrispondente al controllo da parte della diffusione, la concentrazione della specie ossidata all'elettrodo non può più diminuire poiché si trova al livello zero. A questo punto tuttavia lo spessore dello strato di diffusione può continuare ad aumentare, e questo produce una diminuzione della corrente. In questo modo si ottiene un picco sul voltammogramma. Quando si giunge alla fine della scansione catodica, il potenziale viene invertito e viene fatta una scansione anodica tornando indietro lungo gli stessi valori di V e con la stessa velocità. Si produce a questo modo un impoverimento della concentrazione all'elettrodo della specie ridotta  $c_{red}$  formatasi analogo a quello registrato per  $c_{ox}$  nella scansione catodica: la corrente anodica forma un picco per poi tendere a zero quando la specie si riossida a causa del potenziale impostole.

La distanza tra i due picchi in caso di reversibilità è data da:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{0,05916}{n} \quad [V]$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati durante il processo di ossidoriduzione.

Nel caso di irreversibilità questa distanza aumenta.

Il rapporto fra le correnti di picco catodico e anodico è unitario, e il potenziale della coppia redox è ottenuto dalla semisomma dei potenziali di picco catodico e anodico (media tra i due potenziali di picco):

$$E_{red} = \frac{1}{2}(E_p^a - E_p^c) = E_{\frac{1}{2}}$$

Il potenziale di riduzione così calcolato è detto potenziale di mezz'onda, poiché corrisponde al potenziale al momento in cui la concentrazione della specie ossidata è la metà di quella che era al tempo zero. A questo potenziale corrisponde una corrente che è la metà del valore massimo. Questo valore è una buona stima del potenziale di riduzione della coppia e ci permette di capire dall'analisi voltammetrica quale specie elettroattiva è presente in soluzione.

La concentrazione delle specie ossidata e ridotta nel caso di un processo reversibile sono date dall'equazione di Nernst:

$$E_{red} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

dove  $E_0$  è il potenziale standard di riduzione,  $E$  quello applicato istante per istante,  $R$  la costante dei gas perfetti pari a  $8,314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  o  $0,082057 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  la temperatura alla quale avviene la misura (in Kelvin),  $n$  è il numero di elettroni scambiati,  $F$  la costante di Faraday pari a  $96485.309 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $c_{ox}$  e  $c_{red}$  le concentrazioni della specie ossidata e di quella ridotta (si tratta di un'approssimazione, in realtà occorrerebbe mettere le attività).

La diffusione dall'elettrodo alla soluzione è data dalla seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2}$$

dove  $t$  è il tempo,  $D$  i coefficienti di diffusione delle specie in soluzione, e  $x$  la direzione dello spazio lungo la quale avviene la diffusione.

La corrente di picco  $I_p$  è data dall'equazione di Randles-Sevcic:

$$I_p = -0.4463nF \sqrt{\frac{nF}{RT} v \cdot D_{ox} c_{ox}}$$

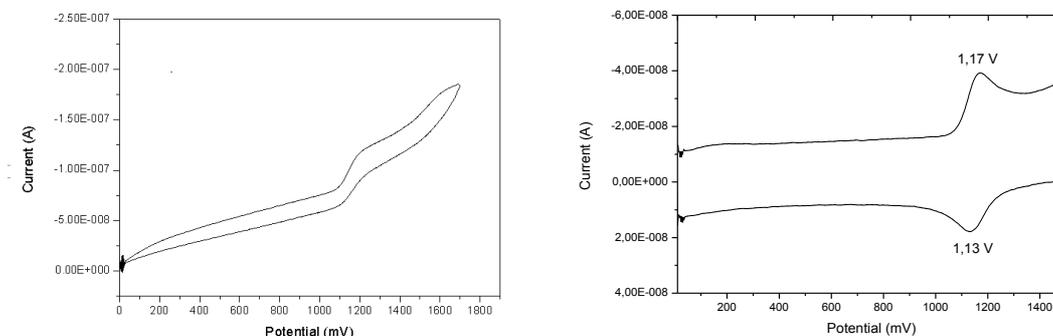
Se la reazione è irreversibile, ovvero se il trasferimento di carica è lento, il voltammogramma apparirà distorto, l'area dei picchi tenderà a diminuire nel corso dei cicli e picco anodico e catodico tenderanno ad allontanarsi.

#### *Risultati della caratterizzazione del sistema **BTPH-7** tramite CV*

Le misure di voltammetria ciclica sono state effettuate usando una classica cella con tre elettrodi e uno strumento AUTOLAB/PGSTAT100 Potenziostato/Galvanostato tutto della Metrohm.

La misura è stata effettuata utilizzando una soluzione  $2 \cdot 10^{-4}$  M di **BTPH-7** in diclorometano a cui sono stati aggiunti 0.05 M di  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  come elettrolita di supporto. La soluzione è stata disareata facendovi gorgogliare azoto prima di effettuare le misurazioni. Tutte le misure sono state registrate a  $25^\circ\text{C}$  con microelettrodi di platino contro un elettrodo Ag/AgCl in KCl saturo come riferimento, e riferite poi allo standard di ferrocene/ferrocenio (Fc) nelle stesse condizioni sperimentali.

La scansione è stata effettuata da 0 a 1700 mV con una velocità di 10 mV/s, e il ciclo è stato ripetuto 10 volte.



**Fig. 26.** Voltammetria ciclica del **BTPH-7** a  $c = 2 \cdot 10^{-4}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.05$  M di  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , a  $25^\circ\text{C}$  vs Ag/AgCl/KCl<sub>(sat)</sub>. Accanto convoluzione del grafico precedente rispetto alla semiderivata del tempo nell'intervallo 0-1500 mV. In questo modo si evidenziano i valori di  $E_p^a$  e  $E_p^c$ , ovvero in questo caso i potenziali corrispondenti al cambio di pendenza del voltammogramma diretto

Il voltammogramma così ottenuto rappresenta un processo irreversibile il cui potenziale formale è pari a:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(E_p^a - E_p^c) = \frac{1}{2}(1.17 + 1.13) = 1.15 \text{ V Vs Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$$

Riferendo il valore ottenuto alla coppia ferrocene/ferrocenio è stato ottenuto un valore di  $E_{1/2} = 0.65$  V.

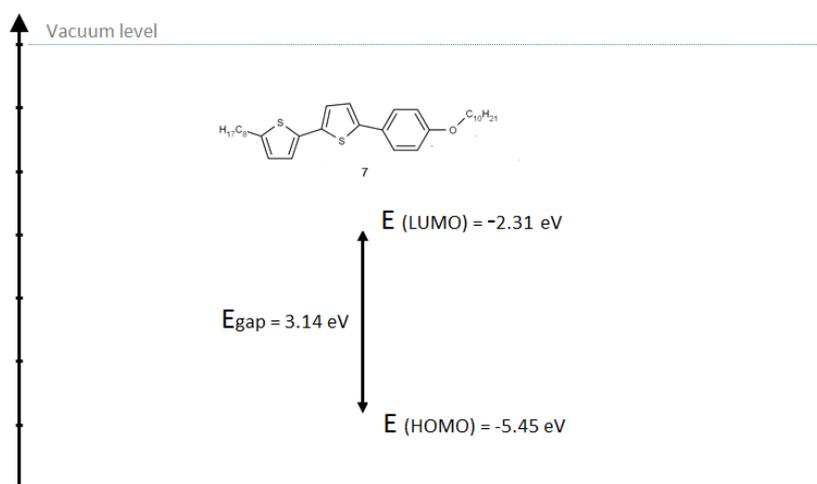
Conoscendo dalla letteratura il valore di riferimento del livello di energia del ferrocene (4.8 eV al di sotto del livello di vuoto) e applicando la seguente reazione è stato quindi dedotto che:

$$E_{HOMO} = -\left(4.8 + E_{\frac{1}{2}ox}(vs Fc)\right) = -(4.8 + 0.65) = -5.45 \text{ eV}$$

Per ottenere l'energia del LUMO si è quindi considerato che il gap ottico di banda è molto vicino al gap elettrochimico di banda, quindi il valore di gap calcolato grazie alla spettroscopia UV è stato considerato come una buona approssimazione della differenza tra l'energia del LUMO e quella dell'HOMO:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

$$\Rightarrow E_{LUMO} = E_{gap} + E_{HOMO} = 3.14 - 5.45 = -2.31 \text{ eV}$$



**Fig. 27.** Diagramma stimato dei livelli energetici di valenza della molecola in esame, ottenuto a partire da analisi congiunta di dati da esperimenti UV e CV.

Il fatto che nel campo di potenziale studiato non sia stata rilevata la presenza di alcuna specie ossidoriduttiva conferma il comportamento unicamente elettron-donatore della nostra molecola in esame.

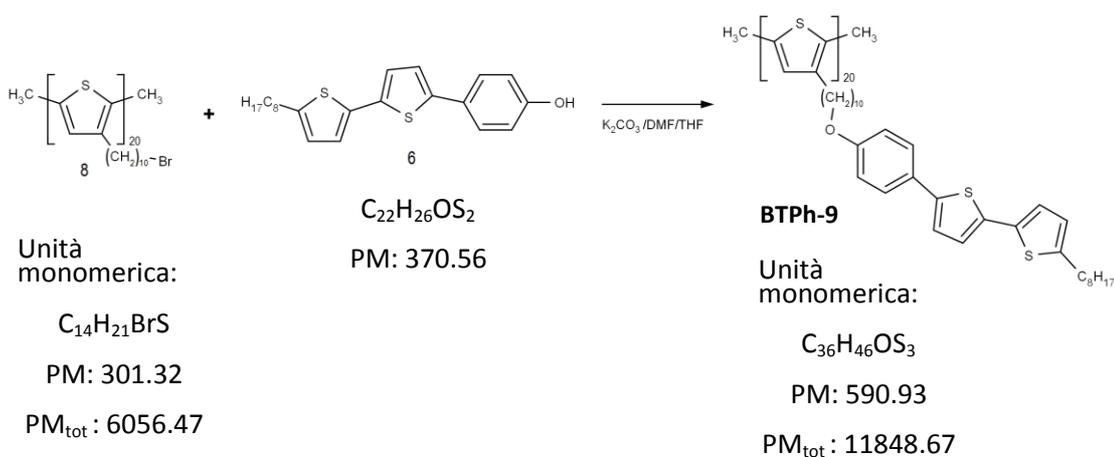
## 2.3. Funzionalizzazione del politiofene con il sistema BTPH-6

Utilizzando la molecola con la funzione alcolica (**BTPH-6**) è stata eseguita la sintesi del sistema polimerico a pettine. Questa procedura ha previsto la funzionalizzazione di un politiofene asimmetrico a 20 unità con catene laterali analoghe a quella presente nella funzionalizzazione esterea della molecola **BTPH-7**, in modo da ottenere un politiofene a cui sia associata nella posizione 3 di ciascuna unità tiofenica la molecola calamitica **BTPH-7** precedentemente sintetizzata e analizzata in questo lavoro di tesi.

### 2.3.1. Schema di reazione

È stata effettuata una condensazione tra l'alcol e l'alogenuro alchilico con uscita di HBr. Per assicurarsi che la funzionalizzazione avvenisse su ogni unità monomerica, sono stati utilizzati rapporti di tipo 1:2 tra monomero e **BTPH-6**.

Lo schema della reazione realizzata è il seguente:

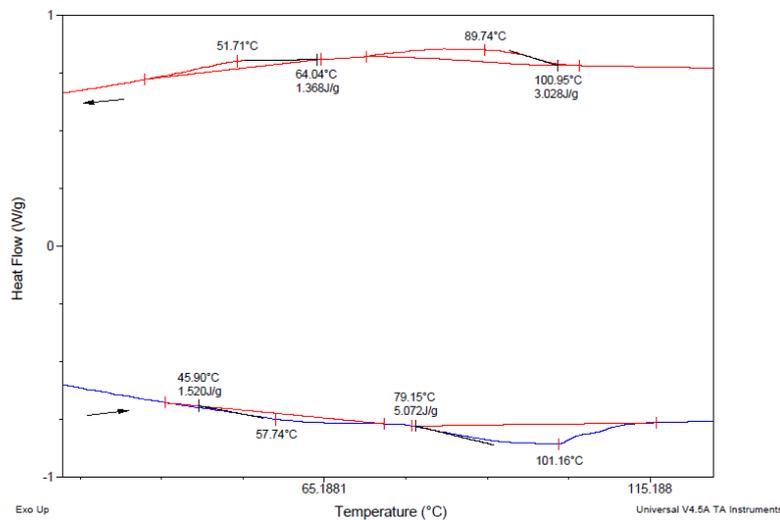


## 2.4. Caratterizzazione del politiofene funzionalizzato

### 2.4.1. Caratterizzazione del polimero funzionalizzato con BTPH-6 tramite DSC

Il termogramma del polimero **BTPH-9** è stato registrato in un *range* di temperature compreso tra -40 °C a e 200 °C, con un gradiente termico di 2 °C/min. Nella curva di riscaldamento sono presenti due picchi endotermici a 45.90 °C e 79.15 °C, con valori di entalpia rispettivamente di 1.520 J/g e 5.072 J/g (figura 28 porzione in basso).

