



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

INDIRIZZO SCIENZE CHIMICHE

**ELETTROSINTESI, CARATTERIZZAZIONE
E PROPRIETÀ DI POLITIOFENI FUNZIONALIZZATI
CON UNITÀ CHELANTI ALL'AZOTO**

Tesi di Dottorato di

Dott.ssa PAOLA MANCA

Il Supervisore

Dott.ssa MARIA ITRIA PILO

Il Direttore

Prof. GIUSEPPE BALDOVINO SUFFRITTI

XXII Ciclo, 2006-2009

INDICE

INTRODUZIONE	Pag.1
CAPITOLO 1 – STATO DELL’ARTE	Pag.6
1.1 I POLIMERI CONDUTTIVI (CP)	Pag.6
1.2 I POLITIOFENI	Pag. 10
1.2.1 SINTESI DI POLITIOFENI	Pag. 11
1.2.1.1 POLIMERIZZAZIONE CHIMICA	Pag. 11
1.2.1.2 POLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	Pag.18
1.2.1.3 ALTRI METODI DI SINTESI	Pag.22
POLIMERIZZAZIONE IN FASE VAPORE	Pag.22
POLIMERIZZAZIONE UV	Pag.23
POLIMERIZZAZIONE IN LIQUIDI IONICI	Pag.24
POLIMERIZZAZIONE <i>TEMPLATE</i>	Pag.25
1.2.2 I TRASPORTATORI DI CARICA E IL DOPING	Pag.30
1.2.2.1 DOPING LEVEL	Pag.36
1.2.3 TRASPORTO DI CARICA E CONDUCIBILITA’	Pag.39
1.2.4 MORFOLOGIA	Pag.50
SPESSORE	Pag.53
MECCANISMO DI NUCLEAZIONE E CRESCITA	Pag.55
MORFOLOGIA E PROPRIETÁ	Pag.59
CRISTALLINITÁ	Pag.63
1.3 I METALLOPOLIMERI CONDUTTIVI	Pag. 69
1.3.1 MECCANISMO DI TRASPORTO ELETTRONICO	Pag.70
CAPITOLO 2 - PARTE SPERIMENTALE	Pag.76
2.1 TECNICHE ELETTROANALITICHE	Pag.76
2.1.1 VOLTAMMETRIA CICLICA	Pag.76
2.1.2 CRONOAMPEROMETRIA	Pag.81

2.1.3 PROCEDURA OPERATIVA NEGLI ESPERIMENTI DI VOLTAMMETRIA CICLICA E CRONOAMPEROMETRIA	Pag.82
2.2 SPETTROELETTROCHIMICA	Pag.83
2.2.1 PROCEDURA OPERATIVA NEGLI ESPERIMENTI DI SPETTROELETTROCHIMICA	Pag.85
2.3 DETERMINAZIONE DELLO SPESSORE	Pag.86
2.4 DETERMINAZIONE DEL GRADO DI POLIMERIZZAZIONE	Pag.88
2.5 PROCEDURA OPERATIVA NELLA FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI	Pag.89
2.6 STRUMENTAZIONE, APPARECCHIATURE E REAGENTI	Pag.89
2.6.1 STRUMENTAZIONE E APPARECCHIATURE	Pag.89
2.6.2 REAGENTI	Pag.90
CAPITOLO 3 – MONOMERI	Pag.91
3.1 SINTESI	Pag.91
3.1.1 SINTESI DI 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-2,2':6',2''- terpiridina (TAT)	Pag.91
3.1.1.2 Tentativo di sintesi della 4'-(2-trimetilsilil-1-etnil)- -2,2':6',2''-terpiridina	Pag.95
3.1.1.3 Sintesi del 3'-trimetilsililetinil-2,2':5',2''-tertiofene	Pag.97
3.1.1.4 Sintesi del 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene	Pag.99
3.1.1.5 Sintesi del 3'-(3-idrossi-metilbut-1-inile)- 2,2':5',2''-tertiofene	Pag.100
3.1.1.6 Sintesi del 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene (ET)	Pag.102
3.1.1.7 Sintesi della 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)- -2,2':6',2''-terpiridina (TAT)	Pag.104
3.1.2 SINTESI DI 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10-	

-fenantrolina (TAF4)	Pag.106
3.1.2.1 Tentativo di sintesi della 4-(3-metil-3-idrossi-but-1-inil)- -1,10-fenantrolina	Pag.106
3.1.2.2 Sintesi della 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10- -fenantrolina (TAF4)	Pag.108
3.1.3 SINTESI DI 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10- -fenantrolina (TAF5)	Pag.110
3.1.3.1 Tentativo di sintesi della 5-(3-metil-3-idrossi-but-1-inil)- -1,10-fenantrolina	Pag.110
3.1.3.2 Sintesi della 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10- -fenantrolina (TAF5)	Pag.112
3.1.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	Pag.114
3.1.4.1 SINTESI DI TAT	Pag.114
3.1.4.2 SINTESI DI TAF4 E TAF5	Pag.121
3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	Pag.129
3.2.1 ET	Pag.129
3.2.2 TAT	Pag.131
3.2.3 TAF4	Pag.133
3.2.4 TAF5	Pag.134
3.2.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	Pag.135
3.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA	Pag.136
CAPITOLO 4 – POLIMERI	Pag.140
4.1 ELETTROPOLIMERIZZAZIONE	Pag.140
4.1.1. ET	Pag.140
4.1.2 TAT	Pag.142
4.1.3 TAF4	Pag.143
4.1.4 TAF5	Pag.145
4.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	Pag.147

4.2.1 PET	Pag.147
4.2.2 PTAT	Pag.150
4.2.3 PTAF4	Pag.154
4.2.4 PTAF5	Pag.155
4.2.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI POTENZIALI REDOX	Pag.156
HOMO E LUMO	Pag.157
DOPING LEVELS	Pag.160
4.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA	Pag.162
4.3.1 CARATTERIZZAZIONE SPETTROELETTROCHIMICA	Pag.162
4.3.1.1 PET	Pag.162
4.3.1.2 PTAT	Pag.164
4.3.1.3 PTAF4	Pag.166
4.3.1.4 PTAF5	Pag.167
4.3.1.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	Pag.168
4.3.2 CARATTERIZZAZIONE IR E GRADO DI POLIMERIZZAZIONE	Pag.171
4.3.2.1 PET	Pag.172
4.3.2.2 PTAT	Pag.174
4.3.2.3 PTAF4	Pag.175
4.3.2.4 PTAF5	Pag.176
4.3.2.5 DISCUSSIONE E RISULTATI	Pag.177
4.4 MORFOLOGIA	Pag.180
4.4.1 PTAT	Pag.180
4.4.2 PTAF4	Pag.188
4.5 MECCANISMO DI NUCLEAZIONE E CRESCITA	Pag.201
4.5.1 PET	Pag.202

4.5.2 PTAT	Pag.204
4.5.3 PTAF4	Pag.205
4.5.4 PTAF5	Pag.207
CAPITOLO 5 - COMPLESSI E METALLOPOLIMERI	Pag.209
5.1 COMPLESSI	Pag.209
5.1.1 SINTESI DEI COMPLESSI	Pag.209
5.1.1.1 SINTESI DI Ru(DMSO) ₄ Cl ₂	Pag.209
5.1.1.2 SINTESI DI [Ru(TAT) ₂](PF ₆) ₂	Pag.210
5.1.1.3 SINTESI DI [Ru(TAF4) ₃](PF ₆) ₂	Pag.212
5.1.1.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	Pag.214
5.1.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI COMPLESSI	Pag.216
5.1.2.1 Ru(TAT) ₂](PF ₆) ₂	Pag.216
5.1.2.2[Ru(TAF4) ₃](PF ₆) ₂	Pag.223
5.1.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA DEI COMPLESSI	Pag.226
5.2 METALLOPOLIMERI	Pag.229
5.2.1 ELETTROPOLIMERIZZAZIONE	Pag.229
5.2.1.1 P[Ru(TAT) ₂](PF ₆) ₂	Pag.229
5.2.1.2 P[Ru(TAF4) ₃](PF ₆) ₂	Pag.231
5.2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA	Pag.233
5.2.2.1 P[Ru(TAT) ₂](PF ₆) ₂	Pag.233
5.2.2.2 P[Ru(TAF4) ₃](PF ₆) ₂	Pag.237
5.2.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA	Pag.238
CAPITOLO 6 – APPLICAZIONI	Pag.241
6.1 APPLICAZIONI DEI POLIMERI CONDUTTORI	Pag.241
6.1.1 ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES	Pag.241
6.1.2 ATTUATORI ELETTROMECCANICI	Pag.245

6.1.3 PROTEZIONE DALLA CORROSIONE	Pag.246
6.1.4 BATTERIE RICARICABILI	Pag.247
6.1.5 ELETTROCATALISI	Pag.249
6.2 FOTOVOLTAICO	Pag.250
6.2.1 IL FOTOVOLTAICO ORGANICO	Pag.250
6.2.2 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA ORGANICA	Pag.252
6.2.3 PARAMETRI DI CELLA	Pag.257
6.2.4 MISURE FOTOVOLTAICHE	Pag.260
6.2.4.1 PTAT	Pag.260
6.2.4.2 PTAF4	Pag.263
6.2.4.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI	Pag.265
CONCLUSIONI	Pag.271

INTRODUZIONE

In relazione alle loro proprietà elettriche, i materiali si dividono in quattro categorie: isolanti, semiconduttori, conduttori e superconduttori.

Materiali con conducibilità inferiori a 10^{-7} S cm⁻¹ sono considerati isolanti, nel range tra 10^{-4} e 10 S cm⁻¹ (a seconda del grado di doping) possiamo parlare di semiconduttori, mentre conducibilità superiori a 10^3 S cm⁻¹ sono tipiche dei metalli.

I materiali polimerici organici erano generalmente noti come isolanti fino a quando, nel 1977, Alan J. Heeger dell'Università della California, Alan G. MacDiarmid dell'Università della Pennsylvania, e Hideki Shirakawa dell'Università di Tsukuba scoprirono accidentalmente che il poliacetilene (PA), noto isolante, poteva diventare conduttore in seguito a doping con iodio molecolare raggiungendo valori di conducibilità di ben 10^3 S cm⁻¹.¹

La scoperta fortuita non solo ruppe il concetto tradizionale che considerava i polimeri organici unicamente come materiali isolanti, ma segnò la nascita di una nuova classe di materiali, i polimeri conduttori.

Lo studio sistematico di questa atipica classe di conduttori è stato oltremodo fecondo: nel corso degli anni, alle aree di ricerca proprie della sintesi e caratterizzazione di tali nuovi materiali si sono affiancate quelle relative allo studio delle relazioni tra struttura e proprietà e del meccanismo di conduzione e quelle finalizzate alle loro possibili applicazioni in campo tecnologico. Gli enormi progressi fatti in queste aree stanno cambiando la vita dell'uomo del XXI secolo, in quanto molte scoperte nel settore hanno determinato la realizzazione di importanti prodotti industriali. Infatti, dal 1975 ad oggi, il livello di pubblicazioni scientifiche su questo argomento ha subito un incremento costante, con un picco nella concessione di brevetti alla fine degli anni 80.²

L'impatto di questi materiali sulla scienza venne riconosciuto nel 2000 quando l'Accademia Reale Svedese delle Scienze attribuì ai tre ricercatori il Premio Nobel per la Chimica per la “scoperta e lo sviluppo dei polimeri conduttori”.

¹ H. Shirakawa, E.J.Lewis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem.Comm., 1977, 578.

² G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, Conductive Electroactive Polymers, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2009.

Il gruppo di ricerca nel quale è stata realizzata questa tesi è da alcuni anni attivo nella sintesi e caratterizzazione elettrochimica di polimeri conduttori a base tiofenica. In particolare, la nostra attenzione è rivolta verso materiali costituiti da un backbone di tipo tertiofenico, che consente la polimerizzazione nelle posizioni 5 e 5'', e da unità chelanti all'azoto, che possono consentire la coordinazione con metalli di transizione all'interno del polimero ed incrementarne ulteriormente le proprietà conduttive.

Il lungo lavoro che ha preceduto questa Tesi di Dottorato ha portato il gruppo di ricerca alla sintesi di due nuovi leganti a base tertiofenica con sostituenti di tipo imminico, la 4'-((2,2':5',2''-tertiofen-3'-il)metossi)-2,2':6',2''-terpiridina (**TTT**)³ e la 2-(2,2':5',2''-tertiofen-3'-il)-1,10-fenantrolina (**TTF**)⁴ (fig. 1). Entrambi sono stati elettropolimerizzati con successo e hanno originato i corrispondenti polimeri conduttori.

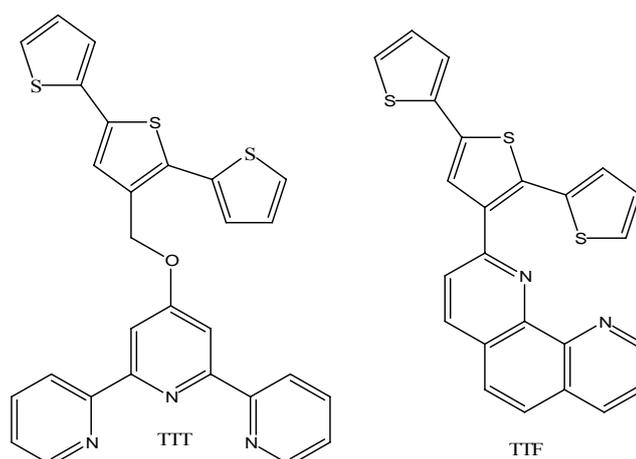


Figura 1 - Schema dei precursori tertiofenici sintetizzati in precedenza ed elettropolimerizzati con successo.

Questo lavoro di Dottorato nasce dall'intenzione di apportare delle mirate variazioni strutturali ai due leganti precedentemente sintetizzati, finalizzate a migliorare le proprietà ottiche ed elettroniche del materiale polimerico finale.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni elettrochimiche e spettroelettrochimiche di PTTT e PTTF hanno evidenziato delle discontinuità nella coniugazione del sistema polimerico, dovute nel caso di PTTT allo spacer di natura satura e nel caso di PTTF

³ C. Zanardi, R. Scanu, L. Pigani, M.I. Pilo, G. Sanna, R. Seeber, N. Spano, F. Terzi, A. Zucca, *Electrochim. Acta*, 2006, 51, 4859.

⁴ M.G. Pani, Tesi di Laurea, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2004-2005.

all'ingombro sterico dovuto ad un legame diretto. Si è quindi ipotizzato che l'introduzione di uno spacer insaturo, che garantisca una coniugazione continua all'intero sistema, potesse migliorare la 'comunicazione' tra frammento coordinante e frammento tiofenico. Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è stato la messa a punto della procedura di sintesi di nuovi derivati a base tiofenica contenenti uno *spacer acetilenico*, in grado di garantire la coniugazione tra l'unità coordinante all'azoto e l'unità tertiofenica 3'-sostituita.

Il monomero così ottenuto dovrebbe essere pertanto in grado sia di elettropolimerizzare che di coordinare efficacemente ioni di metalli di transizione facendo in modo di accoppiare le proprietà chimiche, ottiche ed elettroniche del frammento molecolare contenente il metallo con quelle peculiari del polimero coniugato, determinando così un nuovo materiale in grado di cumulare (e magari esaltare) queste interessanti caratteristiche.

Il lavoro è stato pertanto articolato nelle seguenti fasi:

1) *Sintesi e caratterizzazione di nuovi leganti* (Cap. 3).

E' stata messa a punto la sintesi di tre nuovi leganti, 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etiril)-2,2':6',2''-terpiridina (**TAT**), 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etiril)-1,10-fenantrolina (**TAF5**) e 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etiril)-1,10-fenantrolina (**TAF4**), le cui strutture sono mostrate in figura 2.

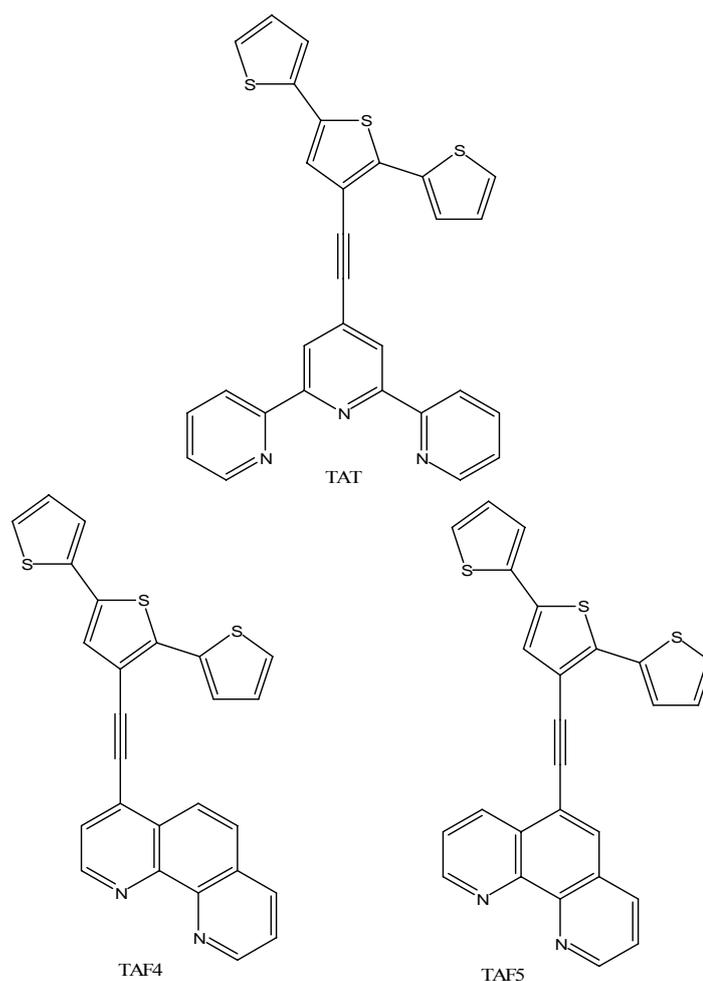


Figura 2 - Schema riassuntivo dei precursori tertiofenici funzionalizzati con unità chelanti all'azoto sintetizzati nel presente lavoro.

In definitiva, si è inizialmente provveduto a sostituire il frammento $-O-CH_2-$ che funge da spacer in TTT con uno $-C\equiv C-$, in grado quindi di garantire alla molecola risultante (TAT, figura 2) una coniugazione più estesa. In seconda analisi si è provveduto ad introdurre detto spacer in unità molecolari del tipo TTF, allontanando quindi il frammento tertiofenico da quello fenantrolinico e migliorando quindi la situazione sterica della molecola. In questo caso, anche il punto di sostituzione sul sistema fenantrolinico è stato modificato, passando da una potenzialmente critica posizione 2 (troppo vicina agli atomi coordinanti di azoto) ad una stericamente più favorita posizione 4 (TAF4) o 5 (TAF5).

Tutti i nuovi leganti sono stati caratterizzati per via spettroscopica ed elettrochimica.

2) *Elettropolimerizzazione e caratterizzazione dei polimeri conduttori* (Cap. 4).

TAT, TAF4 e TAF5 sono stati elettropolimerizzati con successo per via elettrochimica su elettrodo di Pt, originando i corrispondenti polimeri conduttivi PTAT, PTAF4 e PTAF5.

A loro volta i polimeri sono stati caratterizzati tramite tecniche elettrochimiche e spettroelettrochimiche e le proprietà osservate sono state confrontate in funzione delle differenze strutturali.

3) *Sintesi dei complessi e dei metallopolimeri conduttori* (Cap. 5).

TAT e TAF4 sono state oggetto di complessazione con Ru(II) per generare i corrispondenti complessi rispettivamente in rapporto 2:1 e 3:1, $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$.

Tali complessi sono stati caratterizzati per via spettroscopica ed elettrochimica, e sono stati entrambi elettropolimerizzati con successo. I metallopolimeri corrispondenti sono stati caratterizzati a loro volta tramite tecniche spettroscopiche ed elettrochimiche ed alcune loro proprietà sono state paragonate a quelle dei rispettivi polimeri conduttori.

4) *Studio preliminare sulla possibile applicabilità in dispositivi tecnologici* (Cap. 6).

PTAT e PTAF4 sono stati utilizzati per uno studio preliminare sull'applicabilità in campo tecnologico, in particolare come potenziali materiali fotoattivi in celle organiche di terza generazione di tipo *bilayer*.

CAPITOLO I

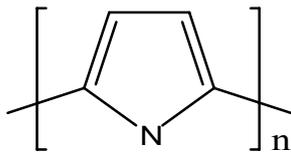
STATO DELL'ARTE

1.1 I POLIMERI CONDUTTIVI (CP)

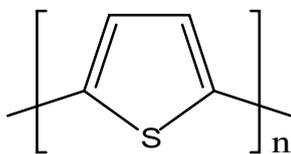
Successivamente alla scoperta di Heeger, MacDiarmid e Shirakawa sono state sintetizzate numerose altre strutture, accomunate tutte da un'estesa coniugazione lungo le catene. In particolare, sono stati scelti come unità monomeriche anelli aromatici di varia natura, a partire dai più semplici a base benzenica, passando per i più comuni eterocicli quali pirrolo, furano e tiofene, fino ad arrivare ad eterocicli meno comuni come il selenofene, e a molecole più complesse costituite da sistemi aromatici di varia natura e dimensioni.

Un esempio dei vari anelli aromatici utilizzati come unità monomeriche è riportato in tabella 1.

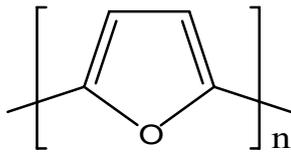
Tabella 1 – Strutture tipiche dei polimeri conduttori.



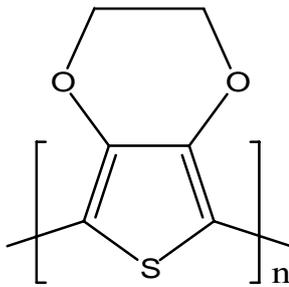
Polipirrolo (PP)



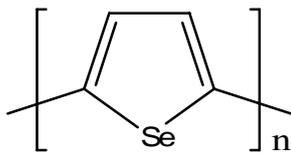
Politiofene (PT)



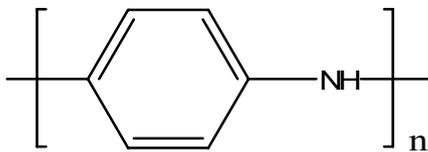
Polifurano (PF)



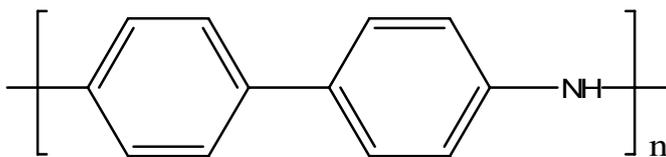
**Poli(3,4-etilenediossitiófene)
(PEDOT)**



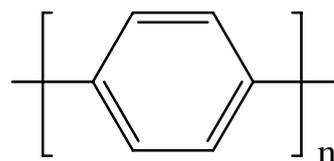
Poliselenofene



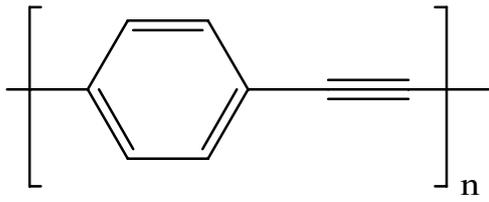
Polianilina (PANI)



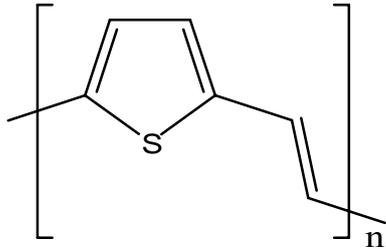
Poli(difenilammmina)



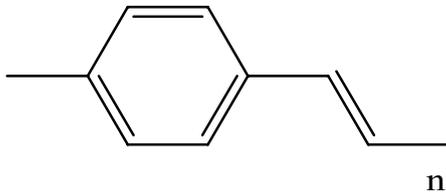
Poli(para-fenilene) (PPP)



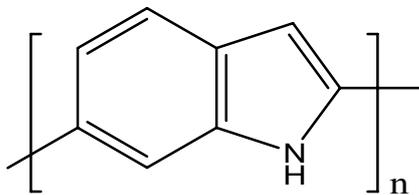
Poli(fenilene etinilene) (PPE)



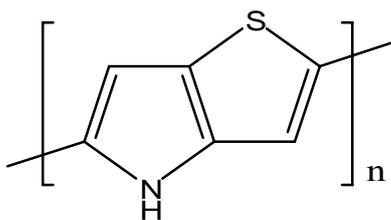
Poli(tienilene-vinilene) (PTV)



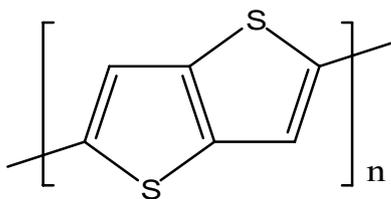
Poli(fenilene-vinilene) (PPV)



Poli(indolo)



Poli(tieno[3,2-b]pirrolo)



Poli(tieno[3,2-b]tiofene)

I valori di band-gap (v. par. 1.2.2) dei polimeri conduttori sono generalmente nel range tra 1 e 3 eV.⁵

La delocalizzazione degli elettroni π lungo il backbone polimerico, i bassi potenziali di ionizzazione e le elevate affinità elettroniche sono in genere i maggiori responsabili delle peculiari proprietà elettriche dei polimeri conduttori. D'altra parte proprio la lunghezza del backbone polimerico porta spesso a scarsa solubilità e ad un peggioramento delle proprietà meccaniche di questi materiali, limitandone fortemente le possibili applicazioni in campo tecnologico. La ricerca è dunque proseguita ed è tuttora in costante fermento in direzione di nuove strutture e funzionalizzazioni mirate ad incrementare non solo le caratteristiche di conducibilità, ma anche la solubilità sia nei comuni solventi organici che nei solventi acquosi e a migliorare le proprietà meccaniche. La funzionalizzazione delle unità monomeriche rappresenta dunque la chiave per ottenere materiali che modulano le proprietà chimiche, elettriche e ottiche in un range praticamente illimitato. Altrettanto importante ai fini delle proprietà del materiale finale è la via di sintesi dei polimeri conduttori, che influisce ad esempio sulla lunghezza delle catene, sulla regioregolarità e sulla morfologia, oltre che sul livello di doping che si può ottenere per un determinato materiale.

⁵ M. Dekker, Handbook of Conducting Polymers, (Ed. Skotheim), New York, 1986 e 1998.

1.2. I POLITIOFENI

Tra i vari polimeri coniugati uno di quelli che da sempre ha suscitato la maggiore attenzione è il politiofene, e ciò per la sua combinazione tra versatilità strutturale e stabilità ambientale sia nello stato neutro che nello stato dopato.

Infatti, nonostante la “somiglianza” a livello strutturale con il polipirrolo, rispetto al quale differisce solamente per la natura dell’eteroatomo, il politiofene può andare incontro facilmente a sostituzione nella posizione 3, e ciò permette di modulare solubilità e processabilità, stereoregolarità, estensione della coniugazione, valore di band-gap, comportamento redox e conducibilità.

La sostituzione in β del polipirrolo è invece più difficile a livello sintetico⁶.

Inoltre il polipirrolo possiede un basso potenziale di ossidazione⁷, che lo rende un materiale sensibile all’ossigeno e dunque poco stabile nelle condizioni ambientali richieste per le applicazioni in campo tecnologico. D’altro canto la sua riduzione richiede potenziali talmente negativi da essere incompatibili con la stabilità sia del polimero che dell’elettrolita di supporto, così che il polipirrolo non può andare incontro ad n-doping⁸.

Questa instabilità di entrambi gli stati p- e n-dopato ne limita l’applicazione in molti campi, come ad esempio nel campo dei supercondensatori, in cui il polipirrolo presenta un range di elettroattività molto limitato (al massimo 1 V, come la polianilina) in confronto al politiofene (2-3 V)⁹.

Tutte queste caratteristiche proprie del politiofene, ma non degli altri polimeri conduttori (compreso il polimero a lui più simile a livello strutturale), ne hanno fatto un materiale tra i più studiati dal punto di vista della sintesi, della caratterizzazione elettrochimica e spettroscopica, del modello teorico di trasporto elettronico, e delle applicazioni.

⁶ R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, J. Phys.Chem., 1983, 87, 1459.

⁷ G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, Macromolecules, 1994, 27, 1938.

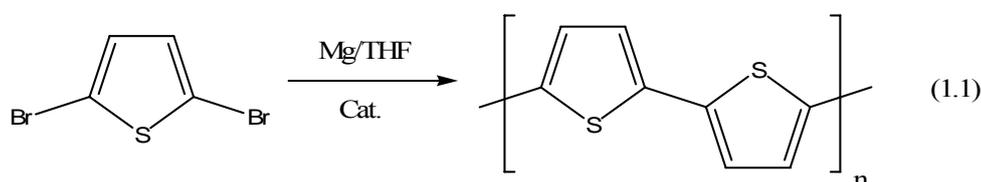
⁸ C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C.Mingazzini, Electrochim. Acta, 1995, 40, 1871.

⁹ F. Fusalba, N. El Mehdi, L. Breau, D. Bèlanger, Chem. Mater., 1999, 11, 2743.

1.2.1 SINTESI DI POLITIOFENI

1.2.1.1. POLIMERIZZAZIONE CHIMICA

Una delle prime procedure di sintesi riportate per la preparazione del politiofene non sostituito risale al 1980 ad opera di due gruppi di ricerca differenti. In entrambi i casi si trattava di coupling catalizzato da complessi di metalli di transizione a partire dal 2,5-dibromotiofene (reazione 1.1).



Il substrato viene fatto reagire inizialmente con Mg in THF, sostituendo la posizione 2 o 5 nel dibromotiofene con MgBr; successivamente il self-coupling viene assicurato tramite Ni(bipy)Cl₂¹⁰ o M(acac)₂ (M=Co, Ni, Pd) o Fe(acac)₃¹¹ come catalizzatore. I politiofeni ottenuti per tale via presentano bassi pesi molecolari. Nonostante questo aspetto, la policondensazione per dealogenazione rimane un metodo comunemente utilizzato per la sintesi del politiofene, e nel tempo sono state variate le condizioni di reazione, modificando solventi e substrato alogenato, e utilizzando altri derivati di metalli di transizione come catalizzatori¹².

La polimerizzazione ossidativa diretta a partire dal tiofene monomero ha rappresentato un altro approccio di successo per sintetizzare il politiofene, usando ad esempio FeCl₃¹³ in CHCl₃, o MoCl₅¹⁴, che agiscono da ossidanti e da dopanti allo stesso tempo; un successivo trattamento con ammoniaca si rende necessario per ridurre il prodotto dopato ottenuto e ottenere il politiofene neutro.

¹⁰ T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1980, 18, 9.

¹¹ J.W.P. Lin, L.P. Dudek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, 18, 2869.

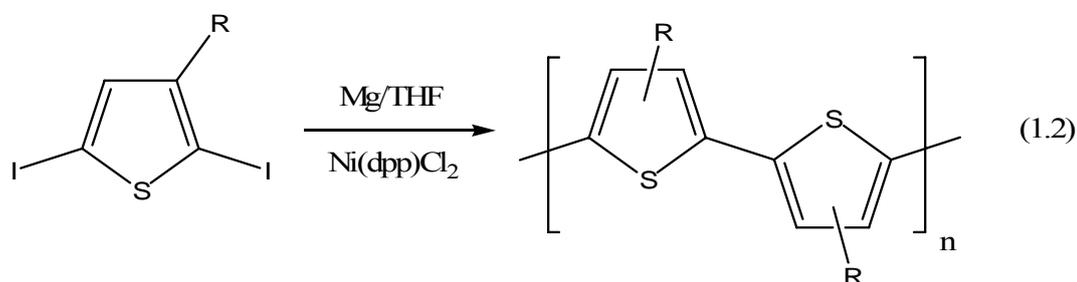
¹² R.D. McCulloch, Adv. Mater., 1998, 10, 93.

