



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione di polimeri semiconduttori per applicazioni in celle
fotovoltaiche organiche

L. Schenetti, A. Mucci, F. Parenti

Report RdS/2010/158

REALIZZAZIONE DI POLIMERI SEMICONDUCTORI PER APPLICAZIONI IN CELLE
FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

Luisa Schenetti, Adele Mucci, Francesca Parenti (Università di Modena e Reggio Emilia)

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Usi finali

Tema: Tecnologie innovative di generazione di energia elettrica da fonti rinnovabili

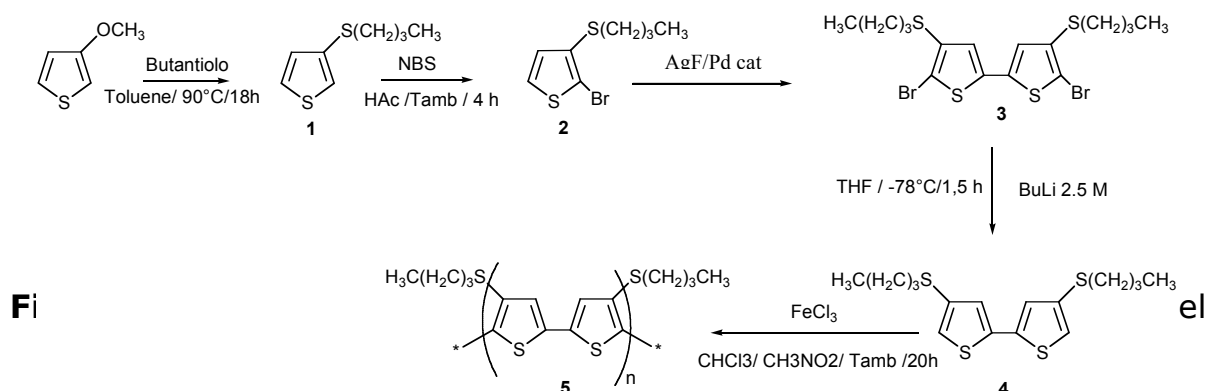
Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Nell'ambito del contratto stipulato tra il Dipartimento di Chimica dell'Università di Modena e Reggio Emilia e l'Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile (ENEA), relativo alla sintesi di nuovi materiali da testare in dispositivi fotovoltaici, sono state svolte dall'unità di ricerca di Modena, diverse attività relativamente al punto **A. Sintesi di polimeri semiconduttori con contenuto di impurezze controllato** e al punto **B. Sintesi di nuovi polimeri semiconduttori a bassa gap** riportati nel relativo allegato tecnico.

Punto A

Sintesi di poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]

La procedura sintetica utilizzata per l'ottenimento del politiofene, che verrà in seguito dettagliatamente illustrata, viene schematicamente riassunta in **Figura 1**:



Il poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (**PSBu**) **5** è stato ottenuto attraverso polimerizzazione ossidativa con FeCl₃ del dimero simmetrico **4**. Quest'ultimo è stato ottenuto per debromurazione dell'analogo bromurato **3**, il quale è a sua volta stato ottenuto attraverso omoaccoppiamento palladio-catalizzato del monomero **2**. Di seguito viene riportata la descrizione dettagliata della procedura sintetica utilizzata per la sintesi dei vari sintoni.

Sintesi del 3-butilsulfaniltiofene (**1**)

In un pallone a tre colli da 250 ml munito di refrigerante, ingresso per Ar e gorgogliatore, si caricano 20g (0.17 moli) di 3-metossitiofene commerciale (Aldrich), 160ml di toluene anidro, 1.67 g (8.7 · 10⁻³ moli) di acido p-toluensolfonico, 20.51 g (0.23 moli) di butantiolo. La miscela viene agitata per 18 ore a 90°C, dopodiché viene raffreddata e diluita con 100 ml di etere dietilico e successivamente lavata con NaOH 1N (2x50ml) e poi con acqua. Dalle fasi organiche riunite e anidrificate su MgSO₄, dopo rimozione del solvente e distillazione dell'eccesso di butantiolo, si ottiene un olio giallo paglierino che viene distillato in vuoto (95°C, 1mmHg) fornendo 19.86 g (66%) di 3-butilsulfaniltiofene (**1**). B.p. 95°C/1 mmHg, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 7.11 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₂₅=3.0 Hz, H-2), 7.02 (dd, J₂₄= 1.3 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-4), 7.31 (dd, J₂₅=3.0 Hz, J₄₅= 5.0 Hz, H-5), 2.85 (t, SCH₂), 1.63 (m, SCH₂CH₂), 1.43 (m, CH₂CH₃), 0.89 (t, CH₃).

Sintesi del 2-bromo-3-butilsulfaniltiofene (**2**)

In un pallone da 250 ml a 2 colli munito di termometro, viene caricata una soluzione di 3-butilsulfaniltiofene (**1**) (19.86 g, 0.11 moli) in CH₃COOH glaciale (200 ml). Dopo aver raffreddato la miscela con un bagno di ghiaccio, si inizia ad aggiungere a piccole porzioni e sotto agitazione N-bromosuccinimide (**NBS**) (22.57 g, 0.12 mmoli), controllando che la temperatura della miscela

non superiori a 17 °C. Si lascia reagire per 4 h dopodiché si diluisce con H₂O (150 ml) e si estrae con Et₂O (3 x 60ml). L'estratto etero viene più volte lavato con una soluzione satura di NaHCO₃ fino a cessazione dell'effervescenza, poi con H₂O e successivamente anidrificato su MgSO₄. Dopo eliminazione del solvente, si ottiene un olio bruno che viene distillato fornendo 19.4 g (67%) di un olio giallo paglierino. B. p. 110 °C/1 mmHg, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 6.93 (d, J= 5.6 Hz, H-4), 7.26(d, J= 5.6 Hz, H-5), 2.85(t, SCH₂), 1.59 (m, SCH₂CH₂), 1.41 (m. CH₂CH₃), 0.89 (t, CH₃).

Sintesi del 5,5'-dibromo-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene (3)

Una soluzione di 3-butilsulfanil-2-bromotiofene (2) (19.4g, 77.2 mmoli) in 260ml DMSO viene posta in un pallone a 2 colli da 500 ml munito di ingresso per Ar e gorgogliatore. Si aggiungono 8.97 g (0.15 moli) di KF e 0.29 g (0.7 mmoli) di catalizzatore PdCl₂(PhCN)₂. La miscela viene scaldata per 1 ora a 60°C sotto agitazione, dopodiché si aggiunge AgNO₃ (26.4 g, 0.15 moli) e si lascia sotto agitazione a 60°C per 17ore. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, si filtra su celite lavando bene con diclorometano. Quindi si trasferisce il tutto in imbuto separatore e si lava bene con acqua (2x200ml) riprendendo con diclorometano. La fase organica, anidrificata e concentrata al rotavapor, fornisce un solido marrone che viene estratto in soxhlet con etere dietilico. L'estratto viene rotavaporato e ricristallizzato da acetone, filtrato, asciugato e nuovamente disciolto in diclorometano (150ml) e messo sotto agitazione per 2 o 3 ore con una soluzione acquosa 6 N di ammoniaca (150ml). Nuovamente si trasferisce il tutto in imbuto separatore, si elimina la fase ammoniacale, si lava bene con acqua (2x100ml) e si rotavapora la fase organica. Dopo ricristallizzazione da acetone si ottengono 8.45g (44%) di un solido beige scuro. M.p 90°C, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 6.92 (s, H-3), 2.88(t, SCH₂), 1.61 (m, SCH₂CH₂), 1.48 (m. CH₂CH₃), 0.93(t, CH₃).

Sintesi del 4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene (4)

In un pallone a tre colli da 250 ml con imbuto alimentatore, ingresso per Ar e gorgogliatore, una soluzione di 5,5'-dibromo-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene (**3**) (5g, 10mmoli) in 100 ml di THF anidro viene raffreddata a -78°C. Successivamente viene aggiunta sotto agitazione e goccia a goccia una soluzione di n-butillitio (8.8 ml, 2.5 M) e ad aggiunte terminate si lascia la miscela sotto agitazione per 1h 30' a -78°C. Si versa la miscela di reazione in acqua e ghiaccio e si estrae la fase acquosa con etere dietilico (2x100ml). Gli estratti eteri vengono anidrificati e dopo rimozione del solvente al rotavapor rimane un solido bruno. Dopo ricristallizzazione da metanolo rimane un solido giallo (2.33 g, 68%). M. p. 41-43°C, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 7.06 (d, J= 1.4 Hz, H-3), 6.99 (d, J= 1.4 Hz, H-5), 2.86 (t, SCH₂), 1.63 (m, SCH₂CH₂), 1.44 (m. CH₂CH₃), 0.93(t, CH₃).

Sintesi del poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (5)

In un pallone a tre colli munito di ingresso per Ar, imbuto alimentatore e gorgogliatore, ad una soluzione di **(4)** (2.33g, 6.8 mmoli) in cloroformio (95ml) viene aggiunta goccia a goccia una soluzione di FeCl₃ (4.4g, 27.2mmoli) in nitrometano (95ml). La miscela viene agitata a temperatura ambiente per 20 ore dopodiché viene rotavaporata. Il residuo viene agitato per 1 ora con una soluzione di metanolo (150ml) e acido cloridrico 1N (50ml). Il precipitato che si forma viene filtrato in un ditale di cellulosa e direttamente inserito in soxhlet dove viene estratto con metanolo (24ore), n-pentano (24ore) e cloroformio (24ore). Dalla fase cloroformica si recuperano dopo evaporazione del solvente 485 mg di polimero, **PSBu1**. Il materiale che rimane nel ditale dopo estrazione viene trattato con 250 ml di EDTA 0.1 N in egual volume di cloroformio e lasciato a ricadere per una notte. La fase cloroformica arancione viene lavata con acqua e successivamente rotavaporata fornendo 1.3 g di polimero **PSBu2**. La resa complessiva della reazione è del 79%.

Suddivisione in batch

Al fine di valutare l'influenza della lunghezza delle catene polimeriche e della presenza di tracce di metalli sulle performances di **PSBu** in dispositivi fotovoltaici, il polimero ottenuto è stato suddiviso in 4 batch diversi per grado di purezza e/o peso molecolare.

In seguito ad analisi GPC, che ha evidenziato una diversa distribuzione dei pesi molecolari per **PSBu1 (0.485 g)** e per **PSBu2 (1.3 g)**, si è ritenuto opportuno tenere separate le due frazioni di polimero ed effettuare una pulizia progressiva con EDTA e idrazina, solo su porzioni della frazione più abbondante, allo scopo di ridurre i residui di ferro, che derivano dall'accoppiamento ossidativo con FeCl_3 . Quindi, **PSBu2** è stato suddiviso in due porzioni. Una prima da 338 mg, che viene fornita tal quale come 2° batch, una seconda da 0.96 g che è stata trattata ulteriormente con EDTA 0.1 N a 60°C per 4 ore. Di quest'ultima frazione, una parte viene a costituire il 3° batch (295 mg), mentre un'altra parte è stata trattata con idrazina (30% in acqua, 2 ore a 60°C) fornendo il 4° batch di polimero (211 mg).

Quindi riassumendo:

1° batch (485 mg): è costituito da **PSBu1**

2° batch (338 mg): è costituito da **PSBu2**

3° batch (295 mg): frazione ottenuta per ulteriore trattamento di **PSBu2** con EDTA 0.1 N a 60°C per 4 ore.

4° batch (211 mg): frazione ottenuta per ulteriore trattamento di **PSBu2** con EDTA 0.1 N a 60°C per 4 ore e successivo trattamento con idrazina, sotto agitazione per 2 ore a 60°C. Il polimero così ottenuto presentava problemi di solubilità per cui è stato nuovamente disciolto in cloroformio a caldo e immediatamente filtrato su membrana di PTFE. Il solido che rimane sulla membrana in PTFE costituisce quello che è stato denominato **5° batch (273 mg)** sul quale, per la scarsa solubilità del materiale, non sono state fatte ulteriori caratterizzazioni.