Analogamente nella curva di raffreddamento sono stati osservati due picchi (100.95 °C e 64.04 °C) i cui valori di entalpia sono rispettivamente 3.028 J/g e 1.368 J/g (figura 28 porzione in basso). Dai risultati di questa analisi si può affermare che tutte le transizioni registrate sono reversibili.



*Fig. 28. Grafico DSC del polimero BTPH-9 registrato scaldando 2 °C/min.*

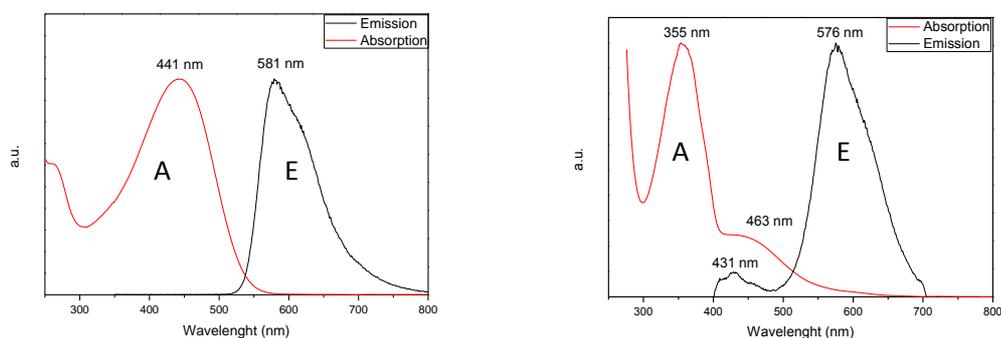
Il primo picco che si trova scaldando corrisponde alla transizione dalla fase solida ad una prima fase liquido cristallina, mentre il secondo alla transizione verso la fase isotropa. Raffreddando si vedono sostanzialmente le stesse due transizioni al contrario. I picchi rilevati sono molto ampi; ciò è probabilmente dovuto al fatto che il polimero ha una media di 20 unità per molecola, ma in realtà si ha una dispersione dei

pesi molecolari (PM) intorno a questo valore, e dunque molecole a PM maggiore avranno un punto di transizione di fase maggiore di molecole a PM minore, il che determina uno slargamento del picco.

### 2.4.2. Caratterizzazione spettroscopica del polimero funzionalizzato con BTPH-6

Sono state ripetute sul polimero funzionalizzato le analisi di spettroscopia UV e voltammetria ciclica allo scopo di calcolare il diagramma approssimato delle energie degli orbitali di frontiera anche per questo, usando le stesse formule riportate nei paragrafi 2.2.4. e 2.2.5.).

Lo spettro di assorbimento del polimero **BTPH-9** è stato riportato in figura 29 a confronto con quello di un polialchiltiofene non funzionalizzato:



*Fig. 29. A sinistra lo spettro di assorbimento UV e di fluorescenza di un polialchiltiofene in cloroformio. Lo spettro di fluorescenza è ottenuto a seguito dell'eccitazione della sostanza a 441 nm, valore del picco di assorbimento. A destra lo spettro di assorbimento UV e di fluorescenza del **BTPH-9** in cloroformio. Lo spettro di fluorescenza è ottenuto a seguito dell'eccitazione della sostanza a 355 nm, valore del picco di assorbimento più ampio della stessa.*

Lo spettro di assorbimento del polimero precursore (figura 29) mostra un picco a 441 nm dovuto alle transizioni  $\pi^* \rightarrow \pi$ , e quello di fluorescenza uno a 581 nm.

Lo spettro del politiofene funzionalizzato mostra invece due picchi in assorbimento e due in emissione. In assorbimento si osserva un picco più marcato a 355 nm e uno meno intenso a 463 nm, in emissione uno meno marcato a 431 nm e uno più intenso a 576 nm. Ricordando lo spettro della molecola calamitica da sola riportato in figura 24 nel paragrafo 2.2.4.), che presenta un picco a 354 nm in assorbimento e uno a 428 nm

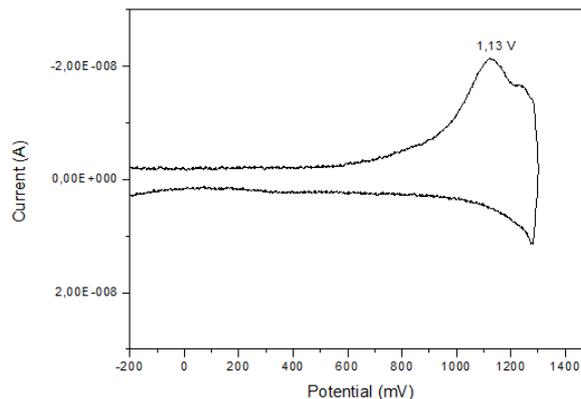
in emissione, se ne può dedurre che lo spettro del polimero **BTPH-9** è il risultato della combinazione dell'effetto provocato dalla catena politiofenica (il picco a 463 nm in assorbimento e quello a 576 in emissione) e di quello provocato dalla molecola calamitica (il picco a 355 nm in assorbimento e quello a 431 in emissione). Il picco di emissione della parte laterale risulta molto attenuato poiché le lunghezze d'onda emesse dalla molecola vengono riassorbite in gran parte dallo scheletro polimerico. La lunghezza d'onda corrispondente all'intersezione tra i due grafici è a  $\lambda = 515$  nm, se ne ricava dunque un valore di gap ottico pari a:

$$E_{gap} = \frac{h \cdot c}{\lambda' \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 3.0 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{515 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}} = 2.412 \text{ eV}$$

Come nel paragrafo precedente, questo dato verrà poi combinato con quelli ottenuti dalla voltammetria ciclica per poter realizzare un diagramma stimato delle energie dell'HOMO e del LUMO del polimero funzionalizzato.

### **2.4.3. Caratterizzazione del polimero funzionalizzato con BTPH-6 tramite voltammetria ciclica**

La soluzione disareata sulla quale è stata effettuata l'analisi comprendeva il polimero in una concentrazione pari a  $2 \cdot 10^{-4}$  M in diclorometano e del  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  come elettrolita a una concentrazione di 0.05 M. Le misure sono state registrate a temperatura ambiente (ca 25 °C) con microelettrodi di platino con un elettrodo Ag/AgCl in KCl saturo come riferimento, e calibrate con uno standard di ferrocene/ferrocenio (Fc). La scansione è stata effettuata da -200 a 1300 mV con una velocità di 10 mV/s, e il ciclo è stato ripetuto 10 volte.



**Fig. 30.** Voltammometria ciclica del polimero in esame a  $c = 2 \cdot 10^{-4}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.05$  M di  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ , a  $25^\circ\text{C}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ .

Il voltammogramma ottenuto ha evidenziato un picco di ossidazione con potenziale pari a 1.13 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$  o 0.63 vs Fc.

L'energia di HOMO e LUMO di questo sistema è stata stimata applicando le stesse equazioni utilizzate nel paragrafo 2.2.5.):

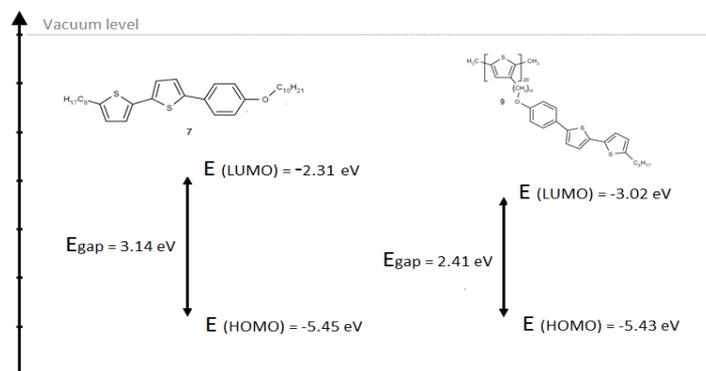
$$E_{\text{HOMO}} = -\left(4.8 + E_{\frac{1}{2}\text{ox}}(\text{vs Fc})\right) = -(4.8 + 0.63) = -5.43 \text{ eV}$$

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{LUMO}} = E_{\text{gap}} + E_{\text{HOMO}} = 2.41 - 5.43 = -3.02 \text{ eV}$$

Confrontando questi valori con quelli ottenuti per la sola molecola calamitica, si nota che sia il potenziale di ossidazione sia il valore dell'HOMO restano praticamente invariati, mentre il valore del LUMO è molto più basso per il polimero.

Un minore gap tra HOMO e LUMO indica che il polimero è un miglior conduttore rispetto alla sola molecola.



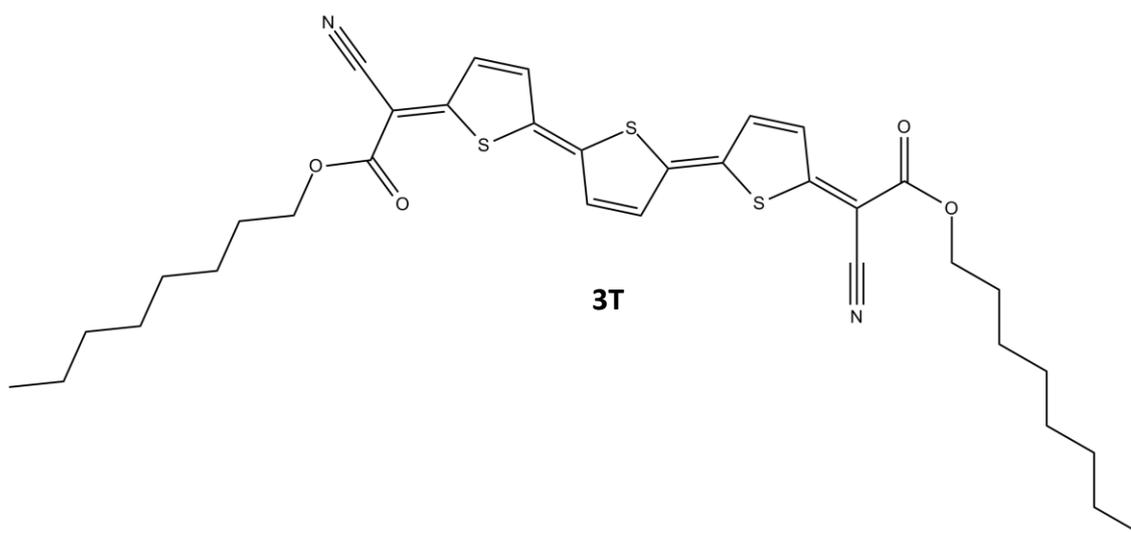
**Fig. 31.** Diagramma stimato dei livelli energetici di valenza della molecola calamitica e del polimero con essa funzionalizzato a confronto.

Dal picco in ossidazione presente nel voltammogramma si conferma inoltre il comportamento elettron-donatore del sistema, anche se questo non sembra essere reversibile. Si immagina che al momento dell'ossidazione del polimero esso perda elettroni alle estremità, diventando un radicale instabile che può quindi subire processi di *cross-linking* con le altre unità presenti in soluzione, rendendo pertanto il processo irreversibile.

Questo protocollo è stato ripetuto per un polimero analogo con peso molecolare maggiore (30 unità) fornendo risultati analoghi. Visto questo risultato sarà dunque necessario in futuro estendere questo tipo di studi a polimeri ancora più grandi, quali ad esempio polimeri a 40 unità, per evidenziare eventuali differenze di comportamento del materiale.