¹³ K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 1984, 23, L899.

¹⁴ R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, K. Yoshino, Chemistry Express, 1986, 1, 635.

Nonostante i bassi pesi molecolari ottenuti, i politiofeni non sostituiti sono insolubili nei comuni solventi organici (compreso THF) e sono infusibili; è stato dunque naturale che molte ricerche si concentrassero sulla sintesi di politiofeni alchil- e alcossi- sostituiti, per cercare di migliorare la solubilità e la processabilità in genere. Elsenbaumer e collaboratori^{15,16} hanno riportato nel 1985 la prima sintesi di poli(3-alchiltiofeni), tramite cross-coupling metallo-catalizzato con 2,5-diiodo-3-alchiltiofeni come substrati (reazione 1.2).

I poli(3-alchiltiofeni) con catene butiliche o più lunghe sono solubili nei comuni solventi organici, e studi ¹H NMR hanno confermato coupling esclusivamente 2,5'



La polimerizzazione ossidativa con FeCl₃ è stata utilizzata con successo anche nel caso dei 3-alchiltiofeni, e ha fornito polimeri con pesi molecolari tra 30.000 e 300.000 Da.^{12,17,18,19}

Il processo avviene per coupling 2,5' delle unità monomeriche, che consiste nell'ossidazione dei 3-alchiltiofeni a radicali cationi con i centri radicali localizzati prevalentemente sulle posizioni 2 e 5 dell'anello tiofenico, seguita dalla propagazione di catena (reazione 1.3).

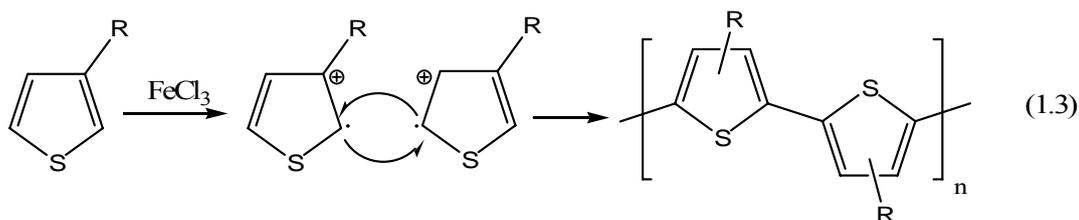
¹⁵ K.Y. Jen, R. Oboodi, R.L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1985, 53, 79.

¹⁶ G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1986, 1346.

¹⁷ M. Leclerc, F.M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 3105.

¹⁸ M. Pomerantz, J.J. Tseng, H. Zhu, S.J. Sproull, J.R. Reynolds, R. Uitz, H.J. Arnott, H.I. Haider, *Synth. Met.*, 1991, 41-43, 825.

¹⁹ R.D. McCullogh, S.P. Williams, S. Tristam-Nagle, M. Jayarman, P.C., Ewbank, L. Miller, *Synth. Met.*, 1995, 69, 279.



La polimerizzazione ossidativa con FeCl_3 è stata impiegata anche per la sintesi di poli(3-alcossi-tiofeni) ^{12,20,21}, che oltre a risolvere il problema della solubilità, ha consentito di allentare la tensione sterica rispetto ai corrispondenti sostituenti alchilici e di diminuire la misura del twisting del backbone polimerico rispetto alla planarità, portando a sistemi con conducibilità elettriche migliori.

Nonostante il coupling 2,5' sia predominante sia per i 3-alcil che per i 3-alcossi tiofeni, la presenza di sostituenti sull'anello introduce una complicazione dal punto di vista strutturale, in quanto il coupling di unità tiofeniche sostituite può generare quattro possibili triadi di regioisomeri, a seconda che esso avvenga in modalità head-to-tail-2,5' (HT), head-to-head-2,2' (HH) o tail-to-tail-5,5' (TT). Le strutture possibili sono mostrate in figura 1.1.

²⁰ M. Leclerc, G. Daoust, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1990, 273.

²¹ G. Daoust, M. Leclerc, Macromolecules, 1991, 24, 455.

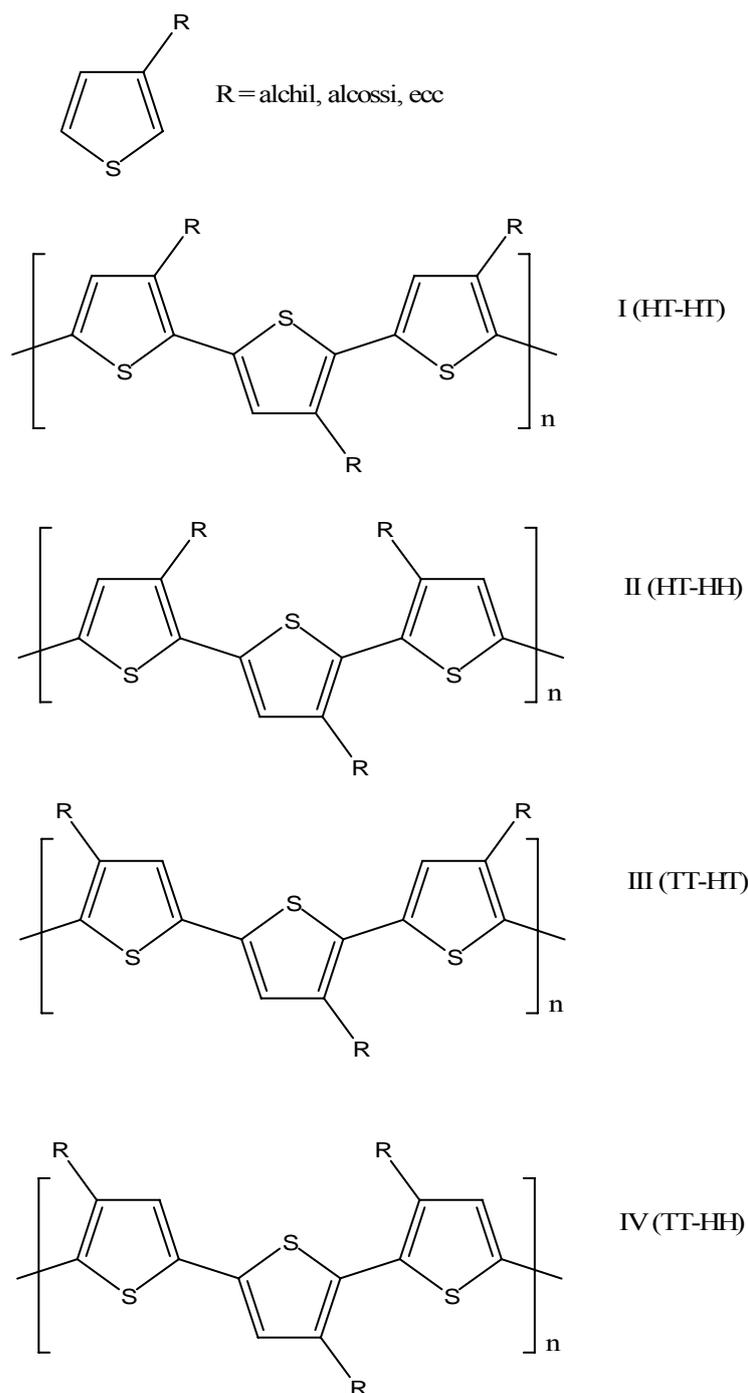


Figura 1.1 – Differenti regioisomeri possibili per i politiofeni 3 sostituiti.

Ogni qualvolta si genera una miscela di questi regioisomeri, i politiofeni risultanti sono *regiorandom*, e questo influisce sulle proprietà dei polimeri finali. Infatti le forti interazioni steriche tra i gruppi alchilici R nel caso di coupling HH, come nei regioisomeri II e IV, causa una marcata perdita della planarità nella catena polimerica, con conseguente diminuzione della estensione della coniugazione, e ciò

si riflette in una diminuzione della conducibilità elettrica del materiale. Al contrario nelle strutture regioregolari, meno impedito stericamente, il backbone polimerico riesce ad adottare un arrangiamento per lo più planare.

Studi ^1H NMR hanno mostrato che polimerizzazioni di 3-alciltiofeni per cross-coupling metallo-catalizzate (reaz.1.2) e, analogamente, polimerizzazioni ossidative con FeCl_3 ^{14,17,18,19} (reaz.1.3), generalmente producono politiofeni regiorandom, con solo il 70-80 % di coupling HT nel caso della polimerizzazione ossidativa.

La prima polimerizzazione regiospecifica è stata riportata nel 1992 da McCulloch e Lowe.²²

La sintesi *one-pot* coinvolge la litiazione regioselettiva del 2-bromo-3-alciltiofene e successiva generazione in situ del reagente di Grignard, seguita dalla polimerizzazione tramite addizione di $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ come catalizzatore (figura 1.2). Si ottengono in questo modo poli(3-alciltiofeni) con elevata percentuale di regioregolarità (98-100% di coupling HT-HT) ed elevato peso molecolare ($M_w = 20000-40000$), con proprietà di conducibilità elettrica, cristallinità e ottica non lineare migliori rispetto ai corrispondenti polimeri regiorandom. Ad esempio il poli(3-dodeciltiofene) regioregolare presenta una conducibilità di 1000 Scm^{-1} rispetto a 20 Scm^{-1} del suo analogo regiorandom.

²² R.D. McCulloch, R.D. Lowe, J. Chem. Soc., Chem.Comm., 1992, 70.

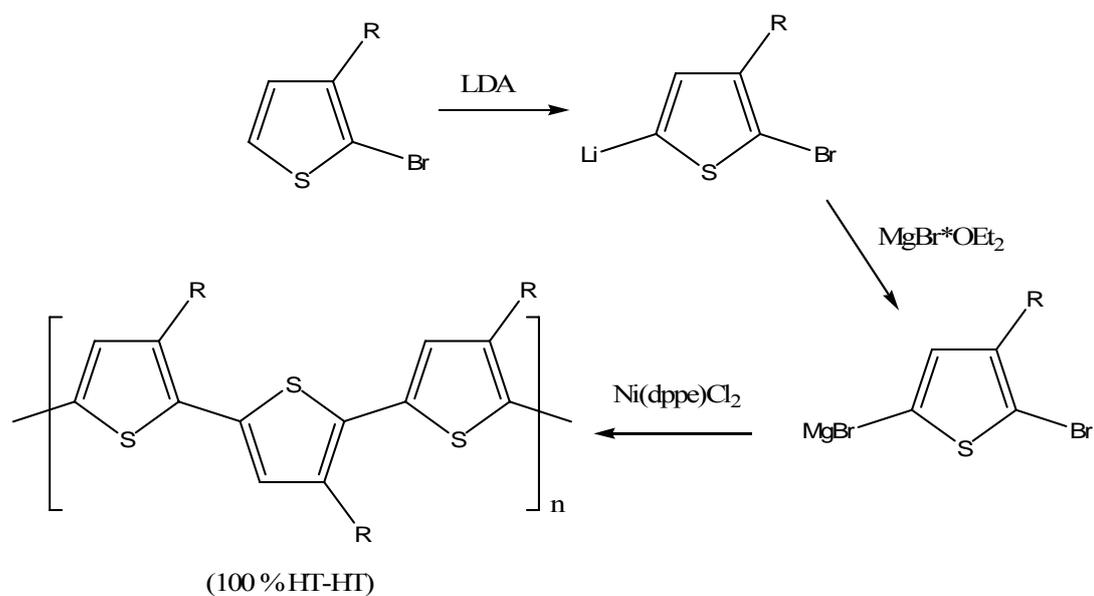
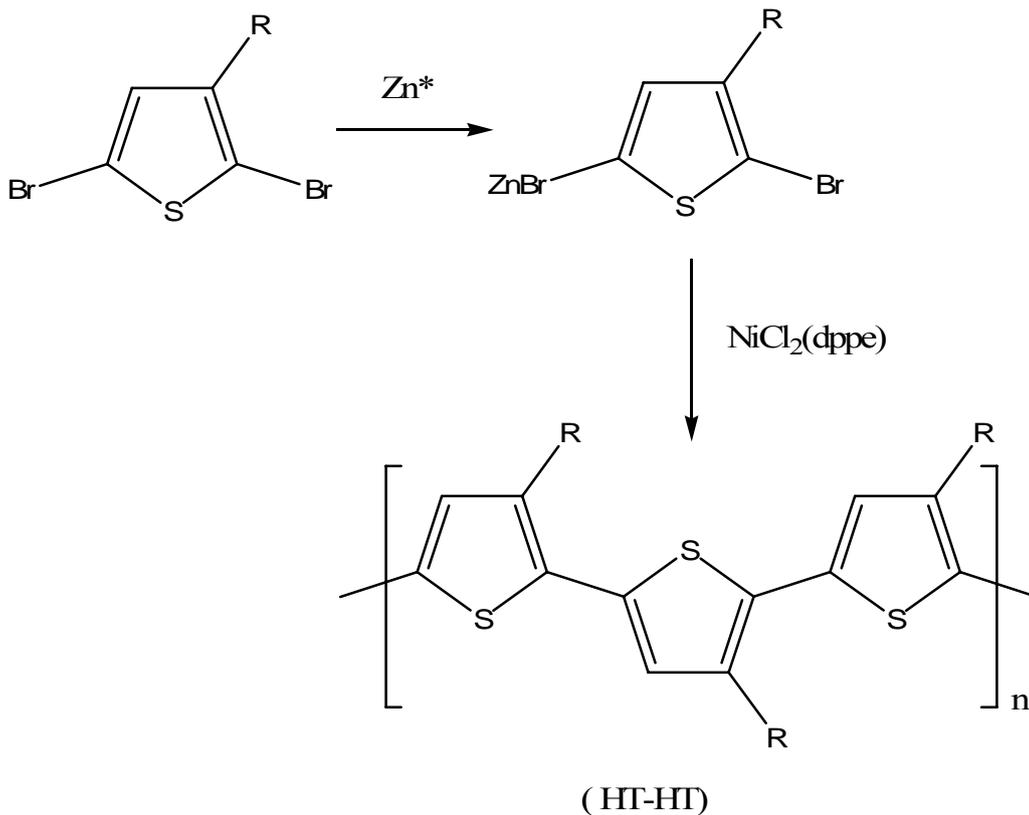


Figura 1.2 – Meccanismo di polimerizzazione regio specifica secondo il metodo di McCulloch e Lowe.

Un secondo approccio alla sintesi regioregolare è quello sviluppato da Rieke e collaboratori²³, in cui Zn altamente reattivo è fatto reagire con 2,5-dibromo-3-alkiltiofene per dare una specie metallata intermedia con elevata regiospecificità; in seguito al trattamento con il catalizzatore di cross-coupling NiCl₂(dppe) si ottiene il poli(3-alkiltiofene) regioregolare HT-HT.

²³ T.-A. Chen, R.D. Rieke, Synth. Met., 1993, 60, 175.



(Zn* sintetizzato in situ per reazione di ZnCl₂ con Li naftalene)

Figura 1.3 - Meccanismo di polimerizzazione regio specifica secondo il metodo di Rieke.

I politiofeni ottenuti tramite sintesi di McCullogh e Rieke possiedono proprietà analoghe.

Un approccio meno sofisticato ma altrettanto elegante alla sintesi di politiofeni regioregolari è rappresentato dall'uso di monomeri tiofenici 3,4-disostituiti asimmetricamente, in modo da attivare selettivamente la posizione 2 o 5 dell'anello tiofenico. Utilizzando questo metodo è stato preparato ad esempio per polimerizzazione ossidativa con FeCl₃ il poli(3-alcossi-4-metiltiofene) con coupling HT superiore al 95%.^{20,24}

²⁴ M. Fréchet, M. Belletête, J.-Y. Bergeron, G. Durocher, M. Leclerc, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 1709.

1.2.1.2. POLIMERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

La sintesi elettrochimica permette di ottenere oligomeri di struttura ben definita e polimeri con coniugazione più estesa e maggiore conducibilità rispetto ai CP ottenuti per sintesi chimica²⁵.

Il primo esempio di elettropolimerizzazione per ossidazione anodica, riportato da Diaz nel 1981²⁶, utilizzava il bitiofene come unità monomerica, mentre a due anni dopo risale la prima elettropolimerizzazione del tiofene²⁷. Nel processo elettrochimico l'agente ossidante utilizzato è l'elettrodo, polarizzato ad un opportuno potenziale positivo; l'elettrolita di supporto fornisce gli anioni necessari al decorso della reazione.

Il meccanismo della polimerizzazione anodica, ormai accertato nei dettagli, è riportato in figura 1.4 e prevede la formazione del polimero conduttivo p-dopato in un unico processo in cui ad un processo anodico segue una reazione di accoppiamento tra due radicali-cationi.

²⁵ J. Roncali, Chem. Rev., 1992, 92, 711.

²⁶ A.F. Diaz, Chem. Scr., 1981, 17, 142.

²⁷ G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem., 1982, 135,173.

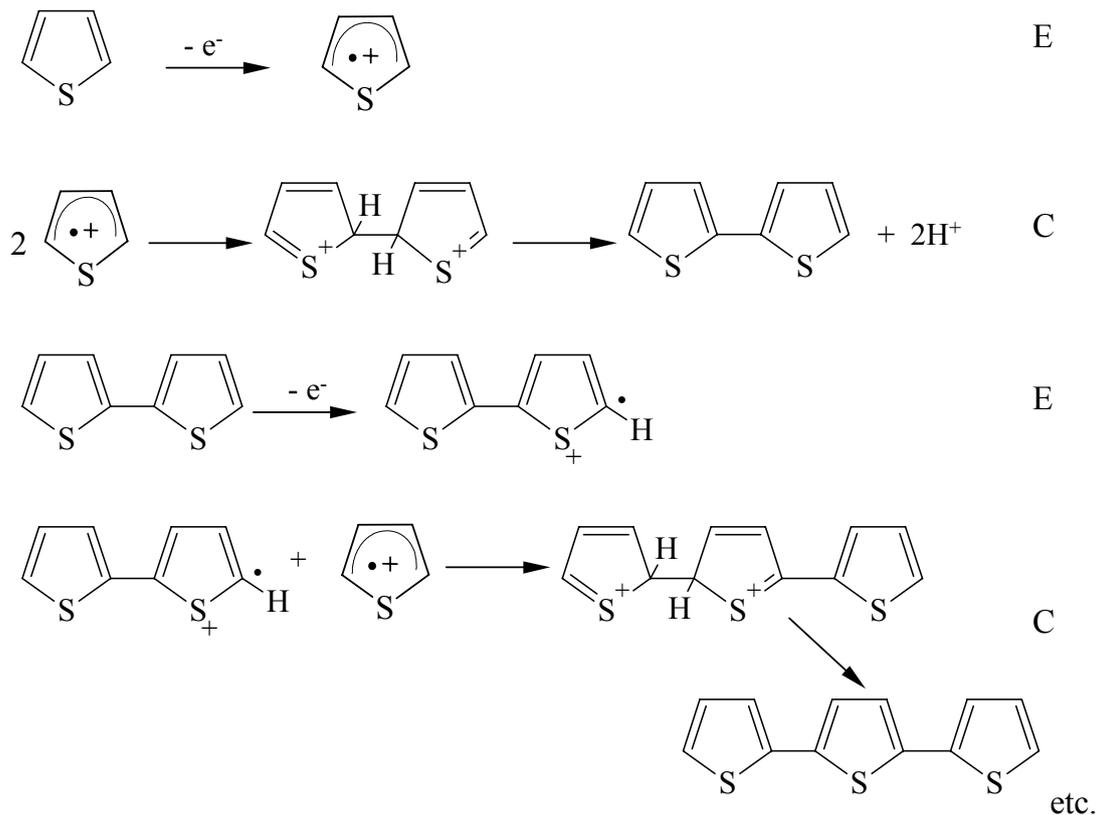


Figura 1.4 – Meccanismo di polimerizzazione ossidativa del poli(tiofene).

Nel primo step elettrochimico (E) l'ossidazione del monomero porta alla formazione del corrispondente radicale catione. Poiché la reazione di trasferimento elettronico avviene più velocemente del processo di diffusione del monomero dal bulk della soluzione, vicino alla superficie dell'elettrodo è mantenuta sempre una elevata concentrazione di radicali. E' facile quindi che due radicali cationi si accoppino a dare un diidromero dicatione che, per perdita di due protoni e conseguente riaromatizzazione, darà luogo al ditiofene. E' proprio la riaromatizzazione la "driving force" dell'intero step chimico (C). Poiché il dimero è più facilmente ossidabile del monomero, al potenziale di lavoro esso viene immediatamente convertito, in un secondo step elettrochimico (E), nel suo radicale catione; esso è quindi coinvolto in un accoppiamento chimico con un radicale catione del tiofene. L'elettropolimerizzazione procede pertanto con una serie alternata di step elettrochimici e chimici, in accordo con un meccanismo $\text{E}(\text{CE})_n$, fino a quando l'oligomero formato non diviene insolubile nel sistema solvente prescelto e precipita, auspicabilmente sulla superficie elettrodica. Per tale ragione la scelta di un opportuno

sistema solvente, capace di garantire un'adeguata solubilità del monomero, ma scarsamente in grado di solubilizzare le catene oligomeriche in crescita, è di fondamentale importanza nella predisposizione dell'esperimento di elettropolimerizzazione. Il solvente esercita inoltre un forte effetto sulla struttura e sulle proprietà del film polimerico. E' stato osservato che il solvente impiegato nelle elettropolimerizzazioni deve essere aprotico, deve avere una elevata costante dielettrica, in modo da garantire la conducibilità degli ioni nel mezzo elettrolitico, e deve possedere una buona resistenza elettrochimica ai potenziali elevati richiesti per la polimerizzazione del tiofene (circa 1.2 – 1.3 V vs SCE). Diversi Autori riportano che è necessario che il solvente impiegato debba essere assolutamente anidro, in quanto la presenza di tracce di acqua avrebbe conseguenze deleterie sull'andamento della reazione di elettropolimerizzazione^{28,29}, sull'entità della coniugazione e quindi sulla conducibilità del polimero³⁰. E' stato dimostrato che la presenza di acqua nel mezzo di reazione determina la formazione di gruppi carbonilici nel polimero.³¹

I poli(tiofeni) più conduttivi fino ad ora ottenuti sono stati elettrogenati in solventi aprotici rigorosamente anidri, con elevata costante dielettrica e bassa nucleofilicità come l'acetonitrile^{27,28,32,33}, il benzonitrile³⁴, il nitrobenzene^{35,36,37} e il propilene carbonato³⁸.

Oltre al solvente, molte altre variabili sperimentali influenzano l'elettropolimerizzazione dei tiofeni: natura dell'elettrolita di supporto, natura e forma dell'elettrodo, concentrazione dei reagenti, temperatura, condizioni elettriche applicate, geometria della cella.

Come già detto in precedenza, l'elettropolimerizzazione avviene in presenza di un **elettrolita di supporto** che fornisce gli anioni necessari per bilanciare la carica determinata dalla formazione di radicali cationi. Detti anioni devono essere inerti sia da un punto di vista chimico che elettrochimico, devono essere solubili nel solvente

²⁸ A.J. Downward, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 1986, 206, 147.

²⁹ A.R. Hillman, E. Mallen, J. Electroanal. Chem., 1988, 243, 403.

³⁰ D. Delabouglise, R. Garreau, M. Lemaire, J. Roncali, New J. Chem., 1988, 12, 155.

³¹ R. Turcu, O. Panà, I. Bratu, M. Bogdan, J. Mol. Electron., 1990, 6, 1.

³² G. Tourillon, F. Garnier, J. Phys. Chem. 1983, 87, 2289.

³³ Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. J. Phys. Chem. 1983, 87, 1459.

³⁴ K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino, Y. Inuishi, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1983, 382.

³⁵ J. Roncali, F. Garnier, New J. Chem., 1986, 4-5, 237.

³⁶ S.Hotta, T. Hosaka, W. Shimotsuma, Synth. Met., 1986, 6, 317.

³⁷ S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama, Makromol. Chem., 1984, 185, 1295.

³⁸ M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, Synth. Met., 1986, 14, 279.

utilizzato e devono avere una elevata mobilità ionica in soluzione. Gli anioni maggiormente utilizzati allo scopo sono ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , associati con controioni quali Li^+ o cationi di tetraalchilammonio. È stato dimostrato che la natura degli anioni influenza fortemente la morfologia^{39,40} e le proprietà elettrochimiche⁴¹ dei poli(tiofeni) preparati in MeCN.

Anche la natura del **materiale elettrodico** è di importanza rilevante in quanto le proprietà chimico-fisiche della superficie di deposizione influenzano sia la natura che la forza delle interazioni responsabili dell'adesione del film su di essa. I poli(tiofeni) crescono generalmente assai bene su metalli nobili (Pt, Au), su elettrodi otticamente trasparenti (come i vetri rivestiti di ossidi di indio-stagno, vetri ITO), ma possono anche essere depositati su elettrodi di grafite, di glassy carbon o di acciaio. Il materiale sinora più utilizzato per far crescere il film di poli(tiofene) è senza dubbio il platino, presumibilmente a causa della miglior efficienza di interazione tra il metallo e il film polimerico, che si traduce in una miglior aderenza al deposito, e anche poiché il platino presenta un maggior numero di siti potenzialmente attivi portando così ad un'elevata densità di siti di nucleazione^{42,43,44,45}.

Infine una appropriata scelta della **temperatura** di elettropolimerizzazione è parimenti di notevole importanza, in quanto essa influisce sull'estensione della coniugazione, e quindi sulle proprietà ottiche ed elettriche del polimero^{35,38,46}.

Paragonando i due metodi di polimerizzazione, chimica ed elettrochimica, si giunge ad una conclusione di equilibrio tra le due vie, dovuto ai pregi tipici delle tecniche microscopiche e macroscopiche.

A vantaggio dell'approccio elettrochimico gioca indubbiamente la rapidità di ottenimento del film polimerico (pochi secondi) laddove la polimerizzazione chimica richiede alcune ore, la minore quantità di solventi necessaria, la possibilità di poter effettuare caratterizzazioni *in situ* sia del processo di crescita che del polimero. Con questa tecnica è possibile depositare direttamente il polimero sulla superficie di

³⁹ G. Tourillon, F. Garnier, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1984, 22, 33.

⁴⁰ J.R. Reynolds, S.-G. Hsu, H. J. Arnott, J. Polym. Sci., Part. B. Polym. Phys., 1989, 27, 2081.

⁴¹ P. Marque, J. Roncali, F. Garnier, J. Electroanal. Chem., 1987, 218, 107.

⁴² J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1988, 581.

⁴³ A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, Macromolecules, 1989, 22, 804.

⁴⁴ J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, Synth. Met., 1989, 28, C275.

⁴⁵ J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier, J. Chim. Phys., 1989, 86, 85.

⁴⁶ K. Tanaka, T. Shichiri, T. Yamabe, Synth. Met., 1986, 16, 207.

elettrodo, e ciò rappresenta una strategia versatile e conveniente per dotare una superficie elettrodica di nuove proprietà elettroniche, ottiche, elettrocatalitiche e sensoristiche, con le conseguenti potenzialità applicative in campo tecnologico. E' inoltre possibile controllare lo spessore del film in crescita sull'elettrodo in base alla carica di deposizione e la morfologia.

D'altro canto la polimerizzazione chimica permette la sintesi di grandi quantitativi di polimero, e ciò rende facile la purificazione del materiale; in questo modo si rende possibile eliminare le corte catene oligomeriche, con un conseguente incremento nel peso molecolare medio del polimero. L'ottenimento di quantitativi significativi di un materiale ad elevato grado di purezza consente infine una più approfondita caratterizzazione tramite diversi metodi di indagine, quali la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare, la spettrometria di massa, la cromatografia di esclusione dimensionale e l'analisi termica.

1.2.1.3. ALTRI METODI DI SINTESI

POLIMERIZZAZIONE IN FASE VAPORE

La maggior parte delle applicazioni dei polimeri conduttori si basa sulla possibilità di depositare questi materiali come film sottili. Le soluzioni più comuni sono tramite spin coating o spin casting, o tecniche di printing, ma spesso i polimeri conduttori presentano difficoltà ad essere portati in soluzione. Alternativamente si usa l'elettropolimerizzazione su superfici conduttive, ma questa tecnica è raramente usata per applicazioni su larga scala, e non può essere usata per aggiungere funzionalità elettroniche a superfici non conduttive.

Un metodo di polimerizzazione innovativo è la polimerizzazione in fase vapore (VPP). Questa tecnica consiste in una polimerizzazione chimica tramite un ossidante, ma in cui monomero e ossidante sono applicati separatamente: dapprima si riveste il substrato con l'ossidante a partire da una sua apposita soluzione, e quando il solvente è evaporato il substrato ricoperto viene esposto ad un vapore del monomero. La forma neutra si ottiene per riduzione spontanea del film in seguito a lavaggio con EtOH, e l'anione dell'ossidante è mantenuto nel polimero come dopante.

Inizialmente come ossidante sono stati usati FeCl_3 o H_2O_2 ⁴⁷, ma a causa delle scarse qualità del film così ottenuto sono stati successivamente utilizzati solfonati organici come il p-toluenesolfonato di ferro(III)⁴⁸.

Recentemente sono stati utilizzati diversi solfonati ferrici per la sintesi di film di politiofene che hanno mostrato buone caratteristiche di superficie e buone conducibilità.^{49,50}

La tecnica VPP appare quindi una tecnica versatile, che può essere applicata anche a superfici non conduttrici come polimeri non conduttori e gomme⁵¹ e adattabile ad un gran numero di tecniche di deposizione selettiva dell'ossidante, come le varie tecniche di stampa.

POLIMERIZZAZIONE UV

Alcuni Autori riportano che oligotiofeni possono essere ottenuti anche tramite irraggiamento UV dei corrispondenti monomeri.

In un recente lavoro del 2004 Huisman e collaboratori⁵² hanno dimostrato che, irradiando con una lampada allo Xeno da 150 W film sottili di bitiofene o tertiofene depositati per spin coating oppure irradiando loro soluzioni in CHCl_3 , si poteva riscontrare la loro dimerizzazione con formazione, rispettivamente, di quatertiofene e sextiofene. Analogo risultato è stato ottenuto irradiando un film di ossido di titanio nano cristallino (nc-TiO_2) imbevuto con una soluzione di bitiofene o tertiofene, generando una cella fotovoltaica ibrida in cui l'oligotiofene generato in seguito a irradiazione agisce da trasportatore di lacune.

Il tiofene è stato polimerizzato con successo per via fotochimica anche tramite sali di diariliodonio ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{X}^-$; X: PF_6^- , SbF_6^- , ecc.)⁵³.

⁴⁷ A. Mohammadi, M.-A. Hasan, B. Liedberg, I. Lundstrom, W.R. Salaneck, *Synth. Met.*, 1986, 14, 189.

⁴⁸ D.M. de Leeuw, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaers, D.B.M. Klaassen, *Synth. Met.* 1994, 66, 263.

⁴⁹ B. Winther-Jensen, K. West, *Macromolecules*, 2004, 37, 4538.

⁵⁰ B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West, G. Wallace, *Macromolecules*, 2004, 37, 5930.

⁵¹ T. Ueno, H.-D. Arntz, S. Flesch, J. Bargon, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1988, A25, 1557.

⁵² C. L. Huisman, A. Huijser, H. Donker, J. Schoonman, A. Goossens, *Macromolecules*, 2004, 37, 5557.

⁵³ Y. Yagci, F. Yilmaz, S. Kiralp, L. Toppare, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, 206, 1178.