Caratterizzazione

Tecniche analitiche utilizzate

Sui vari batch di **PSBu** sono state effettuate diverse analisi al fine di investigare la struttura, la regioregolarità, la purezza e il peso molecolare del polimero. Le tecniche utilizzate sono: Risonanza Magnetica Nucleare (**$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, **HSQC**, **HMBC**) utilizzata anche per caratterizzare gli intermedi di reazione, Gel Permeation Chromatography (**GPC**), Spettroscopia Infrarossa (**IR**), Spettroscopia UV-Visibile (**UV-Vis**), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (**ICP-MS**).**

Risonanza Magnetica Nucleare ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, **HSQC**, **HMBC**)

La risonanza magnetica nucleare è una tecnica che permette di caratterizzare in maniera non ambigua le molecole organiche. Il termine "risonanza" è definito come l'assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte dei nuclei magneticamente attivi con conseguente transizione tra gli stati di spin. Ponendo il campione nel campo magnetico di uno spettrometro NMR gli spin nucleari si allineano con il campo magnetico applicato e si genera una magnetizzazione totale risultante dalla somma dei singoli momenti magnetici di spin nucleare. Irradiando con una radiofrequenza di appropriata energia per un tempo molto breve (qualche μs), la magnetizzazione risultante viene ruotata sul piano perpendicolare al campo magnetico stazionario e genera un segnale nel dominio del tempo che viene elaborato con trasformata di Fourier e dà origine allo spettro NMR. Gli spettri NMR forniscono importanti informazioni sul numero, sul tipo e sulle connettività degli atomi magneticamente attivi presenti in una molecola organica. Uno spettro NMR presenta diversi picchi per ciascun nucleo magneticamente attivo in intorni chimici diversi. In uno spettro NMR, sull'asse delle ordinate viene riportata l'intensità del segnale mentre sull'asse delle ascisse viene riportato lo spostamento chimico o *chemical shift* (δ) in parti per milione (ppm) rispetto a uno standard, Tetrametilsilano (posto a $\delta=0$). I nuclei da noi studiati sono il protone ^1H e il carbonio ^{13}C da cui derivano i termini spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$.

Non sempre dagli spettri del protone e del carbonio è possibile ricavare i chemical shift di tutti i nuclei magneticamente attivi presenti nella molecola, o perché i segnali di interesse si sovrappongono ad altri o perché sono di bassa intensità. Per questo spesso si ricorre a tecniche NMR bidimensionali (2D) omo- o etero-correlate; le tecniche utilizzate per caratterizzare i polimeri oggetto del contratto sono quelle in "inverse detection": **HSQC** (Heteronuclear Single Quantum Coherence) e **HMBC** (Heteronuclear Multiple Bond Coherence). La prima permette di assegnare tutte le coppie C-H direttamente legati. La seconda è invece basata sul rilevamento delle correlazioni H,C su più legami e si utilizza per rilevare i carboni quaternari e assegnare tutti i carboni ricostruendo lo scheletro molecolare. Questi esperimenti si basano sul trasferimento di coerenza tra H e C (e viceversa) reso possibile dall'esistenza di costanti di accoppiamento $^1\text{J}(\text{H,C})$, $^2\text{J}(\text{H,C})$ e $^3\text{J}(\text{H,C})$ che può essere

ottimizzato modulando sia costanti su un legame , ad es. di 170, che su più legami, ad es. di 5 o di 12 Hz.

Gli spettri sono stati ottenuti su soluzioni in CDCl_3 con due spettrometri Bruker, DPX200 e Avance400, che operano rispettivamente a 200.13 e 400.13 MHz su ^1H e a 50.33 e 100.61 MHz su ^{13}C .

Gel Permeation Chromatography (GPC)

E' una tecnica cromatografica, nota anche col nome di Size Exclusion Chromatography (SEC), che sfruttando il peso molecolare come criterio di separazione degli analiti, permette di stimare il peso molecolare medio di un polimero e la sua polidispersività. La fase fissa della colonna cromatografica è costituita da un materiale che può essere un gel semirigido (generalmente polimerico come: polistirene-divinilbenzene poliacrilammide, polivinilacetato, dimetilacrilato, polietilenglicole...) oppure rigido (come silice o fibre di vetro porose). La caratteristica di questo gel è di attuare una selezione sterica delle molecole escludendo quelle di dimensioni superiori a un certo valore limite che vengono eluite per prime. Le molecole di minori dimensioni riescono invece a penetrare nei pori del gel e vengono trattenute in misura maggiore quanto più piccole sono le loro dimensioni e dunque i loro pesi molecolari. Dall'analisi GPC dei polimeri si ottengono i valori di Peso Molecolare Medio Numerale M_n , cioè la media aritmetica dei pesi delle catene polimeriche ed il Peso Molecolare Medio Ponderale M_w , quantità che risulta maggiormente influenzata dalle catene più lunghe:

$$M_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} \quad M_w = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i} = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}$$

Interessante è il rapporto $D = M_w/M_n$ detto indice di polidispersività che rappresenta quanto ampio sia il range di pesi molecolari presenti nella miscela polimerica ($D=1$ rappresenta il caso ideale di un polimero formato da catene tutte della stessa lunghezza).

Nelle analisi GPC effettuate con un sistema Hewlett-Packard sui campioni di politiofene, solubilizzati in THF, si è utilizzata una colonna Hewlett-Packard 5 μ mixed PLgel di poli(stirene-co-divinilbenzene), THF come eluente, flusso 1 mL min^{-1} , ed i pesi ottenuti sono riferiti a una curva di calibrazione ricavata da standard di polistirene monodisperso.

Spettroscopia Infrarossa (IR)

La spettroscopia infrarossa (IR) è una tecnica strumentale semplice e rapida che fornisce utili informazioni sulla struttura molecolare, permettendo in molti casi l'identificazione dei vari gruppi funzionali presenti all'interno di una molecola. Si fonda sulla misura dell'interazione di una molecola con radiazione elettromagnetica di numero d'onda compreso fra 10.000 e 100 cm^{-1} , in particolare l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale della molecola.

I modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono due:

vibrazione di stretching: dovuto a stiramento lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica

vibrazione di bending: dovuto a deformazione della molecola con variazione degli angoli di legame

Quando queste vibrazioni determinano una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva poichè la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Uno spettro IR rappresenta in ascissa il numero d'onda e in ordinata la percentuale di radiazione trasmessa. Si può suddividere in tre diverse zone:

1. *zona dei gruppi funzionali* (4000 a 1500 cm^{-1}): è la zona caratteristica in cui si collocano gli assorbimenti dovuti sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (per esempio legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, N=O, ecc.).
2. *zona delle impronte digitali* (1500 a 650 cm^{-1}): deve il suo nome alla presenza di bande strettamente caratteristiche di ciascuna singola molecola in quanto originate da vibrazioni simultanee dell'intero scheletro molecolare
3. *zona del lontano IR* (650 a 200 cm^{-1}): presenta bande dovute a stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

I picchi possono essere stretti o allargati: questi ultimi in particolare riflettono il carattere di un legame che può vibrare in un raggio di frequenze a seconda dell'ambiente chimico in cui si trova. Dallo spettro infrarosso è possibile trarre utili informazioni per il riconoscimento di una molecola incognita.

Nelle analisi IR effettuate sui campioni di politiofene è stata indagata la zona del medio infrarosso (da 4000 a 400 cm^{-1}) e i campioni sono stati depositati da cloroformio come film sottili su pastiglie di KBr. È stato utilizzato uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer 1600.

Spettroscopia UV-Visibile (UV-Vis)

Nella spettroscopia UV-Visibile il campione, in seguito ad interazione con radiazione ultravioletto-visibile assorbe energia e la utilizza per promuovere elettroni di valenza dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato. L'insieme degli assorbimenti di radiazione al variare della lunghezza d'onda costituisce lo spettro di assorbimento che è funzione della struttura elettronica globale della molecola stessa, nell'ambiente in cui si trova. In uno spettro UV-Vis viene riportata in ascissa la lunghezza d'onda in nm e in ordinata l'assorbanza ovvero il \log_{10} del rapporto tra l'intensità della luce incidente e della luce trasmessa.

L'intensità della radiazione assorbita è proporzionale alla concentrazione delle molecola assorbente e al cammino ottico secondo la legge di Lambert-Beer. La registrazione dell'assorbimento di un determinato campione richiede una sorgente di radiazioni (lampada), un dispositivo in grado di selezionare le lunghezze d'onda più opportune, (monocromatore) e, a valle del

compartimento celle dove si mette il campione, un altro dispositivo in grado di misurare l'intensità della radiazione uscente, cioè un rivelatore. Tipicamente assorbono radiazioni UV-Vis molecole con doppi legami semplici o coniugati e molecole con doppietti di non-legame.

Gli spettri UV sono stati registrati su film sottili di politiofene depositi da cloroformio su vetro, utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda Bio 20.

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Nella spettrometria di massa al plasma induttivamente accoppiato (**ICP-MS**), l'analita viene ionizzato tramite plasma induttivamente accoppiato e gli ioni prodotti vengono analizzati da uno spettrometro di massa.

Il plasma è un gas ionizzato che contiene un ugual numero di elettroni e di ioni positivi, è un buon conduttore di elettricità e può essere stimolato da un campo magnetico. La più comune sorgente di plasma, utilizzata per scopi analitici, è costituita da un flusso di argon ionizzato da una scarica elettrica ed accelerato in un movimento rotazionale da campo magnetico oscillante generato da una bobina di induzione a radiofrequenza (da cui il nome di **plasma accoppiato induttivamente (ICP)**). L'Argon possiede la capacità di atomizzare, ionizzare ed eccitare molti degli elementi della tavola periodica; non forma composti stabili; ha un limitato effetto matrice; ha un esteso range dinamico lineare; ha limiti di rilevabilità inferiori a 1 ppm in soluzione. Il plasma presenta molte caratteristiche vantaggiose per le analisi: elevata temperatura, possibilità di operare in atmosfera inerte, buona stabilità ottica, alta riproducibilità dei processi di eccitazione e ionizzazione, un eccellente rapporto segnale/disturbo, inoltre è molto sottile e quindi, a differenza di ogni altra sorgente, non consente fenomeni di autoassorbimento.

L'ICP-MS è una tecnica che combina i vantaggi della ionizzazione ICP con i bassi limiti di rilevabilità di uno spettrometro di massa (MS) e che permette di effettuare analisi multielemento in tracce (fino a parti per trilione).

Lo strumento utilizzato per l'analisi di tracce di metalli nei politiofeni sintetizzati è uno spettrometro di massa quadrupolare da banco con sorgente al plasma (ICP-MS) sviluppato per la determinazione di elementi in tracce in vari tipi di campioni. La sua configurazione analitica è caratterizzata da un sistema di guida del fascio ionico ad alta efficienza e un deflettore a "chicane" innovativo, accoppiato con un avanzato analizzatore quadrupolare di massa posizionato fuori asse. Il sistema dispone di una tecnologia a cella di collisione/reazione (Enhanced Collision Cell Technology CCT^{ED}) con filtro di energia tramite la quale è possibile attenuare selettivamente le interferenze dovute alla presenza degli ioni poliatomici. Il detector è costituito da un elettromoltiplicatore a dinodi che opera simultaneamente in analogico e in conteggio di impulsi per consentire l'analisi di concentrazioni di 9 ordini di grandezza provenienti da segnali transienti. Il cuore del sistema di acquisizione dati dello spettrometro è un analizzatore multicanale ad alta velocità (MCA) a 65000 canali che consente una visualizzazione in tempo reale dell'acquisizione dei segnali, inoltre fornisce

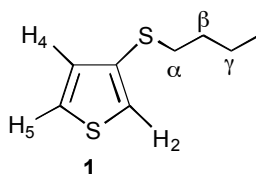
all'operatore la possibilità di scegliere tra una serie di modi di messa a punto del sistema, per una più facile ottimizzazione.

L'analisi ICP-MS è stata condotta sui diversi batch di polimero per determinare i residui di Fe, derivante dalla polimerizzazione, e di Pd e Ag, derivanti dalla preparazione del dimero precursore. I campioni sono stati sottoposti a mineralizzazione sciogliendoli a caldo in una miscela equimolare di H_2SO_4 conc e H_2O_2 30%. I campioni così ottenuti sono stati diluiti con acqua bidistillata prima di effettuare l'iniezione in ICP-MS ed il software dello strumento è in grado di calcolare direttamente i ppm di metallo tenendo conto di questa diluizione.

Caratterizzazione degli intermedi di reazione

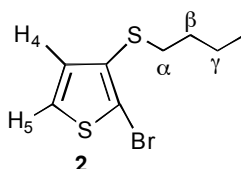
Tutti gli intermedi di reazione sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a 200.13 MHz in CDCl_3 per valutarne la purezza e confermare la struttura molecolare. I dati, riportati nel dettaglio in coda alle procedure sintetiche, sono di seguito commentati.