## 2.5. Sistemi tienochinoidali

Durante questo lavoro di tesi è stata in seguito eseguita, in analogia a quanto descritto per il sistema **BTPH-7**, una strategia di sintesi e ancoraggio di un altro sistema molecolare appartenente alla *famiglia* dei sistemi tienochinoidali ovvero il 2,2''-bis( $\alpha$ -ciano- $\alpha$ -((alcossi)carbonil)metilene)-5,2'-5',5''-diidrossitertiofene (**3T**).

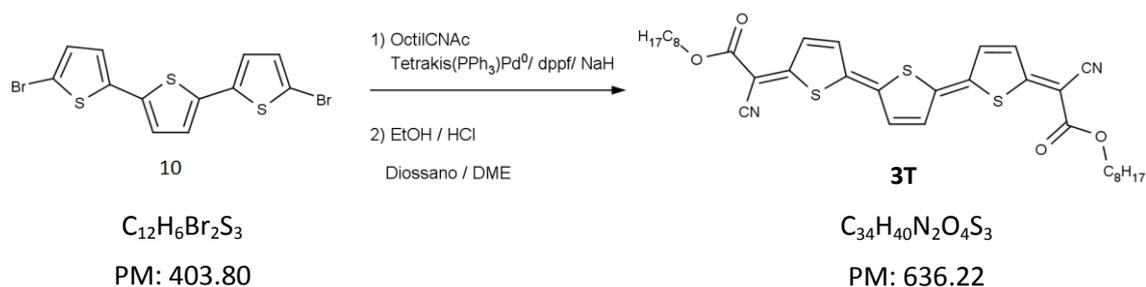


La scelta del tertiofene sopra descritto e della sua particolare funzionalizzazione è data dal fatto che questo sistema dovrebbe consentire di ottenere un prodotto con maggiore purezza di quelli precedentemente realizzati, tale da permettere anche analisi più approfondite. Infatti la funzionalizzazione con gruppi alcossi(carbonil)-cianometilene porta a una maggiore solubilità oltre a determinare un incremento nelle performances di trasporto di elettroni<sup>9</sup>. Il *core* tertiofenico aromatico è di per sé un gruppo dalla limitata solubilità, e ciò rappresenta un problema per la realizzazione di transistor a film sottile. L'aggiunta del gruppo alcossi(carbonil)cianometilene aumenta molto la solubilità della sostanza rendendo possibile la realizzazione di OFETs da soluzioni<sup>9</sup>. Inoltre il gruppo presenta proprietà di elettronnattrattore, ciò permette di ottenere dei livelli di energia del LUMO sufficientemente bassi da assicurare al materiale un comportamento da sistema a canale n. Transistor realizzati con questo composto presentano buone proprietà di trasporto a canale n con mobilità di 0.0015 cm<sup>2</sup>/V·s.<sup>9</sup>

### 2.5.1. Strategia di sintesi di un sistema tertiofenico (3T)

È stata effettuata una reazione molto semplice di sostituzione nucleofila, che avviene in un solo *step* seguito da ossidazione. Mediante una catalisi combinata di palladio tetrakis e bis(difenilfosfina)ferrocene (DPPF) è stata prodotta la generazione *in situ* del carbanione octilcianoacetide per deprotonazione dell'octilcianoacetato, che poi è stato fatto condensare con il tiofene bromosostituito. A questo punto, staccando la reazione dall'ambiente inerte e permettendo all'ossigeno di entrare in ambiente di reazione, l'ossidazione procede da sola. Per velocizzare il processo e massimizzare la resa è stata aggiunta una soluzione di HCl 1 M ed etanolo.

Lo schema della reazione effettuata è il seguente:



I vantaggi di una sintesi di questo tipo stanno nella reperibilità dei precursori, nella facilità delle operazioni sperimentali, nella stabilità degli intermedi e nella realizzazione diretta in un solo *step* della sintesi. Si è in questo modo ottenuta la molecola desiderata (**3T**).

## 2.5.2. Caratterizzazione del sistema 3T tramite DSC

Il termogramma del **3T** è stato registrato in un *range* di temperature compreso tra -40 °C e 200 °C, con una velocità di variazione della temperatura di 2 °C/min. Questo *range* è stato scelto dato che il composto a 240 °C passa alla fase isotropa e quasi immediatamente si degrada<sup>9</sup>. La curva di riscaldamento mostra la presenza di due picchi endotermici: 57.25 °C e 108.05 °C rispettivamente, con valori di entalpia di 0.4085 J/g e 2.460 J/g (figura 32 porzione in basso). Il primo ampio picco corrisponde alla transizione dalla fase cristallina alla prima mesofase, mentre il secondo corrisponde a una transizione tra due diverse mesofasi. Dalla curva di raffreddamento si evidenziano sempre due picchi: 114.24 °C, e 59.64 °C con valori di entalpia di 3.053 J/g e 1.466 J/g (figura 32 porzione in alto).

Da questa analisi si evidenzia dunque che tutte le transizioni sono reversibili.

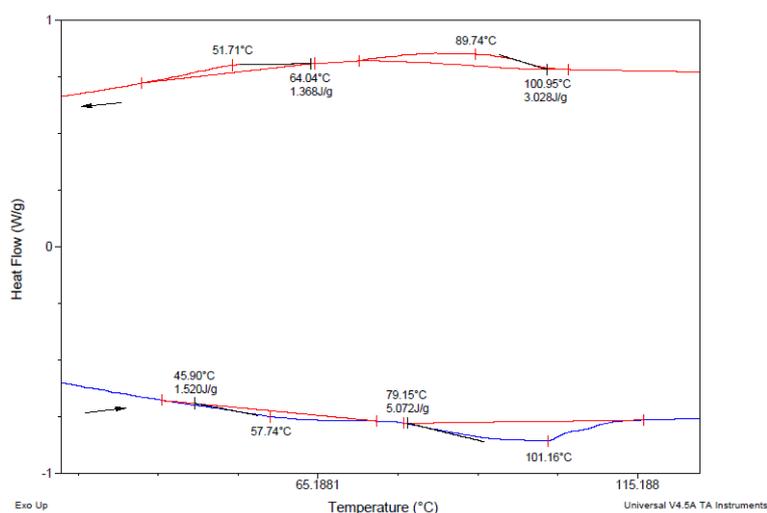


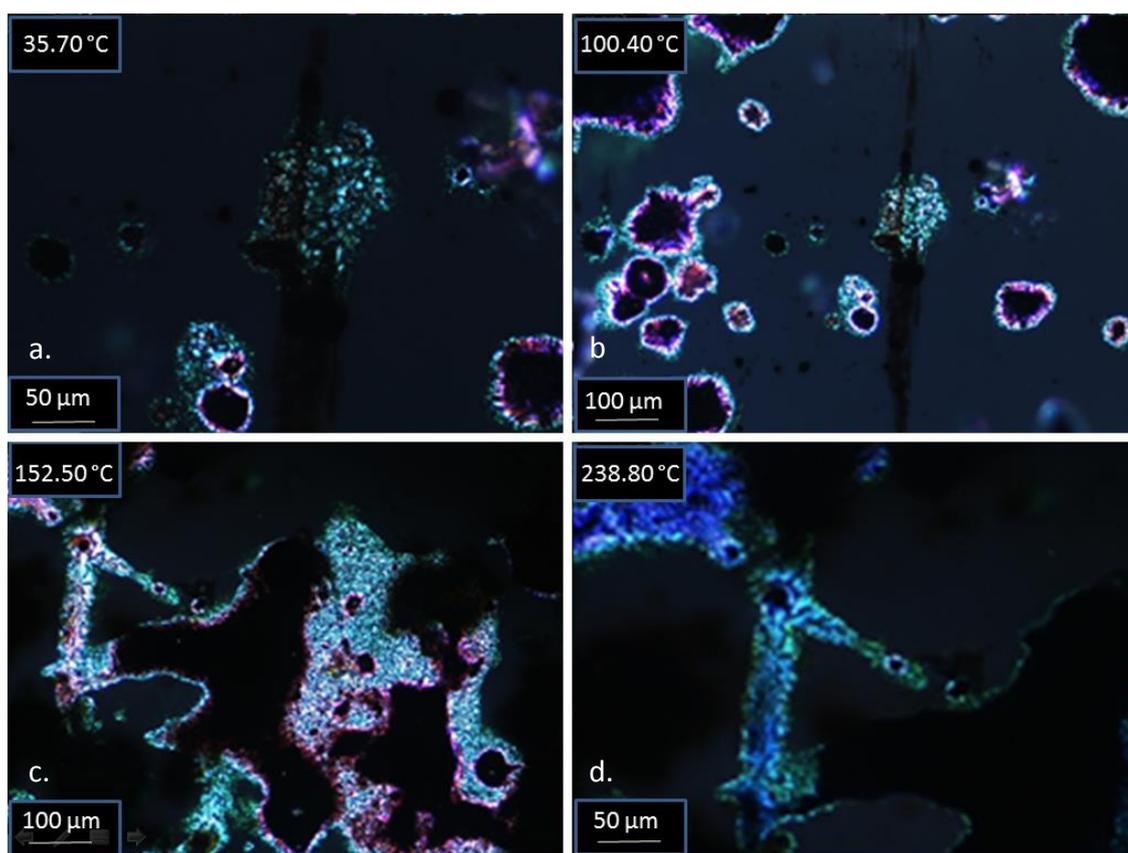
Fig. 32. Grafico DSC del **3T** registrato scaldando 2 °C/min.

Si nota che in generale le transizioni di fase si hanno a più basse temperature, ciò può essere conseguenza del fatto che la molecola presenti interazioni più forti.

Inoltre il primo picco è molto meno marcato del successivo, questo può essere dovuto al fatto che le molecole durante la transizione di fase si riorganizzano, e probabilmente che questa prima riorganizzazione sia più lenta.

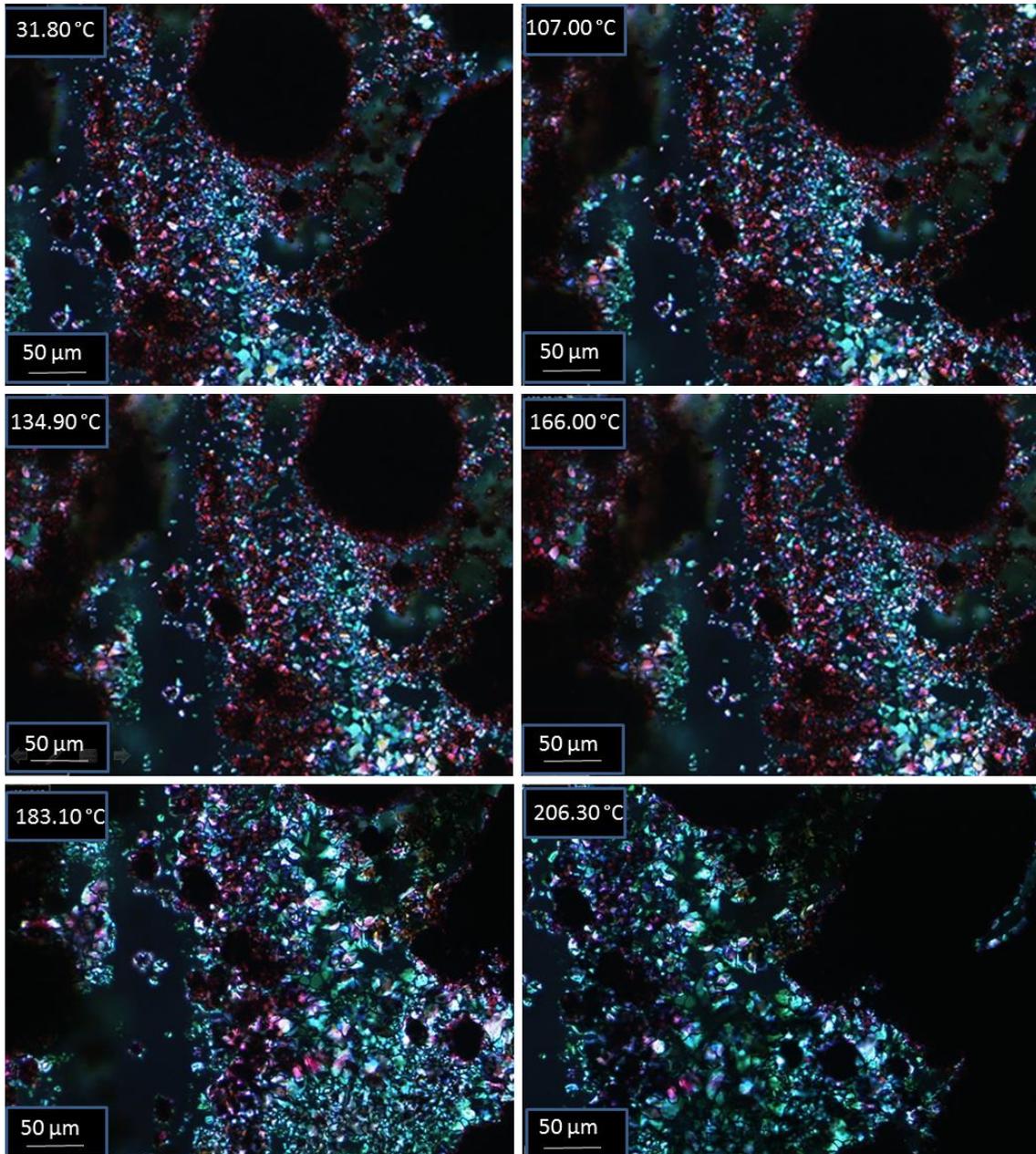
### 2.5.3. Caratterizzazione tramite POM del sistema 3T