Il radicale catione del sale formatosi in seguito a irradiazione UV, $\text{PhI}^{\cdot+}$, può infatti originare il radicale catione del monomero tiofenico, che da quel momento in poi è soggetto ad un meccanismo di coupling analogo alla sintesi elettrochimica.

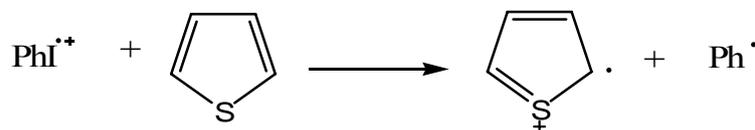


Figura 1.5 - Formazione del radicale catione del tiofene tramite reazione con il radicale catione del sale di difeniliodonio.

Quando la soluzione di CH_2Cl_2 viene irradiata alla lunghezza d'onda alla quale il sale assorbe la luce, la soluzione diventa scura e il film polimerico si deposita sulle pareti della provetta di reazione. Questo tipo di sintesi consente di ricoprire varie superfici costituite anche da materiali che non possono fungere da elettrodi per una sintesi elettrochimica, è rapida, e può consentire il ricoprimento litografico di superfici.

POLIMERIZZAZIONE IN LIQUIDI IONICI

Recentemente al posto dei comuni solventi organici si sono fatti strada i liquidi ionici, sali organici che sono liquidi a temperatura ambiente, composti interamente da cationi e anioni. In virtù di queste due proprietà possono essere utilizzati al posto dei comuni sistemi solvente-elettrolita nella sintesi e caratterizzazione elettrochimica dei polimeri conduttori.

Il loro utilizzo è stato introdotto in virtù della loro bassa volatilità, bassa infiammabilità e tossicità, oltre alla possibilità di riciclo. Essi inoltre possiedono un'ottima stabilità elettrica, con una finestra di potenziali molto più ampia rispetto ai comuni solventi organici, che arriva a coprire un range di 4 V.

Inoltre i liquidi ionici si sono mostrati capaci di solubilizzare un'ampia varietà di composti organici e inorganici.

I benefici dell'uso dei liquidi ionici per la sintesi e la caratterizzazione elettrochimica dei polimeri conduttori sono stati dimostrati da vari autori^{54,55,56}, e a beneficiarne

⁵⁴ J.H. Shi, X. Sun, C.H. Yang, Q.Y. Gao, Y.F.Li, Chin. Chem. Lett., 2002, 13, 306.

⁵⁵ K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, J. Electroanal. Chem., 2003, 557, 1.

sono anche le proprietà elettromeccaniche e i tempi di vita dei polimeri esaminati^{57,58,59}.

La continua ricerca su questo fronte ha portato alla scoperta di sempre nuovi liquidi ionici in cui svolgere polimerizzazioni elettrochimiche⁶⁰, e recentemente è stata riportata anche la prima sintesi chimica, con diversi ossidanti, che ha permesso di ottenere nanoparticelle di politiofene e politertiofene⁶¹.

POLIMERIZZAZIONE *TEMPLATE*

Recentemente sforzi considerevoli nella ricerca di nuovi materiali sono stati diretti verso sistemi monodimensionali su scala nanometrica come nanofibre, nanotubi e nanorod costituiti da metalli, semiconduttori e polimeri, che possono consentire lo sviluppo di dispositivi ottici ed elettronici su nanoscala.

I materiali più studiati nel campo delle nanotecnologie sono i nanotubi di carbonio. Essi, pur possedendo proprietà elettroniche, chimiche e meccaniche uniche, sono tuttavia affetti da limiti nell'applicazione su larga scala, costi elevati di produzione, e difficoltà nel controllo delle dimensioni.

Tra i possibili sostituti dei nanotubi al carbonio sono stati presi in considerazione nel corso degli ultimi anni i polimeri conduttori, sotto forma di nanostrutture monodimensionali, in quanto possono coniugare alle proprietà di conducibilità che li caratterizzano anche la possibilità di essere ottenuti in dimensioni nanometriche.

La sintesi di nanostrutture 1-D di polimeri conduttori è stata sperimentata secondo due approcci.

- 1) Il primo utilizza ***template hard*** insolubili, che confinano la crescita delle catene polimeriche nei pori (o nei canali) di dimensioni opportunamente scelte e controllate di membrane di vari materiali (come alluminio,

⁵⁶ K. Sekiguchi, M. Atobe, T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, 2002, 4, 881.

⁵⁷ W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, et al., *Science*, 2002, 297, 983.

⁵⁸ J. Ding, D. Zhou, G. Spinks, G. Wallace, S. Forsyth, M. Forsyth, et al., *Chem Mater*, 2003, 15, 2392.

⁵⁹ W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, *Synth. Met.*, 2003, 135-136, 139.

⁶⁰ J.M. Pringle, M. Forsyth, D.M. MacFarlane, K. Wagner, S.B. Hall, D.L. Officer, *Polymer*, 2005, 46, 2047.

⁶¹ J.M. Pringle, O. Ngamna, J. Chen, G. G. Wallace, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Synth. Met.*, 2006, 156, 979.

policarbonato, ecc.^{62,63,64}) o zeoliti. E' possibile inoltre sintetizzare membrane con pori di dimensioni desiderate, e ciò rende possibile accedere a nanofibre sempre più piccole rispetto a quelle permesse dalle membrane commercialmente disponibili (anche 5 nm).

Un pregio di questa tecnica è rappresentato dalla possibilità di controllare diametro, lunghezza e orientazione dei materiali nanostrutturati, tuttavia è richiesta una fase di post-polimerizzazione per eliminare il *template*.

Questo approccio è stato utilizzato sia per la sintesi elettrochimica che per la sintesi chimica.

Infatti la membrana, se rivestita completamente da un lato con un film metallico ad esempio di Au, consente la polimerizzare elettrochimica su un microelettrodo di Au costituito da ogni poro. La membrana viene poi dissolta immergendo il composito in una soluzione di NaOH, consentendo di recuperare le nanofibre di polimero conduttore per filtrazione⁶⁵.

D'altro canto, se la membrana separa una soluzione di monomero in CH₃CN da una soluzione di FeCl₃ in CH₃CN, man mano che monomero e ossidante diffondono l'uno verso l'altro attraverso i pori della membrana, essi reagiscono per dare il polimero all'interno dei pori stessi⁶⁶.

In tutti i casi è stato osservato un incremento della conducibilità rispetto allo stesso materiale sintetizzato nel modo convenzionale, come conseguenza della orientazione preferenziale delle catene polimeriche all'interno dei pori parallelamente all'asse della fibra^{67,68}.

- 2) Il secondo approccio utilizza *template soft* solubili, in cui un agente esterno è capace di dirigere la crescita del polimero. Generalmente si tratta di

⁶² R.J. Tonucci, B.L. Justus, A.J. Campillo, C.E. Ford, *Science*, 1992, 258, 783.

⁶³ K. Douglas, G. Devaud, N.A. Clark, *Science*, 1992, 257, 642.

⁶⁴ G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, 1992, 4, 612.

⁶⁵ L.S. Van Dyke, C.R. Martin, *Langmuir*, 1990, 6, 1118.

⁶⁶ Z. Cai, C.R. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1989, 111, 4138.

⁶⁷ W. Liang, C.R. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, 112, 9666.

⁶⁸ C.R. Martin, *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28, 61.

tensioattivi che si autoassemblano in micelle^{69,70}, ma sono stati utilizzati per la polianilina anche ciclodestrine⁷¹, DNA^{72,73}, porfirine⁷⁴ e cristalli liquidi⁷⁵. Nel caso più utilizzato, che prevede l'utilizzo di tensioattivi, si sfrutta la capacità di autoassemblaggio delle micelle, che poi fungono da *template*. Un esempio del meccanismo di reazione è mostrato in figura 1.6 per il 3,4-etilenediossitiolene (EDOT)⁷⁶. Inizialmente il tensioattivo anionico, in questo caso il sodio dodecilsolfato (SDS), si combina con l'acqua e si aggrega in micelle. Incrementando la concentrazione di SDS oltre la concentrazione micellare critica, le micelle subiscono una trasformazione (da sferiche a cilindriche); per facilitare questa aggregazione si introduce in soluzione FeCl₃, che allo stesso tempo funge da ossidante e dopante per la polimerizzazione. Quando in soluzione viene inserito il monomero, esso (a causa della sua idrofobicità) migra all'interno delle micelle cilindriche, ove viene polimerizzato. Dopo un processo di purificazione è possibile eliminare il tensioattivo e l'eccesso di FeCl₃, e ottenere una dispersione di fibre di polimero.

⁶⁹ A. Göck, M. Omastová, A.G. Yavuz, *Synth. Met.*, 2007, 157,23.

⁷⁰ M. Fall, J.J. Aaron, N. Sakmeche, M.M Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaich, J.C.Lacroix, P.C. Lacaze, *Synth. Met.*, 1998, 93, 175.

⁷¹ S.J. Choi, S.M. Park, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1547.

⁷² P. Nickels, W.U. Dittmer, S. Beyer, J.P. Kotthaus, F.C. Simmel, *Nanotechnology*, 2004, 15, 1524.

⁷³ Y.F. Ma, J.M. Zhang, G.J. Zhang, H.X. He, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7097.

⁷⁴ T. Hatano, M. Takeuchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 2003, 32, 314.

⁷⁵ L.M. Huang, Z.B. Wang, H.T. Wang, X.L. Cheng, A. Mitra, Y.X. Yan, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 388.

⁷⁶ M.G. Han, S.H. Foulger, *Small*, 2006,2, 1164.

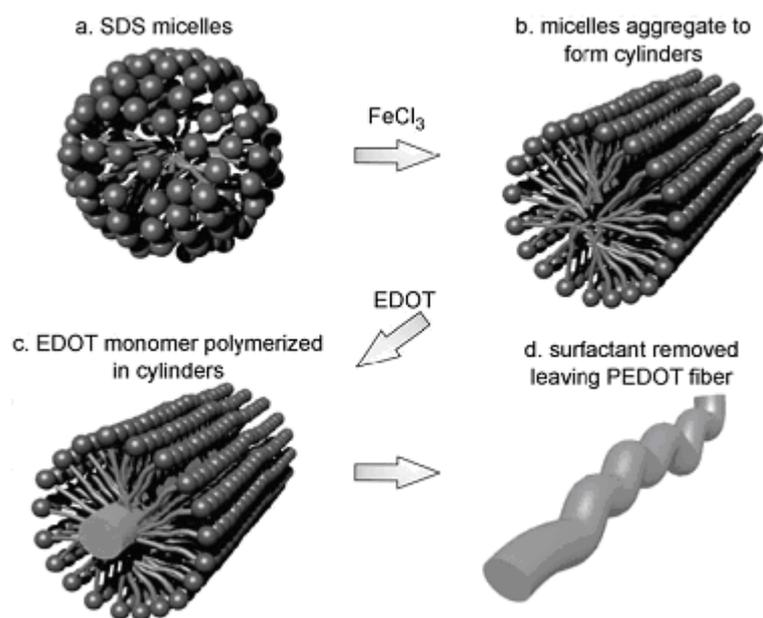


Figura 1.6 - Meccanismo di polimerizzazione delle fibre di PEDOT in micelle di tensioattivo che agisce da soft *template*.

Nanofibre di PEDOT di vari diametri possono essere ottenute per aggregazione micellare controllando le concentrazioni di monomero, tensioattivo e ossidante. In questo modo è stato possibile ottenere fibre sottili fino a 10 nm di diametro, che si possono osservare aggregate in fasci sia al TEM che al SEM.

Anche in questo caso le conducibilità osservate sono maggiori rispetto al PEDOT sintetizzato chimicamente in maniera classica (46 contro 0.11 Scm^{-1}), per effetto della struttura monodimensionale, e anche le rese osservate sono maggiori nell'approccio con il tensioattivo, a causa di una elevata concentrazione locale del monomero nelle micelle.

Un meccanismo simile è stato utilizzato per depositare rivestimenti di polimero su vari substrati come alluminio⁷⁷, silice⁷⁸, lattice di gomma⁷⁹, fibra di vetro⁸⁰, fibre tessili come cotone e poliestere⁸¹ allo scopo di incrementarne la conducibilità.

⁷⁷ J. Wu, J.H. Harwell, E.A O'Rear, Langmuir, 1987, 3, 531.

⁷⁸ J.H. O'Haver, J.H. Harwell, L.J. Snodgrass, W.H. Waddelt, Langmuir, 1994, 10, 2588.

⁷⁹ K. Bunsomsit, R. Magaraphan, E.A. O'Rear, B.P. Grady, Colloid Polym Sci, 2002, 280, 509.

⁸⁰ S. S. Sakhalkar, D.E. Hirt, Langmuir, 1995, 11, 3369.

L'approccio si basa sulla formazione di micelle sulla superficie di un substrato, l'introduzione di un monomero idrofobico che si sistemerà all'interno delle micelle e di un opportuno iniziatore e infine, quando la polimerizzazione è completata, sulla rimozione dello strato superiore del tensioattivo per esporre il film polimerico.

Esiste tuttavia un recente studio sulla formazione di nanostrutture monodimensionali indotte per PANI, PP e PT in condizioni di sintesi prive di *template* esterni, ma condotte semplicemente tramite aggiunta di piccolissime percentuali (2-3%) di dimero del corrispondente monomero⁸². Questa minima variazione consente di indurre la formazione di nanofibre in condizioni che tipicamente non favoriscono questa morfologia, come nel caso del polipirrolo e politiofene che preferiscono morfologie globulari. L'approfondimento del meccanismo di formazione di queste nanofibre nella polianilina ha permesso successivamente di sviluppare una procedura per sintetizzare nanofibre (sottili fino a 20-50 nm di diametro) anche di altri polimeri conduttori come il PP e il PT semplicemente utilizzando monomero, oligomero, ossidante e solvente.

⁸¹P. Lekpittaya, N. Yanumet, B.P. Grady, E.A. O'Rear, J. Appl. Pol. Sci, 2004, 92, 2629.

⁸²H.D. Tran, Y. Wang, J. M. D'Arcy, R.B. Kaner, ACSNANO, 2008, 2, 1841.

1.2.2 I TRASPORTATORI DI CARICA E IL DOPING

Come noto, generalmente i polimeri classici non conducono elettricità dal momento che gli elettroni sono “bloccati” in legami covalenti localizzati, in netto contrasto con gli elettroni dei metalli che sono invece liberi di muoversi in tutto il campione.

La scoperta di Heeger, MacDiarmid e Shirakawa ha dimostrato che nelle catene polimeriche, i fenomeni di doping chimico o elettrochimico possono introdurre o rimuovere elettroni extra, determinando i presupposti per la realizzazione del trasporto di carica.

Come conseguenza la conducibilità di un polimero può essere incrementata anche oltre di 10 ordini di grandezza in seguito ad un processo di doping. Ad esempio la conducibilità del poliacetilene, una volta dopato con iodio, può essere incrementata da 10^{-10} (cis-PA) e 10^{-5} (trans-PA) Scm^{-1} fino a più di $4 \cdot 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ ⁸³, valori paragonabili alle conducibilità dei metalli ($\sigma_{\text{DC}} = 4.8 \cdot 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ per Pb, e $5.9 \cdot 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ per Cu a temperatura ambiente).

I progressi continui nello sviluppo di altri sistemi polimerici hanno portato ad incrementare le loro conducibilità fino a valori dell'ordine di 10^2 - 10^3 Scm^{-1} ⁸³.

La conduzione elettronica nei polimeri conduttori, nel loro stato dopato, è permessa grazie al movimento di trasportatori di carica detti *polaroni* e *bipolaroni*.

Secondo la “teoria delle bande” il legame tra gli atomi è dovuto alla sovrapposizione degli orbitali atomici (AO) per dare origine ad orbitali molecolari (MO). In particolare, quando due atomi sono legati tra loro, si formano due MO, uno di legame completamente occupato, e uno di antilegame completamente vuoto. Estendendo questo concetto ad un sistema di N atomi strettamente impaccati si avrà la formazione di N MO con energie tali da permettere di ignorare la discretizzazione dei livelli energetici e considerare un'unica banda di energia. Definiamo energia della **banda di valenza** (VB) l'energia tipica del più alto livello energetico elettronico occupato, mentre per contro l'energia della **banda di conduzione** (CB) è quella tipica del più basso livello energetico non occupato.

⁸³ Handbook of Conducting Polymers, edited by Skotheim, R.L. Elsembaumer, J.R. Reynolds, (Marcel Dekker, New York, 1998), pag. 15-4.

La differenza tra CB e VB viene definita band-gap (E_g) e determina le proprietà elettriche intrinseche del materiale. Solo carrier carichi e dotati di energie prossime a quella di VB possono contribuire alla conduzione elettronica quando, per modesta somministrazione di energia, gli elettroni vengono promossi fino ai livelli energeticamente vuoti tipici della banda di conduzione CB, dove sono liberi di muoversi sotto l'influenza di un campo elettrico esterno.

Mentre i conduttori metallici sono caratterizzati da bande di valenza semioccupate, dove gli elettroni sono liberi di muoversi, oppure da un marcato grado di sovrapposizione tra VB e CB, i semiconduttori, e ancor più gli isolanti, sono caratterizzati da un apprezzabile band-gap.

La facilità di promozione elettronica a partire dalla VB per generare *carrier* con adeguata mobilità verso la CB dipende dunque dall'entità del band-gap. I materiali semiconduttori hanno valori di band-gap intermedi, tra 0 e 4 eV, e oltre questo valore sono definiti isolanti. I materiali semiconduttori più comuni come Si, Ge, GaAs, CdS, hanno rispettivamente band-gap di 1.16, 0.74, 1.52, 2.44 eV, mentre l'isolante per eccellenza, il diamante, ha un band-gap di 5.5 eV.

Valori tipici di band-gap, misurati tramite metodi ottici, per i polimeri conduttori sono generalmente compresi nel range tra 1 e 3 eV, e sono in accordo con le loro proprietà di semiconduttori.

Se si cerca di ossidare un polimero conduttore, applicando un potenziale opportuno, un elettrone viene rimosso dalla VB lasciando in essa un elettrone spaiato e una carica positiva, dando origine a quello che è definito **polarone** (fig. 1.7). Esso possiede una certa mobilità e può "viaggiare" piuttosto facilmente lungo tutta la catena polimerica.

Il polarone produce due livelli energetici nel band-gap, dei quali quello a minore energia è occupato e si chiama **SOMO** (Singly Occupied Orbital). (fig. 1.8).

Nella figura 1.7 si può osservare come nel polarone siano presenti due domini, uno benzenoide (**B**) e uno chinoide (**Q**), dove il primo è energeticamente più stabile. Una fase **Q** di infinita lunghezza avrebbe un'energia enormemente superiore rispetto a quella della fase **B**, risultando così sfavorita per eccessiva differenza tra le due fasi;

una fase **Q** di lunghezza finita inserita tra due fasi **B** rappresenta invece una situazione più favorita.

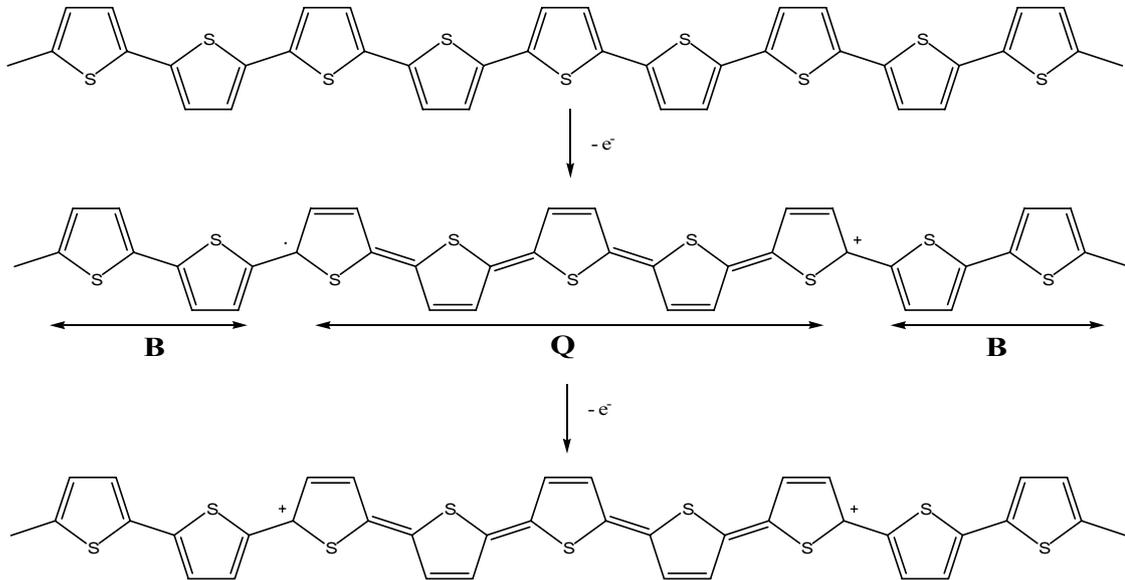


Figura 1.7 – Schema della formazione del polarone e del bipolarone in un frammento di politiofene. **B** = fase benzenoide; **Q** = fase chinoide. *L'estensione spaziale del polarone è stata calcolata per vari polimeri coniugati. Nel caso del politiofene corrisponde a 5 unità monomeriche, come evidenziato in figura.*⁸⁴

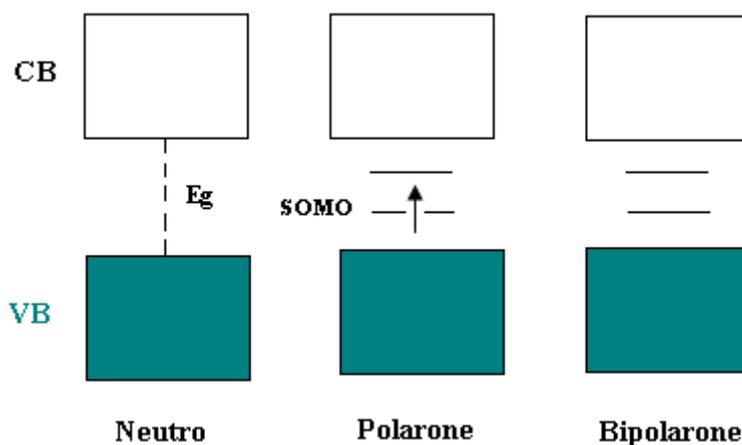


Figura 1.8 – Struttura elettronica schematica di un polimero conduttore in funzione del suo livello di doping.

⁸⁴ Handbook of Oligo- and Polythiophenes, K. Müllen, G. Wegner, S. Roth, Wiley, 1999, Pag. 295.

Applicando potenziali ancora maggiori è possibile allontanare un secondo elettrone: il polimero assume così uno stato stabile diionico detto **bipolarone** (fig. 1.7).

Quello che avviene nel polimero è che, all'aumentare del livello di doping, aumenta la quantità totale di fase **Q** nella catena e il numero di polaroni aumenta. Quello che consegue da questa situazione è che due polaroni tendono a fondersi insieme in un bipolarone per diminuire la quantità di fase **Q** energeticamente meno stabile, vincendo le forze repulsive tra cariche uguali.

Anche il bipolarone, come il polarone, ha due livelli energetici nel band-gap, ma sono entrambi vuoti. Così il bipolarone porta spin nullo e non manifesta paramagnetismo, al contrario del polarone, come mostrato nella tabella riassuntiva (tab. 2) dei trasportatori di carica nei polimeri conduttori (il solitone è il trasportatore di carica relativo ai polimeri conduttori con stato fondamentale degenere, come il trans-poliacetilene; polaroni e bipolaroni sono relativi ai polimeri conduttori con stato fondamentale non degenere, come il cis-PA, PPPV, PP, PT)⁸⁵.

Tabella 2 – Riassunto dei trasportatori di carica nei polimeri conduttori.

Trasportatore di carica	Descrizione	Carica	Spin
Solitone positivo	Catione	+e	0
Solitone negativo	Anione	-e	0
Solitone neutro	Radicale neutro	0	½
Polarone positivo	Radicale cationico	+e	½
Polarone negativo	Radicale anionico	-e	½
Bipolarone positivo	Dicatione	+2e	0
Bipolarone negativo	Dianione	-2e	0

Il bipolarone, insieme al polarone, concorre all'incremento di conducibilità *intracatena* del polimero. Tuttavia la conducibilità, come vedremo nel cap 1.2.3 è data, oltre che da quello *intracatena*, anche da un contributo *intercatena*.

⁸⁵ Handbook of Oligo- and Polythiophenes, K. Müllen, G. Wegner, S. Roth, Wiley, 1999, Pag. 46.

I trasportatori di carica ed il meccanismo stesso del doping nei polimeri conduttori differiscono completamente rispetto ai semiconduttori inorganici per quanto riguarda ad esempio la natura stessa dei trasportatori:

- I) In un semiconduttore inorganico i trasportatori di carica sono costituiti infatti da buche ed elettroni, mentre in un polimero conduttore essi sono solitoni, polaroni e bipolaroni;
- II) I semiconduttori inorganici possiedono pochi trasportatori di carica, ma con una mobilità maggiore dovuta all'elevato grado di cristallinità e purezza dei materiali; al contrario i polimeri conduttori possono avere un elevato numero di trasportatori di carica grazie all'elevato grado di doping (fino al 50 %), ma questi hanno una bassa mobilità attribuibile ai difetti strutturali delle catene polimeriche.

Anche per quanto riguarda il meccanismo del doping si possono osservare marcate differenze tra le due categorie di materiali:

- Nei polimeri conduttori il doping avviene sostanzialmente per ossidazione o riduzione (chimica o elettrochimica) mentre nei semiconduttori inorganici ciò avviene per sostituzione di atomi. È inoltre importante evidenziare che oltre al doping chimico ed elettrochimico sono anche stati riportati esempi di foto-doping, “charge-injection doping”⁸⁶, e doping protonico^{87,88}, che non comportano variazione nel numero di elettroni.
- Nei polimeri conduttori il fenomeno di doping è accompagnato dall'incorporazione di controioni (anioni per il p-doping e cationi per l'n-doping); ne consegue dunque che le loro proprietà elettriche saranno influenzate sia dalla struttura delle catene polimeriche che dalla natura dello ione dopante; tutto ciò non avviene nei semiconduttori inorganici.
- Il processo di doping è reversibile per i polimeri conduttori, e il polimero dopato può essere ricondotto allo stato isolante, dunque la conducibilità di questi materiali può coprire l'intera finestra isolante-metallo a seconda del livello di doping; entrambi i fenomeni non sono possibili nei semiconduttori inorganici.

⁸⁶ A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. ed.*, 2001, 40, 2581.

⁸⁷ J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1986, 13, 193.

⁸⁸ A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1989, 88, 317.

- Il grado di doping nei semiconduttori inorganici è estremamente basso, mentre il livello di doping raggiungibile nei polimeri conduttori può arrivare fino al 50 %.
- A differenza dei semiconduttori cristallini i polimeri conduttori possono andare incontro a fenomeni di *swelling* dovuto ad inglobamento sia di solvente (variabile a seconda della miscibilità del solvente con il polimero), sia di elettrolita; non hanno dunque una interfaccia definita solido/liquido bensì un'interfaccia substrato/polimero, dove avviene il trasferimento di carica tra elettrodo e polimero, e un'interfaccia polimero/elettrolita, dove avviene il trasferimento dei controioni dalla soluzione per compensare la carica polimerica. Tra le due interfacce è compresa la fase polimerica in cui avviene il trasporto sia di cariche che di controioni: il primo avviene per hopping mentre il secondo per diffusione⁸⁹.

La discussione sui trasportatori di carica e sul processo del doping si può concludere con una considerazione, ovvero che un'efficiente interazione polimero-dopante può essere interpretata secondo il concetto di acidi e basi hard e soft di Pearson.⁹⁰ Infatti il polimero dopato, costituito da una catena polimerica coniugata con la carica positiva delocalizzata, può essere considerato un acido soft. Nel caso in cui lo ione dopante è ad esempio CF_3SO_3^- , data la sua dimensione e il carattere elettron-attrattore del gruppo CF_3 si comporta da base soft, consentendo una delocalizzazione efficiente della carica presente nel polimero. Questo tipo di interazione costituisce una *driving force* per una stabilizzazione efficiente del trasportatore di carica, che avverrebbe in misura minore in caso di un dopante piccolo e hard.

⁸⁹ A.F. Schroeder, F.B. Kaufman, V. Patel, E.M. Engler, J. Electroanal. Chem., 1980, 113, 193.

⁹⁰ F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, J. Mater. Sci., 1985, 20, 2687.

1.2.2.1 DOPING LEVEL

Per quanto riguarda l'interazione dopante-polimero, è importante definire un nuovo parametro, il *livello di doping*. Con questo termine si indica il numero di controioni incorporati nel polimero durante il processo di doping per unità monomerica. Poiché il numero di controioni è equivalente al numero di cariche positive create nel polimero, il *doping level* (x) è di conseguenza anche un modo per esprimere lo stato di ossidazione del polimero. In particolare, nel caso di politiofeni il valore del doping level viene utilizzato per valutare il numero medio di unità di tiofene ossidate.

Ad esempio $x = 0.20$ ad un potenziale di 1.0 V, indica che il 20 % delle unità di tiofene totali subisce un'ossidazione a questo potenziale.

Poiché un aumento del *doping level* corrisponde ad un aumento dei trasportatori di carica (ioni dopanti da un lato e polaroni o bipolaroni dall'altro), ne consegue che a *doping level* maggiori corrispondono valori di conducibilità maggiori.^{6,91,92}

Il massimo livello di doping per i polimeri conduttori generalmente non supera il 25%^{93,94}, e corrisponde ad 1 carica ogni 4 unità monomeriche (consistente con la configurazione del polarone, che si estende per circa 4-5 unità monomeriche), e cioè 0.25 cariche per unità monomerica.

Un doping level di 0.20 significa dunque che il grado di ossidazione è di 0.12 cariche per unità monomerica, e dunque 0.48 cariche per 4 unità monomeriche. Dunque sullo stesso segmento di 4 unità monomeriche abbiamo una carica minore (0.48 rispetto a 1) e dunque una quantità di ioni dopanti minore.

Il livello di doping varia durante il processo di polimerizzazione, in quanto dipende dal potenziale al quale il polimero viene ossidato.

In particolare, analisi al SEM hanno mostrato come il *doping level* dipenda dallo spessore del polimero. Poiché all'incrementare dello spessore aumenta la porosità (come vedremo nel cap 1.2.4), una morfologia più aperta consente una più facile diffusione dei controioni, e conseguentemente un doping level maggiore.^{95,96}

⁹¹ G. Tourillon, F. Garnier, J. Phys. Chem., 1983, 87, 2289.

⁹² Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Shiotani, Chemical Physics Lett., 2000, 317, 310.

⁹³ J. Roncali, Chem. Rev., 1992, 92, 711.

⁹⁴ P. Novak, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, Chem. Rev., 1997, 97, 207.

⁹⁵ P.M. Carrasco, M. Cortazar, E. Ochoteco, e. Calahorra, J.A. Pomposo, Surf. Interface An., 2007, 39, 26.

Una conferma di ciò si trova nel lavoro di Belang r e collaboratori, che osservarono come, aumentando la carica di deposizione, Q_{dep} , del PCDT (poli(ciclopenta[2,1-bi;3,4-bi']ditiufen-4-one)) da 0.2 a 1 C/cm², e - di conseguenza - anche lo spessore, il livello di doping aumentava da 0.17 fino a 0.22 per il p-doping, e da 0.09 a 0.26 per l'n-doping⁹. Aumentando ancora Q_{dep} fino a 5 C·cm⁻² gli Autori osservarono una drastica diminuzione del livello di doping, a 0.07 e 0.05 rispettivamente per p- e n-doping. Ci  venne attribuito ad una morfologia molto pi  chiusa e densa raggiunta a 5 C·cm⁻² rispetto a quella porosa e aperta osservata a 1 C·cm⁻². Analoga diminuzione del livello di doping, in particolare per quanto riguarda l'n-doping,   stata correlata da Searson⁹⁷ agli stress meccanici conseguenti ai cambiamenti di volume indotti dall'incorporazione del controione. Indagini al SEM hanno mostrato infatti che tali cambiamenti di volume possono portare a cambiamenti permanenti della morfologia del polimero.