3-(butilsulfanil)tiofene (1)



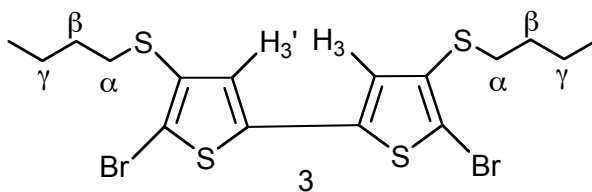
$^1\text{H NMR}$ Dallo spettro $^1\text{H NMR}$ sono evidenti nella zona aromatica i tre doppi doppietti dei protoni dell'anello tiofenico; più precisamente a 7.31 ppm si trova il protone H-5 a 7.11 ppm il protone H-2 e a 7.02 ppm il protone H-4. Nella zona alifatica si possono individuare a 2.85 ppm il tripletto dovuto a $\alpha\text{-CH}_2$, a 1.63 ppm il multipletto attribuibile a $\beta\text{-CH}_2$, a 1.43 ppm un secondo multipletto attribuibile a $\gamma\text{-CH}_2$ ed infine a 0.89 ppm si può riconoscere il tripletto del metile.

2-bromo-3-(butilsulfanil)tiofene (2)



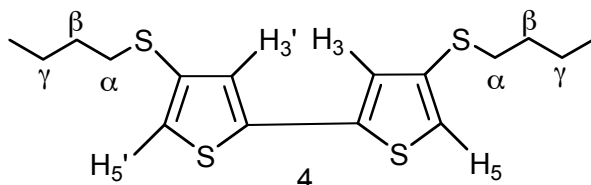
$^1\text{H NMR}$ Dallo spettro $^1\text{H NMR}$ sono evidenti i doppietti dei protoni aromatici dell'anello tiofenico e più precisamente a 6.93 ppm il doppietto dovuto ad H-4 e a 7.26 ppm il doppietto dovuto ad H-5. La regione alifatica vede a 2.85 ppm il tripletto di $\alpha\text{-CH}_2$, a 1.59 ppm il multipletto dovuto a $\beta\text{-CH}_2$, a 1.41 un secondo multipletto attribuibile a $\gamma\text{-CH}_2$ ed infine a 0.89 ppm si può riconoscere il tripletto del metile.

5,5'-dibromo-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene (3)



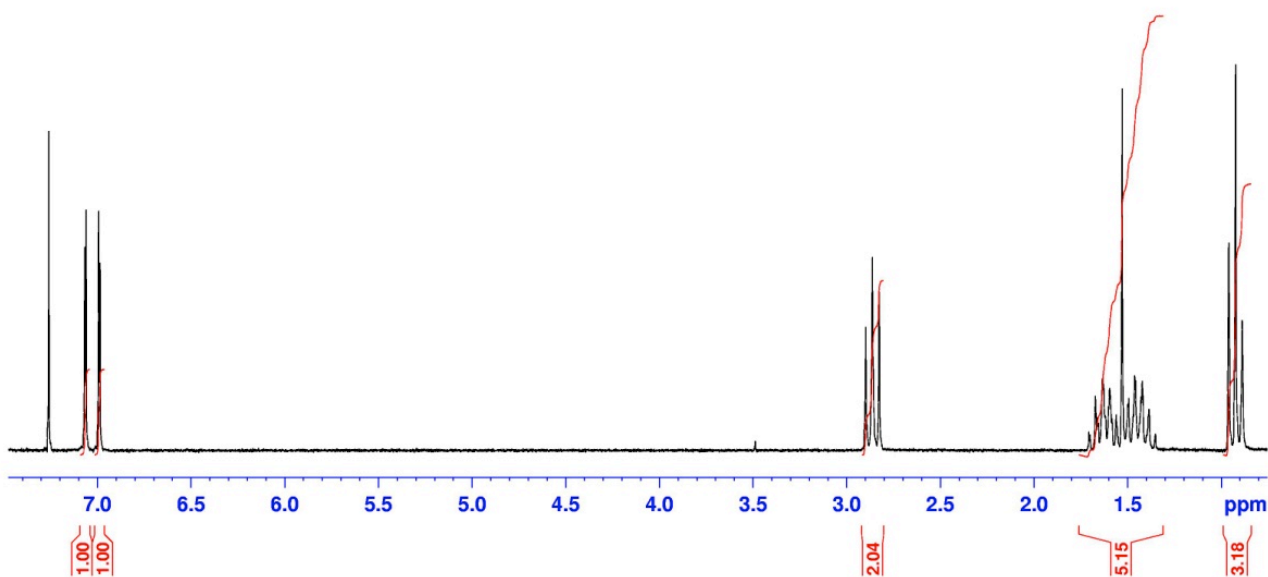
¹H NMR* I dati NMR sono in accordo con la struttura proposta.

4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene (4)

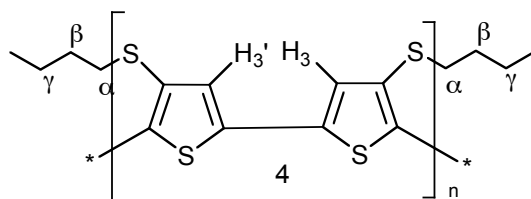


¹H NMR Nello spettro ¹H NMR a 7.06 ppm è individuato il doppietto del protone aromatico H-3, a 6.99 quello del protone H-5. Per la catena si ha a 2.86 ppm il tripletto dovuto a α-CH₂, a 1.63 ppm il multipletto dovuto a β-CH₂, a 1.44 un secondo multipletto attribuibile a γ-CH₂ ed infine a 0.93 ppm si può riconoscere il tripletto del metile.

Spettro NMR di (4)



Caratterizzazione del 1° batch di poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]



NMR Sul 1° batch (**PSBu1**) è stata fatta la caratterizzazione NMR completa.

Nello spettro ¹H NMR si osserva il segnale singolo a 7.20 ppm del protone aromatico H-3, a 2.89 ppm il tripletto dovuto a α-CH₂, a 1.62 ppm il multipletto dovuto a β-CH₂, a 1.43 un secondo multipletto attribuibile a γ-CH₂ ed infine a 0.91 ppm si può riconoscere il tripletto del metile. Altri due segnali di bassa intensità nella zona aromatica a 7.02 e 7.08 ppm corrispondono alle unità terminali di una frazione oligomerica presente in questo batch. I segnali del carbonio sono stati rilevati in inverse detection. L'esperienza HSQC consente di identificare il C-3 (127.3 ppm), C_α (35.6 ppm), C_β (31.3 ppm), C_γ (21.4 ppm) e C_{CH₃} (13.2 ppm). Gli esperimenti HMBC consentono di rilevare i segnali dei 3 carboni quaternari del tiofenene dal segnale dell'H-3: C-2 (136.2 ppm), C-4 (132.6 ppm) e C-5 (131.8 ppm). Il C-4 è identificato anche da α-CH₂. La correlazione col C-5 è presente solo nello spettro HMBC ottenuto modulando una costante di 12 Hz, e non in quello ottenuto modulando una costante di 5 Hz.

GPC L'analisi GPC mostra un unico picco, in cui si distinguono due spalle, una a bassi e l'altra ad alti tempi di ritenzione, corrispondente a una distribuzione piuttosto ampia di pesi molecolari. Il peso molecolare medio numerale M_n è di 32 kDa, il peso molecolare medio ponderale M_w è di 53 kDa, e l'indice di polidispersività risulta essere 1.65.

IR Lo spettro IR mostra il picco a 3076 cm⁻¹ caratteristico dello stretching dei legami C_β-H_β dell'anello tiofenico e, tra 2955 e 2870 cm⁻¹, gli stretching dei legami C-H alifatici. A 1478 cm⁻¹ troviamo uno stretching C=C dell'anello tiofenico, a 1464 cm⁻¹ la sovrapposizione tra scissoring dei CH₂ e bending asimmetrico dei CH₃, a 1378 cm⁻¹ la deformazione a ombrello del CH₃, a 1271 cm⁻¹ il modo di wag del CH₂S, a 932 cm⁻¹ probabilmente lo stretching del C-S, a 815 il modo di wag del C_β-H_β. Infine, sono da segnalare due bande, a 1294 e 1166 cm⁻¹ (quest'ultima a dente di sega) che sono più evidenti in questo batch, che è anche il più ricco in residui di ferro, e che calano progressivamente nei batch successivi col tenore in ferro. In letteratura (S. Hotta, W. Shimotsuma, M. Taketani, Synth. Met. **1984/85**, 10, 85-94) è riportato che in questa regione spettrale sono presenti bande correlate alla presenza di dopanti (in questo caso FeCl₃ residuo).

Uv-Vis

Il 1° batch di polimero forma un film viola scuro per deposizione da cloroformio. Questo film mostra un massimo di assorbimento a 520 nm, una spalla appena accennata a 565 nm e una seconda spalla più evidente a 620 nm. Questo accenno di struttura vibronica, indica che nel film le catene polimeriche sono disposte con un certo grado di planarità, ma dalla forma dell'assorbimento si nota che questo è affetto da una discreta componente random coil, che assorbe intorno ai 470 cm^{-1} (D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti et al. *Macromolecules* **1999**, 32, 1390-1397).

ICP-MS

Fe ed Ag sono stati determinati anche nella modalità cella di collisione/reazione (CCT^{ED}) per eliminare le interferenze molecolari dovute rispettivamente alla specie PdH e alla specie ArO, che hanno lo stesso peso molecolare dello ione da determinare. La misura è stata fatta in modalità CCT usando come discriminante l'energia cinetica (Kinetic Energy Discrimination) ed un flusso di gas (He con un 7% di H_2) di 5ml/min.

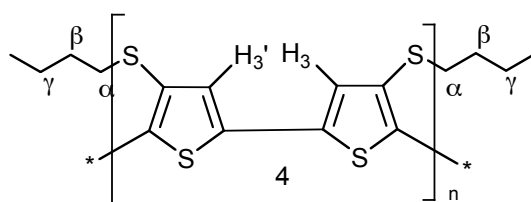
Il 1° batch contiene:

Fe = 0.16 % \pm 0.02%

Pd = 0.024 % \pm 0.002%

Ag = 0.0062 % \pm 0.0006%

Caratterizzazione del 2° batch di poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]



NMR Sul 2° batch (e di conseguenza sugli altri due che da esso derivano) non è stata effettuata una caratterizzazione completa in quanto lo spettro monodimensionale del protone riportato a pagina 2 si è rivelato identico a quello del 1° batch, a parte l'assenza dei segnali minoritari a 7.02 e 7.08 ppm, dovuti a frazioni oligomeriche, in accordo con il peso molecolare più elevato riscontrato dall'analisi GPC. L'assegnazione dei segnali NMR risulta pertanto identica.

GPC L'analisi GPC mostra una distribuzione bimodale di pesi molecolari. Si distinguono cioè due picchi, uno a bassi pesi molecolari, caratterizzato da un M_n e un M_w , rispettivamente di 48 e 69 kDa, l'altro ad alti pesi molecolari, caratterizzato da un M_n e un M_w , rispettivamente di 268 e 321 kDa. L'indice di polidispersività è 1.20 per il primo picco e 1.45 per il secondo.

IR Lo spettro IR non mostra variazioni rispetto a quello del 1° batch, se non nell'intensità delle bande a 1294 e 1166 cm⁻¹, che risultano meno intense, in accordo col minor tenore di ferro riscontrato nel campione (vedi ICP-MS). L'attenuazione della prima di queste due bande fa emergere un assorbimento a 1223 cm⁻¹, presumibilmente dovuto a uno stretching d'anello (S. Hotta, W. Shimotsuma, M. Taketani, Synth. Met. **1984/85**, 10, 85-94). Le bande a 3400 e 1636cm⁻¹ vengono attribuite a residui di umidità presenti nel campione.

Uv-Vis Lo spettro elettronico del film polimerico è simile a quello del 1° batch ma con una struttura vibronica più evidente, corrispondente a una maggior planarizzazione delle catene polimeriche. I massimi osservati sono a 530, 570 e 620 nm.