La molecola **3T** è stata osservata a nicol incrociati su una superficie di SiO<sub>2</sub>/Si. A temperatura ambiente è apparsa sotto la forma di cristalli blu-viola birifrangenti (figura 33. a ). Scaldando a 60 °C si nota che nei punti in cui la quantità di campione è minore, la sostanza inizia a fondere (figura 33. b ), attorno ai 150 °C si può chiaramente osservare una struttura cristallo liquido con trama di tipo *Schlieren* a coni convergenti in un punto (figura 33. c ). Questa come già detto è caratteristica della mesofase smettica, si può dunque ipotizzare che la seconda mesofase sia una mesofase smettica. Superando i 200 °C la sostanza si fa sempre più liquida, e si formano delle zone scure che raffreddando non ricristallizzano; si ipotizza che si sia a questo punto arrivati alla fase isotropa e alla decomposizione del materiale (figura 33. d ).



**Fig. 33.** Struttura ottica della molecola **3T** a 35,70 °C, 100.40 °C, 152.50 °C e 238.80 °C osservata tramite POM su superficie di SiO<sub>2</sub>/Si.

Si riportano ora foto fatte osservando una stessa zona del campione alle diverse temperature:



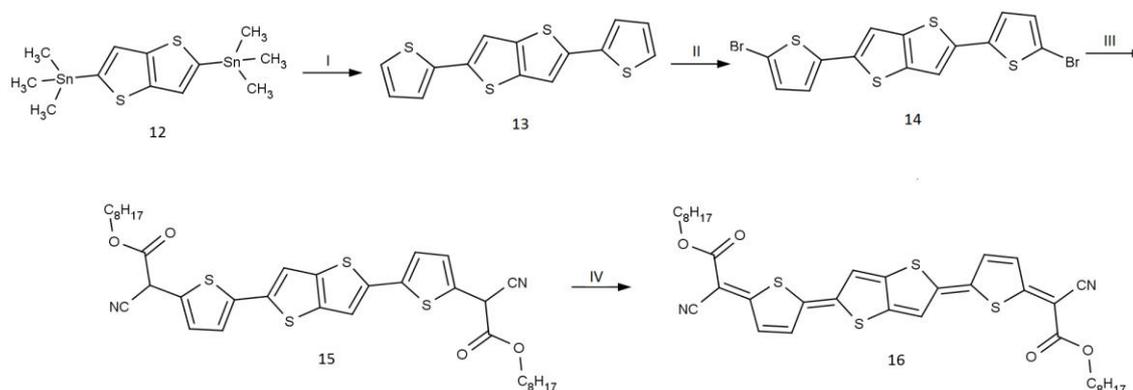
*Fig. 34. Struttura ottica della molecola 3T a 31,80 °C, 107,00 °C, 134,90 °C, 166,00 °C, 183,10 °C e 206,30 °C osservata tramite POM su superficie di SiO<sub>2</sub>/Si.*

Con questa analisi si sono potuti confermare i risultati ottenuti tramite le analisi di DSC: si hanno due fasi cristallo liquido, una più organizzata e una meno, e tutte le transizioni osservate sono reversibili.

### 2.5.4. Analisi XRD del sistema 3T

Anche in questo caso, in collaborazione con l'IPCMS di Strasburgo sono state effettuate delle analisi di diffrazione dei raggi X per indagare la struttura del sistema 3T alle varie temperature, ma sono stati riscontrati dei problemi: non è stato possibile studiarne le transizioni di fase poiché questa molecola si degrada a causa della prolungata esposizione ad alte temperature necessaria per poter effettuare l'analisi. Per questo motivo non si è proceduto alla funzionalizzazione del polimero, e l'attenzione si è spostata verso la sintesi di un'altra molecola molto simile a questa ma con un *core* organico leggermente diverso per tentare di ottenere una fase più stabile.

La procedura di sintesi che abbiamo ideato prevede i seguenti *step* di reazione:



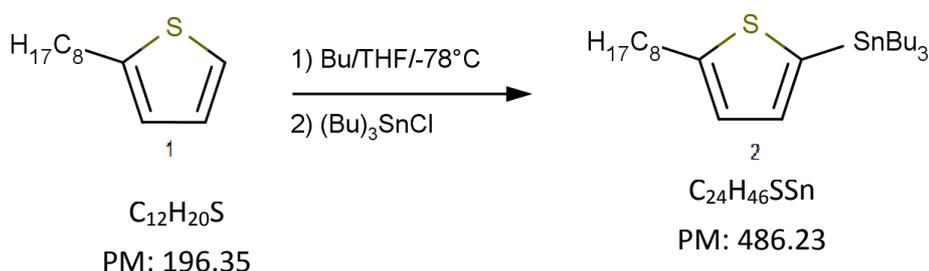
Partendo dal trimetil-stanno-tiofene, sostanza molto reattiva ma anche molto tossica, si effettua un accoppiamento di Stille con il bromotiofene (passaggio I), si bromurano dunque le estremità di questo con la N-bromosuccinimide (passaggio II), si procede con una condensazione tipo Suzuki (passaggio III), e infine si ossida il prodotto ottenuto con acido cloridrico (passaggio IV).

Durante il periodo di tirocinio sono state eseguite solo le fasi iniziali di questa procedura arrivando ad ottenere un grezzo di reazione del composto finale il cui work-out verrà eseguito nel prossimo futuro. A questa fase seguiranno caratterizzazioni analoghe a quelle effettuate per il **BTPH-7** e il **3T**.

Un'analisi comparata delle proprietà funzionali dei differenti sistemi realizzati durante questo periodo di lavoro permetterà di individuare il miglior candidato per la realizzazione di un OFET.

### 3. Protocolli di sintesi utilizzati

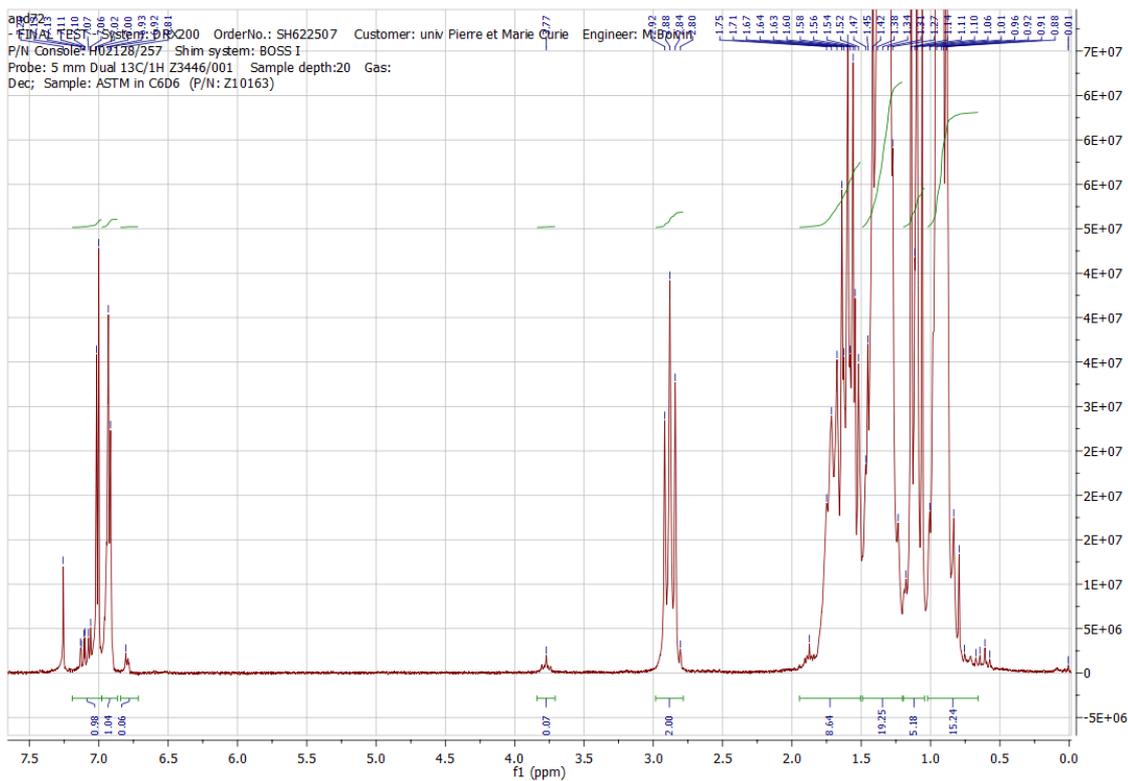
#### 3.1.1. Sintesi del tributil-(5-octil-tiofen-2-il)-stannano (2)



A una soluzione di 2-n-octiltiofene (20 g, 0.1 mol, 1 eq) dissolto in THF degassato e distillato di fresco (70 ml), e in atmosfera di argon a  $-78^{\circ}C$  in miscela ghiaccio secco/acetone, è stata aggiunta goccia a goccia per mezzo di una siringa una soluzione di n-Butil-Litio 2,5 M in esano (42 ml, 0.105 mol, 1.05 eq). La miscela è stata mescolata sotto agitazione magnetica per un'ora. Il tributil-cloro-stannano (48.75 g, 0.15 mol, 1.5 eq) è stato dunque aggiunto molto lentamente sempre per mezzo di una siringa e alla stessa temperatura. Dopo l'aggiunta la risultante sospensione gialla è stata lasciata riscaldare sotto agitazione fino a tornare a temperatura ambiente durante una notte. Il prodotto grezzo è stato diluito in 50 ml di diclorometano, lavato tre volte con 100 ml di una soluzione acquosa satura di clorato di ammonio, seccato su  $MgSO_4$  anidro, e il solvente è stato rimosso sotto vuoto in rotavapor e per finire in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

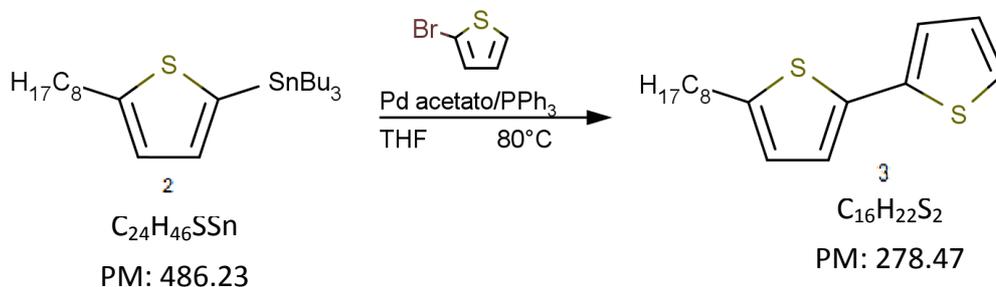
Si è ottenuto un olio arancione (33,38g) con una resa del 68.7%.

# Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.02 (1H, d, J 3.2, 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.93 (1H, d, J 3.0, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2.88 (2H, t, J 8.6,  $-\text{CH}_2\text{-tiofene}$ ), 1.86 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.62 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.76-0.88 (44H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ )

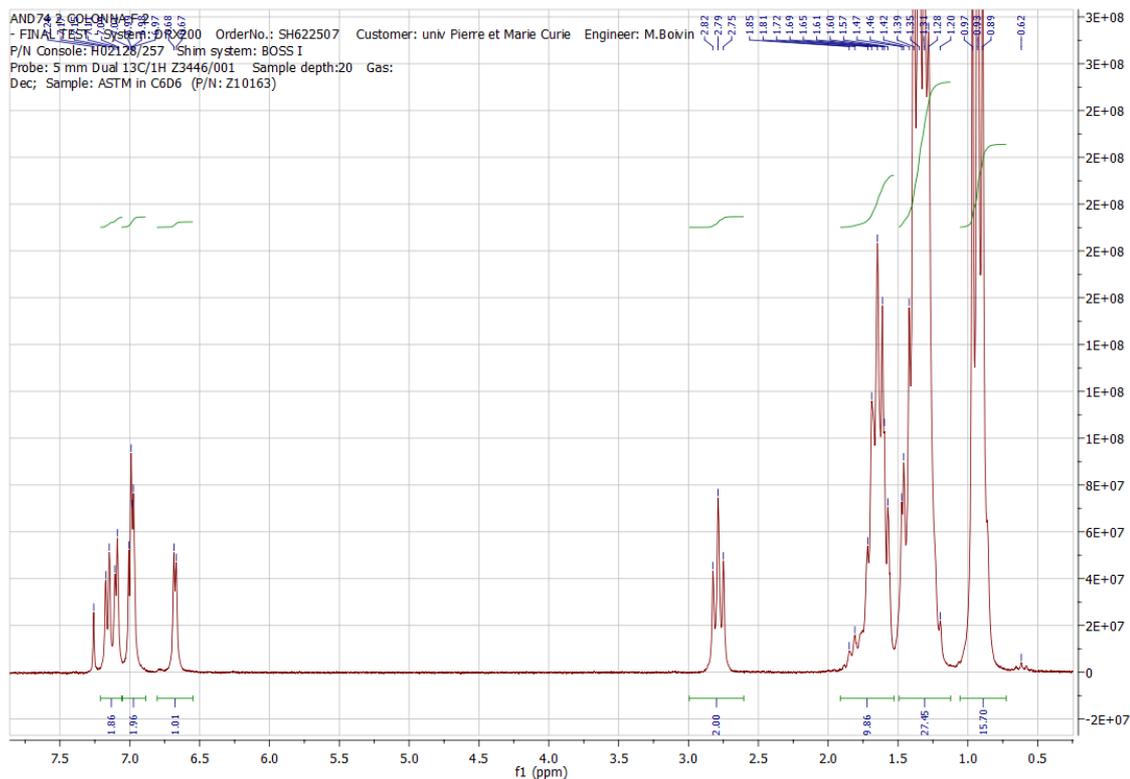
### 3.1.2. Sintesi del 2-octil-5-(tiofen-2-il)-tiofene (3)



In atmosfera di argon, una soluzione degassata di 2-bromotiofene (12.26 g, 0.0752 mol, 1.2 eq), di tiofenstannano (30 g, 0.0617 mol, 1 eq) di palladio acetato (0.416 g, 0.00185 mol, 0.03 eq) e di trifenilfosfina (3.24 g, 0.01234 mol, 0.2 eq) in THF distillato di fresco, è stata scaldata sotto agitazione fino a 80°C. Dopo 12 ore la reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente. Il prodotto grezzo è stato diluito in 50 ml di diclorometano, la fase organica è stata lavata per tre volte con 100 ml di acqua, seccata con MgSO<sub>4</sub> anidro, e il solvente rimosso sotto vuoto. Il risultante prodotto grezzo è stato purificato su colonna cromatografica in gel di silice eluita con esano/diclorometano in proporzione 8/2. Il prodotto recuperato è stato concentrato prima tramite rotavapor e per finire in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

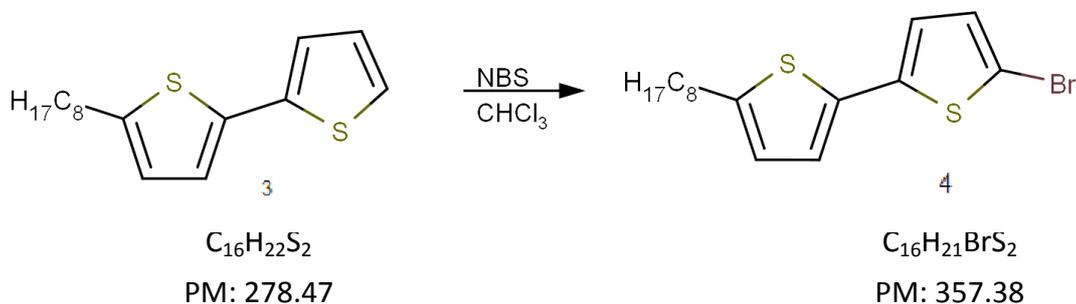
Si sono ottenuti 16.08 g di una polvere bianca con una resa del 97.7%.

# Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.19 (1H, dd,  $J$  2.9 & 4.9, 5- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.14 (1H, dd,  $J$  2.9 & 4., 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ ),  
 6.98 (2H, m, 3- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 4- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.68 (1H, dt, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2.79 (2H, t,  $J$  7.6,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 1.85-  
 1.57 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.40-1.25 (10H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.94 (3H, 3,  $\text{CH}_3$ )

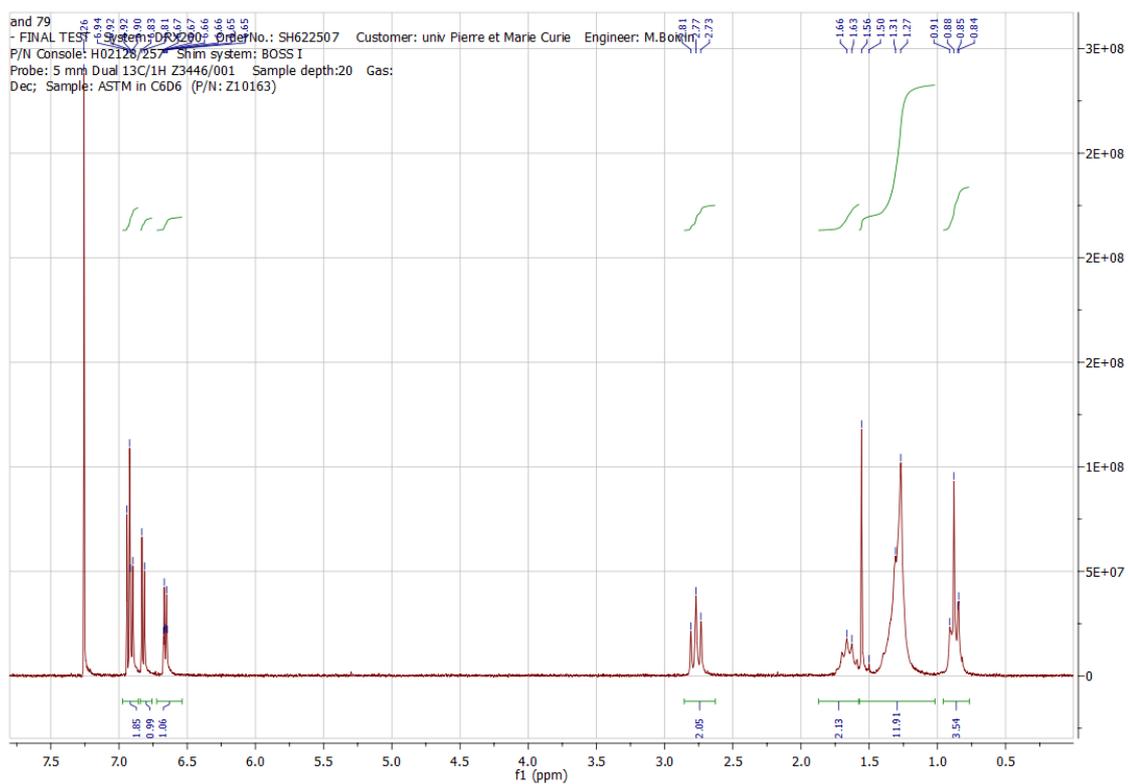
### 3.1.3. Sintesi del 2-(5-bromotiofen-2-il)-5-octiltiofene (4)



A una soluzione sotto agitazione magnetica di 2-octil-5-(tiofen-2-il)-tiofene (3.5 g, 0.0123 mol, 1 eq) in 70 ml di cloroformio è stata lentamente aggiunta con un imbuto sgocciolatore una sospensione di N-bromosuccinimide (2.31 g, 0.013 mol, 1.03 eq) in 15 ml di cloroformio a temperatura ambiente. La miscela è stata agitata per tutta la notte. Il prodotto è stato poi versato in 50 ml di acqua fredda ed estratto con 30 ml di etere dietilico per tre volte. La fase organica è stata lavata 3 volte con 50 ml di acqua, seccata con  $\text{MgSO}_4$  anidro, e il solvente rimosso sotto vuoto. Il prodotto grezzo è stato purificato su colonna cromatografica in gel di silice eluita con esano. Il prodotto recuperato è stato concentrato in rotavapor e in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

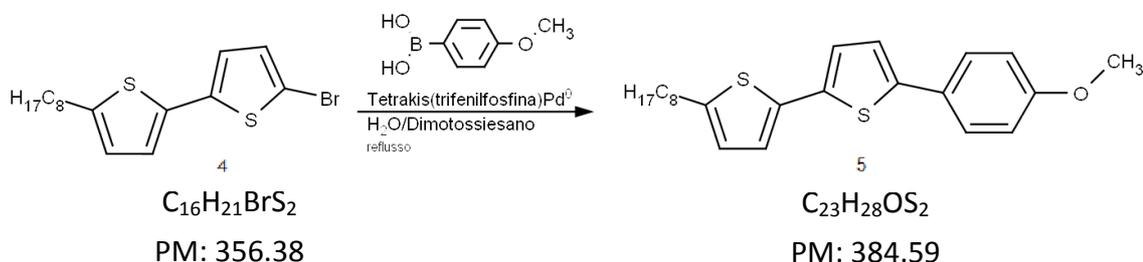
Si sono ottenuti 4.09 g di solido bianco con una resa del 93%.

# Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 6.92 (2H, m, 4- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 3- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.83-6.81 (1H, d, 4- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.66 (1H, dt, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 2.77 (2H, t,  $J$  7.5,  $-\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 1.66 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.40-1.25 (12H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.88 (3H, t,  $J$  6.6,  $\text{CH}_3$ )

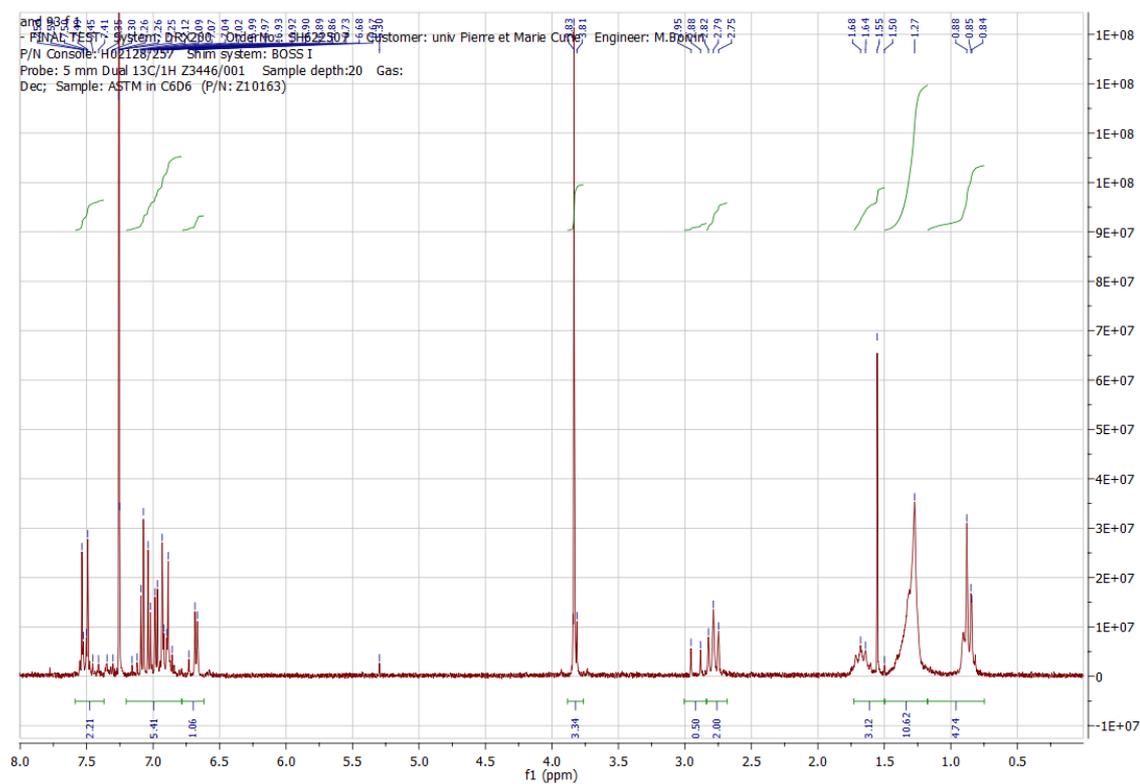
### 3.1.4. Sintesi del 2-(4-metossifenil)-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (5)