Poich  la stabilizzazione del polarone dipende dal carattere elettrone-attrattore o donatore dei sostituenti sulle catene, ci si aspetta che il *doping level* sia in qualche misura influenzato dalla natura dei sostituenti.

Una relazione lineare correla infatti il massimo livello di n-doping con il valore della costante di Hammett (σ), che esprime la misura del carattere elettrone-attrattore del sostituente⁹⁸. Un maggiore carattere elettrone-attrattore del sostituente stabilizza infatti lo stato ridotto corrispondente all'n-doping.

La mancanza di una analoga correlazione nello stato p-dopato implica invece che nella sua stabilizzazione sia attivo un meccanismo diverso dalla natura dei sostituenti. Gli atomi di zolfo nell'anello tiofenico partecipano in misura limitata alla delocalizzazione degli elettroni π ⁹⁹ perci , in seguito all'ossidazione del sistema π , gli atomi di zolfo elettrone-ricchi possono stabilizzare lo stato p-dopato tramite donazione elettronica. Dal momento che la carica positiva del backbone polimerico risulta essere delocalizzata grazie alla donazione dell'atomo di zolfo, il massimo livello di doping   quindi indipendente dalla natura del sostituente, e non si osserva alcuna relazione con i valori della costante di Hammett.

⁹⁶ D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, Chem. Mater., 1994, 6, 1437.

⁹⁷ Y. Gofar, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, J. Electroanal.Chem., 1998, 443, 103.

⁹⁸ Y. Gofar, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, J. Electroanal.Chem., 1998, 443, 103.

⁹⁹ Y. Gofar, J.G. Killian, H. Sarker, T.O. Poehler, P.C. Searson, J. Electroanal.Chem., 1998, 443, 103. G.

Per la determinazione del livello di doping (x) da dati elettrochimici sono riportati in letteratura due metodi:

$$x = QM/FW^{100,101}$$

dove Q : media della carica di doping e de-doping, M : peso molecolare di un anello tiofenico, F : costante di Faraday, e W : peso del polimero.

$$x = Q_{CV}/Q_{dep}-Q_{CV}^{102,9,103,104,105}$$

dove Q_{CV} : carica ottenuta per integrazione del picco di p- o n-doping nel voltammogramma, Q_{dep} : carica passata durante il processo di elettrodeposizione (che coinvolge 2 elettroni per unità di monomero).

Altre tecniche analitiche per la determinazione del livello di doping sono la spettroscopia XPS^{106,107,108,109,110}, che ha mostrato un buon accordo con i risultati elettrochimici¹¹¹, la microanalisi elementare^{112,113,114}, l'analisi termogravimetrica¹¹⁵ e l'elettroanalisi con elettrodo ionoselettivo ai cloruri (in caso di polipirrolo dopato con $FeCl_3$).

¹⁰⁰ Y. Harima, Y. Kunugi, K. Yamashita, M. Shiotani, *Chemical Physics Lett.*, 2000, 317, 310.

¹⁰¹ J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, A.A. Moxey, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 459, 57.

¹⁰² P. Soudan, P. Lucas, L. Breau, D. Bélanger, *Langmuir*, 2000, 16, 4362.

¹⁰³ T. Komura, N. Kitani, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67, 2669.

¹⁰⁴ G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Fontana, G. Pagani, *Macromolecules*, 1994, 27, 1938.

¹⁰⁵ G. Zotti, R. Salmaso, M. C. Gallazzi, R.A. Marin, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 791.

¹⁰⁶ E.R. Ratcliff, J.L. Jenkins, K. Nebesny, N.R. Armstrong, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 5796.

¹⁰⁷ K.Z. Xing, M. Fahlman, M. Lögdlund, M. Berggren, O. Inganäs, M.R. Andersson, M. Boman, S. Stafström, G. Iucci, P. Bröms, N. Johansson, W.R. Salaneck, *Synth. Met.*, 1996, 80, 59.

¹⁰⁸ S. Aeiyaich, E.A. Bzzaoui, P.-C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 434, 153.

¹⁰⁹ S.C. Ng, P. Fu, W.-L. Yu, H.S.O. Chan, K.L. Tan, *Synth. Met.*, 1997, 87, 119.

¹¹⁰ S.C. Ng, J.M. Xu, H.S.O. Chan, *Macromolecules*, 2000, 33, 7349.

¹¹¹ E. Naudin, P. Dabo, D. Guay, D. Bélanger, *Synth. Met.*, 2002, 132, 71.

¹¹² F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 2687.

¹¹³ G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 2289.

¹¹⁴ D. Singh, S. Dubey, B.M. Prasad, R.A. Misra, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1999, 73, 91.

¹¹⁵ P.M. Carrasco, M. Cortazar, E. Ochoteco, e. Calahorra, J.A. Pomposo, *Surf. Interface An.*, 2007, 39, 26.

1.2.3 TRASPORTO DI CARICA E CONDUCIBILITA'

La conduzione elettronica nei polimeri conduttori, nel loro stato dopato, è possibile grazie al movimento dei trasportatori di carica, i polaroni e i bipolaroni, come spiegato nel paragrafo precedente.

Questi trasportatori si muovono efficientemente lungo le catene coniugate, ma possono talvolta “saltare” tra catene vicine.

La conducibilità è quindi data dalla somma di due contributi di trasporto di carica: il trasporto *intracatena* e il trasporto *intercatena*, come schematizzato in figura 1.9. In soluzioni diluite, se la distanza media tra le catene è maggiore del loro diametro idrodinamico, il contributo *intercatena* è inibito¹¹⁶.

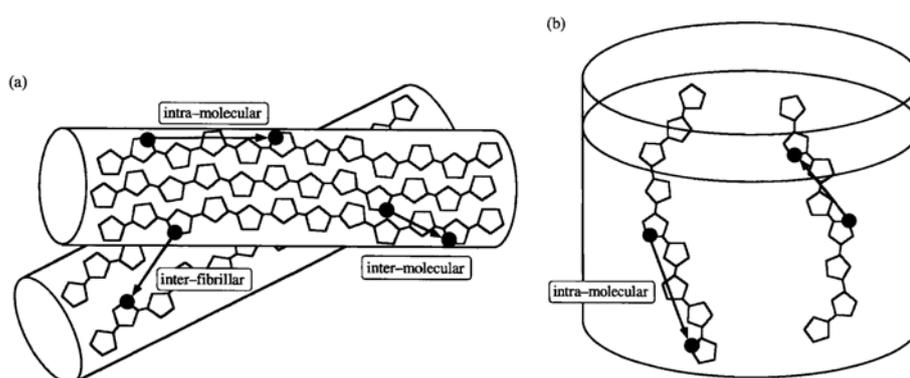


Figura 1.9 – Schema dei processi di trasporto di carica allo stato solido (a) e in soluzione (b).

La conducibilità *intracatena* è determinata dall'estensione della coniugazione, e sarà dunque influenzata da eventuali piegamenti o difetti delle catene con conseguenti interruzioni nella coniugazione. Ciò può essere dovuto rispettivamente alle torsioni attorno ai legami tra gli anelli eterociclici per minimizzare le repulsioni tra sostituenti ingombranti, o ad errori nel coupling α - α' durante la polimerizzazione, che porta a strutture ramificate di tipo α - β o β - β con conseguente perdita di coniugazione.

¹¹⁶ Handbook of Oligo- and Polythiophenes, K. Müllen, G. Wegner, S. Roth, Wiley, 1999, Pag. 73.

La conducibilità *intercatena* è determinata invece dalla frequenza di *hopping* dei trasportatori tra diverse catene, dunque sarà fortemente influenzata dal grado di ordine con cui le catene si dispongono nello spazio.

Ad esempio, se consideriamo il poli(dodeciltiofene) non regio-regolare e regio-regolare¹¹⁷, esso è caratterizzato da valori di conducibilità che passano da 20 a 1000 Scm⁻¹. Un tale incremento non può essere giustificato semplicemente con una maggiore estensione della coniugazione lungo le catene (dovuta alla minimizzazione della repulsione dei sostituenti alchilici) nel caso del regio-regolare, ma bisogna considerare anche il contributo di una struttura tridimensionale ordinata risultante dalla disposizione regolare delle catene alchiliche.

Il modello che più si adatta a spiegare il meccanismo di trasporto di carica nei polimeri conduttori è quello del trasporto per *hopping*¹¹⁸, mentre il meccanismo di banda si adatta di più ai metalli, a causa della loro struttura irregolare e dell'elevato grado di disordine conseguente.

In particolare, a partire dal modello classico di trasporto di *hopping*, Prigodin e Epstein hanno proposto un nuovo modello di *hopping* quantizzato per risonanza.

Questo modello parte dal presupposto che studi strutturali^{119,120,121} hanno dimostrato la presenza di regioni cristalline all'interno delle quali le catene sono impaccate regolarmente e densamente; al di fuori di queste regioni l'ordine nell'arrangiamento delle catene è scarso, e le catene formano una fase amorfa, come schematizzato in figura 1.10.

Ci si attende che all'interno dei domini cristallini sia presente una buona sovrapposizione *intercatena* e che le funzioni d'onda degli elettroni si estendano lungo tutto il volume del dominio.

¹¹⁷ B. Sixou, B. Pèpin-Donat, M. Nechtschein, *polymer*, 1997, 38, 1581.

¹¹⁸ V.N. Prigodin, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 2002, 125, 43.

¹¹⁹ J. Joo, Z. Oblakowski, G. Du, J.P. Ponget, E.J. Oh, J.M. Wiesinger, Y. Min, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 2977.

¹²⁰ J.P. Ponget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P.A. Albony, M. Laridjani, E.J. Oh, Y. Min, A.G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 1994, 65, 131.

¹²¹ J.P. Ponget, M.E. Josefowicz, A.G. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Am. Chem. Soc.*, 1981, 24, 779.

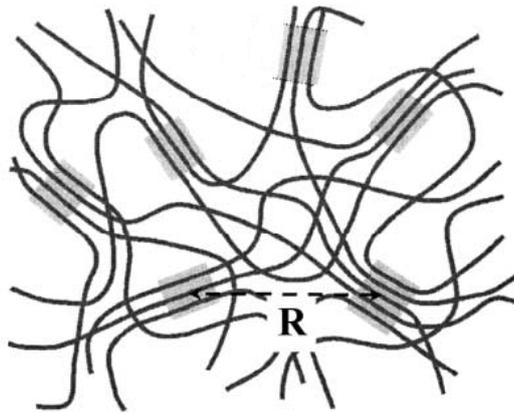


Figura 1.10 – Schematizzazione della struttura dei polimeri conduttori in base ai risultati degli studi strutturali. Le linee rappresentano le catene polimeriche; le piccole zone ombreggiate indicano le regioni dove le catene polimeriche mostrano un ordine cristallino.

I domini possono essere considerati dunque come grani metallici immersi in una matrice amorfa scarsamente conduttiva. In questa ottica possiamo considerare questo come il modello di un “metallo granulare”.

Alcune peculiarità di questo modello sono ad esempio:

- i) i grani polimerici hanno una dimensione quantizzata, e perciò i livelli energetici all'interno dei grani sono quantizzati;
- ii) i grani possono comunicare;
- iii) diversamente dal modello standard, in cui i grani sono meccanicamente a contatto e il coupling elettronico può avvenire per tunneling diretto, nel caso dei polimeri i domini cristallini sono spazialmente separati, dunque il tunnelling diretto non è possibile. Il coupling tra grani metallici è però consentito dalle singole catene nelle zone amorphe, dunque la connessione elettrica può avvenire non solo tra grani adiacenti in contatto diretto, ma anche tra grani lontani;
- iv) in particolare, esiste un coupling critico tra i grani, che dà conto della conducibilità dei polimeri conduttori nello stato dopato (o metallico).

Assumendo che anche gli stati elettronici delle catene amorphe siano quantizzati, così come sono quantizzati i livelli energetici all'interno dei grani, esiste una certa possibilità (ancorchè bassa) che si realizzi una

condizione di risonanza tra di essi e che avvenga il coupling tra due grani attraverso le catene amorfè. Questo tunneling di risonanza domina l'intero trasporto tra un grano e l'altro.

- v) Seppure la possibilità che si realizzino le condizioni di risonanza sono particolarmente basse, il numero delle catene che connettono un grano al resto è elevato (~ 100), dunque le condizioni di risonanza si verificheranno almeno per una catena.

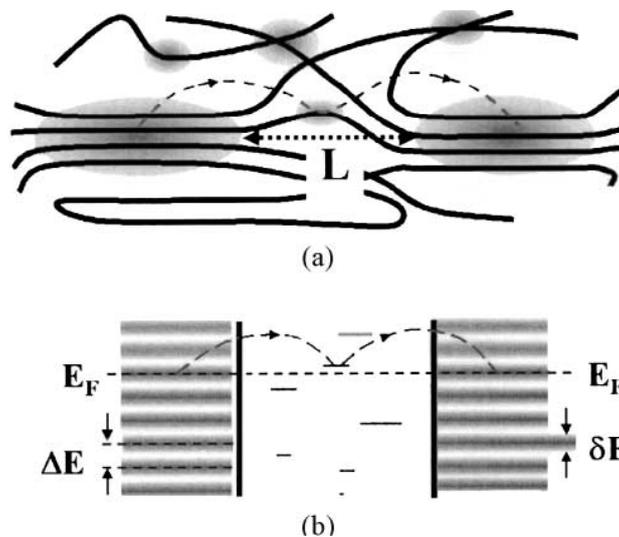


Figura 1.11 – a) Schema della connessione elettronica tra grani metallici dal punto di vista strutturale; b) Meccanismo del trasferimento di carica tra due grani per tunneling attraverso stati di risonanza nei due grani e nella regione amorfa tra di essi.

Secondo questo modello dunque il trasporto di carica nella fase polimerica coinvolge due meccanismi: una conducibilità di tipo metallico all'interno dei domini cristallini, e un *tunnelling* per risonanza tra i domini conduttori.

Questo modello è stato sviluppato per spiegare le proprietà dei polimeri conduttori nel loro stato dopato/metallico e la natura della transizione semiconduttore-metallo. Soprattutto spiega perché i polimeri conduttori non possono essere dopati al 100% e perché anche nello stato completamente dopato il trasporto di carica in tali materiali mostra un considerevole contributo di *hopping* piuttosto che un meccanismo di trasporto di banda.

A causa della particolarità sia dei trasportatori di carica (come spiegato nel cap. 1.2.2, unici rispetto ai metalli e ai semiconduttori inorganici) che del meccanismo di conduzione dei polimeri conduttori, nonché della varietà di parametri che influiscono sul processo di polimerizzazione (che contribuiscono alla conformazione delle catene, alla morfologia e al grado di cristallinità), è evidente che la conducibilità di questi materiali è caratterizzata da un'elevata variabilità, che dipende da vari fattori. Per poter entrare nel merito di tale dipendenza si confrontano di seguito alcuni polimeri elettrosintetizzati da differenti Gruppi di ricerca.

Prima di tutto consideriamo gli effetti della struttura.

Ad esempio, la differenza di conducibilità tra PT e P3MT, entrambi dopati con PF_6^- , è di due ordini di grandezza (rispettivamente di 0.02 Scm^{-1} e 1 Scm^{-1})⁶.

Il dato riportato può essere interpretato in termini di: *i*) una presenza del metile in posizione 3, che previene eventuali coupling di tipo β , fornendo catene nel complesso più lineari e dunque con meno difetti di coniugazione, e rendendo quindi più efficiente il trasporto di tipo *intracatena*; *ii*) un carattere elettrone-donatore del gruppo metilico, che può aumentare il numero dei trasportatori di carica e/o la loro mobilità.

Anche la modulazione del grado di *cross-linking* ha permesso di incrementare la conducibilità fino a 6 ordini di grandezza. La creazione di network 3D incrementa infatti il contributo *intercatena*. Per livelli medi di cross-linking si osserva infatti un aumento da $5 \cdot 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$, grazie alla creazione di pathways più conduttivi; per livelli maggiori tuttavia predomina una perdita di planarità¹²².

La maggiore reticolazione ha spiegato la differenza in conducibilità osservata anche in una serie di alcossi-tertiofeni diversamente sostituiti, mostrati in fig.1.12¹²³.

¹²² K. Davidson, A.M. Ponsonby, Synth. Met., 1999, 102, 1512.

¹²³ G. Zotti, R. Salmaso, M. C. Gallazzi, R.A. Marin, Chem.Mater., 1997, 9, 791.

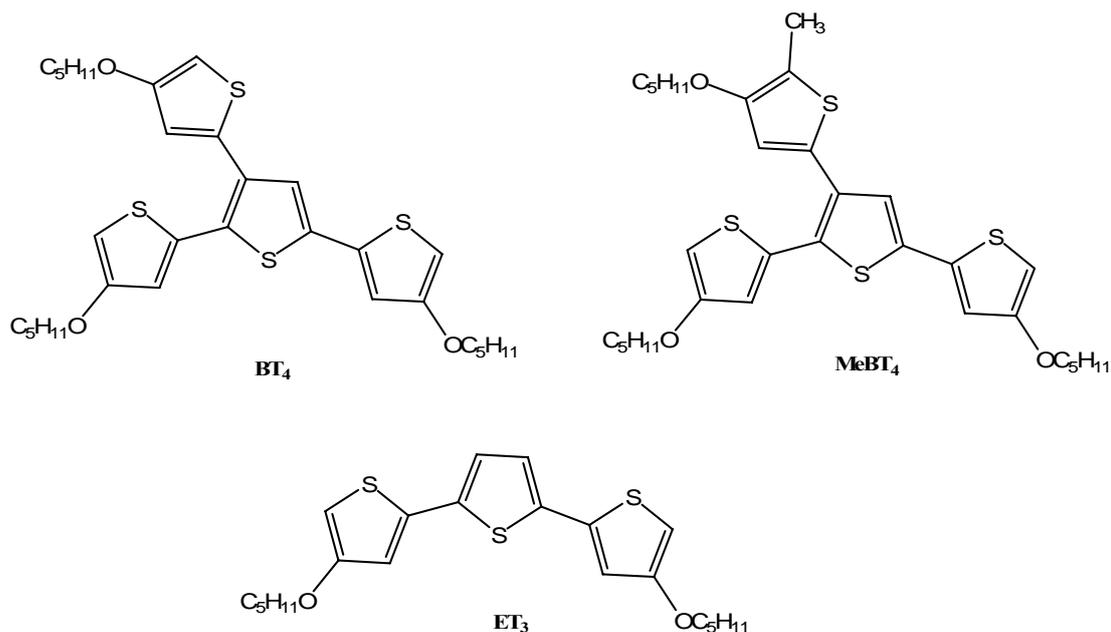


Figura 1.12 – **BT₄**: 2,3,5-tris(4-pentossi-2-tienil-)tiofene; **MeBT₄**: il suo omologo metil-protetto 2,5-bis-(4-pentossi-2-tienil)-3-(4-pentossi-5-metil-2-tienil)-tiofene; **ET₃**: 4,4'-dipentossi-2,2':5',2'-tertiofene, loro parente non ramificato.

La sostanziale differenza di conducibilità tra **PMeBT₄** e **PET₃**, rispettivamente pari a 0.02 Scm^{-1} e 60 Scm^{-1} , è giustificata dal maggior ingombro sterico ed una conseguente maggiore distanza intercatena presenti nel primo, ma questo non spiega i 3 ordini di grandezza di differenza di conducibilità di **PMeBT₄** rispetto a **PBT₄** (15 Scm^{-1}), in cui è assente il gruppo metilico in posizione 5 sul quarto anello tiofenico. La minore conducibilità osservata per **PMeBT₄** è dovuta in questo caso alla minore possibilità di andare incontro ai sporadici fenomeni di cross-coupling in posizione 5, poiché la posizione è protetta dal metile. La conducibilità di **PBT₄** è tuttavia minore rispetto a **PET₃**, e ciò è spiegato in termini di trasportatori di carica. La caratterizzazione ESR ha infatti stabilito che in corrispondenza del massimo di conducibilità, per **PET₃** si osserva una uguale concentrazione di polaroni e bipolaroni, mentre per **PBT₄** la concentrazione di spin è nulla, dunque il contributo alla conducibilità deriva solamente dal bipolarone.

Anche lo spessore del film esercita la sua influenza sulla conducibilità.

All'aumentare dello spessore da circa 10 nm fino a circa 400 nm è stato osservato nel P3MT che anche la conducibilità aumenta, fino ad un valore massimo osservato di

$1.47 \cdot 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ ¹²⁴. Da caratterizzazioni parallele di morfologia, spettroscopia UV-Vis e voltammetria ciclica, è stato osservato che a spessori minori corrispondono film caratterizzati da una maggiore estensione della coniugazione (per spessori di 6 nm $\lambda_{\text{max}} = 552 \text{ nm}$, e per spessori di 190 nm $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$) e da una morfologia più compatta, corrispondente ad un impaccamento più ordinato delle catene. Questo conferma quanto concluso da caratterizzazioni di tipo diverso svolte da Semenikhin¹²⁵, che ha mostrato come morfologia, pesi molecolari delle catene coniugate e conducibilità siano strettamente correlate tra loro, e in particolare come catene a peso molecolare maggiore (e dunque più coniugate) siano responsabili delle zone dove si è riscontrata una maggiore conducibilità (in maggior dettaglio nel cap. 1.2.4). Anche Zotti¹²⁶ ha stabilito un'analogia corrispondenza tra estensione della coniugazione e conducibilità, osservando per vari politiofeni dialcossi-sostituiti conducibilità maggiori (60 e 200 Scm^{-1}) per i polimeri con un massimo di assorbimento maggiore (λ_{max} rispettivamente di 560 nm e 630 nm).

Tuttavia i valori di conducibilità osservati da Tourillon e Garnier per il politiofene¹²⁷ sono bassi (10-200 Scm^{-1}) in confronto a quelli attesi dai risultati ottenuti da caratterizzazioni IR e UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$; $E_g = 2-2.5 \text{ eV}$), che indicavano un carattere metallico maggiore ad esempio rispetto al polipirrolo ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$). Questo comportamento è stato attribuito dagli Autori al fatto che la conducibilità è stata determinata tramite tecnica *four-probe*, e dunque su pastiglie di polimero, ottenute dopo averlo scalzato dall'elettrodo e polverizzato; ne consegue che, seppure inizialmente il polimero possedeva una morfologia più regolare e ordinata (che giustifica i dati IR e UV), la trasformazione in pastiglie, seppure conserva l'elevata conducibilità *intracatena*, influisce sulla conducibilità *intercatena*, impoverendo i contatti tra le fibrille di polimero, limitando così la conducibilità complessiva.

Anche nel caso del poli(1,2-bis-(3,4-etilendiossi-2-tienil)etino), riportato in figura 1.13 i valori di conducibilità osservati sono inaspettatamente bassi (10^{-3} Scm^{-1}) se

¹²⁴ A Yassar, J. Roncali, F. Garnier, *Macromolecules*, 1989, 22, 804.

¹²⁵ K.D. O'Neil, O.A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 14823.

¹²⁶ G. Zotti, M.C. Gallazzi, G. Zerbi, S.V. Meille, *Synth. Met.*, 1995, 73, 217.

¹²⁷ G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 2289.

correlati alla grado di coniugazione evidenziata dagli spettri ottici ($\lambda_{\max} = 490$, $E_g = 2.15$ eV)¹²⁸.

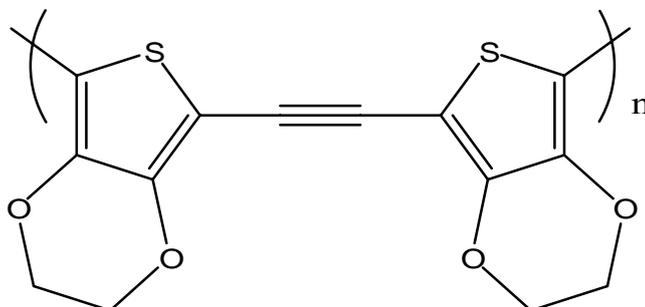


Figura 1.13 - poli(1,2-bis-(3,4-etilendiossi-2-tienil)etino).

Nel poli(2,2'-ditiofene-5,5'-diil-vinilene) (fig. 1.14), ad esempio, la conducibilità è molto maggiore (40 Scm^{-1}). Gli Autori hanno attribuito in questo caso la bassa conducibilità osservata alla localizzazione del trasportatore di carica nella porzione bitiofenica. Inoltre caratterizzazioni ESR hanno mostrato che in corrispondenza della conducibilità massima i trasportatori di carica sono solo di tipo polaronico. Ciò è dovuto in questo tipo di struttura al fatto che la forma bipolaronica corrisponderebbe alla struttura di tipo cumulenico tra le due unità tiofeniche (fig 1.14 A) che, come è noto, è energeticamente sfavorita (la forma cumulenica del diacetilene è circa 2 eV meno stabile della forma diinica). Ciò rende dunque più favorita la forma acetilenica (fig 1.14 B), più stabile, corrispondente ad una localizzazione di tipo polaronico. La presenza del triplo legame in polimeri con strutture coniugate alternate di dieni ed etinileni rende dunque pienamente operativa la coniugazione π , ma è per il motivo sopra citato la causa delle inaspettatamente basse conducibilità. E' stato ad esempio il caso del poli(2,2'-ditiofene-5,5'-diyl-etinilene) dopato con NOBF_4 ($\sigma = 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$), di polimeri alternanti anelli benzenici e tripli legami come il poli(fenilene-etinilene) dopato con I_2 ($\sigma = 3 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$) o alternanti doppi e tripli legami come il polidiacetilene, sempre dopato con I_2 ($\sigma = 3 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$).

¹²⁸ G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, A. Berlin, Synth. Met., 1998, 97, 245.

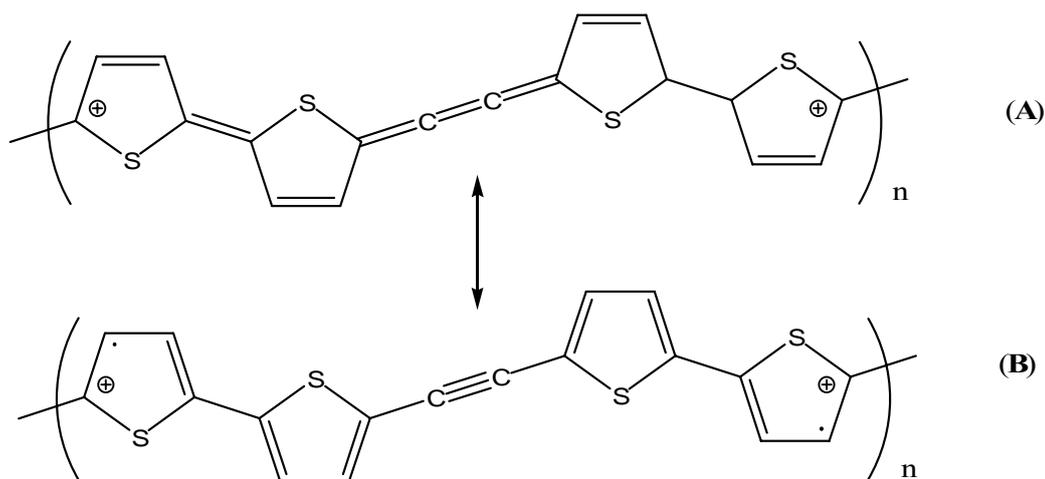


Figura 1.14 - Forma bipolaronica cumulenica (A) e polaronica acetilenica (B) del poli(2,2'-ditiolfene-5,5'-diil-vinilene).

Finora abbiamo visto come la struttura, la coniugazione, la morfologia e lo spessore influiscano sulla conducibilità. Abbiamo visto come anche la natura dei trasportatori di carica influisca sull'entità della conducibilità. Altrettanto importanti sono il ruolo dell'elettrolita di supporto e il livello di doping.

Ad esempio, per il poli(selenienil)tiolfene sono state misurate conducibilità di $9 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ e $2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ se dopato rispettivamente con CF_3SO_3^- , ClO_4^- , e con PF_6^- ¹²⁹. La conducibilità minore è stata osservata per l'anione più grande, CF_3SO_3^- .

Sul P3MT sono stati confrontati due ioni dopanti come PF_6^- e ClO_4^- , e le conducibilità sono state misurate con una nuova tecnica, detta "contact electric resistance" (CER). Lo studio con sistemi ben noti come il P3MT ha permesso di valutare tra l'altro l'efficienza e la validità della tecnica nei confronti delle altre esistenti.

L'influenza della natura del controione è evidente ad esempio se osserviamo che per film di spessore sempre maggiore, il potenziale richiesto per l'inizio del processo di doping e il potenziale per il quale la conducibilità raggiunge il suo massimo, per PF_6^- , sono entrambi più elevati. Per quanto riguarda ClO_4^- lo spessore non sembra invece avere effetti sulla conducibilità. Questo comportamento può essere dovuto ad una

¹²⁹ V. Peulon, G. Barbey, J.-J. Malandain, Synth. Met., 1996, 82, 111.

diffusione più lenta dell'anione PF_6^- nel film, o a *driving forces* più forti richieste per la sua penetrazione nel film¹³⁰.

Sempre per il P3MT sono stati confrontati vari ioni dopanti¹³¹, compresi SnCl_5^- e SbCl_6^- , e le conducibilità misurate sono riportate in tabella 3.

Tabella 3 – Conducibilità misurate per il P3MT in DCE; controione: Bu_4N^+ .

	SnCl_5^-	ClO_4^-	BF_4^-	PF_6^-	SbCl_6^-
σ (Scm^{-1})	$3.32 \cdot 10^{-4}$	$15.6 \cdot 10^{-3}$	$5.20 \cdot 10^{-3}$	$8.68 \cdot 10^{-5}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$

E' stato variato anche il solvente (tabella 4) e la concentrazione di elettrolita (tabella 5).

Tabella 4 – Conducibilità in diversi solventi di P3MT dopato con SnCl_5^- .

	DCE	CH_3CN	CH_2Cl_2	Nitrobenzene
σ SnCl_5^- (Scm^{-1})	$3.32 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$2.85 \cdot 10^{-5}$	$0.86 \cdot 10^{-4}$

I risultati mostrano che la conducibilità varia con la natura del solvente e delle dimensioni dell'elettrolita.

Tuttavia il ruolo dell'anione nella conducibilità elettrica del film polimerico ossidato dipende da vari parametri, come la polarizzabilità, il potenziale di ionizzazione, la basicità, la dimensione dell'anione, e le sue dinamiche rotazionali/vibrazionali, dunque la correlazione non è semplice.

La conducibilità è stata misurata anche in funzione della temperatura (da 5 a 40°C), e la sua diminuzione con l'aumentare della temperatura è attribuita ad una minore lunghezza di catene, probabilmente a causa di processi di terminazione innescati a temperature maggiori.

Oltre alla natura dell'elettrolita di supporto, altrettanto importante è il livello di doping, che spiega ad esempio le differenti conducibilità riscontrate per il polimero

¹³⁰ Eeva Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, T. Laitinen, T. Saario, J. Electroan. Chem., 1998, 447, 135.

¹³¹ D. Singh, S. Dubey, B.M. Prasad, R.A. Misra, J. Appl. Pol. Sci., 1999, 73, 91.

dopato su elettrodi lavoranti differenti: 10 , 10^{-3} e 10^{-4} Scm^{-1} rispettivamente su Pt, Zn e Fe, e Al. La minore conducibilità osservata per elettrodi differenti dal Pt è correlata ai minori livelli di doping riscontrati, 0.09 per Zn e Fe, 0.07 per Al, contro 0.17 osservato per il Pt.¹³²

¹³² S. Aeiyaeh, E.A. Bazzaoui, P.-C. Lacaze, J. Electroanal. Chem., 1997, 434, 153.