ICP-MS

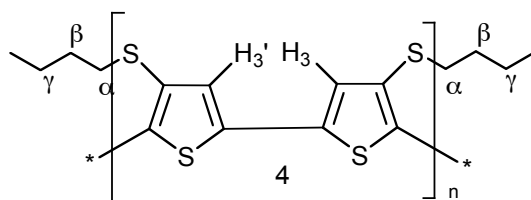
Il 2° batch contiene:

Fe = 0.092 % ± 0.005%

Pd= 0.00041 % ± 0.00002%

Ag= 0.00097 % ± 0.00005%

Caratterizzazione del 3° batch di poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]



NMR Dato che il 3° e il 4° batch sono stati ottenuti dal 2° tramite lavaggi successivi con EDTA e idrazina, su di essi non è stata effettuata né la caratterizzazione NMR né quella GPC. Abbiamo ritenuto comunque opportuno non limitare la caratterizzazione alla sola analisi ICP-MS, per verificare se possono esistere correlazioni tra bande spettrali e impurezze metalliche presenti.

IR Le variazioni più significative nello spettro IR rispetto al 2° batch sono l'ulteriore diminuzione dell'intensità delle bande a 1294 e 1166 cm^{-1} . Nella regione spettrale sotto ai 1170 cm^{-1} in questo campione cominciano a emergere quattro bande (1146, 1096, 1077, 1020 cm^{-1}). Le bande a 3400 e 1636 cm^{-1} vengono attribuite a residui di umidità presenti nel campione.

Uv-Vis Lo spettro elettronico del 3° batch ha una struttura vibronica ancora più evidente di quella del 2° batch, con massimi ulteriormente spostati verso il rosso, a 540, 580 e 634 nm. In questo campione la componente random coil è la più bassa.

ICP-MS

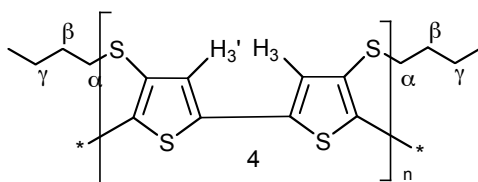
Il 3° batch contiene:

Fe = 0.07 % \pm 0.01%

Pd = 0.0007 % \pm 0.0001%

Ag = 0.007 % \pm 0.001%

Caratterizzazione del 4° batch di poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]



NMR

Dato che il 3° e il 4° batch sono stati ottenuti dal 2° tramite lavaggi successivi con EDTA e idrazina, su di essi non è stata effettuata né la caratterizzazione NMR né quella GPC. Abbiamo ritenuto comunque opportuno non limitare la caratterizzazione alla sola analisi ICP-MS, per verificare se possono esistere correlazioni tra bande spettrali e impurezze metalliche presenti.

IR

Lo spettro IR di questo batch è molto simile a quello del precedente, a parte il fatto che le bande sotto i 1170 diventano ancora più evidenti e scompare quella a 1020cm⁻¹.

Uv-Vis

Lo spettro elettronico del 4° batch, pur essendo simile come struttura vibronica a quello del 3° batch, risulta affetto da una maggior componente random coil, che assorbe intorno ai 470 cm⁻¹ (D. Iarossi, A. Mucci, L. Schenetti et al. *Macromolecules* **1999**, 32, 1390-1397). Il massimo di assorbimento si trova a 575 nm, con una spalla a sinistra a 535 nm, mentre un secondo massimo è a 625 nm.

ICP-MS

Il 4° batch contiene:

Fe = 0.018% ± 0.002 %

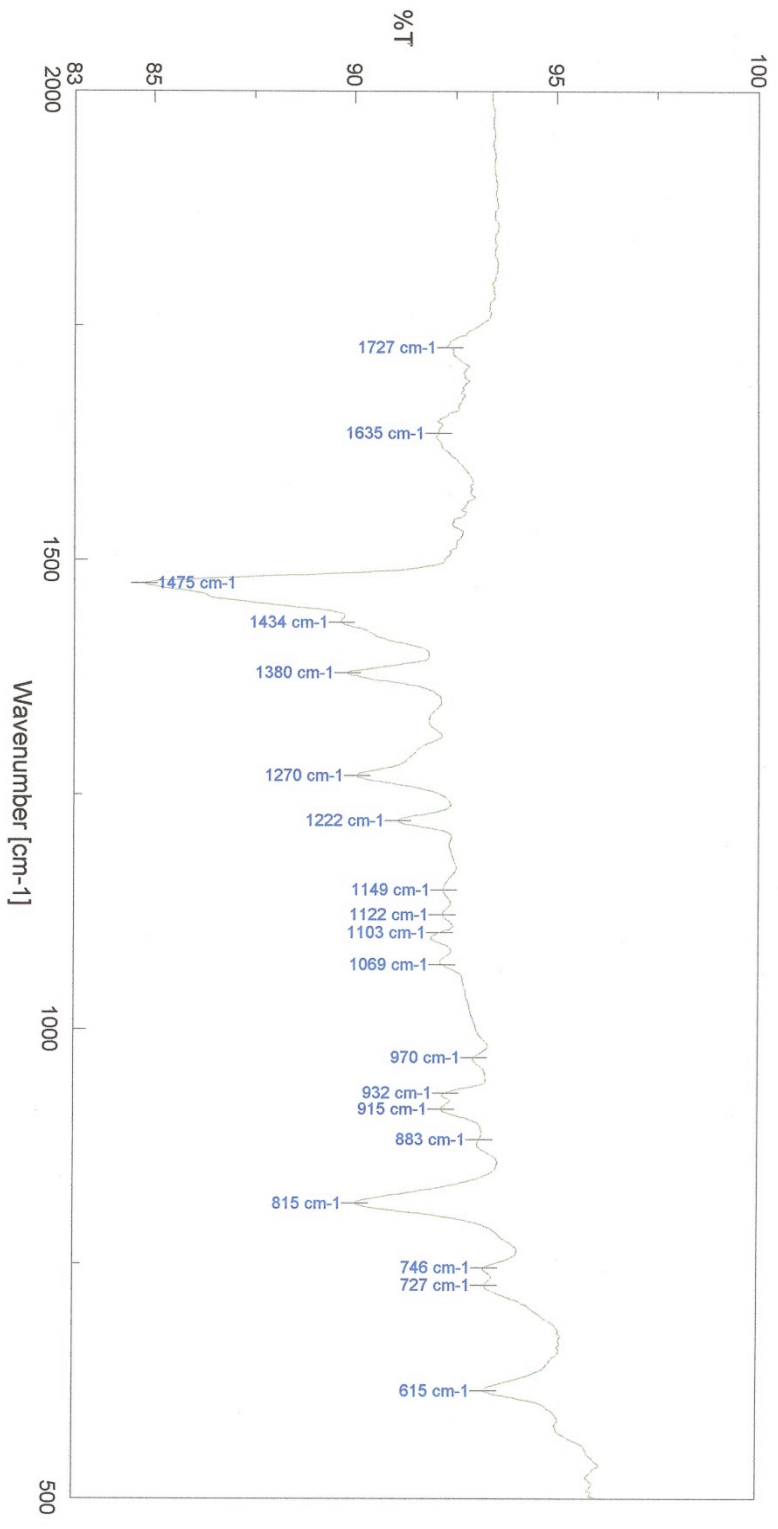
Pd= 0.0017% ± 0.0002%

Ag=0.0011% ± 0.0001 %

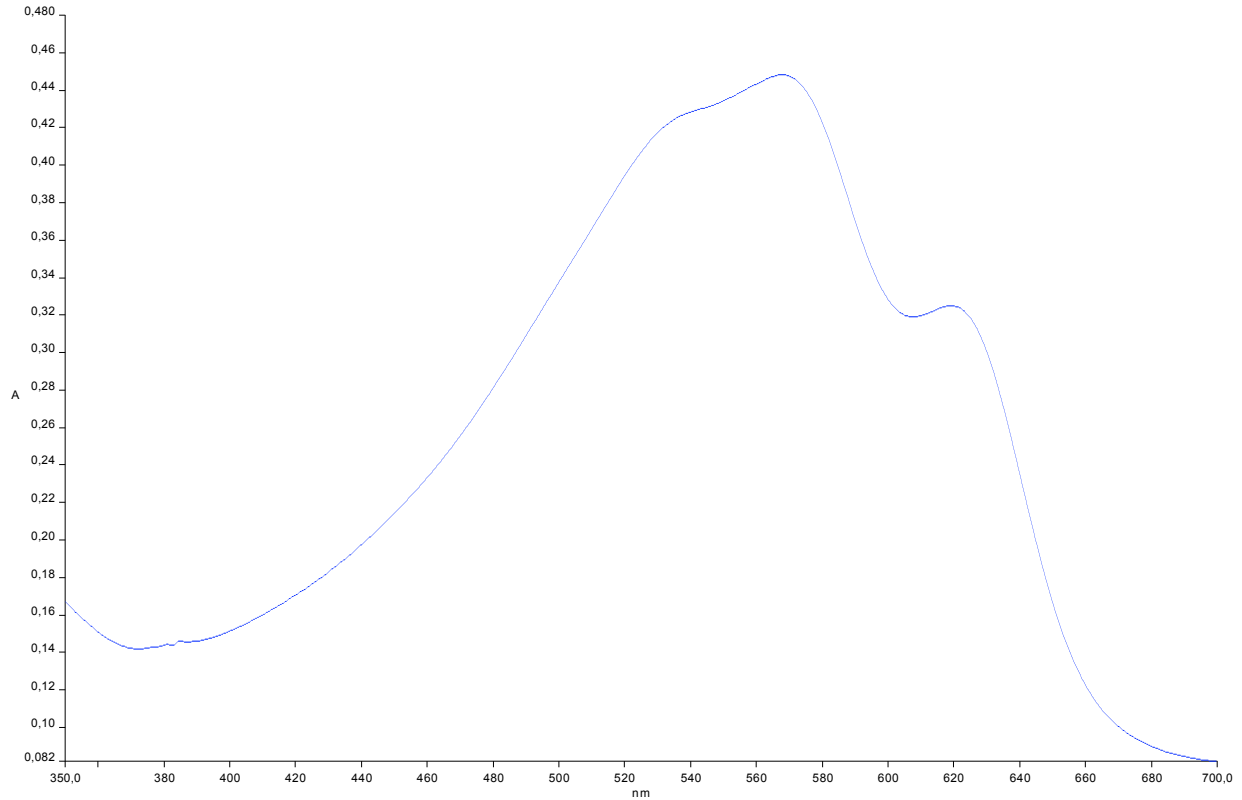
[Comment]
Sample Name
Comment
User
Division
Company

PSBut 3^o batch+EDTA+NH₄-128
LADAC

PSBu3^o batch+EDTA+NH₄-128-bc-sm

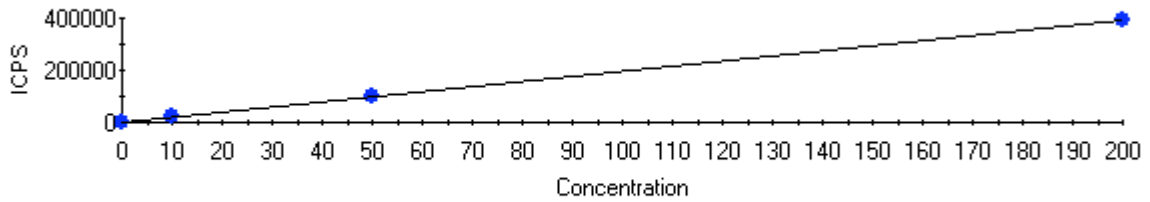


UV-Vis



ICP

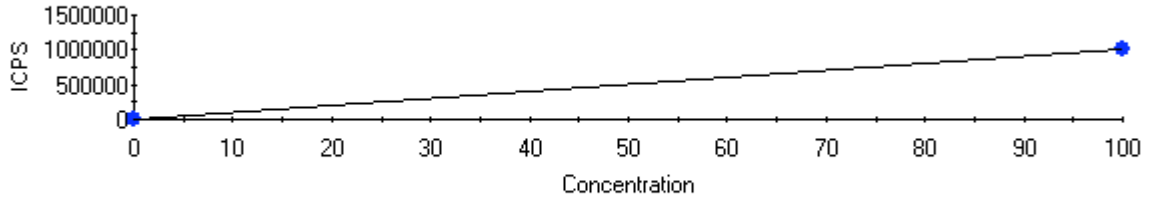
56Fe-5.0KED FQ Block 1



Intercept CPS=1108,400940 Intercept Conc=0,572256
Sensitivity=1936,898594 Correlation Coeff=0,999979