In atmosfera di azoto, una soluzione di acido 4-metossiboronicico (1.11g, 0.0073 mol, 1.7 eq) in 2 ml di dimetilglicole è stata aggiunta tutta in una volta a una miscela molto ben agitata di 2-(5-bromotiofen-2-il)-5-octiltiofene (1.5 g, 0.0042 mol, 1 eq), tetrakis(tifenilfosfina)palladio(0) (0.146 g, 0.000216 mol, 0.03 eq), e carbonato di potassio (2.32 g, 0.0168 mol, 4 eq) disciolti in una soluzione bifasica composta da 30 ml di dimetilglicole e 15 ml di acqua. La miscela risultante è stata scaldata a riflusso per tutta la notte. La reazione è poi stata fatta raffreddare fino a tornare a temperatura ambiente, è stata arrestata aggiungendovi 50 ml di acqua, e il prodotto è stato estratto in 50 ml di diclorometano in tre passaggi. Il prodotto estratto è stato lavato in 50 ml di acqua per tre volte, seccato con MgSO<sub>4</sub> anidro, e il solvente rimosso sotto vuoto. Il risultante prodotto grezzo è stato purificato su colonna cromatografica in gel di silice eluita con esano e diclorometano in rapporto 8/2. Il prodotto recuperato è stato concentrato prima utilizzando il rotavapor e infine in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

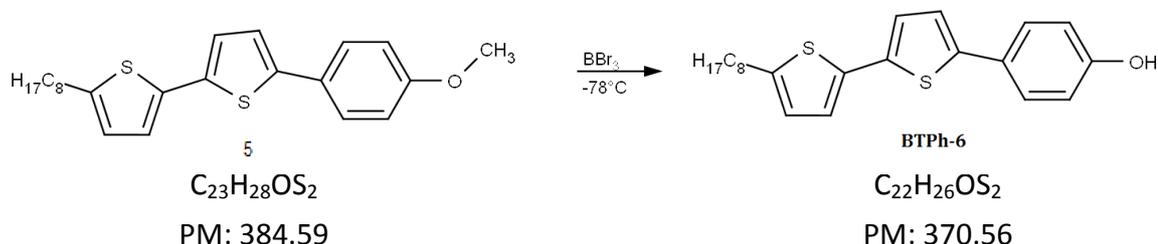
Si ottiene un solido giallo-marrone, 1.10 g, con una resa del 68.1%.

## Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.52 (2H, dt,  $J$  2.9 & 4.9, 5- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 7- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.1-6.93 (5H, m, 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 3- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 4- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 6- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 8- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.68 (1H, dt,  $J$  3.1, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.83 (3H, s, O- $\text{CH}_3$ ), 2.79 (2H, t,  $J$  7.7, - $\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 1.64 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.40-1.20 (12H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.85 (3H, t,  $J$  6.6,  $\text{CH}_3$ )

### 3.1.5. Sintesi del 4-[5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofen-2-il]fenolo (BTPH-6)

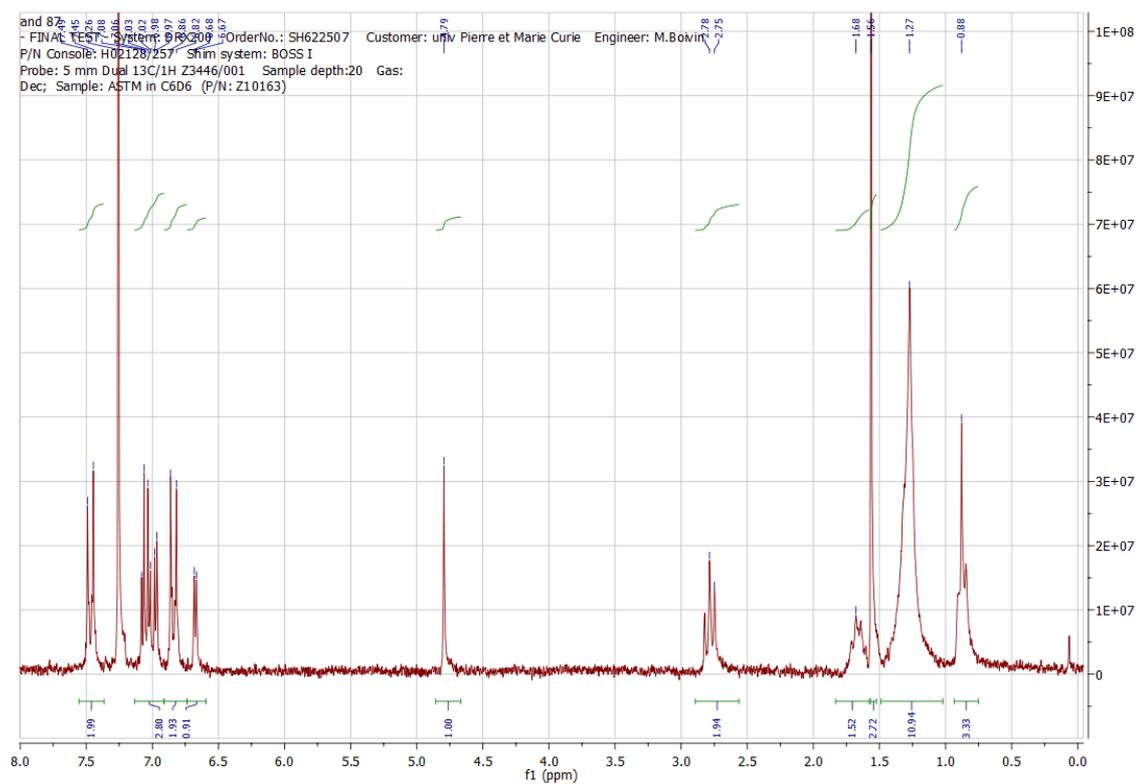


Si tratta di una reazione molto semplice, ma occorre fare attenzione al  $\text{BBr}_3$  che è molto tossico.

Il 2-(4-metossifenil)-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (1.504 g, 3.911 mmol, 1 eq) è stato solubilizzato in 10 ml di cloroformio distillato di fresco, sotto atmosfera di argo. La soluzione è stata raffreddata a 0 °C e agitata per 10 minuti. A questa vengono aggiunti goccia a goccia con una siringa 4.3 ml di una soluzione di  $\text{BBr}_3$  1M in cloroformio ( 4.30 mmol, 1.1 eq) sempre a temperatura. Si è ottenuta una sospensione gialla, che è stata lasciata sotto agitazione per tutta la notte a temperatura ambiente in un pallone ben chiuso. Il prodotto risultante è stato diluito in 50 ml di cloroformio, la fase organica è stata lavata con 100 ml di acqua in tre passaggi, seccata su  $\text{MgSO}_4$ , e concentrata sotto vuoto. Il prodotto grezzo risultante è stato purificato su colonna cromatografica in gel di silice eluita con diclorometano/acetato di etile 8/2. Il prodotto recuperato è stato concentrato prima in rotavapor e per finire in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

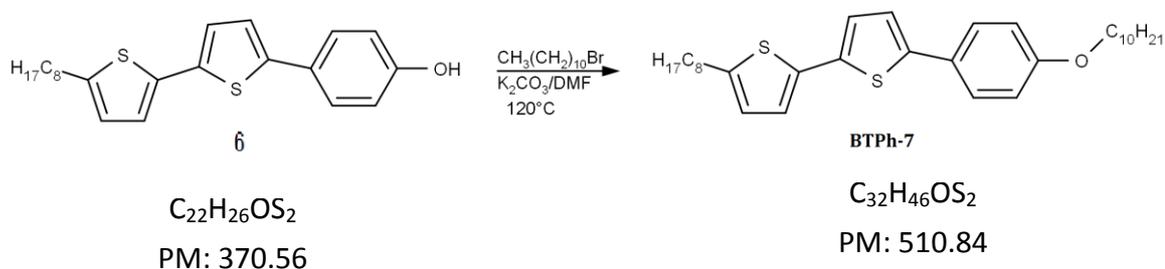
Si sono ottenuti 0.948 g di 4-[5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofen-2-il]fenolo con una resa del 65.4%.

## Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7) 7.48 (2H, dt,  $J$  2.9 & 4.9, 5- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 7- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.08-6.97 (3H, m, 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 3- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 4- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.86-6.82 (2H, dt,  $J$  3.4, 6- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 8- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.68 (1H, dt,  $J$  3.6, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.79 (1H, s, OH), 2.78 (2H, t,  $J$  7.5,  $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 1.86 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.56 (2H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.27 (12H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.88 (3H, ,  $J$  6.6,  $\text{CH}_3$ )

### 3.1.6. Sintesi del 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene (BTPH-7)

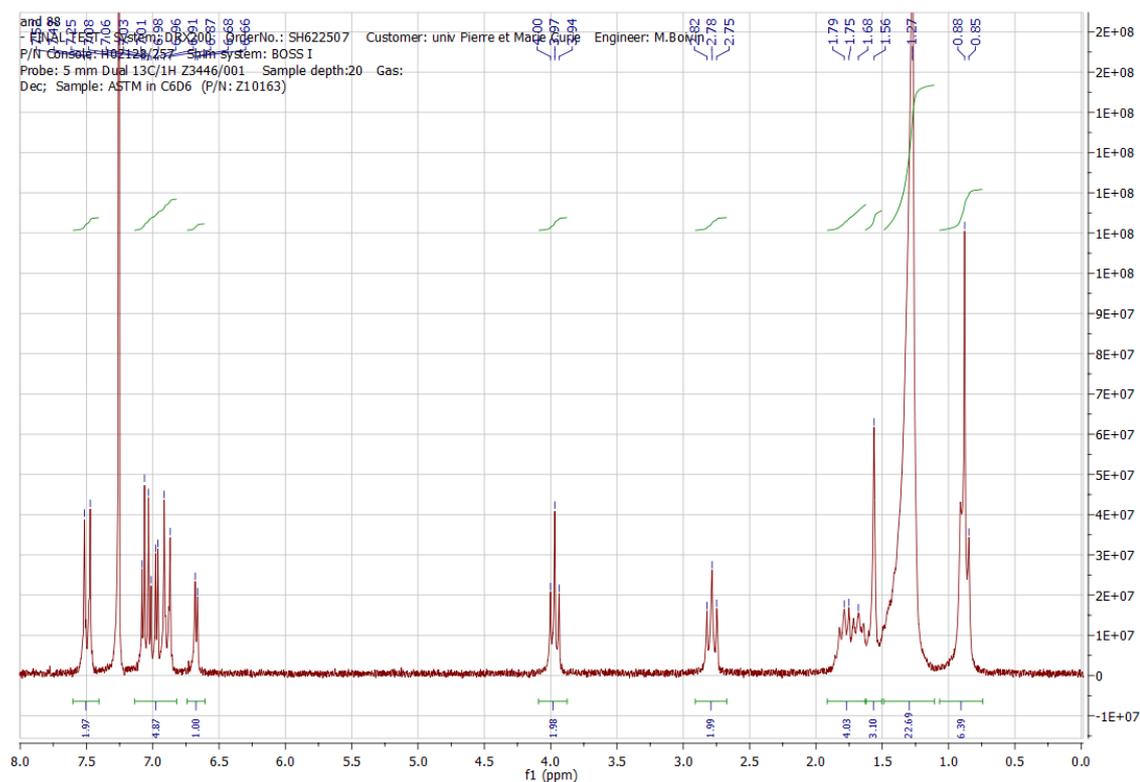


In un pallone sono stati messi il 4-[5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofen-2-il]fenolo (300 mg, 0.81 mmol, 1 eq), l'1-bromodecano (puro al 98%, 219 mg, 0.97 mmol, 1.2 eq) e il  $K_2CO_3$  (560 mg, 4.05 mmol, 5 eq), e il tutto è stato solubilizzato in 30 ml di DMF. La reazione è stata scaldata a 80° C sotto agitazione magnetica per l'intera notte. È stata poi fatta tornare a temperatura ambiente e interrotta con l'aggiunta di 50 ml di acqua. Il prodotto è stato estratto in 20 ml di diclorometano per tre volte, la fase organica è stata lavata con 50 ml di acqua per tre volte, seccata su  $MgSO_4$  ed evaporata al rotavapor. È stata poi fatta una colonna cromatografica in gel di silice eluita con diclorometano/acetato di etile 8/2 per eliminare i reagenti in eccesso. Si ottiene un prodotto cristallino giallo.