1.2.4. MORFOLOGIA

Le tecniche elettrochimiche sono state ampiamente sfruttate nella sintesi dei polimeri conduttori in quanto consentono, come spiegato nel par. 1.2.1.2, di condurre sintesi più rapide anche in assenza di catalizzatore, di sintetizzare polimeri con un livello conduttivo controllato nell'intera gamma isolante-conduttore, ma soprattutto permettono di controllare le condizioni di sintesi in modo da fornire materiali con differenti proprietà elettriche, conduttive e ottiche.

In letteratura si ritrovano sempre più spesso studi mirati al miglioramento queste proprietà, in funzione delle promettenti applicazioni in campo tecnologico. Uno dei settori di maggior interesse sperimentale è quello volto all'ottimizzazione delle numerose variabili sperimentali coinvolte nella sintesi elettrochimica e della loro influenza sulla morfologia del deposito polimerico ottenuto.

La natura del solvente e dell'elettrolita di supporto, la concentrazione di reagente, la natura e la geometria degli elettrodi, la tecnica di elettrodeposizione utilizzata concorrono in maniera decisiva al raggiungimento di specifiche proprietà e della morfologia complessiva del polimero conduttivo.

Ad esempio, limitatamente alla tecnica di elettropolimerizzazione, paragonando PBT cresciuto su Pt in CH₃CN per via potenziostatica e per via potenziodinamica è stato osservato che quest'ultima fornisce depositi morfologicamente più omogenei^{133,134}.

¹³³ M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, R. Udisti, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 1497.

¹³⁴ J.H. Vèlez, F.R. Diaz, M.A. del Valle, J.C. Bernède, G.A. East, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2006, 102, 5314.

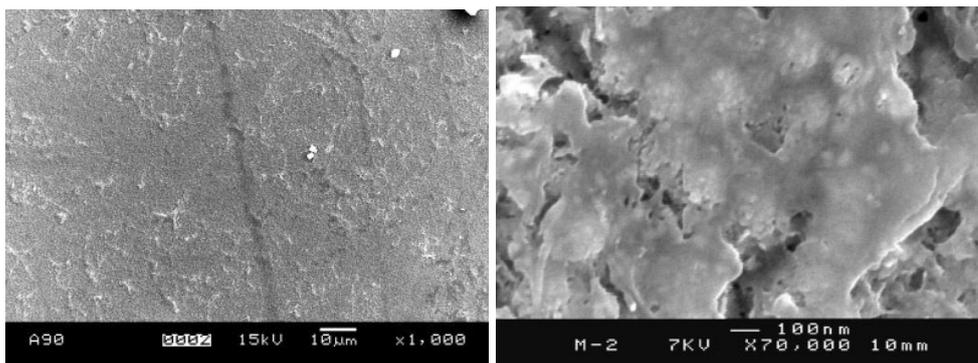


Figura 1.15 – Immagini SEM di poli(3',4'-dibromo-2,2':5',2'')-tertiofene) elettropolimerizzato in CH_2Cl_2 -TBAPF₆ in condizioni a) potenziostatiche; b) potenziodinamiche.

La spiegazione è stata attribuita al fatto che nella sintesi potenziostatica il polimero è sottoposto costantemente al potenziale di polimerizzazione e alla conseguente continua formazione di nuovo polimero; la costante deposizione di nuova materia causa l'accrescimento dei grani o la loro associazione per coalescenza, spiegando così la maggiore disomogeneità del deposito potenziostatico. Durante il ciclo potenziodinamico invece il deposito ha il tempo sia per accrescersi che per riordinarsi.

Anche la natura dell'elettrolita di supporto gioca un ruolo fondamentale, soprattutto come fonte dell'anione dopante. Infatti, utilizzando un anione di grandi dimensioni, come CF_3SO_3^- , è stato osservato che, nel caso del poliselenienil(tiofene), si ottiene un deposito più omogeneo e liscio rispetto a quello ottenuto per incorporazione di BF_4^- , che risulta essere più rugoso e disomogeneo. Appare quindi possibile che un aumento delle dimensioni dell'anione concorra ad aumentare l'omogeneità di superficie del deposito.¹³⁵

Un analogo confronto è stato effettuato studiando la crescita potenziostatica del PBT con controione ClO_4^- o PF_6^- , ove si notano evidenti differenze nella morfologia dei depositi al variare dell'elettrolita (fig. 1.16)¹³⁶. In questo modo viene evidenziata l'importanza del ruolo del controione nei confronti del polimero in termini *i*) delle

¹³⁵ V. Peulon, G. Barbey, J.-J. Malandain, *Synth. Met.*, 1996, 82, 111.

¹³⁶ M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, R. Udisti, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 1497.

differenti interazioni che controioni diversi possono instaurare con i radicali cationici del polimero in crescita, influenzando così la velocità di polimerizzazione, l'efficienza di crescita del deposito e l'impaccamento, e *ii*) di proprietà di swelling del polimero una volta depositato.

A parte una evidente differenza nell'altezza dei cluster, è stato calcolato il diametro dei grani più grandi, che è pari a 800 nm in presenza di LiClO_4 e a 1110 nm in presenza di TBAPF_6 . Le differenze osservate possono essere dovute al ruolo giocato dal controione durante la polimerizzazione e dall'intero elettrolita di supporto durante il processo di doping (dal momento che la polimerizzazione avviene a potenziali in cui il polimero depositato è già dopato e dunque contiene i controioni). Poiché ClO_4^- ha una maggiore capacità a coordinare i centri cationici¹³⁷, esso garantisce una migliore interazione tra radicale catione e controione, assicurando una maggiore velocità di polimerizzazione e la crescita di una maggior quantità di deposito.

Altra causa della differenza di dimensione dei grani è dovuta alle dimensioni diverse dei due anioni, e dalla loro capacità di penetrare nel deposito polimerico durante la deposizione: poiché TEAPF_6 ha dimensioni maggiori di LiClO_4 , il suo intrappolamento durante la deposizione richiede uno spazio maggiore.

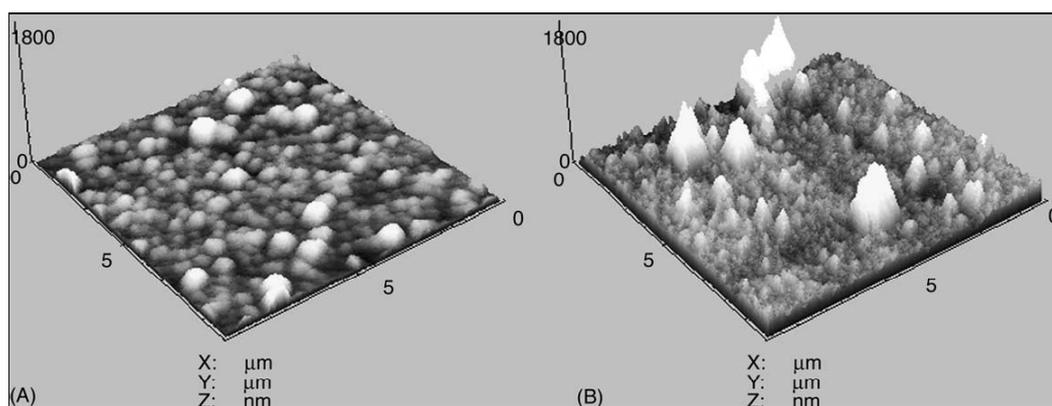


Figura 1.16– Immagine tridimensionale dopo 23 min. di elettropolimerizzazione in presenza di (A) LiClO_4 a 0.58 V vs. Fc^+/Fc ; (B) TBAPF_6 a 0.95V vs. Fc^+/Fc .

¹³⁷ L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, J. Electroanal. Chem., 2004, 562, 231.

L'importanza della natura del controione sulla morfologia è evidente se consideriamo che Singh et al., utilizzando per il P3MT tre elettroliti diversi, hanno riportato tre morfologie diverse: una superficie ramificata con ClO_4^- , una specie globulare con SnCl_5^- e una specie spugnosa con SbCl_6^- .¹³⁸

SPESSORE

Vari studi hanno dimostrato che lo spessore del film polimerico, e dunque il progredire della polimerizzazione, esercita un forte effetto sulla morfologia del polimero.

Roncali et. al.¹³⁹ hanno riportato risultati SEM di depositi di P3MT- PF_6^- da 50 nm a 1 μm di spessore dai quali si evince che la morfologia polimerica si evolve da una struttura inizialmente compatta a una sempre più disordinata con il procedere dell'elettropolimerizzazione. Dunque che nei primi stadi della polimerizzazione si formino polimeri più ordinati e probabilmente più conduttivi.

Caratterizzazioni AFM su film di PBT- ClO_4^- cresciuti per via potenziostatica¹⁴⁰ (fig. 1.17) hanno evidenziato che il film di polimero consiste in una distribuzione omogenea di grani o noduli, determinata dal fatto che la polimerizzazione procede attraverso la crescita preferenziale di nuclei formati nello stadio iniziale. Mano a mano che la polimerizzazione procede si può osservare che i cluster aumentano di numero, e che i cluster precedentemente formati aumentano di dimensioni, secondo meccanismi paralleli di nucleazione e crescita tridimensionale. I grani sono di forma sferica, con un diametro medio di 400 nm.

¹³⁸ D. Singh, S. Dubey, B.M. Prasad, R.A. Misra, J. Appl. Pol. Sci., 1999, 73, 91.

¹³⁹ A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, Macromolecules, 22, 804.

¹⁴⁰ M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, R. Udisti, Electrochim. Acta, 2005, 50, 1497.

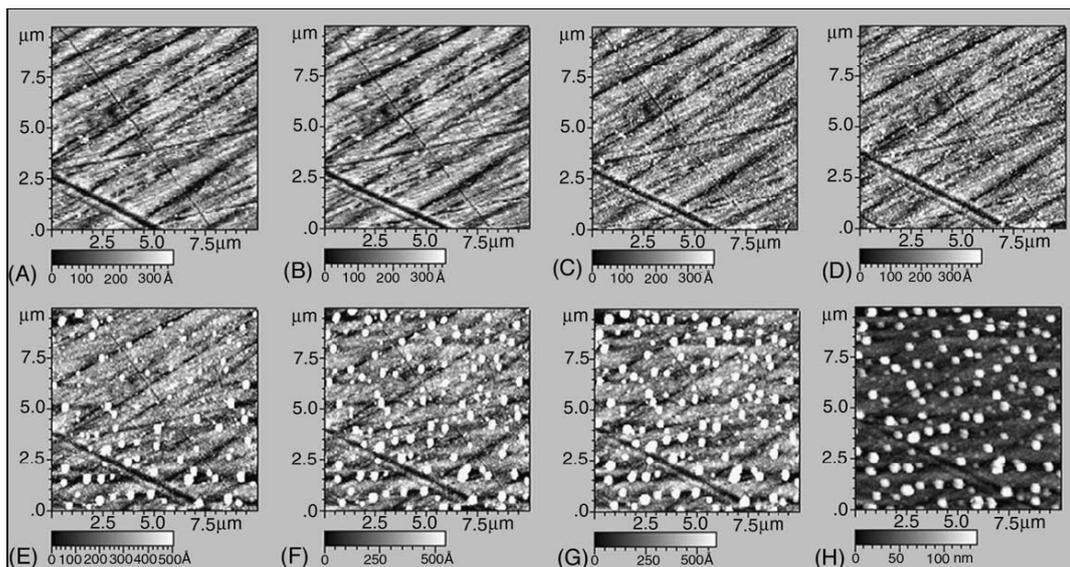
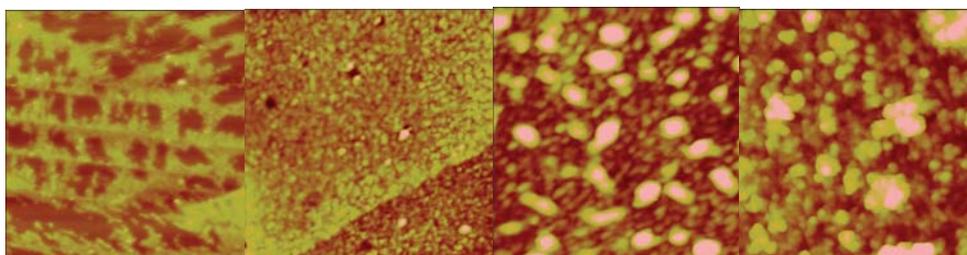


Figura 1.17 - Immagini AFM di PBT cresciuto su elettrodo di Pt in CH_3CN durante vari stadi di crescita a $+0.58 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ in presenza di LiClO_4 come elettrolita di supporto. (A) superficie di elettrodo; tempi successivi dall'inizio delle elettropolimerizzazioni: (B) 1'; (C) 6'; (D) 7' (E) 8'; (F) 13'; (G) 18'; (H) 23'.

Altri Autori hanno invece valutato la variazione della carica di deposizione, proporzionale allo spessore del film, e hanno osservato un valore di 'carica di soglia', prima del quale si osservano pochi nuclei separati tra loro (a)^{141,142}, e dopo il quale si osserva un ricoprimento più uniforme con caratteristica granulare (b). Se si aumenta ancora la carica si può osservare prima di tutto un aumento delle dimensioni dei grani, ed in secondo luogo la formazione sopra il primo deposito di un secondo strato (c) e, per cariche e spessori ancora maggiori, di strati successivi di grani polimerici (d).



¹⁴¹ O.A. Semenikhin, L.Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Synth. Met.*, 2000, 110, 195.

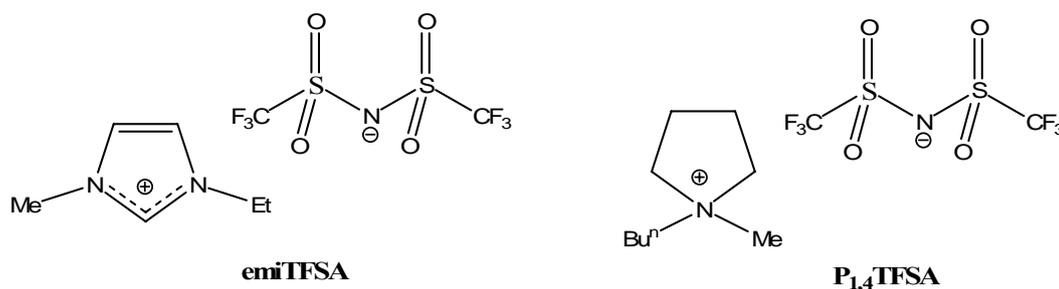
¹⁴² K.D. O'Neil, O.A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 14823.

Figura 1.18 – Film di PBT su HOPG la cui elettropolimerizzazione potenziostatica è stata interrotta a diversi stadi : a) $Q_{\text{dep}}= 0.07 \text{ mCcm}^{-1}$; b) $Q_{\text{dep}}= 1.2 \text{ mCcm}^{-1}$ (spessore 4 nm); c) $Q_{\text{dep}}= 5.7 \text{ mCcm}^{-1}$ (spessore 15 nm); d) spessore 80 nm.

MECCANISMO DI NUCLEAZIONE E CRESCITA

Negli ultimi anni le ricerche su nuove condizioni per la sintesi elettrochimica hanno mostrato che essa si può condurre utilizzando liquidi ionici al posto del sistema convenzionale solvente/elettrolita, come già descritto nel par. 1.2.1.3.^{143,144,145}

Ad esempio il politiofene (PT) è stato sintetizzato con tecnica potenziodinamica su elettrodo di Pt utilizzando due differenti liquidi ionici, 1-etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometansolfonil)ammide (**emiTFSA**) e N,N-butilmetilpirrolidinio-bis(trifluorometansolfonil)ammide (**P_{1,4}TFSA**)⁶⁰ caratterizzati dallo stesso anione, ma da un catione di natura opposta: aromatico e più piccolo il catione imidazolo, alifatico, più grande e non planare il pirrolidinio.



Caratterizzando la morfologia del PT nei due casi, è stato osservato che, quando cresciuto in emiTFSA, il polimero mostra una struttura impaccata granulare, comunemente osservata in film di politiofene, tipica di una nucleazione e crescita 3D¹⁴⁶.

¹⁴³ W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B.R. Mattes, J. Ding, et al., *Science*, 2002, 297, 983.

¹⁴⁴ J. Ding, D. Zhou, G. Spinks, G. Wallace, S. Forsyth, M. Forsyth, et al., *Chem Mater*, 2003, 15, 2392.

¹⁴⁵ W. Lu, A.G. Fadeev, B. Qi, B.R. Mattes, *Synth Met*, 2003, 135-136, 139.

¹⁴⁶ F. Li, W.J. Albery, *Langmuir*, 1992, 8, 1645.

Il film cresciuto in $P_{1,4}$ TFSA mostra caratteristiche morfologiche analoghe, ma una superficie leggermente più liscia, suggerendo un film più ordinato, consistente con una crescita del film più lenta¹⁴⁷.

Ma ciò che è più interessante notare è che, dall'ingrandimento del bordo del deposito, si possono osservare le caratteristiche di crescita del film, ed in particolare è possibile evidenziare due fasi di crescita successive. Come si può osservare nella caratterizzazione SEM, riportata in figura 1.19, immediatamente sopra la superficie elettrodica di ITO è presente uno strato polimerico sottile e compatto, che è consistente con una iniziale crescita del film tramite un meccanismo 2D istantaneo, risultato della crescita sull'elettrodo di oligomeri solubili e successiva deposizione degli oligomeri ad una lunghezza di catena critica. Questo stadio è seguito da nucleazione e crescita 3D, che presumibilmente risulta dalla formazione di politiofene più ramificato, consentendo quindi una morfologia granulare.

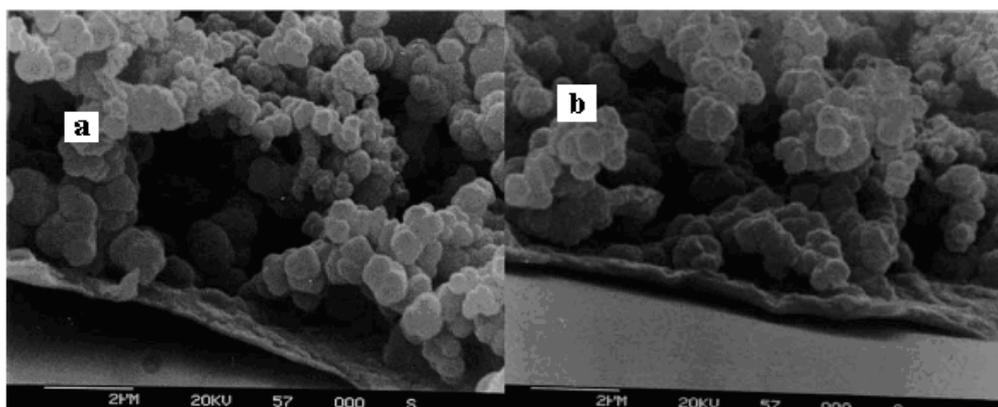


Figura 1.19 – Vista laterale di film di PT cresciuto potenziodinamicamente su vetro ITO in presenza di emiTFSA (a) e in presenza di $P_{1,4}$ TFSA (b) a maggiore ingrandimento (2 μ m).

Dunque un altro aspetto importante nell'osservazione della morfologia è rappresentato dalla possibilità di interpretare il processo di crescita del film

Un gran numero di gruppi di ricerca ha riportato, per il politiofene e derivati, (ma anche per polipirrolo e polianilina), che i primi stadi dell'elettrodeposizione

¹⁴⁷ M.A. del Valle, L. Ugalde, F.R. Diaz, M.E. Bodini, J.C. Bernède, A. Chaillou, Polym Bull, 2003, 51, 55.

procedono attraverso un meccanismo di nucleazione e crescita simile a quello che caratterizza l'elettrodeposizione dei metalli¹⁴⁸. Il meccanismo si può differenziare a seconda del fatto che la nucleazione e la crescita avvengano in modo bidimensionale o tridimensionale, e porta a specifiche morfologie interne del film che si riflettono sulle proprietà del materiale.

Ad esempio un meccanismo di nucleazione e crescita 2D layer-by-layer può portare a film polimerici con un arrangiamento delle catene uniforme e compatto parallelo alla superficie dell'elettrodo; una crescita 3D fornisce invece una morfologia granulare con una quantità considerevole di spazi vuoti, come risultato di una continua crescita di nuclei conici o emisferici. Più precisamente, questi nuclei sono conici e colonnari nel caso di una crescita 3D da nuclei istantanei, mentre appaiono emisferici nel caso di crescita 3D da nuclei formati progressivamente.

Informazioni sul meccanismo di nucleazione e crescita si possono ottenere dalla curva i-t di deposizione potenziostatica. In figura 1.20 si può osservare che, dopo un picco iniziale, la corrente diminuisce col tempo; poi, dopo aver superato un determinato punto caratteristico di soglia, la corrente inizia a crescere fino a raggiungere un *plateau*. La porzione crescente della curva i-t immediatamente successiva al punto di soglia corrisponde ad una situazione in cui è avvenuta la nucleazione e sono presenti nuclei isolati tra loro; successivamente avviene la crescita che procede fino a far coalescere i nuclei verso un deposito continuo.

L'analisi del cronoamperogramma di figura 1.20 permette di identificare diverse regioni:

¹⁴⁸ F. Li, W.J. Albery, *Electrochimica Acta*, 1992, 37, 393.

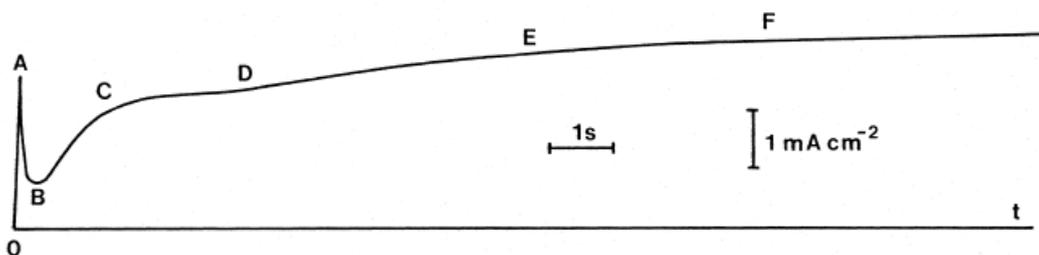


Figura 1.20 – Tipica curva $i-t$ per la deposizione potenzio statica di PBT su HOPG.¹⁴⁹

- La regione A-B, in cui la corrente diminuisce drasticamente, è dovuta all'arrivo per diffusione di specie monomeriche alla superficie dell'elettrodo, dove avviene la sua ossidazione.
- La regione B-C è generalmente attribuita alla nucleazione di oligomeri prodotti in soluzione. All'interfaccia con la superficie d'elettrodo, dove avviene l'oligomerizzazione, si crea infatti una regione ad alta densità di oligomeri. A seconda della loro solubilità, una volta raggiunta la concentrazione di supersaturazione, essi si aggregano e si depositano sull'elettrodo creando così i nuclei di partenza.
- La regione C-D, in cui si osserva un cambiamento della pendenza della curva $i-t$, è generalmente assegnata alla crescita dei nuclei e alla loro coalescenza fino ad ottenere un ricoprimento più o meno uniforme dell'elettrodo.
- La regione D-E-F, in cui la pendenza della curva diminuisce drasticamente, è dominio della crescita del film.

In realtà i processi coinvolti nella crescita e nucleazione possono essere a diversa dimensionalità, e spesso essi possono decorrere simultaneamente o sequenzialmente. La deconvoluzione della curva $i-t$ può aiutare ad individuare le varie componenti del meccanismo di crescita in funzione del tempo, come mostrato nell'esempio in fig. 1.21¹⁵⁰.

In questo caso si osserva inizialmente la predominanza di un meccanismo di nucleazione istantanea con crescita bidimensionale che dura circa tre secondi (NI2D), e gli altri due contributi diventano importanti solo dopo questo tempo, con il

¹⁴⁹ L.M. Abrantes, J.P. Correia, *Electrochim. Acta*, 1999, 44, 1901

¹⁵⁰ J.H. Vèlez, F.R. Diaz, M.A. del Valle, J.C. Bernède, G.A. East, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2006, 102, 5314.

prevalere di una nucleazione istantanea controllata dalla diffusione e crescita tridimensionale (NI3Ddif).

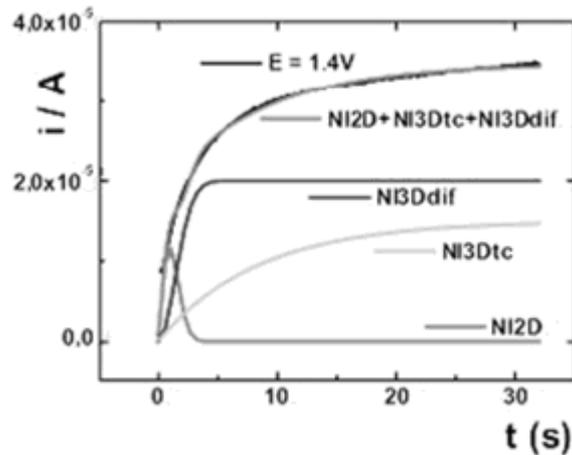


Figura 1.21 - Curva di deposizione potenziostatica e vari contributi alla nucleazione e crescita per il 3',4'-dibromo-2,2':5',2''-tertiofene.

MORFOLOGIA E PROPRIETA'

Semenikhin e collaboratori¹⁵¹ hanno svolto uno studio interessante che chiarisce come sia possibile correlare la morfologia alle proprietà del polimero.

Sono stati preparati due campioni di PBT:

- i) uno definito "regolare", depositato galvanostaticamente per 40 s, con una densità di corrente di 1 mAcm^{-2} , un potenziale di +1.35 V, e una densità di carica di 40 mCcm^{-2} , corrispondente ad uno spessore di 60 nm;
- ii) uno definito "nucleato", ottenuto terminando l'elettrodeposizione immediatamente dopo la prima fase di nucleazione, che corrisponde al termine della regione B-C in fig 1.20.

L'analisi topografica mostra una struttura granulare in entrambi i campioni che, come abbiamo già detto, appare tipica di questi materiali.

Nel campione di PBT "regolare" (fig. 1.22 a) le dimensioni dei grani sono di circa 20-50 nm (con una distribuzione media di $35.9 \pm 5.0 \text{ nm}$), con un'altezza di 20-30 nm (dello stesso ordine di grandezza). Poiché lo spessore del film è di 60 nm, è chiaro che questi grani rappresentano solo lo strato più superficiale del film

¹⁵¹ K.D. O'Neil, B. Shaw, O.A. Semenikhin, J. Phys. Chem. B, 2001, 111, 9253.

polimerico. Questo potrebbe essere indicativo di una nucleazione progressiva, insieme alla forma emisferica anziché conica dei grani, tipica della nucleazione 3D progressiva.

Nel campione di PBT “nucleato” (fig. 1.22 b) la morfologia è differente: i grani sono chiaramente più piccoli, con una distribuzione media di 27.0 ± 3.7 nm e un’altezza di 3-7 nm, e non c’è aggregazione tra di loro. Inoltre il film non è continuo, in accordo con una struttura attesa per una deposizione interrotta poco dopo la nucleazione, con nuclei individuali che non hanno avuto il tempo di crescere e coalescere per dare un film continuo.

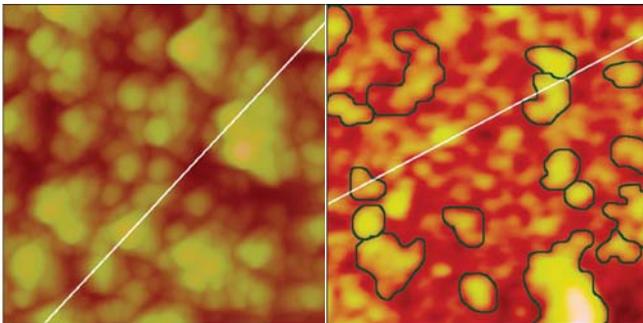


Figura 1.22 – Immagine 500 x 500 nm della topografia acquisita tramite KFM per a) PBT “regolare” b) PBT “nucleato”.

Per dimostrare come tali caratteristiche morfologiche siano strettamente connesse alle proprietà del polimero, sono state utilizzate tecniche di *scanning probe*, in particolare Kelvin probe Force Microscopy (KFM) e current-sensing Atomic Force Microscopy (cs-AFM), che consentono di caratterizzare contemporaneamente la morfologia di un materiale e la distribuzione delle sue proprietà elettriche, come il potenziale di superficie (KFM) e la conducibilità locale (cs-AFM).

I risultati ottenuti hanno mostrato che il cuore dei grani presenta un livello di ossidazione maggiore rispetto alla periferia, e ciò corrisponde ad un doping maggiore rispetto alle regioni periferiche. Tuttavia la differenza di potenziale tra cuore e periferia è meno marcata per il campione “nucleato” (10-15 mV contro i 70-100 mV del “regolare”).

Anche per quanto riguarda la conducibilità si osserva che al centro dei grani si hanno valori maggiori rispetto a quelli misurati in periferia. Tuttavia le zone più conduttive del deposito “regular” hanno una conducibilità di $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, ben due ordini di

grandezza maggiori rispetto al deposito “nucleato” $\sigma = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$. Come nel caso del livello di doping, anche per la conducibilità si osserva una certa disomogeneità tra cuore e periferia dei granuli, nuovamente con una minore differenza tra le due zone nel caso del PBT “nucleato”.

Questa disomogeneità nelle proprietà di doping e conducibilità tra varie zone del deposito ha una sua spiegazione, e Semenikhin e collaboratori hanno sviluppato un elegante modello che ne spiega la causa, correlandola alla presenza di catene polimeriche con un’ampia distribuzione di pesi molecolari. Tale disomogeneità non può essere infatti correlata alla variabilità delle cinetiche della tecnica di elettropolimerizzazione: lo stesso andamento è stato infatti osservato anche quando il PBT è stato sintetizzato per via chimica e depositato sull’elettrodo tramite *spin casting*.

La spiegazione è insita nel meccanismo stesso della nucleazione.

Partiamo dal presupposto che il polimero nuclea e cresce a partire da soluzioni in cui sono presenti, in seguito a meccanismo di formazione di tipo chimico o elettrochimico, miscele di oligomeri a vario peso molecolare.

- 1) Il primo passo per la deposizione della fase polimerica è costituito dalla nucleazione sulla superficie dell’elettrodo, seguita dalla crescita dei nuclei primari, che avviene grazie al continuo apporto dalla soluzione di oligomeri: essi si depositano sull’elettrodo solo quando raggiungono una marcata insolubilità per supersaturazione. Questo processo è probabilmente accompagnato dalla polimerizzazione allo stato solido degli oligomeri più corti adsorbiti sulla superficie dell’elettrodo, in quanto nelle prime fasi dell’elettropolimerizzazione essi sono presenti in gran quantità e alcuni di essi possono essere adsorbiti¹⁵². La driving force per la deposizione dalla soluzione è quindi rappresentata dalla supersaturazione che, nel caso della sintesi elettrochimica, è dovuta alla continua formazione di nuove porzioni di polimero (che oltre una certa lunghezza superano il limite di solubilità), mentre nel caso dello spin casting la deposizione sull’elettrodo è dovuta alla parziale evaporazione del solvente.

¹⁵² K.D. O’Neil, O.A. Semenikhin, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 14823.