Label	Defined	Measured	Error	Mean CPS	% Error
blank	0,000	-0,000	0,000	1108,40	0,00
std10ppb	10,000	10,667	0,667	21769,03	6,67
std50ppb	50,000	49,217	0,783	96437,56	1,57
std200ppb	200,000	200,162	0,162	388802,48	0,08

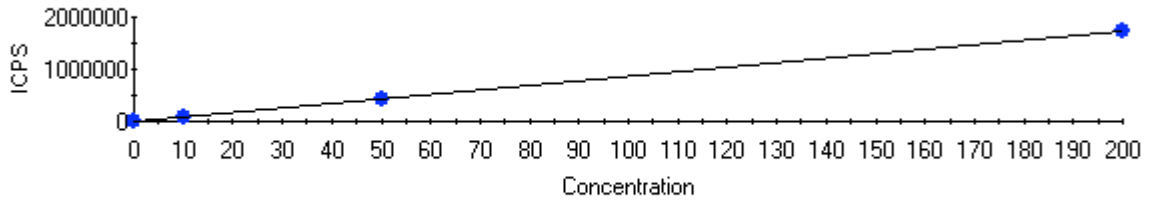
105Pd FQ Block 1



Intercept CPS=75,000311 Intercept Conc=0,007331
Sensitivity=10231,193253 Correlation Coeff=1,000000

Label	Defined	Measured	Error	Mean CPS	% Error
blank	0,000	-0,000	0,000	75,00	0,00
stdPd100ppb	100,000	100,000	0,000	1023194,33	0,00

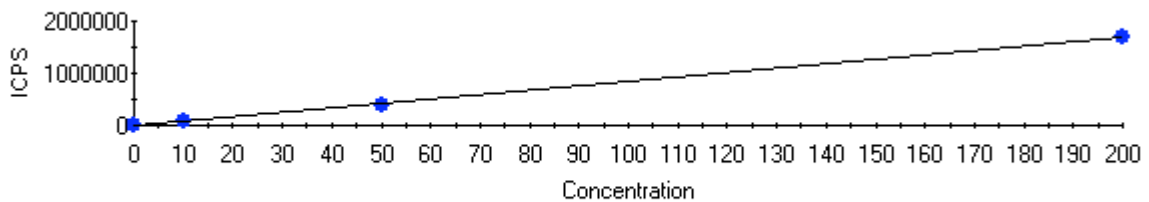
107Ag-5.0KED FQ Block 1



Intercept CPS=32,333392 Intercept Conc=0,003731
Sensitivity=8666,497977 Correlation Coeff=0,999884

Label	Defined	Measured	Error	Mean CPS	% Error
blank	0,000	-0,000	0,000	32,33	0,00
std10ppb	10,000	9,273	0,727	80398,96	7,27
std50ppb	50,000	47,118	2,882	408378,97	5,76
std200ppb	200,000	200,757	0,757	1739891,41	0,38

109Ag-5.0KED FQ Block 1



Intercept CPS=28,666712 Intercept Conc=0,003414
Sensitivity=8397,586506 Correlation Coeff=0,999886

Label	Defined	Measured	Error	Mean CPS	% Error
blank	0,000	0,000	0,000	28,67	0,00
std10ppb	10,000	9,286	0,714	78006,58	7,14
std50ppb	50,000	47,142	2,858	395908,25	5,72
std200ppb	200,000	200,750	0,750	1685845,80	0,38

User Pre-dilution: 10,000

Run	Time	56Fe-5.0KED	105Pd	107Ag-5.0KED	109Ag-5.0KED
		ppb	ppb	ppb	ppb
1	12:18:00	66,920	6,390	4,244	4,235
2	12:18:06	67,520	6,630	4,314	4,337
3	12:18:13	66,050	6,439	4,166	4,273
x		66,830	6,486	4,241	4,281
□		0,739	0,127	0,074	0,052
%RSD		1,105	1,961	1,743	1,209

Come si può notare nella tabella riportata il contenuto di Fe, Pd e Ag nel polimero del 4° batch è rispettivamente di 66.83, 6.486 e 4.261 ppb pari ad un contenuto percentuale di **Fe = 0.018%** , **Pd= 0.002%** e **Ag=0.000%**

Conclusioni Punto A

L'attività dell'unità di ricerca di Modena si è concretizzata nella produzione di 1.6 g di **poli[4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]** suddivisi in 5 batch (di cui il 5° difficilmente solubile) a differente grado di purezza e distribuzione dei pesi molecolari.

Nella Tabella successiva vengono riportati i pesi molecolari e il contenuto in metalli per ciascun batch, in modo da rendere più agevole ed immediato un confronto.

N° batch	M _n	M _w	% Fe	% Pd	% Ag
1	32000	53000	0.16 ± 0.02	0.024± 0.002	0.0062± 0.0006
2	268000 48000	321000 70000	0.09 ± 0.02	0.0004 ± 0.0001	0.0009 ± 0.0002
3	268000 48000	321000 70000	0.07± 0.01	0.0007 ± 0.0001	0.007 ± 0.001
4	268000 48000	321000 70000	0.018± 0.002	0.0017± 0.0002	0.0011 ± 0.0001

Dall'analisi dei dati riportati in Tabella è possibile osservare che il contenuto di Fe diminuisce progressivamente andando dal 1° al 4° batch, a dimostrazione del fatto che le tecniche di pulizia utilizzate sono state efficaci. In particolare si nota che un calo significativo è presente nel passaggio dal 3° al 4° batch, a sottolineare la maggiore efficacia del trattamento con idrazina rispetto a quello con EDTA. Per il Pd, già presente in quantità ridotta, il primo trattamento con EDTA sembra efficace mentre ulteriori trattamenti fanno oscillare il contenuto di Pd probabilmente solo in relazione a fatti fortuiti. Lo stesso dicasi per il contenuto in Ag che appare già basso nel 1° batch.

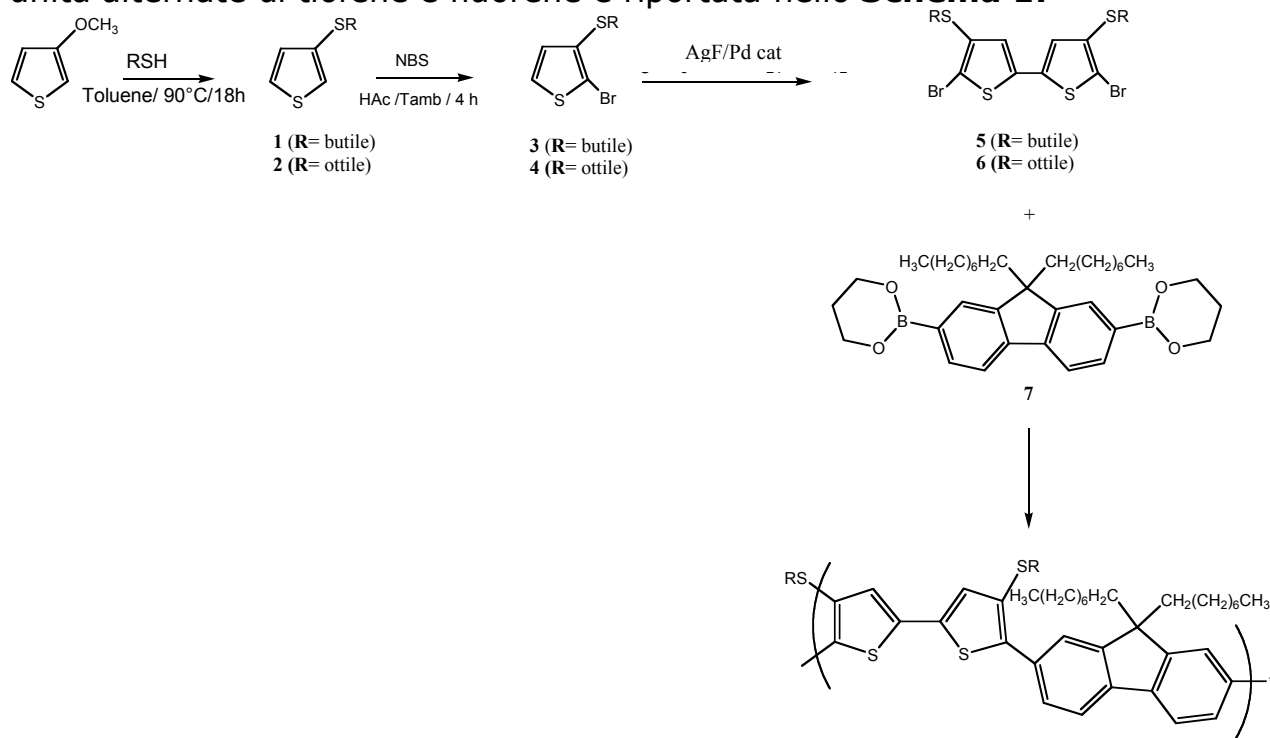
Il dato spettrale che appare più in relazione col contenuto in ferro dei vari batch è, inoltre, la forma dello spettro IR nella zona 1300-1000 cm⁻¹, nella quale si assiste alla progressiva riduzione di intensità di due bande principali (a 1294 e 1166 cm⁻¹) col contenuto in Fe del campione. Queste bande sono probabilmente originate da piccole percentuali di polimero dopato da ioni Fe³⁺ residui.

Non si nota, invece una correlazione tra spettro elettronico e contenuto in Fe. Infatti la struttura vibronica, che è indice di una planarizzazione delle catene polimeriche nella fase aggregata, pur essendo più evidente nei batch derivati da **PSBu2**, di quanto lo sia nello spettro del 1° batch, che è costituito da catene mediamente più corte, è maggiore nel 3° batch e non nel 4°. Probabilmente le differenze osservate sono da mettere più in relazione a una diversa velocità di deposizione (il casting non è stato effettuato in condizioni controllate) che a un differente contenuto in Fe.

Punto B

Sintesi di poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(alchilsulfanil)-2,2'-bitiofeni]

La procedura sintetica utilizzata per l'ottenimento dei copolimeri formati da unità alternate di tiofene e fluorene è riportata nello **Schema 1**.



Schema 1. Schema sintetico della procedura utilizzata per l'ottenimento dei copolimeri fluorene-alt-tiofene **8** e **9**

Il poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (**FluoCoSBu**) **8** ed il poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (**FluoCoSott**) **9** sono stati ottenuti attraverso accoppiamento di Suzuki dei rispettivi bitiofeni bromurati **5** e **6** con l'estere boronico commerciale del diottilfluorene **7**. I dimeri bromurati **5** e **6** sono stati ottenuti attraverso omoaccoppiamento palladio-catalizzato dei rispettivi monomeri bromurati **3** e **4**. A loro volta i monomeri bromurati **3** e **4** sono stati ottenuti per bromurazione dei corrispondenti 3-alchilsulfaniltiofeni **1** e **2** generati per sostituzione nucleofila da parte dei rispettivi tioli alifatici sul 3-metossitiofene commerciale. Di seguito viene riportata la descrizione dettagliata della procedura sintetica utilizzata per la sintesi dei vari sintoni.

Sintesi del 3-ottilsulfaniltiofene (2)

In un pallone a tre colli da 250 ml munito di refrigerante, ingresso per Ar e gorgogliatore, si caricano 12.8 g (0.11 moli) di 3-metossitiofene commerciale (Aldrich), 100 ml di toluene anidro, 0.95 g ($5.0 \cdot 10^{-3}$ moli) di acido p-toluensolfonico, 20.9 g (0.14 moli) di ottantiolo. La miscela viene agitata per 18 ore a 90°C, poi viene raffreddata e diluita con 100 ml di etere dietilico e

successivamente lavata con NaOH 1N (2x50ml) e poi con acqua. Dalle fasi organiche riunite e anidrificate su MgSO₄, dopo rimozione del solvente e distillazione dell'eccesso di ottantiolo, si ottiene un olio giallo paglierino che viene distillato in vuoto (120°C, 0.5 mmHg) fornendo 17.7 g (70%) di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**). B.p. 115°C/0.5 mmHg, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.33 (dd, J₂₅ = 3.0 Hz, J₄₅ = 5.0 Hz, H-5), 7.13 (dd, J₂₄ = 1.3 Hz, J₂₅ = 3.0 Hz, H-2), 7.04 (dd, J₂₄ = 1.3 Hz, J₄₅ = 5.0 Hz, H-4), , 2.86 (t, α-CH₂), 1.64 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.29 (m, δεφη-CH₂), 0.90 (t, J = 6.9 Hz, CH₃).