Si è dunque effettuata una prima ricristallizzazione sciogliendo il prodotto in diclorometano e precipitandolo in esano per controllare la tessitura del prodotto, e una seconda sempre sciogliendolo in diclorometano e riprecipitandolo in metanolo per allontanare eventuali cationi residui dalla disidratazione su  $MgSO_4$ . Il prodotto recuperato è stato concentrato al rotavapor e in essiccatore sotto vuoto con piattaforma riscaldante.

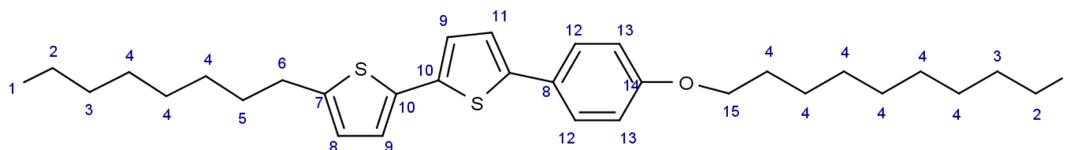
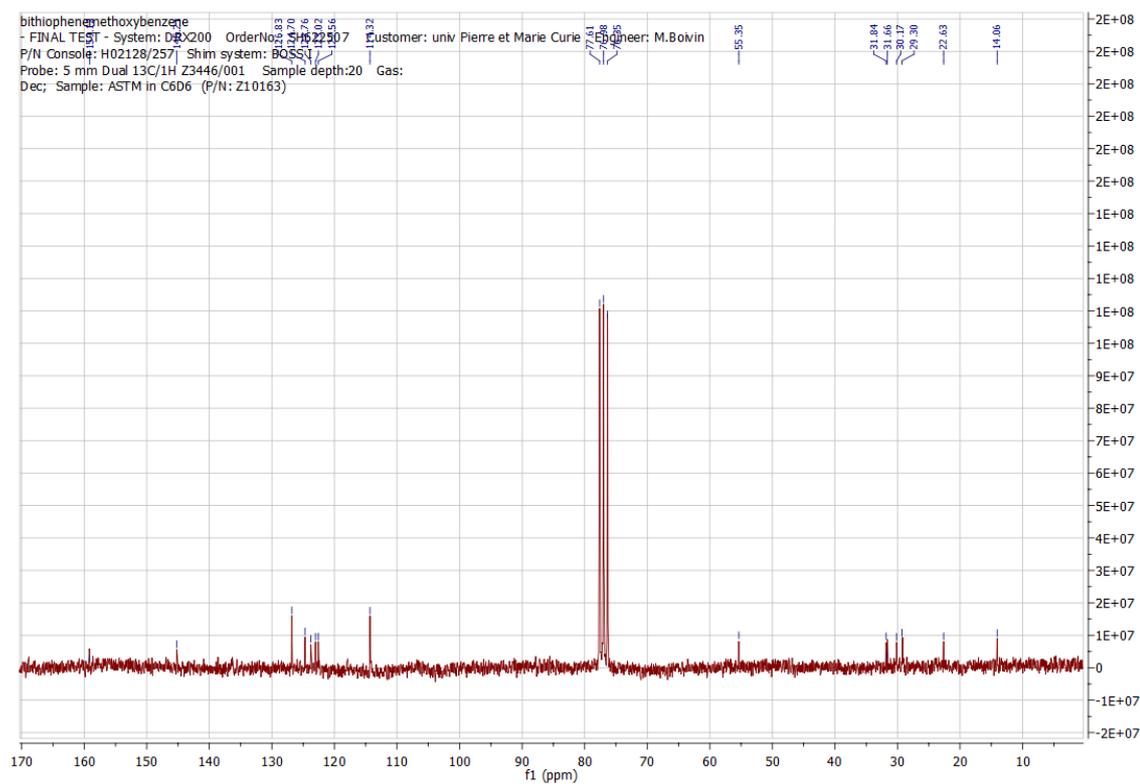
Si sono ottenuti 0.170 g di 2-[4-(decilossi)fenil]-5-(5-octiltiofen-2-il)-tiofene nella forma di polvere dorata molto fine e leggera, con una resa del 41.1%.

# Spettro $^1\text{H-NMR}$ :



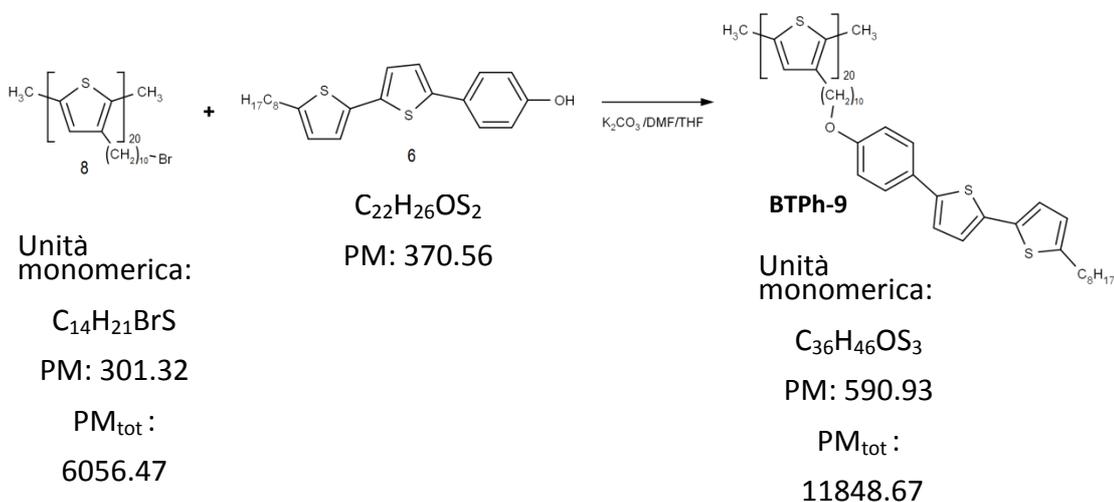
$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7) 7.50 (2H, dt,  $J$  2.9 & 4.9, 5- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 7- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.08-6.87 (5H, m, 2- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 3- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 4- $\text{H}_{\text{arom}}$  6- $\text{H}_{\text{arom}}$ , 8- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 6.68 (1H, dt,  $J$  3.7, 1- $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 3.97 (2H, t,  $J$  6.6,  $\text{O-CH}_2$ -), 2.78 (2H, t,  $J$  7.5,  $-\text{CH}_2\text{-Ar}$ ), 1.79 -1.68 (4H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ) 1.27 (22H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ) 0.88 (6H, t,  $J$  6.6,  $\text{CH}_3$ )

# Spettro $^{13}\text{C}$ -NMR:



$\delta_{\text{C}}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 159.12 (1C,  $\text{C}_{14}$ ), 145.20 (1C,  $\text{C}_7$ ), 126.83 (2C,  $\text{C}_{10}$ ), 124.70 (2C,  $\text{C}_{12}$ ), 123.76 (1C,  $\text{C}_{11}$ ), 123.02 (1C,  $\text{C}_8$ ), 122.56 (2C,  $\text{C}_9$ ), 114.32 (2C,  $\text{C}_{13}$ ), 55.35 (1C,  $\text{C}_{15}$ ), 31.84 (1C,  $\text{C}_6$ ), 31.66 (1C,  $\text{C}_5$ ), 30.17 (2C,  $\text{C}_3$ ), 29.30 (9C,  $\text{C}_4$ ), 22.63 (2C,  $\text{C}_2$ ), 14.06 (2C,  $\text{C}_1$ ).

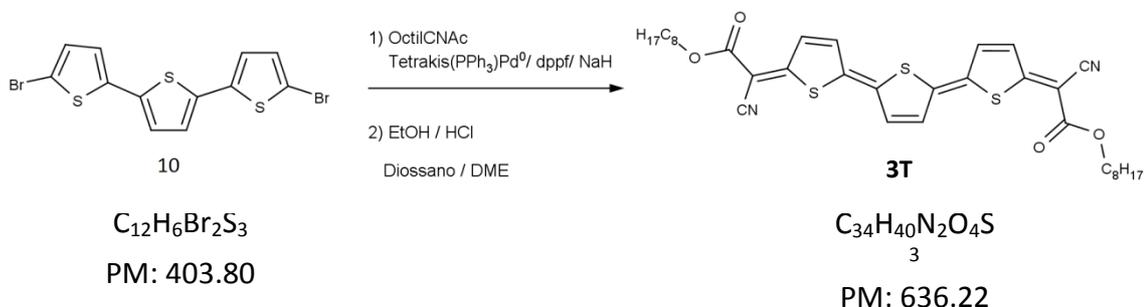
### 3.1.7. Funzionalizzazione di un politiofene a 20 unità (BTPH-9)



Per la funzionalizzazione del politiofene occorrono condizioni abbastanza spinte. Si è per questo deciso di utilizzare rapporti stechiometrici di tipo 2:1 tra la molecola (6) e il polimero. Partendo da 100 mg di politiofene (0.33 mmol) abbiamo dunque adoperato 244.3 mg di (6) (0.66 mmol). La molecola (6) è stata posta in un pallone a due colli insieme al carbonato di potassio (183.24 mg, 1.326 mmol, 4 equivalenti), sono stati fatti tre cicli vuoto azoto sulle polveri e poi queste sono state sciolte in 25 ml di DMF distillato di fresco e disareato, aggiunto in ambiente di azoto bucando il tappo di gomma del pallone con una siringa. Il pallone è stato dunque staccato dal sistema mantenendo l'atmosfera di azoto con un palloncino riempito di gas infilato su di un ago al posto della siringa, e inserito poi nel tappo di gomma del pallone. La soluzione è stata riscaldata a 80 °C in bagno ad olio per 20 minuti, poi è stata effettuata l'aggiunta del polimero solubilizzato in 15 ml di THF disareato, la temperatura è stata innalzata a 120 °C e la reazione è stata lasciata andare avanti da sola per tre giorni. Dopo questo tempo la reazione è stata fermata versando il contenuto del pallone in un becker con 50 ml di etanolo, e il tutto è stato estratto in soxlet sempre con etanolo per allontanare il DMF. Il contenuto del ditale di carta è stato poi solubilizzato in diclorometano e precipitato in metanolo per purificarlo.