- 2) Molecole con un M_w più elevato, ad una data concentrazione C , hanno un maggiore rapporto di supersaturazione $\zeta = C/C_s$ (in quanto C_s , concentrazione di supersaturazione, per loro è minore).
- 3) La nucleazione è un processo spontaneo di formazione di aggregati di una nuova fase sulla superficie di un substrato. Se le dimensioni di questi aggregati sono maggiori di un certo raggio critico r^* , l'aggregato è termodinamicamente stabile, e può crescere ulteriormente per formare infine il cuore di un granulo di polimero.

$$r^* = \frac{2\sigma V_M}{R_{\text{gas}} T \ln(C/C_s)}$$

- 4) Poiché il rapporto di supersaturazione è maggiore per molecole con M_w più grande, il raggio r^* del nucleo sarà minore e dunque l'aggregato avrà una maggiore possibilità di sopravvivere. Dunque nuclei costituiti da molecole di polimero con un maggiore peso molecolare hanno più possibilità di sopravvivere e infine formare i grani di polimero.

Man mano che i grani crescono, la loro dimensione aumenta, e anche la deposizione di molecole a M_w minore diventa termodinamicamente favorita.

Dunque i polimeri a più elevato peso molecolare sono collocati prevalentemente nei cuori dei granuli, mentre nelle loro periferie si troveranno principalmente gli oligomeri più corti.

Questo spiega da un lato la maggiore conducibilità riscontrata nel cuore dei granuli, poiché i polimeri con un grado di polimerizzazione maggiore hanno maggiore mobilità e dunque maggiore conducibilità. D'altra parte lo stesso meccanismo spiega anche la disomogeneità della conducibilità tra le varie zone dei granuli (cuore e periferia).

CRISTALLINITA'

Per quanto riguarda la cristallinità, è noto che i politiofeni sintetizzati elettrochimicamente possono presentare strutture con bassi gradi di cristallinità, usualmente inferiori al 5%¹⁵³. Questa caratteristica è stata riscontrata per la prima volta da Garnier et al.¹⁵⁴ in caratterizzazioni TEM di P3MT-CF₃SO₃ in cui si distinguevano, per elevati livelli di doping (30 e 50%), delle reticolazioni sopra le fibrille di polimero (fig. 1.23), confermate da misure ai raggi X, che hanno peraltro escluso che tali reticolazioni fossero originate da cristalli di dopante.

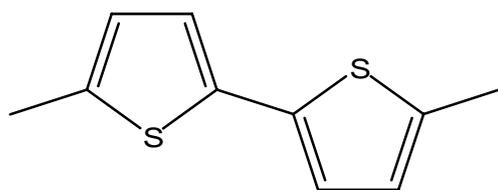


Figura 1.23 – Immagine TEM del P3MT-CF₃SO₃⁻, elettropolimerizzato su Pt in CH₃CN, ad un livello di doping del 30%: struttura fibrillare con cristalliti.

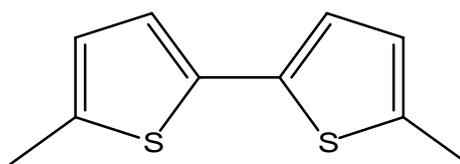
Lo stesso Garnier ha proposto una struttura elicoidale che supporta bene sia i dati di diffrazione ai raggi X che quelli di diffrazione elettronica, dovuta ad un preferenziale arrangiamento *S trans-S cis* dei tiofeni nelle catene (una conformazione *S trans* porterebbe invece una sistemazione delle catene planari e lineari in strati).

¹⁵³ Conductive Electroactive Polymers, G.G. Wallace, G.G. Spinks, L.A.P. Kane.Maguire, P.R. Teasdale, CRC Press, 2009, Cap. 6, pag. 212.

¹⁵⁴ F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, J. Mater. Sci., 1985, 20, 2687.



conformero s trans



conformero s trans - s cis

Tale struttura elicoidale è stata poi osservata direttamente da altri Autori tramite caratterizzazione STM in $PT-BF_4$, all'interno delle microisole cristalline osservate nelle fasi iniziali della crescita, costituite da filamenti polimerici.¹⁵⁵ L'elica, chiaramente visibile nell'ingrandimento mostrato in figura 1.24 (a), è costituita, secondo informazioni strutturali ottenute dalla sezione laterale, da 10-11 unità di tiofene per spira, in accordo con quanto calcolato teoricamente da Garnier. Gli ioni dopanti sono intercalati tra piani tiofenici paralleli di due giri successivi dell'elica (vedi schema in fig. 1.24 b) come suggerito già da Garnier, e come indicato nel profilo laterale dalla diminuzione del passo dell'elica in seguito al de-doping e dunque all'espulsione del controione.

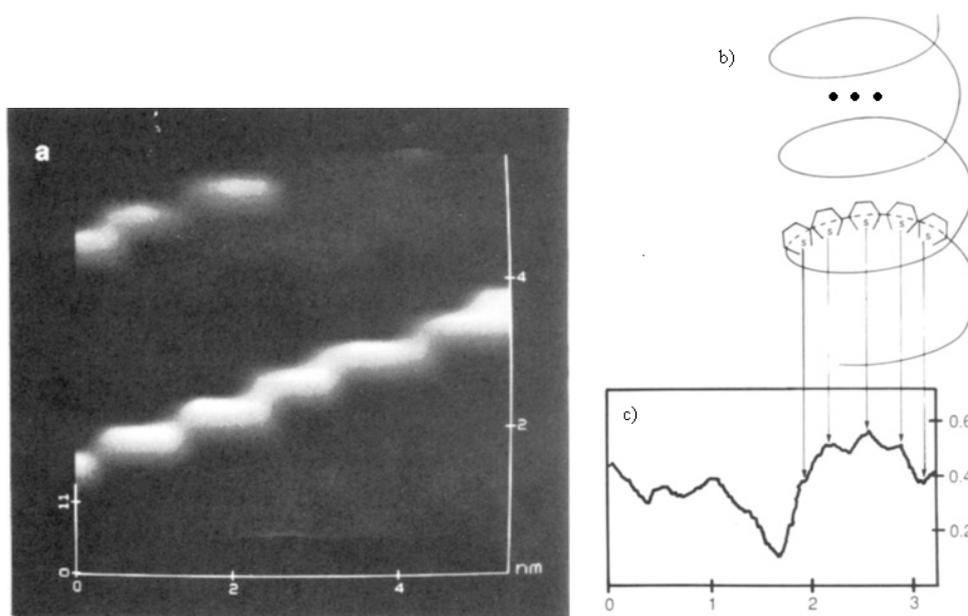


Figura 1.24 – a) Catena isolata con formazione elicoidale di politiofene (sintetizzato con densità di corrente costante su HOPG in PC). In alto a sinistra è visibile una seconda catena; b) Schema del modello elicoidale proposto, con 5 dei 10-11 anelli tiofenici per giro; ● = ione dopante; c) profilo laterale della catena politiofenica,

¹⁵⁵ R. Yang, D.F. Evans, J. Phys. Chem., 1990, 94, 6117.

perpendicolare alla direzione della catena; la distanza tra due frecce e dunque tra due anelli è di 0.33 nm.

In generale esistono vari studi in letteratura sulla cristallinità dei polimeri conduttori, e tutti suggeriscono che essi rappresentano una miscela di fasi cristalline e amorfe. Tuttavia l'origine e la distribuzione delle due fasi è ancora materia di discussione. Il modello più inflazionato è quello in cui le fasi più cristalline formano dei domini mesoscopici (dalle dimensioni di 20-100 nm), distribuiti casualmente nella fase polimerica a causa dei piegamenti casuali delle catene.

Recentemente è stato dimostrato¹⁵⁶ che la distribuzione delle fasi cristalline non è casuale, ma è strettamente connessa alla morfologia, confermando il modello proposto da Semenikhin (già citato nel paragrafo precedente), e dunque alla conducibilità e al livello di doping. Anche la cristallinità è dunque correlata alla distribuzione di nuclei primari formati da soluzioni che contengono polimeri a diverso peso molecolare, e la maggiore cristallinità si riscontra nel cuore dei grani, che sono costituiti da catene polimeriche a peso molecolare maggiore e più coniugate.

Questa conclusione non solo spiega la correlazione tra la morfologia dei film di polimeri conduttori e le loro performance in vari dispositivi, ma mostra il modo per controllare la disomogeneità di tali materiali e incrementare ulteriormente le loro proprietà.

In conclusione si evince l'estrema importanza che la distribuzione dei pesi molecolari delle catene ha per definire caratteristiche chimico-fisiche e proprietà tecnologico-funzionali dei polimeri conduttori.

In accordo con le evidenze sin qui riportate, si può quindi schematizzare la formazione di film di politiofene in relazione alle regioni caratteristiche della crescita e nucleazione tipiche della curva i-t riportata in figura 1.20:

- Inizialmente si osservano microisole separate, composte di fili di polimero (fig. 1.25 a), semicristalline, e spesso interconnesse tramite fili multipli di polimero.

¹⁵⁶ K.D. O'Neil, O.A. Semenikhin, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 14823.

Queste microisole costituiscono i nuclei primari, creatisi per aggregazione di oligomeri ad elevato peso molecolare, dotati infatti di una certa cristallinità. Questi filamenti hanno diametri di pochi nm e sono costituiti da eliche (fig. 1.24 a), che si avvolgono tra loro in supereliche per formare le microisole (regione B-C).

- Man mano che la polimerizzazione procede, si osserva sull'elettrodo un ricoprimento più uniforme ma ancora sottile (fig. 1.25 b). Si è raggiunta la coalescenza dei nuclei costituiti dalle microisole, e i filamenti osservati nelle microisole subiscono due processi: dapprima si ispessiscono (da pochi nm a parecchie decine di nm), o se ne formano direttamente degli altri più spessi; di conseguenza essi coalescono e creano degli strati in cui possono avere orientazioni parallele o multiple (fig. 1.25 c) (regione C-D).
- E' giunto a questo punto il momento della crescita: le fibre continuano ad aumentare di ampiezza (arrivando a circa un centinaio di nm) e vanno a costituire una struttura sempre più densa e disordinata. La memoria dell'orientazione della superficie dell'elettrodo viene ad essere progressivamente persa. Si possono osservare chiaramente per talune fibre dei locali ispessimenti e accorciamenti, che evolvono in divisione in grani¹⁵⁷ (regione D-E-F).
- Diversi Autori^{158,159} osservano a questo punto una regione di transizione (fig. 1.25 d), in cui sono presenti due subregioni: una, superficiale, a trama granulare (con diametro dei grani di circa un centinaio di nm) e una, adiacente alla superficie dell'elettrodo, a trama fibrosa. Il passaggio da regione granulare e regione fibrosa corrisponde alla transizione tra la fase cristallina, a contatto con l'elettrodo, e la fase amorfa (regione E).

Man mano che la crescita procede, i grani aumentano di diametro (fino a parecchie centinaia di nm) e il film appare nel complesso completamente amorfo (fig. 1.25 e). (regione E-F).

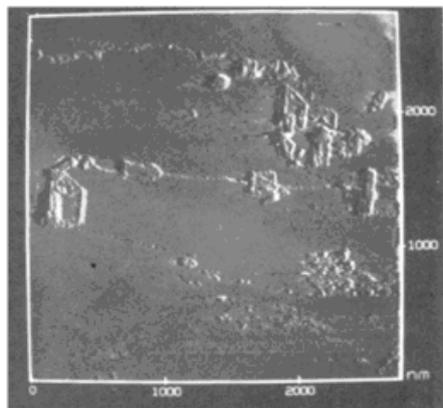
Il film subisce dunque un graduale cambiamento da una struttura ordinata cristallina tipica della porzione depositata sulla superficie dell'elettrodo ad un

¹⁵⁷ F. Chao, M. Costa, C. Tian, 1993, 53, 127.

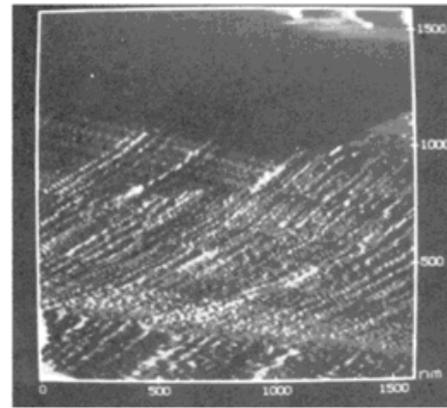
¹⁵⁸ F. Chao, M. Costa, C. Tian, 1993, 53, 127.

¹⁵⁹ R. Yang, D.F. Evans, J. Phys. Chem., 1990, 94, 6117.

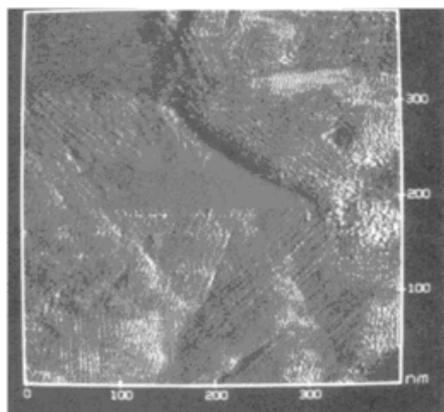
materiale amorfo nel bulk: al momento non è ancora stato accertato se questa trasformazione rifletta un cambiamento nel meccanismo di polimerizzazione o la semplice perdita di effetto *template* dell'elettrodo.



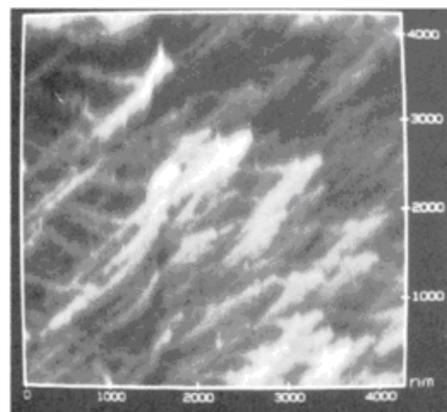
(a)



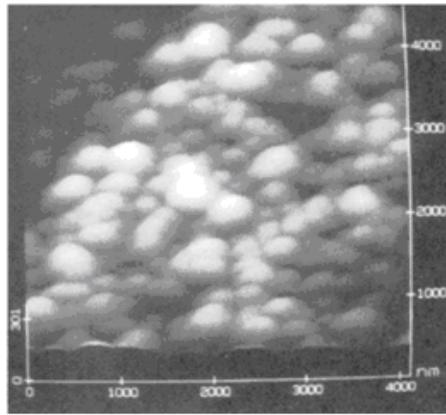
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 1.25 – Immagini STM che mostra i cambiamenti nella morfologia del polimero nelle varie fasi di nucleazione e crescita (PT-BF₄ cresciuto su Pt).

1.3 I METALLOPOLIMERI CONDUTTIVI

Nell'ultimo decennio si è verificato un considerevole incremento di interesse della comunità scientifica verso una nuova classe di polimeri redox, i metallopolimeri conduttivi. Come spiegato precedentemente, tale tipo di polimero è un materiale ibrido tra le due primordiali classi di polimeri conduttivi (coniugati e di matrice completamente organica, e saturi ma contenenti pendagli costituiti da complessi di metalli di transizione), e ibride ne risultano di conseguenza anche le proprietà. Si fondono infatti la conducibilità elettronica tipica dei polimeri conduttivi coniugati e le proprietà elettroniche, ottiche e catalitiche proprie dei complessi di metalli di transizione, che possono essere incorporati nel polimero in varie modalità, dirette o indirette, ma che in entrambi i casi consentono una interazione elettronica tra il centro metallico e il backbone polimerico, entrambi potenzialmente elettroattivi.

Questa è la chiave del contributo che questi nuovi polimeri redox possono apportare alla tecnologia nel campo della nanoelettronica, dell'elettrocatalisi, della sensoristica e dei dispositivi ottici. Da non tralasciare in tale direzione, la potenzialità del metodo di sintesi (elettrochimica) di tali metallopolimeri che, analogamente ai polimeri conduttivi, possono essere sintetizzati direttamente su una superficie elettrodica, modificandone le proprietà in modo ancora più ampio, data la possibilità di variare sia la morfologia del backbone polimerico che la natura del metallo di transizione. Tuttavia un ostacolo al progresso in questo campo è costituito dalla difficoltà nella sintesi di monomeri adeguati contenenti metalli di transizione, nel successo della loro elettropolimerizzazione, e dalla limitata solubilità dei polimeri risultanti.

1.3.1 MECCANISMO DI TRASPORTO ELETTRONICO

In letteratura sono stati eseguiti molti studi per comprendere il meccanismo della conduzione nei metallopolimeri^{160,161,162,163} caratterizzati da stati di ossidazione a valenza mista.

In accordo con la classica teoria inorganica del trasferimento elettronico^{164, 165, 166} sono noti due meccanismi, denominati a sfera esterna (outer sphere) e a sfera interna (inner sphere) (fig 1.26).

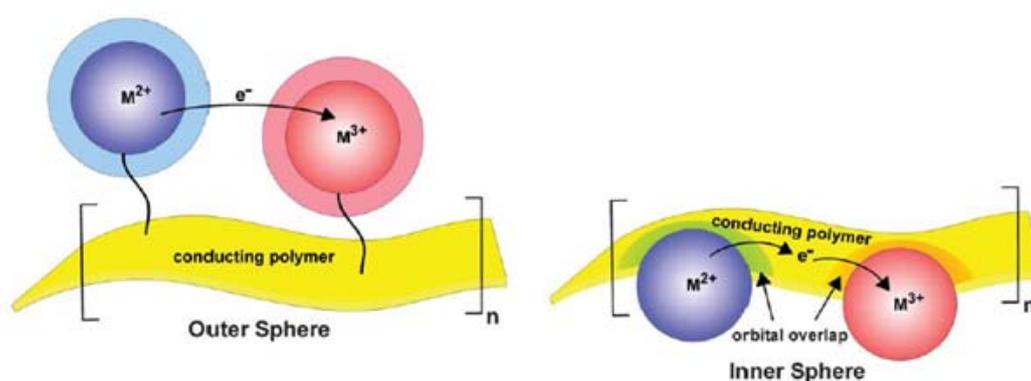


Figura 1.26 – Meccanismi possibili per il trasporto elettronico nei metallopolimeri redox.

Nella prima classe il centro metallico è legato alla catena polimerica *satura* attraverso uno spacer alifatico e si ha la totale assenza di interazione diretta tra gli orbitali del polimero e quelli del metallo; in molti casi il centro metallico conserva un

¹⁶⁰ P.G. Pickup, J. Mater. Chem, 1999, 9, 1641.

¹⁶¹ C.G. Cameron, T.J. Pittman, P.G. Pickup, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 8838.

¹⁶² B.J. Holliday, T.M Swager, Chem. Commun., 2005, 23, 23.

¹⁶³ C.G. MacLean, P.G. Pickup, Macromol. Symp., 2003, 196, 165.

¹⁶⁴ J.D. Atwood, Inorganic and organometallic Reaction Mechanisms, Wiley, New York, 1997.

¹⁶⁵ G.E. Rodgers, Introduction to Coordination, solid state, and Descriptive Inorganic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1994.

¹⁶⁶ J.H. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Chimica Inorganica. Principi, Strutture, Reattività. Piccin, Padova, 1999.

contatto elettronico con il backbone polimerico attraverso effetti di risonanza o induttivi. Anche se non sono parte integrante della catena coniugata, i centri metallici provvedono al trasferimento di carica tramite il passaggio elettronico da una sfera di coordinazione all'altra.

Nel meccanismo a sfera interna il centro metallico risulta invece interno al backbone polimerico e ciò permette una interazione diretta tra gli orbitali del metallo e quelli coinvolti nel trasporto di carica lungo la catena polimerica *coniugata*. In questo caso la velocità del trasferimento elettronico è fortemente dipendente dalla natura del polimero e dalla sovrapposizione dei suoi orbitali con quelli del centro metallico.

In figura 1.27 è mostrato un modello molecolare per entrambi i meccanismi proposti.

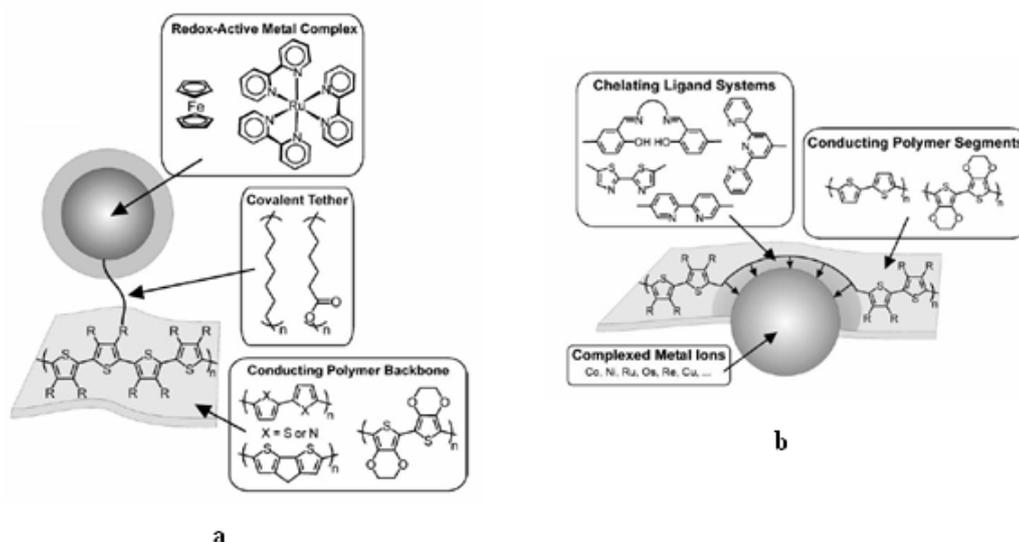


Figura 1.27 – Modello molecolare per sistemi a sfera esterna (a) e a sfera interna (b).

I metallopolimeri a sfera esterna sono caratterizzati dalla presenza di uno spacer alchilico di diversa natura e lunghezza, che collega il backbone polimerico con il complesso del metallo di transizione. Alcuni esempi sono mostrati in figura 1.28.

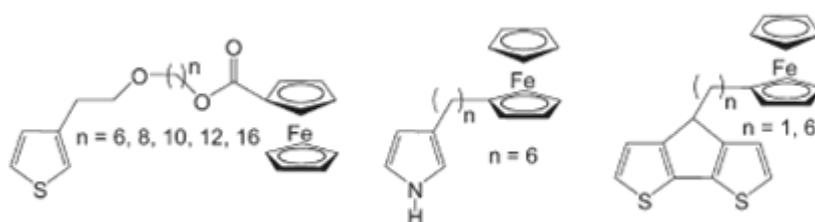


Figura 1.28 – Esempi di metallopolimeri in cui il trasporto elettronico può avvenire con meccanismo a sfera esterna.

Le proprietà redox e le conducibilità dipendono fortemente sia dalla lunghezza che dalla natura dello spacer¹⁶⁷. Al diminuire della lunghezza della catena alifatica, fino a pochi atomi di carbonio, i centri metallici sono più vicini alla catena polimerica, favorendo così il coinvolgimento del backbone polimerico nel trasporto elettronico. L'introduzione di spacer insaturi aumenta ulteriormente il coinvolgimento della catena polimerica nel meccanismo di conduzione.

Nel meccanismo a sfera interna si può osservare che il metallo è direttamente inglobato nel segmento polimerico attraverso l'introduzione in esso di leganti chelanti, spesso di natura piridinica^{168,169}, tiazolica¹⁷⁰ ma anche rotaxanica^{171,172}, come mostrato nei polimeri in figura 1.29 (rispettivamente a, b e c).

¹⁶⁷ B.J. Holliday, T.M Swager, *Chem. Commun.*, **2005**, 23, 23.

¹⁶⁸ J. Hjelm, E.C. Constable, E. Figgemeier, A. Hagfeldt, R. Handel, C.E. Housecroft, E. Mukhtar, E.Schofield, *Chem. Commun.*, 2002, 284.

¹⁶⁹ J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.E. Housecroft, R. J. Forster, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 10431.

¹⁷⁰ B.J. MacLean, P.G. Pickup, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 4658.

¹⁷¹ S.S. Zhu, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 12568.

¹⁷² B. Divisia-Blohorn, F. Genoud, C. Borel, G. Bidan, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 5126

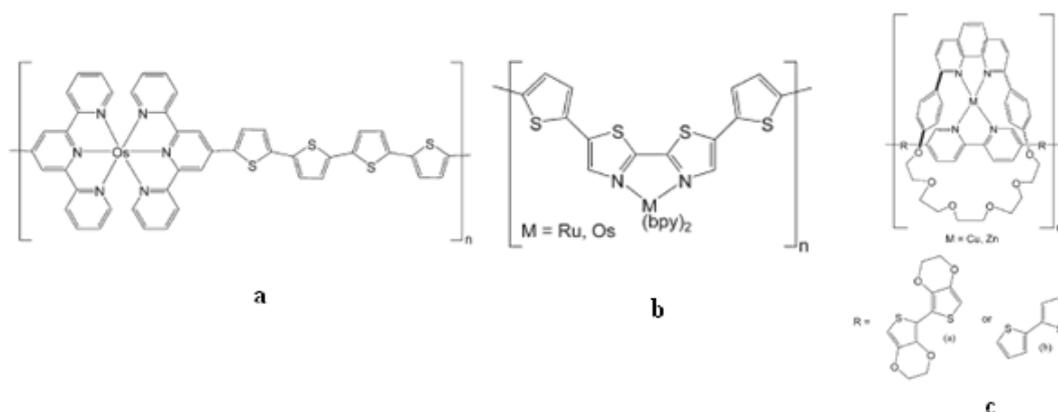


Figura 1.29 - Esempi di metallopolimeri in cui il trasporto elettronico può avvenire con meccanismo a sfera interna.

Il meccanismo di trasporto a sfera interna si può ulteriormente suddividere in due modalità differenti di trasporto^{173,174}: mediato dal polimero o di “superexchange”, entrambi possibili in sistemi polimerici insaturi.

Uno schema di queste due modalità a sfera interna, paragonato al meccanismo di trasporto a sfera esterna è mostrato in figura 1.30.

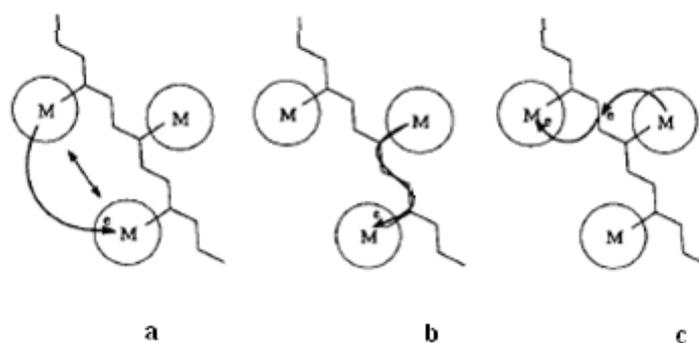


Figura 1.30 – Schema dei tre meccanismi possibili per il trasporto elettronico nei metallopolimeri. **a**: meccanismo a sfera esterna, **b**: meccanismo a sfera interna mediato dal polimero; **c**: meccanismo a sfera interna di “superexchange”.

Se nel backbone polimerico sono disponibili stati redox di energia adatta per mediare il trasporto elettronico, si può verificare un salto di un elettrone da un sito redox basato sul metallo ad uno centrato sul polimero e, in un secondo step, un salto da tale

¹⁷³ P.G. Pickup, J. Mater. Chem, 1999, 9, 1641.

¹⁷⁴ C.G. Cameron, T.J. Pittman, P.G. Pickup, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 8838.

sito ad uno collocato su un altro centro metallico (**meccanismo mediato dal polimero**, figura 1.30b).

Se invece non sono disponibili stati redox compatibili con un tale meccanismo di mediazione, il trasferimento elettronico attraverso il backbone polimerico avverrà tramite la sovrapposizione degli orbitali appropriati di entrambi i centri metallici con gli orbitali HOMO/LUMO del segmento polimerico (**meccanismo di “superexchange”**, figura 1.30c).

E' stato dimostrato che questo meccanismo di sovrapposizione tra orbitali d del metallo e orbitali π della catena polimerica coniugata può verificarsi in due modi differenti, *electron-type* e *hole-type*¹⁷⁵ come mostrato in figura 1.31.

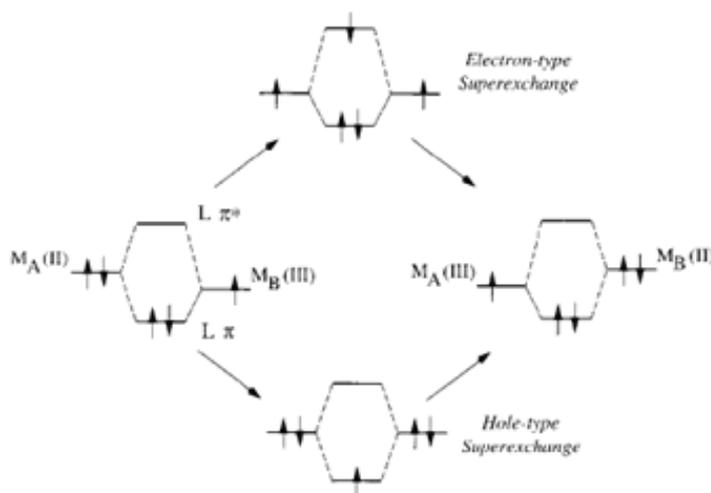


Figura 1.31 - Schema degli orbitali coinvolti nel trasporto elettronico di tipo “superexchange” attraverso una catena polimerica insatura di un metallopolimero a valenza mista.

Nel meccanismo di “**superexchange**” **hole-type** il legante cede un elettrone dal suo HOMO in modo da riempire una vacanza elettronica $d\pi$ nel metallo nello stato ossidato ($M_B(III)$), e la vacanza così formata nell’HOMO del polimero viene riempita da un elettrone proveniente dal centro metallico nello stato ridotto ($M_A(II)$). Nel meccanismo di “**superexchange**” **electron-type** è invece un elettrone del centro metallico nello stato ridotto ($M_A(II)$) ad essere promosso nel LUMO del legante, e

¹⁷⁵ M. Haga, M.M. Ale, S. Koseki, A. Yoshimura, K. Nozaki, T. Ohno, Inorg. Chim. Acta, 1994, 226, 17.

successivamente (poiché si trova in uno stato energetico altamente instabile) viene trasferito al centro metallico nello stato ossidato.

In entrambi i casi il centro metallico A, inizialmente nello stato ridotto, passa allo stato ossidato e il centro metallico B, inizialmente presente nella forma ossidata, viene ridotto: la driving-force del meccanismo di trasporto elettronico è dunque il processo redox ad entrambi i centri metallici. La differenza tra i due meccanismi consiste nell'orbitale del backbone polimerico coinvolto: nel caso dell'HOMO si instaura il meccanismo hole-type e nel caso del LUMO si origina il meccanismo electron-type.

Il prevalere di uno o dell'altro meccanismo di "superexchange" dipenderà dalle energie relative degli orbitali $d\pi$ del metallo e degli orbitali π o π^* del polimero. Il trasferimento elettronico sarà facilitato quanto minore è il gap energetico tra tali orbitali.

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1 TECNICHE ELETTROANALITICHE

2.1.1 VOLTAMMETRIA CICLICA

Le tecniche voltammetriche sono un gruppo di metodologie elettroanalitiche all'interfase basate sulla valutazione della corrente che fluisce su di un elettrodo lavorante immerso in una soluzione contenente specie elettroattive in funzione del potenziale ad esso applicato. Si tratta dunque di metodi d'interesse per lo studio di polimeri conduttori e metallopolimeri nei quali la polimerizzazione avviene proprio grazie a fenomeni redox. Le condizioni operative adottate sono tali da consentire il trasporto della specie elettroattiva verso l'elettrodo per via esclusivamente diffusiva: in seguito al processo di scarica la soluzione prossima all'elettrodo diventa sempre meno concentrata in specie elettroattiva rispetto al resto della soluzione e tale gradiente richiama spontaneamente altro analita dalla soluzione verso l'elettrodo.

Tale fenomeno segue una legge fisica secondo la quale la velocità di diffusione è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione della specie che diffonde (I legge di Fick), ed è rappresentato dal modello della diffusione lineare semiinfinita, in cui la specie elettroattiva diffonde solo ortogonalmente alla superficie dell'elettrodo, che si considera piana e infinitamente estesa.