Sintesi del 2-bromo-3-ottilsulfaniltiofene (4)

In un pallone da 250 ml a 2 colli munito di termometro, viene caricata una soluzione di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**) (19.9 g, 1 moli) in CH₃COOH glaciale (170 ml). Dopo aver raffreddato la miscela con un bagno di ghiaccio, si inizia ad aggiungere a piccole porzioni e sotto agitazione, N-bromosuccinimide (NBS) (15.2 g, 1.1 mmoli), controllando che la temperatura della miscela non superi i 17 °C. Si lascia reagire per 4 h e poi si diluisce con H₂O (150 ml) e si estrae con Et₂O (3 x 60ml). L'estratto etero viene più volte lavato con una soluzione satura di NaHCO₃ fino a cessazione dell'effervescenza, poi con H₂O e successivamente anidrificato su MgSO₄. Dopo eliminazione del solvente, si ottiene un olio bruno che viene distillato fornendo 20.0 g (83%) di un olio giallo paglierino. B. p. 123 °C/0.05 mmHg, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.27 (d, J = 5.4 Hz, H-5) 6.94 (d, J = 5.4 Hz, H-4), 2.86 (t, J = 7.2 Hz, α-CH₂), 1.60 (m, β-CH₂), 1.41 (m, γ-CH₂), 1.29 (m, δεφη-CH₂), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, CH₃). (Spettro ¹H-NMR di (**4**) in Allegato **1**) e commenti sullo spettro a pag 12)

Sintesi del 5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (6)

Una soluzione di 2-bromo-3-butilsulfaniltiofene (**3**) (19.4 g, 77.2 mmoli) in 260 ml DMSO viene posta in un pallone a 2 colli da 500 ml munito di ingresso per Ar e gorgogliatore. Si aggiungono 8.97 g (0.15 moli) di KF e 0.29 g (0.7 mmoli) di catalizzatore PdCl₂(PhCN)₂. La miscela viene scaldata per 1 ora a 60°C sotto agitazione, dopodiché si aggiunge AgNO₃ (26.4 g, 0.15 moli) e si lascia sotto agitazione a 60°C per 17ore. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, si filtra su celite lavando bene con diclorometano. Quindi si trasferisce il tutto in imbuto separatore e si lava bene con acqua (2x200ml) riprendendo con diclorometano. La fase organica, anidrificata e concentrata al rotavapor, fornisce un solido marrone che viene estratto in soxhlet con etere dietilico. L'estratto viene rotavaporato e ricristallizzato da acetone, filtrato, asciugato e nuovamente disciolto in diclorometano (150ml) e messo sotto agitazione per 2 o 3 ore con una soluzione acquosa 6 N di ammoniaca (150ml). Nuovamente si trasferisce il tutto in imbuto separatore, si elimina la fase ammoniacale, si lava bene con acqua (2x100ml) e si rotavapora la fase organica. Dopo ricristallizzazione da acetone si ottengono 8.45 g (44%) di un solido beige scuro. M.p 90°C, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 6.92 (s, H-3 H-3'), 2.88 (t, α-CH₂), 1.61 (m, β-CH₂), 1.48 (m, γ-CH₂), 0.93 (t, CH₃).

Sintesi del poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (8)

Una soluzione (10 ml) acquosa 2M di Na₂CO₃ viene degasata per 1 ora in Schlenk gorgogliando Argon. In maniera analoga 25 ml di toluene vengono inseriti in un secondo Schlenk. A questo secondo Schlenk vengono aggiunti 0.3 g (0.6 mmoli) di 5,5'-dibromo-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'bitiofene (**5**), 0.33 g (0.6 mmoli) di estere boronico del diottilfluorene **7**, 0.03g (0.03 mmoli) di Pd(PPh₃)₄ e 10 ml di NaHCO₃. La soluzione viene agitata per 72 ore a 90°C, poi si aggiungono 0.15 g (0.92 mmoli) di 2-bromotiofene e si lascia reagire ancora per 2 ore. Dopo raffreddamento, la soluzione viene versata in 400 ml di metanolo + 20 ml di acqua: si osserva la formazione di un precipitato giallo-marrone. Al fine di ridurre al minimo il contenuto in metalli, il polimero è stato trattato con EDTA 0.1M (2* 100 ml) e successivamente lavato con acqua (2*100 ml). Dopo eliminazione del solvente rimane una pellicola giallognola (360 mg, 80%) facilmente rimovibile dalle pareti del pallone.¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 7.77 (dd, J_{3,4}=7.9, J_{1,4} not res, H4), 7.75 (broad s, H1), 7.65 (dd, J_{3,4}=7.9, J_{1,3} not res, H3), 7.23 (s, H3'), 2.84 (t, α-CH₂), 2.05 (t, 9-αCH₂) 1.21 (m, 9- ηCH₂), 1.12 (m, 9-γδϵCH₂) 0.86 (t, CH₃), 0.82 (t, 9-CH₃) 0.80 (t, 9-βCH₂).

Sintesi del poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (9)

Una soluzione (31 ml) acquosa 2M di Na₂CO₃ viene degasata per 1 ora in Schlenk gorgogliando Argon. In maniera analoga 80 ml di toluene anidro vengono inseriti in un secondo. A questo secondo Schlenk vengono aggiunti 1.0 g (1.63 mmoli) di 5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (**6**), 0.91 g (1.63 mmoli) di estere boronico del diottilfluorene **7**, 0.09 g (0.08 mmoli) di Pd(PPh₃)₄ e 31 ml di NaHCO₃. La soluzione viene agitata per 72 ore a 90°C, poi si aggiungono 0.50 g (3 mmoli) di 2-bromotiofene e si lascia reagire ancora per 2 ore. Dopo raffreddamento, la soluzione viene versata in 400 ml di metanolo + 20 ml di acqua: si osserva la formazione di un precipitato giallo-marrone. Al fine di ridurre al minimo il contenuto in metalli, il polimero è stato trattato con EDTA 0.1M (2X100 ml) e successivamente lavato con acqua (2X100 ml). Dopo eliminazione del solvente rimane una pellicola giallognola (800 mg, 57%) più difficile da rimuovere dalle pareti del pallone rispetto a **FluoCoSBu 8**. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): 7.76 (s, H4), 7.76 (s, H1), 7.66 (s, H3), 7.23 (s, H3'), 2.83 (t, SCH₂), 2.05 (t, 9-αCH₂) 1.57 (m, SCH₂CH₂) 1.33 (m, δϵφ-CH₂), 1.15 (m, t, 9-φCH₂) 1.12 (m, 9-δϵCH₂) 1.10 (m, 9- γCH₂) 0.86 (t, CH₃) 0.82 (t, 9-CH₃) 0.8 (t, 9-βCH₂)

Caratterizzazione

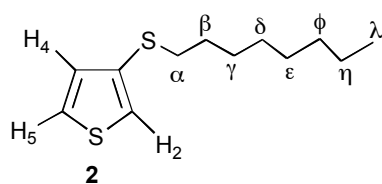
Tecniche analitiche utilizzate

Su **FluoCoSBu** e **FluoCoSOtt** sono state effettuate diverse analisi al fine di investigare la struttura, la purezza e il peso molecolare del polimero. Le tecniche utilizzate sono: Risonanza Magnetica Nucleare (**$^1\text{H-NMR}$** , **$^{13}\text{C-NMR}$** , **HSQC**, **HMBC**) utilizzata anche per caratterizzare gli intermedi di reazione, Gel Permeation Chromatography (**GPC**), Spettroscopia Infrarossa (**IR**), Spettroscopia UV-Visibile (**UV-Vis**), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (**ICP-MS**).

Caratterizzazione degli intermedi di reazione

Tutti gli intermedi di reazione sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a 200.13 MHz in CDCl_3 per valutarne la purezza e confermare la struttura molecolare. I dati, riportati nel dettaglio in coda alle procedure sintetiche, sono di seguito commentati.

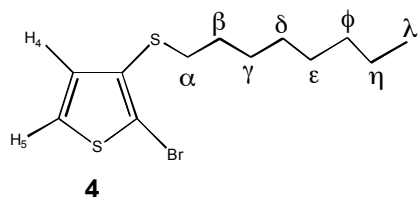
3-(ottilsulfanil)tiofene (2)



$^1\text{H NMR}$

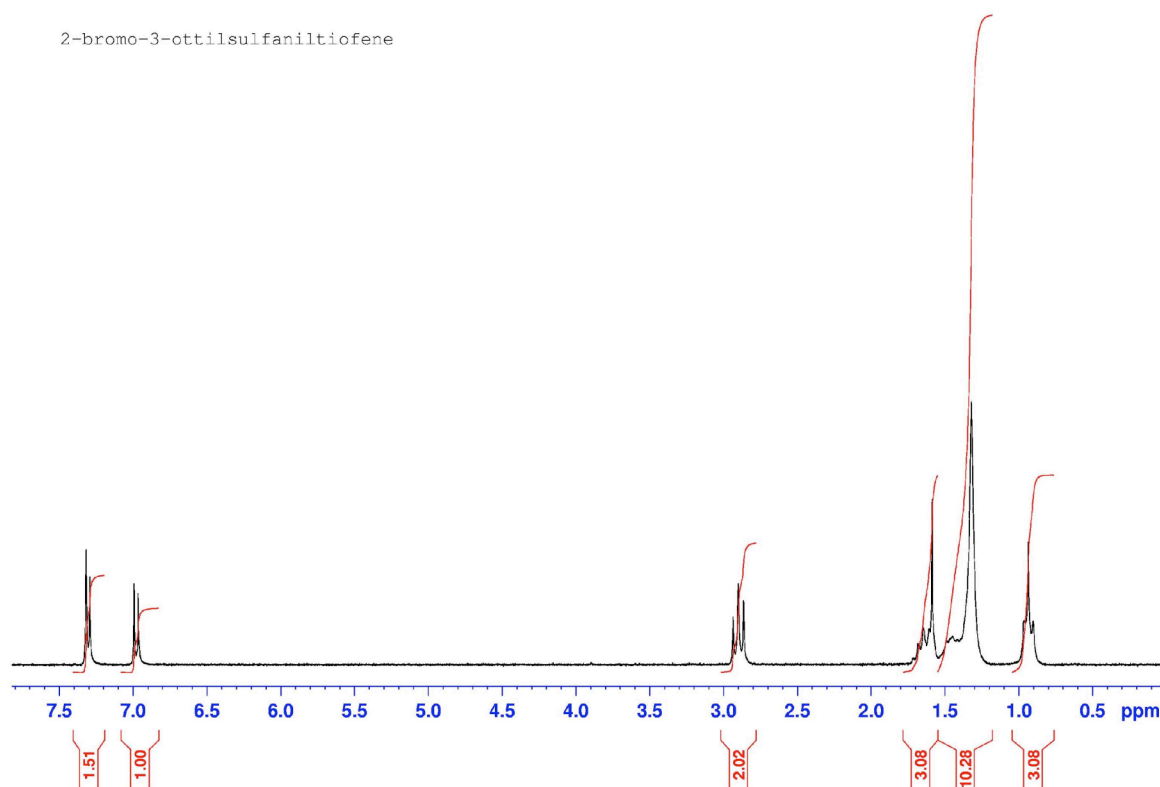
Lo spettro $^1\text{H NMR}$ a 200 MHz in CDCl_3 mostra nella zona aromatica i tre doppi doppietti dei protoni dell'anello tiofenico; a 7.33 ppm si trova il protone H-5, a 7.13 ppm il protone H-2 e a 7.04 ppm il protone H-4. Nella zona alifatica si possono individuare a 2.86 ppm il tripletto dovuto a $\alpha\text{-CH}_2$, a 1.64 ppm il multipletto attribuibile a $\beta\text{-CH}_2$, a 1.41 ppm il multipletto relativo a $\gamma\text{-CH}_2$ a 1.29 ppm il multipletto attribuibile ai $\delta\epsilon\phi\eta\text{-CH}_2$ ed infine a 0.90 ppm si può riconoscere il tripletto del metile.