Si sono ottenuti 100 mg di prodotto con una resa del 51.2%

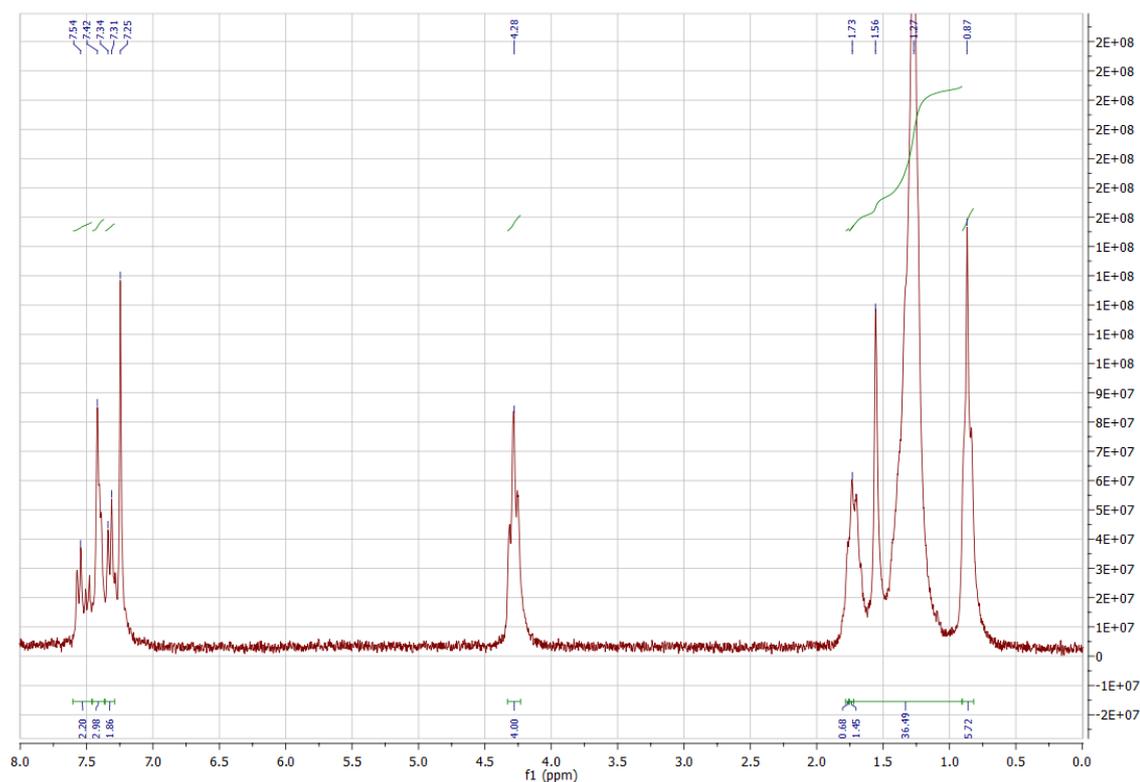
### 3.1.8. Sintesi del 2,2''-bis( $\alpha$ -ciano- $\alpha$ -((alcossi)carbonil)metilene)-5,2'-5',5''-diidrossitertiofene (3T)



In un pallone a tre colli da 50 ml è stato inserito il tertiofene (200 mg, 495  $\mu$ mol, 1 equivalente), l'octilcianoacetato liquido pesato in un cilindro (977 mg, 4.95 mmol, 10 eq) e i due sono stati solubilizzati in diossano. La soluzione è stata quindi degassata con tre cicli vuoto/azoto, freddandola ogni volta con dell'azoto liquido fino a congelarla prima di riaprire il vuoto, in modo da allontanare tutto il gas disciolto. Si è a questo punto portata la reazione a 0 °C in bagno di ghiaccio e, stappando il pallone ma lasciando aperto il flusso di azoto per impedire l'ingresso dell'aria, e si è aggiunto poco a poco e agitando l'idruro di sodio al 60% stabilizzato in sali minerali (396 mg, 9.91 mmol, 20 equivalenti) con una spatolina di plastica. Si forma una sospensione bianca che mostra lo sviluppo di idrogeno gassoso: il pallone viene dunque richiuso e lasciato sotto agitazione per 30 minuti aspettando che la reazione si compia. Quando la soluzione torna limpida si aggiunge il catalizzatore; palladio tetrakis (86 mg, 0.074 mmol, 0.15 equivalenti) e bis-difenilfosfinioferrocene (82 mg, 19  $\mu$ mol, 0.30 equivalenti). La soluzione appare nuovamente gialla, colore del tertiofene. La reazione viene portata a riflusso a 120 °C: la reazione appare giallo-arancio opaco. Dopo 4 ore è stato staccato il bagno ad olio e la reazione è stata gradualmente raffreddata fino a portarla a temperatura ambiente. È stato a questo punto staccato l'azoto, si sono aggiunti 12 ml di etanolo e 20 ml di una soluzione 1M di acido cloridrico, e il tutto è stato lasciato sotto agitazione per 30 minuti. Appena il prodotto entra in contatto con l'acido cloridrico, esso cambia nettamente colore: passa dal rosso arancione ad un verde scuro. Il prodotto è estratto in diclorometano (20 ml x 3 volte), la fase organica è

lavata con acqua demineralizzata (20 ml x 3 volte) si continua a notare un cambio di colore: dal verde marcio al verde smeraldo. Concentrandolo al rotavapor si ottiene un prodotto colloso tendente al verde petrolio. Per la separazione viene eseguita una cromatografia flash su colonna preimpaccata da 40 g in silicio, effettuando un gradiente etere di petrolio/cloroformio: per i primi 15 minuti solo etere, poi fino al minuto 20 si sale a un 20% di cloroformio, a 30 minuti si è arrivati al 30%, e infine si innalza velocemente fino ad arrivare al 100% di cloroformio per assicurarsi che non vi siano residui di prodotto in colonna. È stato concentrato al rotavapor e fatto seccare in campana a vuoto. Si sono ottenuti 40 mg con una resa del 12.78%.

Spettro  $^1\text{H-NMR}$ :



$\delta_{\text{H}}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.54 (2H, dd,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.42 (2H, d,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 7.32 (2H, d,  $J = 5.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 4.28 (4H, t, O- $\text{CH}_2$ ), 1.73 (4H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.54 (4H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 1.48 – 1.05 (6H, m,  $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.87 (6H, t,  $\text{CH}_3$ ).

## 4. Conclusioni

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( $\alpha$ -ciano- $\alpha$ -(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 dei sistemi ottenuti sono state valutate utilizzando tecniche di microscopia ottica a luce polarizzata (POM) e di diffrazione dei raggi X (XRD), le quali hanno permesso di individuare e riconoscere la formazione delle diverse mesofasi in cui le molecole si organizzano al variare della temperatura; inoltre tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) è stato possibile seguire il passaggio tra queste fasi. 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. L'insieme di queste analisi ha dunque confermato l'esistenza della fase cristallo liquido ricercata e le proprietà di semiconduttore di entrambe le molecole.

In particolare le analisi di XRD hanno permesso di studiare la morfologia della sola molecola **BTPH-7**, evidenziando invece l'instabilità della molecola **3T** a un'esposizione prolungata ad alte temperature, e quindi la necessità di andare a ingegnerizzare

ulteriormente la struttura di questo secondo sistema. Pertanto gli *step* futuri individuati per lo sviluppo ulteriore di un sistema tertiofenico saranno legati all'identificazione di molecole simili alla molecola **3T** qui studiata, ma con un *core* aromatico leggermente diverso, al fine di migliorare le caratteristiche di stabilità del sistema cristallo liquido ottenibile mantenendo le proprietà funzionali del sistema **3T**. 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.

## 5. Bibliografia:

- (1) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- (2) Mazur, L.; Castiglione, A.; Ocytko, K.; Kameche, F.; Macabies, R.; Ainsebaa, A.; Kreher, D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Sanaur, S.; et al. Charge Carrier Mobility Study of a Mesogenic Thienothiophene Derivative in Bulk and Thin Films. *Org. Electron.* **2014**, *15*, 943–953.
- (3) Lincker, F.; Attias, A.-J.; Mathevet, F.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Fave, J.-L.; Rannou, P.; Demadrille, R. Influence of Polymorphism on Charge Transport Properties in Isomers of Fluorenone-Based Liquid Crystalline Semiconductors. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3209–3211.
- (4) O'Neill, M.; Kelly, S. m. Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135–1146.
- (5) Whitesides, G. M. and Boncheva, M. 2002.
- (6) Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-B]thiophene. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1078–1079.
- (7) Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W. High-Mobility Polymer Gate Dielectric Pentacene Thin Film Transistors. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5259–5263.
- (8) Lin, Y.-Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N. Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics. *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606–608.
- (9) Suzuki, Y.; Miyazaki, E.; Takimiya, K. ((Alkyloxy)carbonyl)cyanomethylene-Substituted Thienoquinoidal Compounds: A New Class of Soluble N-Channel Organic Semiconductors for Air-Stable Organic Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10453–10466.
- (10) Babel, A.; Jenekhe, S. A. High Electron Mobility in Ladder Polymer Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656–13657.
- (11) Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. New Air-Stable N-Channel Organic Thin Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 207–208.
- (12) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility. *Nature* **2000**, *404*, 478–481.
- (13) Jung, T.; Yoo, B.; Wang, L.; Dodabalapur, A.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. Nanoscale N-Channel and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 183102.
- (14) Springborg, M. The Electronic Properties of Polythiophene. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 101–120.
- (15) Bredas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems:

- Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555–6559.
- (16) Tetzner, K.; Duffy, W.; Bock, K. Performance Spread Reduction in Organic Field-Effect Transistors Using Semiconducting Liquid-Crystal Polymers. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 093304.
- (17) Sugimoto, R.; Taketa, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. 1987.
- (18) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. 1980.
- (19) Stein, P. C.; Botta, C.; Bolognesi, A.; Catellani, M. NMR Study of the Structural Defects in poly(3-Alkylthiophene)s: Influence of the Polymerization Method. *Synth. Met.* **1995**, *69*, 305–306.
- (20) Alaina g. Levine. John Bardeen, William B. Shockley, and Walter H. Brattain and the Invention of the Transistor  
<http://www.aps.org/programs/outreach/history/historicsites/transistor.cfm> (accessed Apr 10, 2014).
- (21) Horowitz, G. Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365–377.
- (22) Verbit, L. Liquid Crystals - Synthesis and Properties. An Experiment for the Integrated Organic and Physical Laboratory. *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 36.
- (23) Kelker, H. Survey of the Early History of Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1988**, *165*, 1–43.
- (24) Lehmann, O. Uber fließende Krystalle, 1889.
- (25) Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524.
- (26) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- (27) Williamson, A. Theory of Aetherification  
<http://web.lemoyne.edu/~giunta/williamson.html> (accessed Apr 1, 2014).
- (28) Microscopio <http://www.parodos.it/storia/argomenti/microscopio.htm> (accessed Mar 25, 2014).
- (29) Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R.; Sabbatini, L. *Chimica analitica strumentale*; Edises: Napoli, 2009.
- (30) Cambridge Philosophical Society. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Sciences*; Cambridge [etc.] Cambridge Philosophical Society, 1843.
- (31) Siddons, P.; Hulbert, S. L.; Stephens, P. W. A Guinier Camera for SR Powder Diffraction: High Resolution and High Throughput.
- (32) Tour, J. M.; Wu, R. Synthesis and UV-Visible Properties of Soluble A-Thiophene Oligomers. Monomer to Octamer. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1901–1907.
- (33) Hwang, S.; Lee, J. H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M.-H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; et al. A Highly Efficient Organic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
- (34) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.

# Ringraziamenti

Ringrazio le molte persone che con pazienza mi sono state dietro a Parigi e a Firenze, dai primi momenti di spaesamento in un laboratorio nuovo e poliglotta alle ultime finezze. Ringrazio Andrea per avermi dato la possibilità di fare questa bellissima esperienza all'estero, per avermi insegnato come stare in laboratorio e per aver continuato a seguirmi da chilometri di distanza. Ringrazio l'equipe dell' LCP: Fabrice, Yiming, Alice, Ping, Xiao Lu e Jin Jin (che tanto non capiranno) per i consigli e per la compagnia, e Lambert per tutto ciò e soprattutto per l'amicizia che è rimasta. Ringrazio il mio relatore Matteo Mannini per la dedizione con la quale ha letto e riletto la mia tesi e si è cimentato nella ricostruzione di ciò che ho fatto con altri, e il mio correlatore Massimo Innocenti per i consigli in corso d'opera. Ringrazio i miei compagni di corso che mi hanno sostenuta nei momenti di normale pazzia, e negli ultimi di pazzia spinta. La soddisfazione del conseguimento di questo obiettivo è incrementata dal fatto che è condivisa con voi Anto, Cosimo, Ema e Stefano. Infine ringrazio la mia famiglia, inutile specificare per che cosa.