Altri due contributi al trasporto di materia verso l'elettrodo consistono nella convezione, dovuta ad agitazione della soluzione o a differenze di densità o temperatura (che generano flussi spontanei per ripristinare l'equilibrio), e nella migrazione, dovuta alla forza di attrazione del campo elettrico generato dall'elettrodo nei confronti degli ioni di carica opposta presenti in soluzione.

La trattazione matematica di una reazione elettrodica in cui il trasporto di specie elettroattiva avvenga in tutti e tre i modi sopra descritti è troppo complessa e non può essere risolta analiticamente. Tuttavia, poiché è possibile risolvere correttamente i

sistemi di equazioni differenziali che diano conto del solo trasporto diffusivo di materia, il contributo della migrazione viene sempre minimizzato per aggiunta di idonee quantità di elettrolita di supporto, e spesso anche il contributo convettivo viene mantenuto a valori irrisori operando con soluzioni quiescenti e termostate.

Gli elettroliti di supporto, inerti chimicamente, dotati di alto potenziale di scarica ed elevata conducibilità elettrica, vengono aggiunti alla soluzione in concentrazione da 100 a 1000 volte superiore a quella dell'analita. Alla chiusura del circuito tali ioni migrano all'elettrodo schermandolo con l'accumulo degli ioni di carica opposta al campo elettrico; in questo modo le specie elettroattive dell'analita si muovono verso l'elettrodo non più per influenza elettrostatica, ma esclusivamente per gradiente di concentrazione.

Gli **elettroliti di supporto** comunemente utilizzati sono costituiti da sali inorganici come NaClO_4 e NaBF_4 per solventi polari e sali di tetraalchilammonio come TEAPF_6 (tetraetilammonio esafluorofosfato) e TBAPF_6 (tetrabuttilammonio esafluorofosfato) per solventi poco polari.

I **solventi** utilizzati sono scelti in base alla finestra cato-anodica di potenziali che sono capaci di fornire: CH_2Cl_2 , CH_3CN , DMF forniscono generalmente una finestra sufficientemente ampia per le comuni esigenze elettroanalitiche.

Gli **elettrodi di lavoro** più utilizzati sono microelettrodi di qualche mm di diametro a base di Pt, Au e suoi amalgami con Hg, carbonio vetroso, e - meno frequentemente - altri metalli di transizione o leghe.

Lo strumento che presiede all'imposizione del potenziale controllato sull'elettrodo lavorante è un potenziostato. In esso l'elettrodo di lavoro è cortocircuitato sia con un **elettrodo di riferimento** (a calomelano saturo o Ag/AgCl), in un circuito potenziometrico in cui si ha il passaggio di un quantitativo esiguo di corrente, che su di un **controlettrodo** (grafite, Pt, Hg) in un circuito amperometrico in cui fluisce la quasi totalità della corrente generata dall'esperimento.

L'andamento del potenziale applicato all'elettrodo lavorante in funzione del tempo in voltammetria ciclica, in modo da indurre prima la riduzione e poi l'ossidazione (o viceversa) della specie elettroattiva, è rappresentato da un caratteristico diagramma triangolare (fig. 2.1a). Il potenziale, a partire da valori in cui non passa corrente faradica, viene variato fino a raggiungere il potenziale di scarica; superato questo

punto la polarità di scansione viene invertita lasciando generalmente immutato il modulo. L'elettrodo lavorante viene così sfruttato dapprima come anodo e, invertendo la polarità, come catodo (o viceversa, se si vuole prima ridurre la specie elettroattiva).

Il responso ottenuto è una curva corrente/tensione detta *voltammogramma* (fig. 2.1b), la cui morfologia è conseguente alla natura delle reazioni di ossidoriduzione avvenute sull'elettrodo di lavoro a carico delle specie elettroattive presenti in soluzione, e dunque caratteristica per ogni specie.

Come si può osservare in figura 2.1b, che rappresenta un tipico voltammogramma, una volta che il potenziale applicato è sufficiente per far avvenire il processo faradico, la corrente cresce velocemente, passa per un massimo (corrispondente ad E_{pf}) e successivamente decresce. Nel caso in cui la reazione di elettrogenazione sia elettrochimicamente reversibile, invertendo il verso della scansione di potenziale si osserva un picco di ritorno con una corrispondente corrente di segno opposto (relativa al potenziale E_{pb}). Nel caso in cui il grado di reversibilità sia minore il picco di ritorno diviene meno alto, si allontana da quello di andata e, nel caso di completa irreversibilità, tende a scomparire.

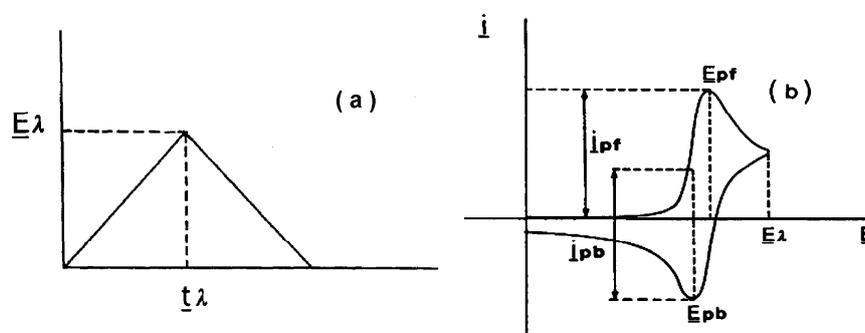


Figura 2.1 – (a): Diagramma del potenziale applicato in un esperimento di voltammetria ciclica; (b): Tipico andamento della corrente in funzione del potenziale applicato in un responso di voltammetria ciclica.

Per un trasferimento di carica reversibile non soggetto e reazioni chimiche collaterali, la corrente di picco è data dalla relazione:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^8) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^b$$

dove:

- A: area della superficie elettrodica;

- n: numero di elettroni scambiati nel processo redox;
- D: coefficiente di diffusione della specie elettroattiva;
- v: velocità di scansione del potenziale;
- C^b : concentrazione nel bulk della soluzione della specie in esame.

Questa relazione stabilisce che la corrente di picco è direttamente proporzionale alla concentrazione di specie elettroattiva nel bulk della soluzione, una importante informazione di tipo quantitativo ai fini analitici.

Dal responso ottenuto con la curva corrente-tensione è possibile ricavare una vasta gamma di informazioni che riguardano sia il grado di reversibilità del processo redox subito dalla specie in esame che la sua elettronicità. Nei casi più fortunati è possibile ottenere anche il potenziale formale della coppia redox. I parametri più spesso valutati sono:

- ΔE_p : differenza tra il potenziale del picco di andata e del picco di ritorno, $E_{pf} - E_{pb}$.

Per un processo reversibile $\Delta E_p = 59.1/n$ mV (poiché n rappresenta il numero di elettroni scambiati, è quindi possibile trarre anche informazioni sull'elettronicità del processo).

- i_{pb} / i_{pf} : rapporto tra le correnti dei picchi di ritorno e di andata.

Per un processo reversibile $0.95 < i_{pb} / i_{pf} < 1$, mentre per un processo quasi reversibile $0.75 < i_{pb} / i_{pf} < 0.95$.

- $E_{p1/2}$: semisomma dei potenziali di andata e ritorno, $(E_{pf} + E_{pb})/2$.

Tale parametro è direttamente correlabile con il potenziale formale della coppia redox in esame secondo la relazione:

$$E_{p1/2} = E^{\circ'} + (0.059/n)\log(D_r/D_o)^{1/2}$$

dove D_r e D_o sono i coefficienti di diffusione della specie ridotta e ossidata.

Poiché per processi reversibili $D_r = D_o$, allora $E^{\circ'} = E_{p1/2}$.

La voltammetria ciclica consente dunque di poter distinguere processi elettrodici in cui il trasferimento di carica è reversibile da processi irreversibili e, in questi ultimi, permette di verificare se l'irreversibilità è ascrivibile al processo di trasferimento elettronico o piuttosto a reazioni collaterali che consumano la specie elettroattiva

impedendole di partecipare alla reazione inversa. Infatti, aumentando la velocità di scansione del potenziale è possibile “battere” sul tempo un’eventuale reazione chimica concomitante.

Ai fini dello studio sui polimeri e metallopolimeri conduttori, uno dei motivi di maggiore utilità della voltammetria ciclica è la possibilità di elettrogenerare il partner redox di una specie attiva e di monitorarlo istantaneamente invertendo il senso di scansione del potenziale. Ad esempio, nel caso di monomeri e oligomeri in soluzione, è possibile generare il radicale catione ed osservare immediatamente la sua reattività nella scansione di ritorno: la formazione di un picco associato darà conto di un radicale catione stabile mentre l’assenza di un picco associato implica che esso abbia reagito nel lasso di tempo intercorso dalla sua formazione.

Ulteriori informazioni ottenibili riguardano la definizione di caratteristiche del film polimerico depositato sulla superficie elettrodica, come la sua elettroattività a dare materiali conduttivi p- (o n-) dopati, la possibilità di stimare il band-gap, di verificare la formazione di polaroni, di accertare la stabilità del film polimerico ove sottoposto a cicli ripetuti di carica-scarica e di stimare la sua conducibilità.

2.1.2 CRONOAMPEROMETRIA

La cronoamperometria è la più semplice delle tecniche elettroanalitiche all'interfase. All'elettrodo lavorante immerso in una soluzione quiescente, termostata e contenente un elettrolita di supporto (dunque anch'essa in esclusivo regime diffusivo) viene applicato un potenziale al quale non decorre alcun processo faradico e, ad un istante definito come zero, si applica uno step di potenziale tale da raggiungere il valore di scarica che viene poi mantenuto per tutta la durata dell'analisi. Si tratta dunque di una tecnica di tipo potenziostatico.

L'andamento della corrente nel tempo in risposta all'applicazione del potenziale di scarica viene registrato per un intervallo di tempo prestabilito, durante il quale nel diagramma corrente/tempo si osserva il tipico decadimento cronoamperometrico descritto dalla legge di Cottrell:

$$i(t) = nFAD_0^{1/2}C^b\pi^{-1/2}t^{-1/2}$$

dove:

- n: numero di elettroni scambiati;
- F: costante di Faraday;
- A: area della superficie elettronica;
- D_0 : coefficiente di diffusione della specie attiva;
- C^b : concentrazione nel bulk della soluzione della specie in esame.

Dall'equazione che governa questa tecnica si evince, come per la voltammetria, una proporzionalità della corrente rispetto alla concentrazione dell'analita nel corpo della soluzione, ma - diversamente dalla voltammetria - l'andamento della corrente dipende anche dal tempo di applicazione del potenziale di scarica, che è il responsabile ultimo del tipico decadimento cronoamperometrico.

Infatti dopo un certo periodo di tempo in cui l'elettrodo lavorante è polarizzato al potenziale di scarica, la regione di soluzione prossima all'elettrodo si impoverisce sempre più della specie elettroattiva ed essa dovrà diffondere da distanze sempre maggiori per arrivare all'elettrodo. Ciò farà diminuire la velocità con cui la specie elettroattiva arriva e viene consumata all'elettrodo, determinando un'andamento asintotico.

Il metodo si presta alla deposizione di film polimerici generalmente più stabili e migliori di quelli ottenibili in voltammetria ciclica in quanto il potenziale applicato è esclusivamente quello a cui avviene il processo redox responsabile della polimerizzazione, e non coglie anche potenziali ai quali possono avvenire altri processi collaterali.

2.1.3 PROCEDURA OPERATIVA NEGLI ESPERIMENTI DI VOLTAMMETRIA CICLICA E CRONOAMPEROMETRIA

Per gli esperimenti di voltammetria ciclica e di cronoamperometria è stata preparata una soluzione 0.1 M dell'elettrolita di supporto, il tetraetilammonio esafluorofosfato (TEAPF₆): questo è stato introdotto in un pallone da 50 ml dotato di rubinetto laterale per il degasaggio e vi è stato aggiunto il solvente prelevato sotto atmosfera inerte di N₂ o Ar (CH₂Cl₂ o CH₃CN). La cella elettrochimica, precedentemente lasciata asciugare in stufa a 100 °C, è stata nel frattempo fatta raffreddare in flusso di gas inerte e vi è stata trasferita la soluzione dell'elettrolita di supporto appena preparata.

Dopo aver disposto gli elettrodi (negli esperimenti eseguiti sono stati sempre utilizzati come elettrodo di lavoro un disco di Pt, come controelettrodo una barretta di grafite, e come elettrodo di riferimento Ag/AgCl) è stato fatto gorgogliare in cella Ar anidro per circa 15 minuti ed è stato quindi registrato il voltammogramma del sistema solvente (fondo). Le dimensioni della finestra catoanodica variano in funzione del solvente utilizzato, ma sono generalmente comprese tra -2 V e +2 V. Il responso del fondo viene ritenuto accettabile solo in assenza di responsi catoanodici che abbiano corrente di picco superiore a 10σ rispetto alla linea di base.

Acquisito il responso del fondo, è stato aggiunto l'analita nella concentrazione desiderata, la soluzione è stata degasata con Ar per altri 15 minuti, e sono stati effettuati gli esperimenti voltammetrici e cronoamperometrici, avendo cura di conservare, tramite battente di Ar, l'atmosfera inerte all'interno della cella.

La caratterizzazione voltammetrica del film polimerico elettroformato è stata effettuata in una soluzione fresca di $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ o $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$, priva di monomero, dopo aver sciacquati gli elettrodi con acetone a basso contenuto di acqua. Al termine di ogni esperienza l'elettrodo lavorante è stato pulito accuratamente con allumina e in bagno ad ultrasuoni per 5 minuti.

Nelle caratterizzazioni elettrochimiche è stata utilizzata una cella in vetro a bicchiere dotata di un sistema di degasaggio, di agitatore magnetico e di tre coni dove alloggiare gli elettrodi, schematizzata in figura 2.2:

- WE: disco di Pt, 2-3 mm di diametro;
- RE: Ag/AgCl;
- CE: barretta di grafite.

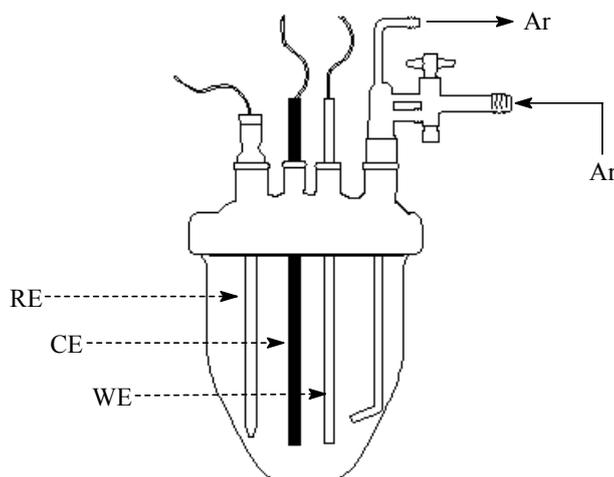


Figura 2.2 - Cella elettrochimica in vetro.

2.2 SPETTROELETTROCHIMICA

Spesso le informazioni ottenibili da tecniche elettrochimiche e da tecniche spettroscopiche sono di fondamentale importanza per la definizione delle proprietà redox di un materiale. La spettroelettrochimica permette di ottenerle tramite un approccio unitario. Infatti, in un esperimento spettroelettrochimico la tecnica

elettrochimica viene utilizzata per perturbare il sistema e la risposta a tale perturbazione viene misurata spettroscopicamente.

Le misure spettroelettrochimiche nella regione UV-Vis ed IR possono essere effettuate utilizzando elettrodi otticamente trasparenti (OTEs). Il corpo dell'elettrodo lavorante può essere costituito di vetro o quarzo per misure nell'UV-Vis, o di germanio ove si intenda operare nella regione degli infrarossi. Sulla superficie del materiale elettrodico viene depositato un sottile strato conduttivo costituito di Pt, Au, o ossidi di indio-stagno (ITO).

Nel caso di misure in soluzione vengono solitamente usate celle OTTLE (Optically Transparent Thin Layer Electrode) nelle quali lo spessore dello strato di soluzione è confrontabile con lo spessore dello strato di diffusione, così da permettere un processo elettrochimico rapido, esaustivo e osservabile dal punto di vista spettroscopico.

In funzione dei processi redox promossi all'interno della cella spettroelettrochimica, si possono registrare anche significative variazioni dello spettro di assorbimento UV-vis.

Questa è la situazione tipica per i polimeri conduttori, in quanto la coniugazione elettronica cresce rispetto a quella tipica per il monomero iniziale. Sulla base di tali considerazioni è chiaro che le misure spettroelettrochimiche giocano un ruolo importantissimo, spesso decisivo, nell'ambito della caratterizzazione dei materiali polimerici conduttivi, sia per quelli di natura totalmente organica che per quelli di natura ibrida organica-inorganica.

Ad esempio esperimenti di spettroelettrochimica sono utili per indagare la natura delle specie cariche presenti all'interno della catena polimerica (specie polaroniche e bipolaroniche) e nel definire i meccanismi ed i trasferimenti elettronici che avvengono durante il processo di doping e de-doping.

2.2.1 PROCEDURA OPERATIVA NEGLI ESPERIMENTI DI SPETTROELETTROCHIMICA

La cella spettroelettrochimica usata per i nostri esperimenti è mostrata in figura 2.3 ed è costituita da una cuvetta in quarzo per assorbimento nell'UV-Vis contenente:

- WE: un vetrino di ITO su cui è stato elettrodepositato il polimero;
- CE: una barretta di grafite;
- RE: Ag/AgCl non acquoso. I potenziali sono poi riportati rispetto all'elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl acquoso commerciale.

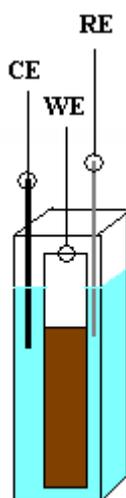


Figura 2.3 - Cella usata per gli esperimenti di elettrochimica.

Date le differenti condizioni rispetto alle caratterizzazioni elettrochimiche (WE e RE differenti), è stata eseguita dapprima una caratterizzazione voltammetrica per definire i potenziali da applicare per la deposizione dei film polimerici. Dunque si è proceduto alla polimerizzazione tramite cronoamperometria del film polimerico su vetro ITO in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M.

A deposizione avvenuta elettrodo di riferimento e contro elettrodo sono stati lavati con acetone ultrapuro; il vetro ITO ricoperto di polimero è stato lavato invece con CH_2Cl_2 .

Gli elettrodi sono stati così introdotti in una cuvetta contenente una soluzione fresca di $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$, ed è stato registrato lo spettro UV del polimero neutro. Successivamente sono stati applicati potenziali via via crescenti e sono stati registrati gli spettri corrispondenti.

Alla fine di ciascun esperimento gli elettrodi sono stati lavati in bagno ad ultrasuoni.

2.3 DETERMINAZIONE DELLO SPESSORE

Gli spessori dei film polimerici (d) sono stati spesso stimati assumendo una relazione proporzionale tra lo spessore del deposito e la carica di deposizione (Q_{dep}): d (nm) = αQ_{dep} (mC/cm²).

Molti Autori hanno utilizzato un valore di $\alpha \approx 2$ ^{176,177,178,6}.

Tuttavia α dipende dalla natura dell'elettrolita¹⁷⁹: in particolare, per il P3MT dopato con PF_6^- in CH_3CN è stato riportato un valore di $\alpha = 2.5 \text{ nm cm}^2/\text{mC}$.

Questo valore è stato confermato più recentemente da Semenikhin e collaboratori, che hanno determinato sperimentalmente gli spessori di vari film politiofenici e li hanno correlati alle cariche di deposizione Q_{dep} registrate durante l'elettropolimerizzazione¹⁸⁰.

Il polibitiofene è stato elettrodepositato su HOPG da una soluzione di LiClO_4 in policarbonato direttamente nella cella AFM e, dopo aver ottenuto l'immagine del film, è stata eseguita una scansione continua nella stessa regione per rimuovere una zona di polimero, fino ad ottenere l'immagine della superficie elettrodica (figura 2.4 a). Questa procedura ha consentito di ottenere un buco nel polimero con contorni ben definiti, facilmente caratterizzabili da un'analisi AFM. In figura 2.4 bb è mostrata schematicamente la procedura utilizzata da Semenikhin, che consiste nella determinazione tramite AFM dell'altezza nella regione contenente il polimero e nella porzione in cui esso è stato rimosso. La differenza di altezza tra le due zone (tra 1 e

¹⁷⁶ E. Lankinen, G. Sundholm, P. Talonen, T. Laitinen, T. Saario, J. Electroanal. Chem., 1998, 447, 135.

¹⁷⁷ A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier, Macromolecules, 1989, 22, 804.

¹⁷⁸ T. Komura, N. Kitani, K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994, 67, 2669.

¹⁷⁹ F. Chao, M. Costa, G. Jin, C. Tian, Electrochim. Acta, 1994, 39, 197.

¹⁸⁰ O.A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, Synth. Met., 2000, 110, 195.

1' e tra 2 e 2') ha permesso di ottenere lo spessore del polimero. Gli spessori determinati sono stati graficati contro le Q_{dep} corrispondenti; come atteso lo spessore è direttamente proporzionale alla Q_{dep} e il fattore di proporzionalità calcolato è pari a $2.6 \text{ nm cm}^2/\text{mC}$. Questo valore si accorda bene con il valore di 2 riportato per altri poltiofeni elettrosintetizzati in condizioni differenti.

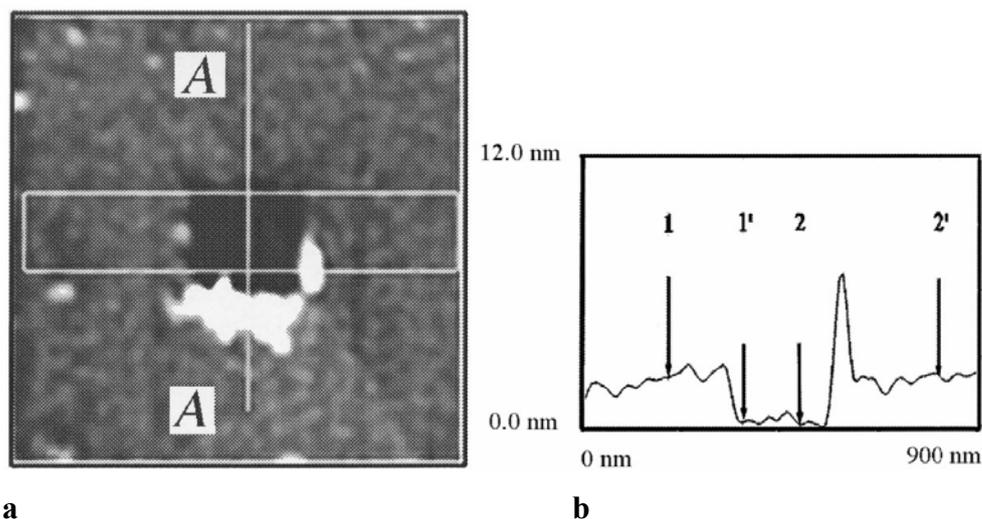


Figura 2.4 - a) Immagine AFM della superficie del film di PBT contenente la regione in cui il polimero è stato asportato. **b)** Profilo corrispondente alle diverse altezze, ottenuto lungo la direzione A-A' mediando l'informazione dell'altezza lungo l'area indicata dal rettangolo.

Per la determinazione dello spessore dei nostri polimeri abbiamo dunque utilizzato la seguente procedura:

- durante la deposizione elettrochimica abbiamo rilevato la carica Q in mC ;
- abbiamo calcolato la densità di carica Q_{dep} in mC/cm^2 , considerando la superficie del disco di Pt di 0.12 cm^2 ;
- lo spessore è stato determinato tramite la relazione $d \text{ (nm)} = \alpha Q_{\text{dep}} \text{ (mC}/\text{cm}^2)$, utilizzando $\alpha = 2.5$.

2.4 DETERMINAZIONE DEL GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

Per la determinazione dello spessore dei film polimerici è stato utilizzato il metodo di Furukawa sulla base dello spettro IR¹⁸¹.

Nello spettro dei politiofeni esiste infatti una regione caratteristica, tra 900 e 600 cm⁻¹, in cui sono presenti le vibrazioni di bending CH fuori dal piano tipiche dell'anello tiofenico.

In particolare la banda a circa 790 cm⁻¹ è tipica dell'anello tiofenico 2,5-disostituito, e quindi relativa agli anelli centrali nelle catene politiofeniche.

La banda a circa 690 cm⁻¹ è invece caratteristica dell'anello tiofenico monosostituito in posizione 2, dunque relativa agli anelli terminali nelle catene polimeriche. Il rapporto tra le intensità di queste due bande, $R = A_2/A_{2.5}$, rende conto del prevalere dell'uno o dell'altro contributo: R minori corrispondono al prevalere del contributo dei tiofeni centrali, e dunque a catene più lunghe. Quindi R può essere usato come misura del grado di polimerizzazione (N_{dp}).

Se poniamo che il rapporto R_0 tra $A_2/2$ e $A_{2.5}/(N_{dp}-2)$ (altro modo per rappresentare A_2 e $A_{2.5}$) assuma un valore costante, possiamo stimare il grado di polimerizzazione N_{dp} di un film politiofenico dal valore calcolato di R. Tali rapporti calcolati per 3T, 4T e 6T sono rispettivamente di 0.91, 1.04 e 1.07, e indicano un andamento convergente verso un valore limite. Se adottiamo il valore di 6T come R_0 , N_{dp} può essere stimato dalla relazione $N_{dp} = 2(R_0/R) + 2$, dove $R_0 = 1.07$ ¹⁸².

Dunque per tutti i nostri polimeri è stata eseguita una caratterizzazione IR per determinare il grado di polimerizzazione. I polimeri sono stati elettrogenati su elettrodo di Pt a partire da soluzioni 2 mM di monomero in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1M. La deposizione è stata eseguita tramite cronoamperometria a potenziali stabiliti dalla caratterizzazione elettrochimica e per tempi di 300 s; per alcuni polimeri si è reso necessario utilizzare tempi di 600 s, a causa della formazione di film troppo sottili per poter essere staccati dall'elettrodo e raccolti. Per ciascuno dei polimeri è stato necessario eseguire varie deposizioni (circa 30), per poter ottenere una quantità di materiale utile per preparare una pastiglia di KBr.

¹⁸¹ M. Akimoto, Y. Furukawa, H. Takeuchi, I. Harada, Synth. Met., 1986, 15, 353.

¹⁸² Y. Furukawa, M. Akimoto, I. Harada, Synth. Met., 1987, 18, 151.

2.5 PROCEDURA OPERATIVA NELLA FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

I diversi dispositivi fotovoltaici sono stati assemblati a partire dai vetri ITO ricoperti da uno strato di PEDOT:PSS sui quali sono stati elettrodepositati i film polimerici. Sul film polimerico è stato depositato tramite evaporazione termica uno strato sottile di fullerene C_{60}

Successivamente sul film di C_{60} così formato vengono depositati sotto vuoto dapprima un film sottilissimo di LiF (dell'ordine di 1nm) e poi un secondo film di Al (~ 100 nm).

E' stata in questo modo assemblata la cella ITO/PEDOT:PSS/polimero conduttore: C_{60} /LiF/Al, in cui il vetro ITO funge da anodo e lo strato di Al da catodo. Le celle sono state illuminate con una lampada alogena e sono state registrate le caratteristiche curve I/V.

Per ciascun campione sono state fabbricate più celle, frazionando il deposito polimerico di partenza in vari settori (con aree dell'ordine di 0.03-0.04 cm^2) e sottoponendo ognuno di essi all'assemblaggio di una nuova cella fotovoltaica.

Sono stati eseguiti esperimenti preliminari su celle costituite da vetri FTO, e i polimeri conduttori che hanno mostrato dei responsi positivi sono stati riutilizzati in dispositivi contenenti vetri ITO.

2.6 STRUMENTAZIONE, APPARECCHIATURE E REAGENTI

2.6.1 STRUMENTAZIONE E APPARECCHIATURE

Tutte le caratterizzazioni elettrochimiche sono state effettuate su sistema computerizzato AUTOLAB PGSTAT 12 (EcoChemie, The Netherlands) usando il software di gestione GPES (v. 4.9.004).

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare (1H NMR) sono stati registrati con uno spettrometro Varian VXR 300 operante a 300 MHz in soluzione di $CDCl_3$, CD_2Cl_2 o CD_3CN , usando $(CH_3)_4Si$ o il segnale residuo del solvente come standard interno.

La registrazione degli spettri UV-Vis e degli esperimenti di spettroeletrichimica è stata effettuata con uno spettrofotometro Hitachi U-2010, mentre gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro JASCO FT/IR-480 Plus con pastiglie di KBr nell'intervallo 4000-400 cm^{-1} .

Il punto di fusione è stato registrato tramite un apparecchio BÜCHI 530.

Le analisi elementari sono state effettuate con analizzatore Perkin Elmer 240B.

Le separazioni cromatografiche sono state eseguite su colonna mediante cromatografia flash con metodologie e strumentazioni descritte da Still¹²¹.

Gli esperimenti fotovoltaici sono stati eseguiti illuminando le celle con una lampada alogena di tungsteno con una intensità di 44 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e le relative curve I/V sono state registrate con un analizzatore di precisione "Keithley 236 source measure unit".

Gli studi di microscopia a scansione elettronica sono stati eseguiti con un microscopio LEO 1530.

L'elaborazione dei modelli molecolari è stata eseguita utilizzando il programma MOE (Molecular Operating Environment, vers. 2008.10).

2.6.2 REAGENTI

I reagenti impiegati per la sintesi (Aldrich, Riedel-deHaën, Fluka, Lancaster), esclusi i casi in cui è specificato, sono stati utilizzati tal quali senza ulteriori purificazioni.

Le separazioni cromatografiche sono state effettuate utilizzando come fase stazionaria gel di silice (Merck 60 di granulometria 230-400 mesh ASTM) o Al_2O_3 (Fluka, Brockmann activity II, basic pH 10 ± 0.5).

Le fasi mobili sono solventi Aldrich o Carlo Erba.

L'elettrolita di supporto, tetraetilammonio esafluorofosfato (TEAPF_6) (Fluka, puriss. electrochemical grade) è stato conservato in essiccatore da vuoto.

I solventi per i test elettrochimici (CH_3CN e CH_2Cl_2 (Aldrich), $<0.0050\%$ di H_2O , conservati sotto Ar), sono stati utilizzati tal quali prelevandoli dalla bottiglia con setto in teflon perforabile mediante aspirazione con siringa.

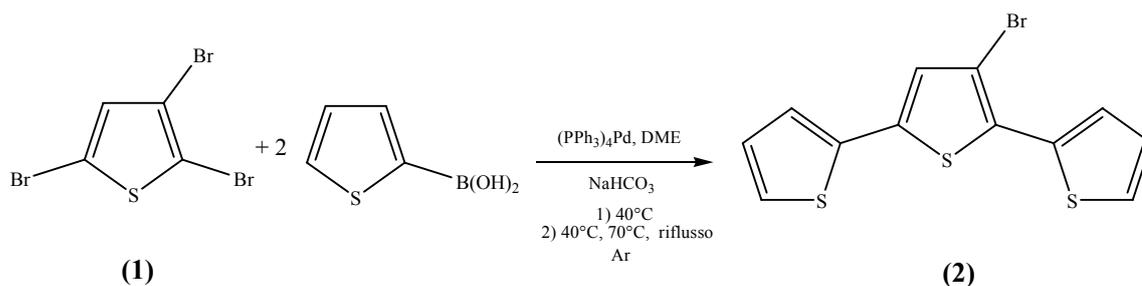
CAPITOLO 3

MONOMERI

3.1 SINTESI

3.1.1 SINTESI DI 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-2,2':6',2''-terpiridina (TAT)

3.1.1.1 Sintesi del 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene



La via sintetica è un adattamento di quanto riportato nei lavori di Collins¹⁸³ e Gronovitz¹⁸⁴.