2-bromo-3-(ottilsulfanil)tiofene (4)

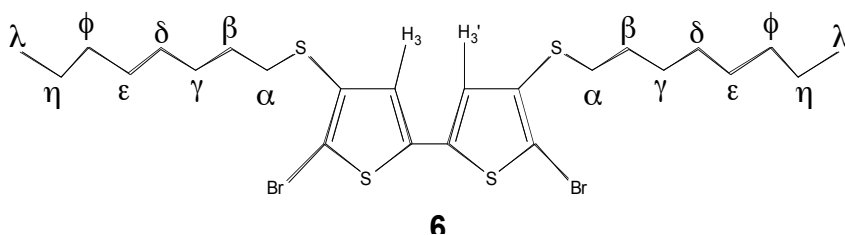


$^1\text{H NMR}$ Dallo spettro $^1\text{H NMR}$ registrato a 400 MHz in CDCl_3 sono evidenti i doppietti dei protoni aromatici dell'anello tiofenico e più precisamente a 7.27 ppm il doppietto dovuto ad H-5 e a 6.94 ppm il doppietto dovuto ad H-4 con

una $J_{4,5}$ di 5.6 Hz. La regione alifatica vede a 2.86 ppm il tripletto di α -CH₂, a 1.60 ppm il multipletto dovuto a β -CH₂, a 1.41 il multipletto attribuibile a γ -CH₂, a 1.29 il multipletto dovuto a $\delta\epsilon\eta$ -CH₂ ed infine a 0.89 ppm si può riconoscere il tripletto del metile.

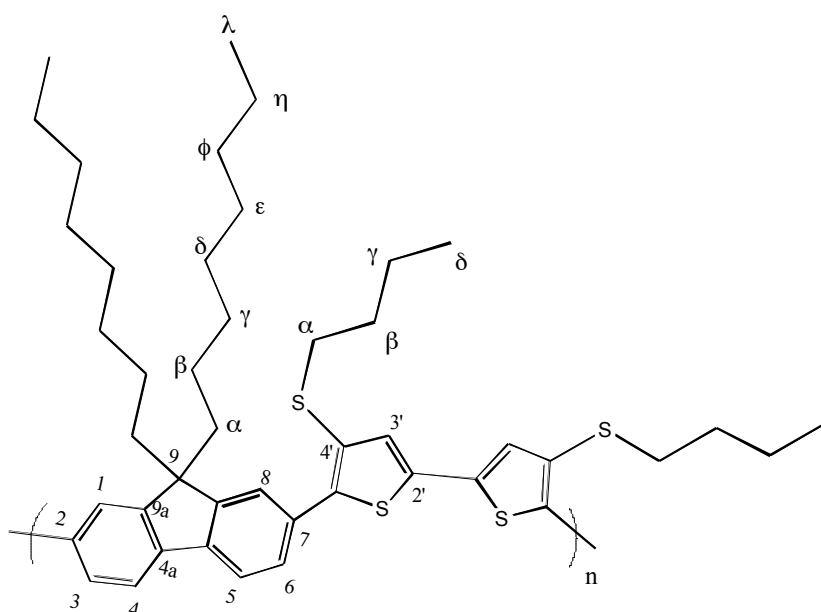


5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiofene (6)



¹H NMR Nello spettro ¹H NMR a 6.92 ppm si individua il singoletto attribuibile ai protoni aromatici H-3 ed H-3' mentre la catena è caratterizzata da un tripletto a 2.88 ppm attribuibile ai protoni di α -CH₂, da un multipletto a 1.61 ppm dovuto a β -CH₂, e da un secondo multipletto a 1.48 ppm attribuibile a γ -CH₂ ed infine il tripletto del metile a 0.93 ppm.

Caratterizzazione del poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]*



NMR

Lo spettro ^1H NMR mostra che il polimero è formato da unità alternate di fluorene e di bitiofene in rapporto 1:1 come si può dedurre dal rapporto tra l'integrale dovuto ai tre protoni aromatici del fluorene (tra 7.6 e 7.8 ppm) e quello dovuto al protone H3' dell'unità bitiofenica (7.23 ppm). Le risonanze nella zona aromatica sono: 7.77 (dd, $J_{3,4}=7.9$, $J_{1,4}$ not res, H4), 7.75 (broad s, H1), 7.65 (dd, $J_{3,4}=7.9$, $J_{1,3}$ not res, H3), 7.23 (s, H3'). Le risonanze dovute ai protoni della catena S-Butilica sono le seguenti: 2.84 ppm (t, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.56 ppm (m, $\beta\text{-CH}_2$), 1.37 ppm (m, $\gamma\text{-CH}_2$) e 0.86 ppm (t, CH_3) mentre quelli della catena alchilica in posizione 9 del fluorene sono: 2.05 ppm (t, $9\text{-}\alpha\text{CH}_2$) 1.21 ppm (m, $9\text{-}\eta\text{CH}_2$), 1.12 ppm (m, $9\text{-}\gamma\delta\epsilon\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, 9-CH_3), 0.80 ppm (t, $9\text{-}\beta\text{CH}_2$)

Lo spettro ^{13}C mostra le risonanze dei carboni aromatici nella zona tra 118-160 ppm, mentre i carboni delle catene alifatiche son compresi tra 13 e 56 ppm. L'attribuzione delle risonanze ai corrispondenti carboni è stata ottenuta attraverso spettri di correlazione H,C in "inverse detection". Dallo spettro HSQC con una modulazione $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$, si assegnano le coppie H,C direttamente legate e dallo spettro HMBC che si ottiene per modulazione di $^n\text{J}(\text{H},\text{C})$ si assegnano le coppie H,C connesse attraverso ^2J o ^3J .

GPC

L'analisi GPC mostra un unico picco. Il peso molecolare medio numerale M_n è di 24 kDa, il peso molecolare medio ponderale M_w è di 33 kDa, e l'indice di polidispersività risulta essere 1.44. Il peso molecolare dell'unità fluorene-bitiofene è 743.4 Da per cui il polimero è formato da 32 unità fluorene-bitiofene.

IR

Lo spettro IR mostra il picco a 3057 cm^{-1} caratteristico dello stretching dei legami C-H dell'anello tiofenico e fluorenico e, tra 2955 e 2854 cm^{-1} , gli stretching dei legami C-H alifatici. A 1607 e 1498 cm^{-1} troviamo gli stretching degli anelli aromatici, a 1467 cm^{-1} la sovrapposizione tra scissoring dei CH_2 e bending asimmetrico dei CH_3 , a 1377 cm^{-1} la deformazione a ombrello del CH_3 , a 1270 cm^{-1} il modo di wag del CH_2S , a 932 cm^{-1} lo stretching del C-S, a 817 il modo di wag del C-H aromatici.

Uv-Vis

Lo spettro UV-Vis del **FluoCoSBu** registrato su film ottenuto per casting da una soluzione in cloroformio mostra un massimo di assorbimento a 410 nm . Il risultato è in accordo con quanto riportato nel Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry vol. 44 pp. 243-253 (2006) relativamente a copolimeri analoghi.

ICP-MS

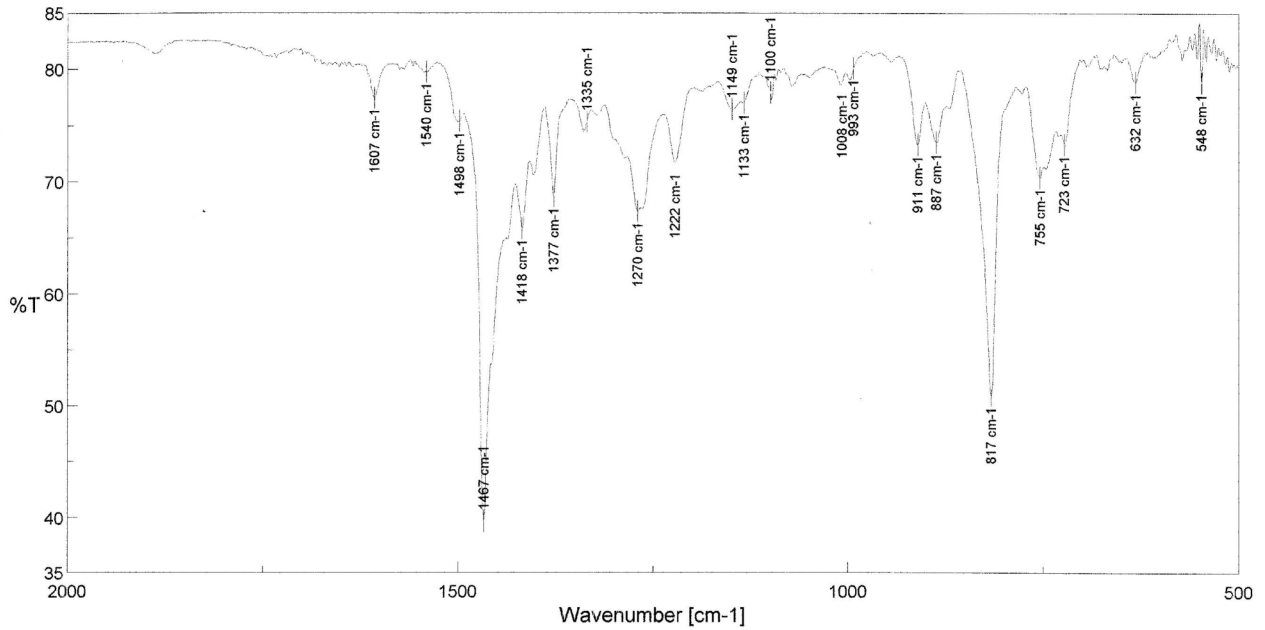
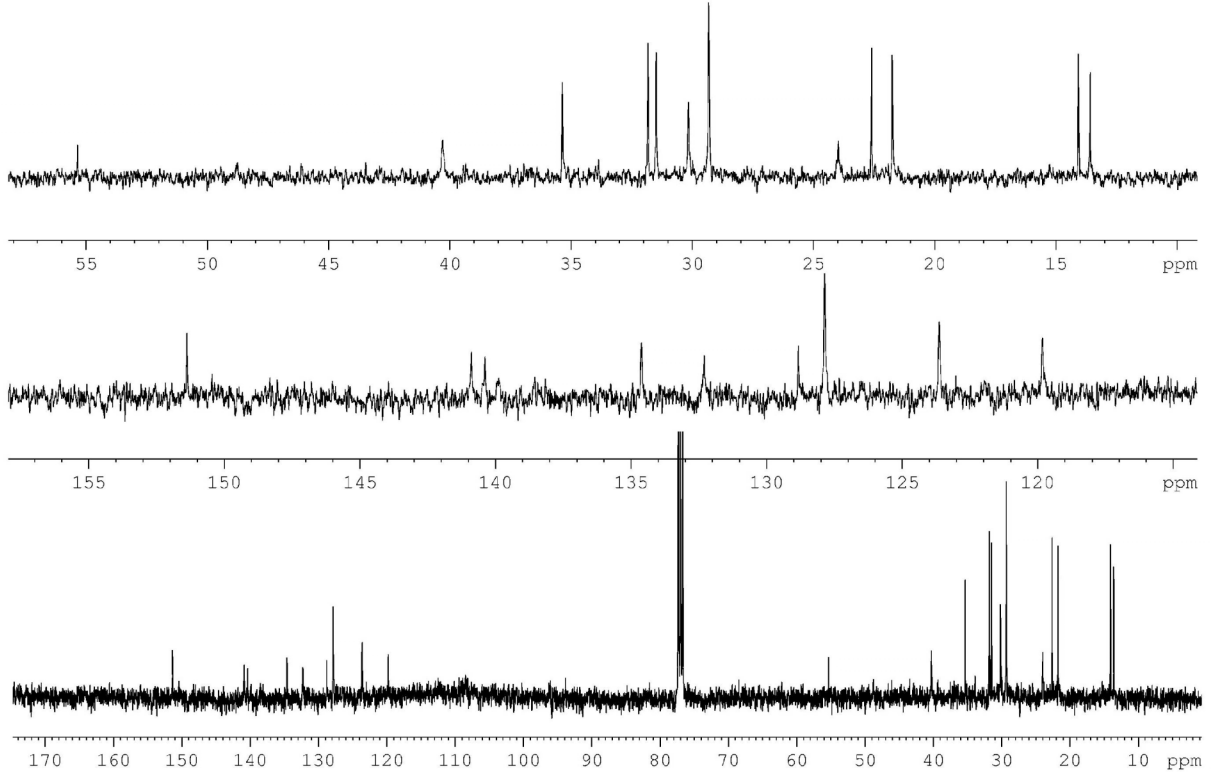
Ag è stato determinato nella modalità cella di collisione/reazione (CCT^{ED}) per eliminare le interferenze molecolari dovute alla specie PdH che ha lo stesso peso molecolare dello ione da determinare. La misura è stata fatta in modalità CCT usando come discriminante l'energia cinetica (Kinetic Energy Discrimination) ed un flusso di gas (He con un 7% di H_2) di 5 ml/min .

Il polimero **FluoCoSBu** contiene:

Pd = $0.48\% \pm 0.03\%$

Ag = $0.20\% \pm 0.01\%$

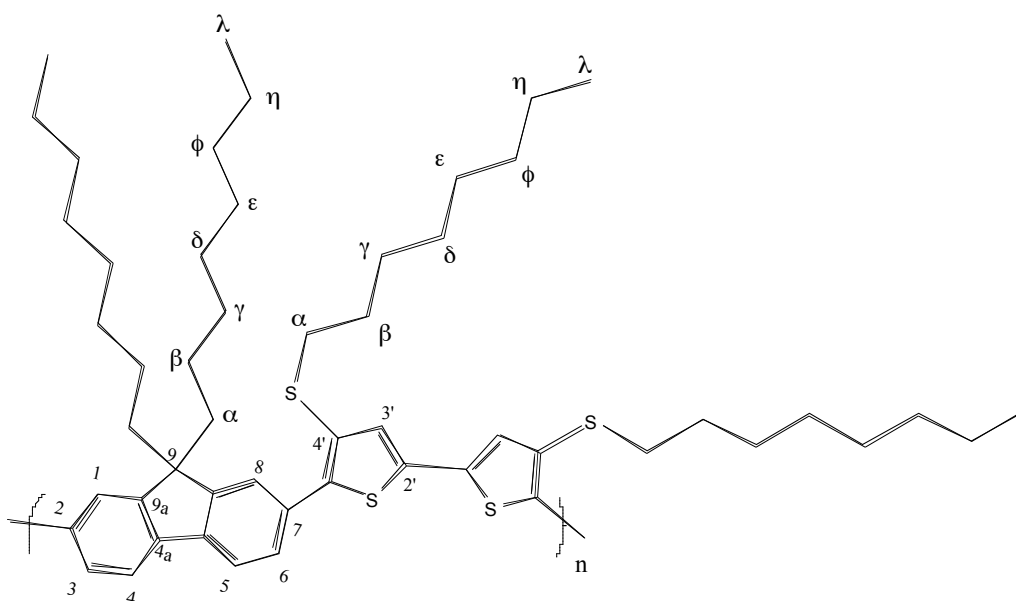
poli[9,9-diottilfluorene-alt-bis(butilsulfanil)bitiofene] 13C



[Comment]
Sample Name PSButFluo
Comment
User
Division
Company LADAC

PSButFluo

Caratterizzazione del poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiofene]*



NMR

Lo spettro ^1H NMR mostra che il polimero è formato da unità alternate di fluorene e di bitiofene in rapporto 1:1 come si può dedurre dal rapporto tra l'integrale dovuto ai tre protoni aromatici del fluorene (tra 7.6 e 7.8 ppm) e quello dovuto al protone H-3' dell'unità bitiofenica (7.23 ppm). Le risonanze nella zona aromatica sono: 7.76 (dd, $J_{3,4}=7.9$, $J_{1,4}$ not res, H4), 7.76 (broad s, H1), 7.23 (s, H3'). Le risonanze dovute ai protoni della catena S-ottilica sono le seguenti: 2.83 ppm (t, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.57 ppm (m, $\beta\text{-CH}_2$), 1.33 ppm (m, $\gamma\text{-CH}_2$), 1.23 ppm (m, $\delta\epsilon\phi\text{-CH}_2$), e 0.86 ppm (t, CH_3) mentre quelli della catena alchilica in posizione 9 del fluorene sono: 2.05 ppm (t, $9\text{-}\alpha\text{CH}_2$) 1.21 ppm (m, $9\text{-}\eta\text{CH}_2$), 1.15 ppm (m, $9\text{-}\phi\text{CH}_2$), 1.12 ppm (m, $9\text{-}\gamma\delta\epsilon\text{CH}_2$), 0.82 ppm (t, $9\text{-}\text{CH}_3$), 0.80 ppm (t, $9\text{-}\beta\text{CH}_2$)

Lo spettro ^{13}C mostra le risonanze dei carboni aromatici nella zona tra 118-160, mentre i carboni delle catene alifatiche son compresi tra 13 e 56 ppm. L'attribuzione delle risonanze ai corrispondenti carboni è stata ottenuta attraverso spettri di correlazione H,C in "inverse detection". Dallo spettro HSQC con una modulazione $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$, si assegnano le coppie H,C direttamente legate e dallo spettro HMBC che si ottiene per modulazione di $^n\text{J}(\text{H},\text{C})$ si assegnano le coppie H,C connesse attraverso ^2J o ^3J .

GPC

L'analisi GPC mostra un unico picco. Il peso molecolare medio numerale M_n è di 34 kDa, il peso molecolare medio ponderale M_w è di 55 kDa, e l'indice di polidispersività risulta essere 1.62. Il peso molecolare dell'unità fluorene-

bitiofene è 855.6 Da per cui il polimero è formato da 40 unità fluorene-bitiofene.

IR

Lo spettro IR mostra che il picco a 3057 cm^{-1} caratteristico dello stretching dei legami C-H dell'anello tiofenico e fluorenico è parzialmente oscurato dalla intensa banda di H_2O (contenuta nel KBr). Tra 2955 e 2853 cm^{-1} sono evidenti gli stretching dei legami C-H alifatici. A 1465 cm^{-1} la sovrapposizione tra scissoring dei CH_2 e bending asimmetrico dei CH_3 , a 1370 cm^{-1} la deformazione a ombrello del CH_3 , a 1263 cm^{-1} il modo di wag del CH_2S , a 890 cm^{-1} lo stretching del C-S, a 816 il modo di wag del C-H aromatici. La banda larga a 3350 cm^{-1} e quella a 1600 cm^{-1}

Uv-Vis

FluoCoSOtt forma un film giallo scuro- marrone per deposizione da cloroformio. Questo film mostra un massimo di assorbimento a 410 nm come già osservato per **FluoCoSBu**. Il risultato è in accordo con quanto riportato nel Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry vol. 44 pp. 243-253 (2006) relativamente a copolomeri analoghi.

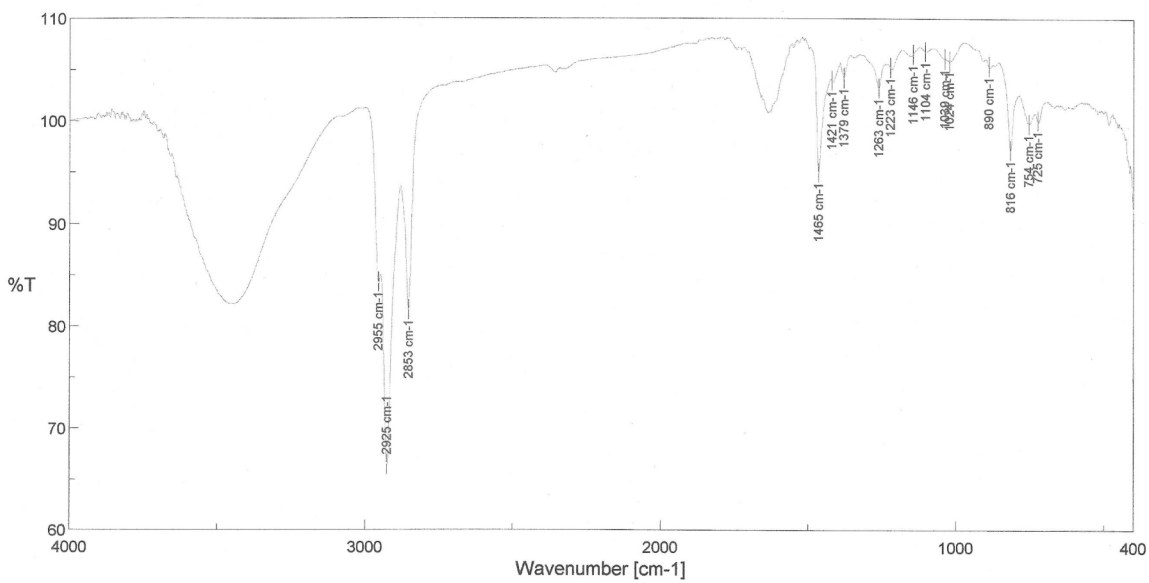
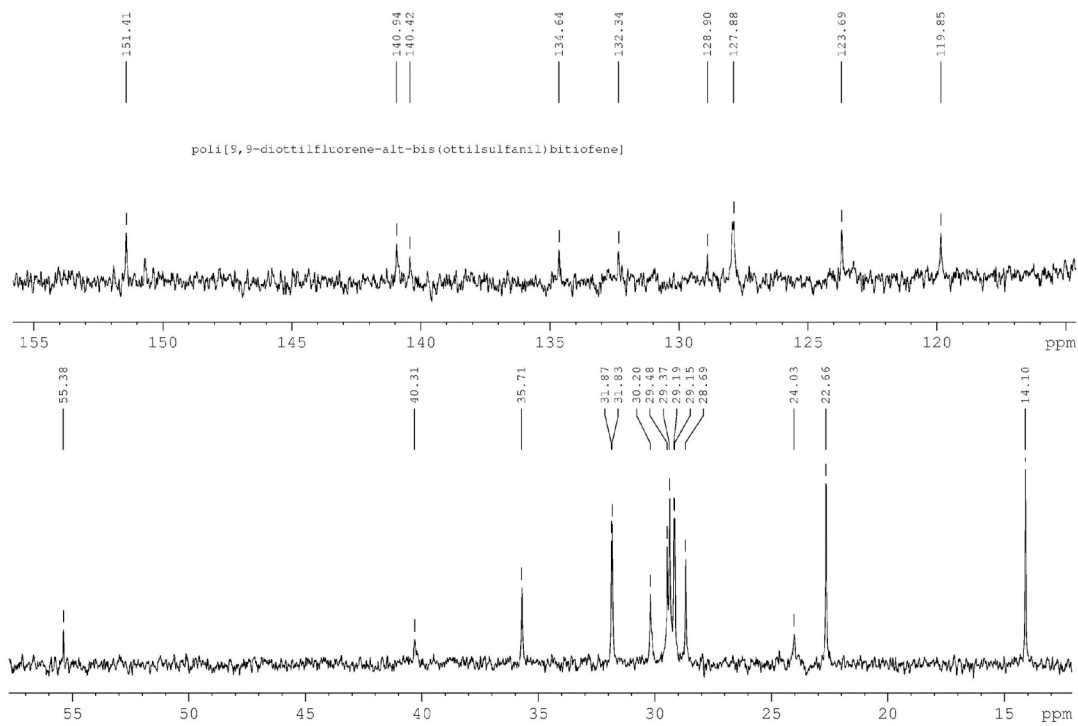
ICP-MS

Ag è stato determinato anche nella modalità cella di collisione/reazione (CCT^{ED}) per eliminare le interferenze molecolari dovute specie PdH, che ha lo stesso peso molecolare di Ag. La misura è stata fatta in modalità CCT usando come discriminante l'energia cinetica (Kinetic Energy Discrimination) ed un flusso di gas (He con un 7% di H_2) di 5 ml/min .

Il polimero **FluoCoSOtt** contiene:

Pd= $0.64\% \pm 0.04\%$

Ag= $0.13\% \pm 0.01\%$



[Comment]
 Sample Name poliSottffuo
 Comment
 User
 Division
 Company LADAC

Memory-5

Conclusioni Parte B

L'unità di ricerca di Modena si è concretizzata nella produzione di 550 mg di **poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(butilsulfanil)-2,2'-bitiofene]** e di 540 mg di **poli[9,9-diottilfluorene-alt-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiofene]**, trattati in modo da ridurre il contenuto in metalli.

Nella Tabella sottostante vengono riportati i pesi molecolari e il contenuto in metalli per ciascun polimero, in modo da rendere più agevole ed immediato un confronto.

Polimero	q.tà	M_n	M_w	% Pd	% Ag
FluoCoSBu	550 mg	24kDa	35kDa	0.48 % ± 0.03 %	0.20 % ± 0.01 %
FluoCoSOtt	540 mg	34kDa	55kDa	0.64 % ± 0.04 %	0.13 % ± 0.01%