In un pallone a due colli da 50 ml, dotato di agitatore magnetico, è stata preparata in atmosfera di Ar una soluzione di 2,3,5-tribromotiofene ((1), 0.0806 ml, $6.23 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.2000 g) e $(PPh_3)_4Pd$ (0.0416 g, $3.60 \cdot 10^{-5}$ mol) in 1,2-dimetossietano (6 ml).

Dopo circa 10 minuti, sotto vigorosa agitazione sono stati aggiunti acido 2-tiofenboronico (0.1843 g, $1.44 \cdot 10^{-3}$ mol) e 2.2 ml di una soluzione 1 M di $NaHCO_3$ (in rapporto molare acido:bicarbonato di 1:3.5).

La miscela è stata riscaldata a refluxo e mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 2h.

¹⁸³ G.E. Collins, A.K. Burrell, D.L. Officer, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 8733

¹⁸⁴ S. Gronovitz, D. Peters, *Heterocycles*, 1990, 30, 645

La miscela di reazione è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente e il solvente è stato evaporato sotto vuoto; al residuo sono stati aggiunti 15 ml di H₂O e la fase organica è stata estratta con Et₂O (3 x 30ml), lavata con H₂O (90 ml) e successivamente con una soluzione satura di NaCl (90 ml), quindi anidrificata su MgSO₄, filtrata su carta ed infine evaporata a secchezza.

Il residuo (0.3197 g) così ottenuto è stato purificato mediante cromatografia su colonna (fase stazionaria gel di silice; fase mobile etere di petrolio), ottenendo 0.1476 g di un olio giallo (dall'analisi degli spettri ¹H NMR risultano presenti due specie, presumibilmente i due prodotti di monoaccoppiamento) e 0.0159 g di un olio verde ((**2**)).

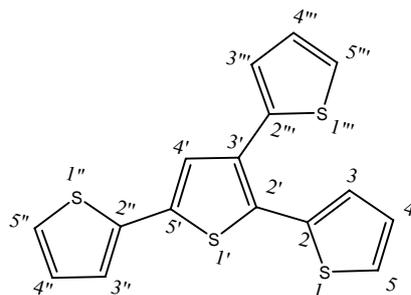
Il prodotto di monoaccoppiamento è stato fatto nuovamente reagire nelle medesime condizioni, utilizzando sempre un rapporto molare di 1:1.2 con l'acido 2-tiofenboronico.

Dopo due ore, la reazione (monitorata costantemente su tlc) è stata spenta e la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente. Il solvente è stato quindi evaporato sotto vuoto ed il residuo elaborato come descritto in precedenza per ottenere 0.1007 g del composto ((**2**), $3.08 \cdot 10^{-4}$ mol, resa 49%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm) : $\delta_{\text{H}}=7.48$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 3.8, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-3), 7.43 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.2, $J_{3,5}$ 1.2 Hz H-5), 7.34 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-5''), 7.25 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 3.8, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-3''), 7.14 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-4) parzialmente sovrapposto, 7.15 (s, 1H, H-4') parzialmente sovrapposto, 7.08 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, H-4'').

Analisi elementare: calcolato per C₁₂H₇BrS₃: C, 44.04; H, 2.16; trovato: C, 45.65; H, 2.32.

La cromatografia su colonna permette di separare 0.0756 g di un terzo prodotto, il 5'-(2-tienil)-2,2':3',2''-tertiofene (**3**):



(3)

^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm) : $\delta_{\text{H}}=7.37$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-3) parzialmente sovrapposto, 7.35 (dd, 1H, , $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-5'') parzialmente sovrapposto, 7.32 (dd, 1H, $J_{4''',5'''}$ 5.1, $J_{3''',5'''}$ 1.2 Hz, H-5'''), 7.29 (s, 1H, H-4'), 7.27 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 3.6, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-3'') parzialmente sovrapposto, 7.18 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 3.6, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-5), 7.13 (dd, 1H, $J_{3''',4'''}$ 3.6, $J_{3''',5'''}$ 1.2 Hz, H-3'''), 7.09 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 5.1, $J_{4'',5''}$ 3.6 Hz, H-4'') parzialmente sovrapposto, 7.07 (dd, 1H, , $J_{4''',5'''}$ 5.1, $J_{3''',4'''}$ 3.6 Hz, H-4''') parzialmente sovrapposto, 7.05 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-4) parzialmente sovrapposto.

Analisi elementare: calcolato per $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_4$: C, 58.14; H, 3.05; trovato: C, 56.72; H, 2.99.

Per spostare la reazione verso la formazione del solo prodotto disostituito (2) questa è stata condotta a 40°C , operando sempre in due stadi ma utilizzando un moderato eccesso di acido 2-tiofenboronico (in rapporto molare 1.2:1 rispetto al substrato). Il prodotto di monoaccoppiamento ottenuto dopo il primo stadio della reazione viene messo nuovamente a reagire nelle medesime condizioni, utilizzando gli stessi rapporti stechiometrici (considerando per il primo step una resa del 100%).

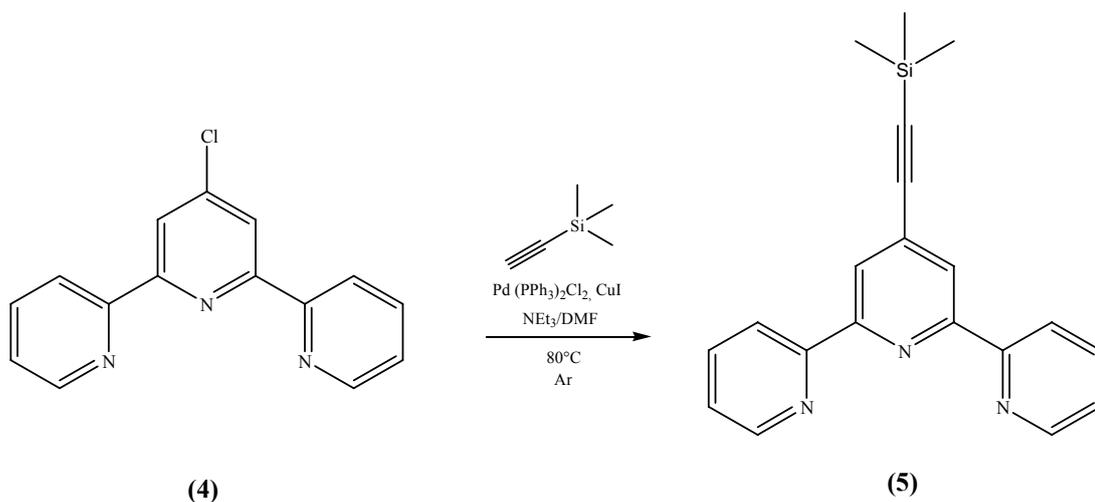
Nonostante queste varianti alla procedura sintetica non è stato possibile migliorare le rese, che attualmente non superano il 50%, anche a causa delle problematiche annesse alla difficoltà di solubilizzazione dell'acido 2-tiofenboronico.

La migliore via sintetica da noi messa a punto è una procedura multistep le cui rese sfiorano il 70%. Essa prevede un primo step di reazione della durata di 23 h a 40°C ove il substrato è fatto reagire con l'acido 2-tiofenboronico in rapporto molare di

1:2.1. Evaporato il solvente, il residuo viene filtrato ed estratto con Et₂O e nuovamente messo a reagire nelle medesime condizioni (40°C) con l'acido 2-tiofenboronico, usando questa volta un rapporto molare di 1:1.2.

Trascorse 4 h la miscela di reazione viene lasciata reagire a 70°C per 5 h, poi a riflusso per 24 h. La miscela di reazione viene quindi elaborata come descritto precedentemente, ottenendo una resa del 70%.

3.1.1.2 Tentativo di sintesi della 4'-(2-trimetilsilil-1-etinil)-2,2':6',2''-terpiridina



La via sintetica seguita si ispira al lavoro di Peng¹⁸⁵ che sfrutta la reazione di Sonogashira-Hagihara e si basa sull'ipotesi, da noi sostenuta, che la cloro-terpiridina (Cl-terpy) reagisca come la triflato-terpiridina (TfO-terpy).

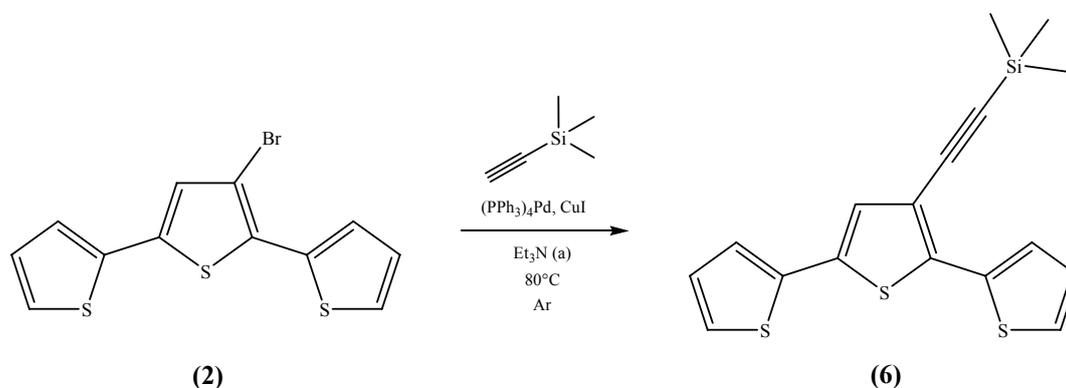
In un pallone a due colli da 15 ml, dotato di agitatore magnetico, viene posta sotto agitazione, a 80°C e sotto atmosfera di argon, una soluzione di 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina ((4), 0.1002 g, 3.74·10⁻⁴ mol), trimetilsililacetilene (113 µl, 7.97·10⁻⁴ mol, 0.0781 g), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.0182 g, 2.50·10⁻⁵ mol), ioduro rameoso (0.0031 g, 1.56·10⁻⁵ mol) e Et₃N (0.38 ml) in DMF (3 ml).

La soluzione di reazione, inizialmente gialla, diviene immediatamente scura. La reazione viene monitorata mediante tlc (fase stazionaria allumina; fase mobile etere di petrolio/acetato di etile 8:2); dopo 23 ore la miscela di reazione viene riportata a temperatura ambiente, versata in H₂O ed estratta con etere etilico (4x50 ml). L'estratto organico risultante viene raccolto, anidrificato su MgSO₄ e portato a secco. Lo spettro ¹H NMR dell'estratto organico indica la presenza sia della 4'-Cl-terpiridina e del trimetilsililacetilene non reagiti, sia del prodotto di reazione (5). I rapporti di intensità dei segnali suggeriscono tuttavia che la reazione sia avvenuta solo in minima parte.

¹⁸⁵ Z. Peng, Y. Pan, M. Lu, Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 4465

Il tentativo di sintesi viene replicato cambiando catalizzatore ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ al posto di $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), temperatura di reazione (da 80°C a 55°C) e base utilizzata (*diisopropilammina* al posto di *triethylammina*), senza peraltro notare apprezzabili variazioni nel risultato finale.

3.1.1.3 Sintesi del 3'-trimetilsililetinil-2,2':5',2''-tertiofene



La reazione è stata condotta in analogia alla procedura descritta da Musso¹⁸⁶.

In un pallone a due colli da 15 ml munito di agitatore magnetico, la miscela di 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene ((**2**), 0.0502 g, $1.53 \cdot 10^{-4}$ mol), trimetilsililacetilene (0.032 ml, $2.29 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.0231 g), $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$ (0.0273 g, $2.30 \cdot 10^{-5}$ mol) e CuI (0.0971 g, $5.10 \cdot 10^{-6}$ mol) in Et_3N anidra (0.38 ml), viene riscaldata a 80°C sotto atmosfera inerte per 22 ore.

Trascorse 5 ore, si aggiunge alla soluzione (che, inizialmente scura, diviene color caramello) trimetilsililacetilene (0.011 ml, $7.65 \cdot 10^{-5}$ mol, 0.0072 g).

Dopo 22 ore la miscela viene riportata a temperatura ambiente, ripresa con etere etilico, filtrata e concentrata fino ad ottenere un residuo oleoso marroncino che viene purificato mediante cromatografia su colonna per gravità (fase stazionaria gel di silice; fase mobile esano) a dare 0.0253 g di un olio verde ((**6**) $7.25 \cdot 10^{-5}$ mol, resa 48%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : $\delta_{\text{H}} = 7.52$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 3.8, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-3), 7.31 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.2 Hz H-5), 7.24 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-5''), 7.16 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 3.5, $J_{3'',5''}$ 1.1 Hz, H-3''), 7.12 (s, 1H, H-4'), 7.05 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,4}$ 3.8 Hz, H-

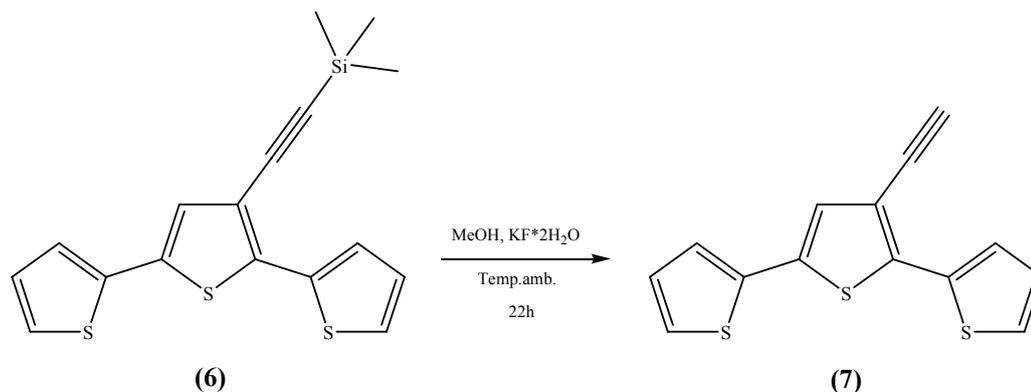
¹⁸⁶ D. L. Musso, M. J. Clarke, J. L. Kelley, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 498

4) parzialmente sovrapposto, 7.02 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, H-4'') parzialmente sovrapposto, 0.30 (s, 12H, CH₃).

Dalla cromatografia si recuperano anche 0.0283 g di 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene ((**2**) $8.56 \cdot 10^{-5}$ mol, 56% di prodotto iniziale) e un composto non aromatico che si pensa sia il dimero del trimetilsililacetilene.

La sintesi è stata replicata per diverse volte, modificando le condizioni operative (rapporto molare substrato/trimetilsililacetilene e catalizzatore Pd(PPh₃)₂Cl₂) senza notare apprezzabili variazioni.

3.1.1.4 Sintesi del 3'-etinil-2,2':5',2''-tertiofene



La reazione di desililizzazione è stata condotta adattando la procedura di Arcadi¹⁸⁷. In un pallone da 15 ml, munito di agitatore magnetico, si solubilizza il 3'-trimetilsilietinil-2,2':5',2''-tertiofene ((**6**), 0.0311 g, $9.05 \cdot 10^{-5}$ mol) in MeOH (5 ml), si aggiunge il $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0211 g, $2.72 \cdot 10^{-4}$ mol) e si lascia reagire a temperatura ambiente. Nel corso della reazione la soluzione diviene via via più scura. Dopo 22 ore il solvente viene evaporato sotto vuoto e al residuo si aggiungono 10 ml di H_2O ; la fase organica viene estratta con etere etilico (3x30 ml), anidrificata su MgSO_4 , filtrata su carta ed evaporata a secchezza.

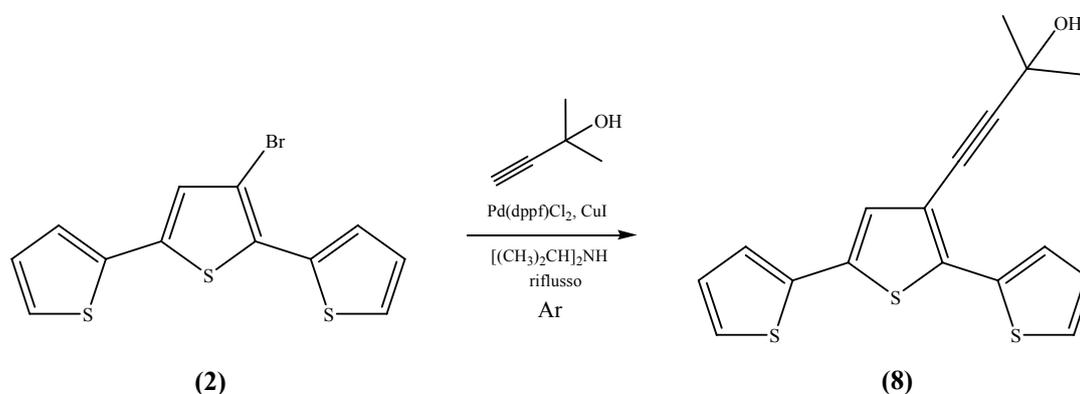
Si ottengono 0.0201 g di un residuo oleoso marroncino.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm) : $\delta_{\text{H}}=7.59$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{3,5}$ 1.1 Hz, H-3), 7.38 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.1 Hz H-5), 7.32 (dd, 1H, $J_{4',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-5''), 7.24 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 3.6, $J_{3'',5''}$ 1.1 Hz, H-3''), 7.19 (s, 1H, H-4'), 7.12 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.2, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-4) parzialmente sovrapposto, 7.08 (dd, 1H, $J_{4',5''}$ 5.2, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, H-4'') parzialmente sovrapposto, 3.5 (s, 1H, CH).

Il composto (**7**) è presente in ragione di circa l'80%, ma nel grezzo è presente un'impurezza, tipicamente quantificabile in circa il 20%, che è risultata non allontanabile con alcun metodo cromatografico.

¹⁸⁷ A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli., *Tetrahedron Letters*, 1989, 30, 2581

3.1.1.5 Sintesi del 3'-(3-idrossi-metilbut-1-inile)-2,2':5',2''-tertiofene



La via sintetica è quella suggerita dal lavoro di Shin¹⁸⁸.

In un pallone a due colli da 15 ml munito di agitatore magnetico e refrigerante a bolle è stata preparata, in atmosfera di argon, la miscela di 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene (**(2)**), 0.2311 g, $7.07 \cdot 10^{-4}$ mol), Pd(dppf)Cl₂ (0.0057 g, $7.07 \cdot 10^{-6}$ mol) e CuI (0.0042 g, $2.12 \cdot 10^{-5}$ mol) in diisopropilammina (5 ml), alla quale è stato aggiunto il 2-metilbut-3-inile-2-olo (0.076 ml, $7.85 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.0663 g).

Si riscalda a riflusso: la miscela di reazione, inizialmente di colore verde, diviene scura.

Trascorse 23 ore si verifica l'avvenuta scomparsa del substrato **2** attraverso TLC. La miscela di reazione viene quindi riportata a temperatura ambiente ed addizionata di 25 ml di CH₂Cl₂; la soluzione risultante viene lavata con una soluzione satura di NaHCO₃ (25 ml) e H₂O (25 ml), anidrificata su MgSO₄, filtrata su carta e quindi evaporata a secchezza fino all'ottenimento di 0.3080 g di un olio marroncino.

Dalla successiva cromatografia su colonna (fase stazionaria gel di silice; fase mobile esano/acetato di etile 5:1) si ottengono 0.2181 g di olio giallo (**(8)**) $6.60 \cdot 10^{-4}$ mol, resa 93%).

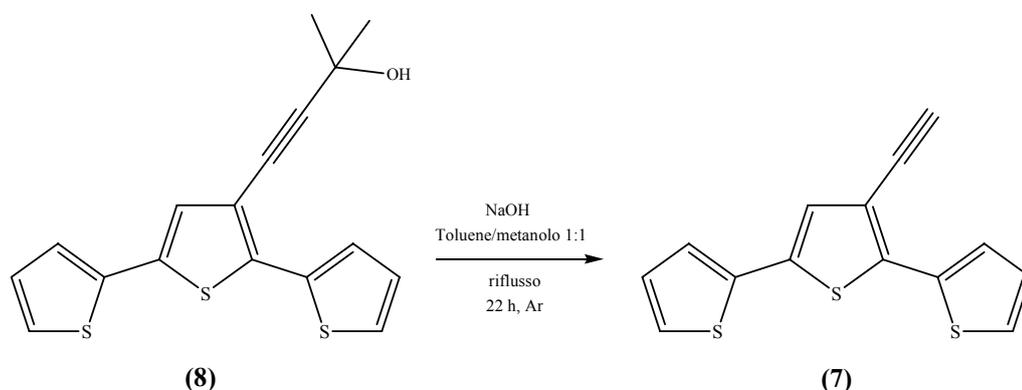
¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm) : $\delta_{\text{H}}=7.50$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 3.8, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-3), 7.38 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.2 Hz H-5), 7.31 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-5''), 7.23 (dd, 1H,

¹⁸⁸ S. C. Shin, D. H. Kim, B. S. Kang, J. Chem. Soc., Dal ton Trans., 1998, 1893

$J_{3'',4''}$ 3.6, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-3''), 7.14 (s, 1H, H-4'), 7.10 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.2, $J_{3,4}$ 3.8 Hz, H-4) parzialmente sovrapposto, 7.07 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, H-4'') parzialmente sovrapposto, 2.28 (s, 1H, OH), 1.68 (s, 6H, CH₃).

Analisi elementare: calcolato per C₁₇H₁₄OS₃: C, 61.78; H, 4.27; calcolato per C₁₇H₁₄OS₃x(1/3)CH₂Cl₂: C, 58.37; H, 4.13; trovato: C, 58.25; H, 4.05.

3.1.1.6 Sintesi del 3'-etinil-2,2':5',2''-tertiofene (ET)



La procedura sintetica è un adattamento del lavoro di Rodriguez¹⁸⁹.

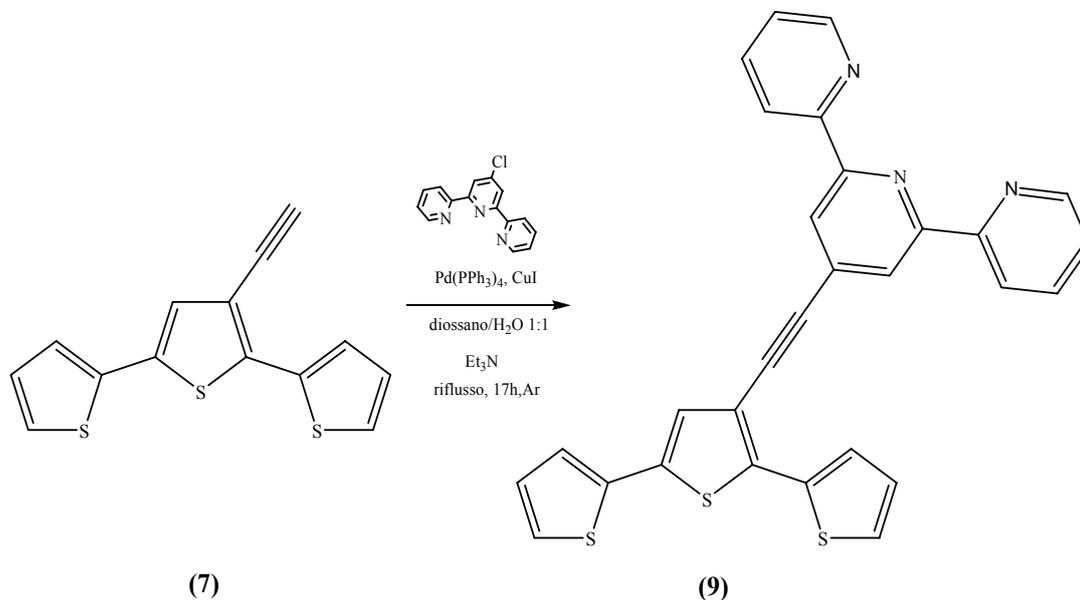
In un pallone a due colli da 25 ml munito di agitatore magnetico e condensatore di riflusso, alla soluzione di 3'-(3-idrossi-3-metilbut-1-inile)-2,2':5',2''-tertiofene ((**8**), 0.1810 g, $5.77 \cdot 10^{-4}$ mol) preparata sotto atmosfera inerte in toluene/metanolo 1:1 (preventivamente deossigenati) si aggiunge NaOH in pastiglie in leggero eccesso. La miscela di reazione viene lasciata a riflusso per 22 h, sino a scomparsa del substrato (**8**) e formazione del prodotto (**7**), verificata attraverso cromatografia su strato sottile. La soluzione viene quindi riportata a temperatura ambiente, il solvente evaporato sotto vuoto e il residuo elaborato seguendo il procedimento descritto nel lavoro di Shin⁷⁶: si aggiungono 50 ml di H₂O e la fase organica viene estratta 3 volte con CH₂Cl₂ (150 ml), l'estratto organico lavato con una soluzione satura di NH₄Cl (200 ml), anidrificato su MgSO₄, filtrato su carta ed infine evaporato a secchezza fino ad ottenere 0.1492 g di un olio giallo scuro (**7**) ($5.47 \cdot 10^{-4}$ mol, resa 95%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, ppm) : $\delta_{\text{H}} = 7.6$ (dd, 1H, $J_{3,4}$ 3.7, $J_{3,5}$ 1.2 Hz, H-3), 7.4 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.2 Hz H-5), 7.33 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.1 Hz, H-5''), 7.25 (dd, 1H, $J_{3'',4''}$ 3.6, $J_{3'',5''}$ 1.1 Hz, H-3''), 7.19 (s, 1H, H-4'), 7.12 (dd, 1H, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,4}$ 3.7 Hz, H-4) parzialmente sovrapposto, 7.07 (dd, 1H, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',4''}$ 3.6 Hz, H-4'') parzialmente sovrapposto, 3.49 (s, 1H, H-4').

¹⁸⁹ J.-G. Rodriguez, S. Pleite, J. Org. Chem., 2001, 637-639, 230

Analisi elementare: calcolato per $C_{14}H_8S_3$: C, 61.73; H, 2.97; trovato: C, 62.82; H, 3.39.

3.1.1.7 Sintesi della 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-2,2':6',2''-terpiridina (TAT)



La reazione di coupling è un adattamento del recente lavoro di Beletskaya¹⁹⁰.

In un pallone a due colli da 25 ml munito di agitatore magnetico e condensatore di riflusso, la soluzione di 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina ((7), 0.1512 g, $5.63 \cdot 10^{-4}$ mol), 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene((7), 0.1461 g, $5.36 \cdot 10^{-4}$ mol), Et₃N (0.149 ml, $1.07 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.1085 g), CuI (0.0102 g, $5.36 \cdot 10^{-6}$ mol), e Pd(PPh₃)₄ (0.0310 g, $2.68 \cdot 10^{-5}$ mol) in 1,4-diossano/H₂O 3:1 (16 ml), viene fatta reagire a riflusso in atmosfera di argon per 17 ore, fino a che dal controllo tlc risulta la scomparsa del 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene.

La miscela di reazione viene quindi riportata a temperatura ambiente, filtrata su carta, lavata con CH₂Cl₂ per eliminare CuI, e portata a secco fino ad ottenere 0.3712 g di residuo arancione che, purificato mediante cromatografia su colonna (fase stazionaria allumina; fase mobile etere di petrolio/acetato di etile 95:5), si compone di un solido di colore giallo corrispondente al prodotto 9 (0.2421 g, resa 90%).

Il prodotto, sinora non riportato in letteratura, viene caratterizzato mediante spettroscopia ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, analisi elementare e punto di fusione.

¹⁹⁰ I.P. Beletskaya, G. V. Tsvetkov, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, 189.

^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm): $\delta_{\text{H}} = 8.76$ (ddd, 2H, terpiridina, $J_{5,6; 5'',6''} 4.8$, $J_{4,6; 4'',6''} 1.8$, $J_{3,6; 3'',6''} 0.8$ Hz, H-6;6''), 8.68 (m, 2H, terpiridina, H-5,5'') parzialmente sovrapposto, 8.64 (s, 2H, terpiridina, H-3',5') parzialmente sovrapposto, 7.94 (td, 2H, terpiridina, $J_{3,4; 4,5; 3'',4''; 4'',5''} 7.8$, $J_{4,6; 4'',6''} 1.8$ Hz, H-4,4''), 7.62 (dd, 1H, tertiofene, $J_{3,4} 3.6$, $J_{3,5} 1.0$ Hz, H-3), 7.48 (dd, 1H, tertiofene, $J_{3'',4''} 5.1$, $J_{3'',5''} 1.0$ Hz, H-3''), 7.42 (ddd, 2H, terpiridina, $J_{3,4; 3'',4''} 7.4$, $J_{3,5; 3'',5''} 4.8$, $J_{3,6; 3'',6''} 1.2$ Hz, H-3,3''), 7.36 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4,5} 5.1$, $J_{3,5} 1.2$ Hz H-5), 7.31 (s, 1H, tertiofene, H-4') parzialmente sovrapposto, 7.30 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4'',5''} 3.6$, $J_{3'',5''} 1.2$ Hz, H-5'') parzialmente sovrapposto, 7.18 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4'',5''} 5.1$, $J_{3'',4''} 3.6$ Hz, H-4''), 7.11 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4,5} 5.1$, $J_{3,4} 3.6$ Hz, H-4).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , ppm): $\delta_{\text{C}} = 92.3, 92.5$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); 121.3 (C-5,5'', terpiridina); 122.6 (C-3',5', terpiridina); 124.5 (C-3,3'', terpiridina); 124.8, 125.7, 126.4, 126.8, 127.5, 127.8, 128.4 (C-3, C-4, C-5, C-4', C-3'', C-4'', C-5'', tertiofene); 133.2, 134.8, 135.6, 136.1 (C-2, C-2', C-2'', C-5', tertiofene); 137.3 (C-4,4'', terpiridina); 149.6 (C-6,6'' terpiridina); 155.7, 156.0 (C-2,2'', C-2',6', terpiridina); 159.9 (C-4', terpiridina).

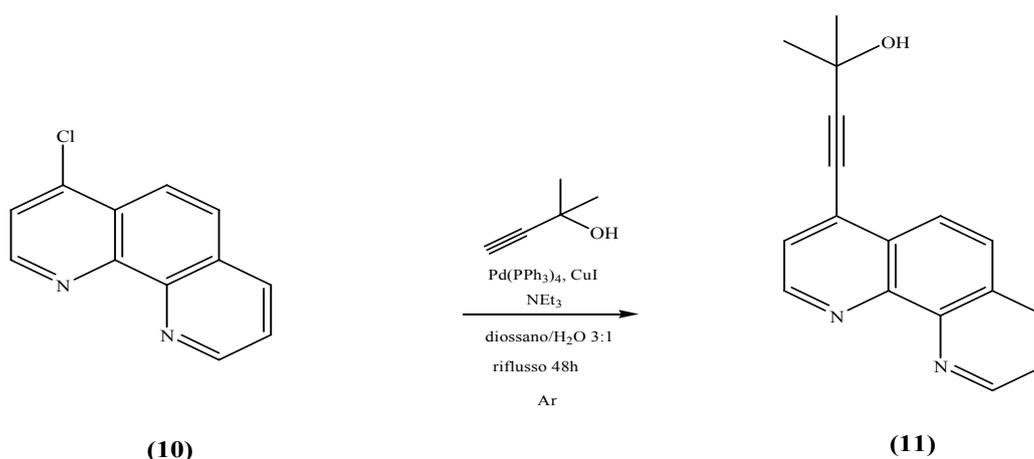
IR (nujol, $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$): 2203 m (stretching $\text{C}\equiv\text{C}$)

Analisi elementare: calcolato per $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}_3$: C, 69.16; H, 3.40; N, 8.34; trovato C, 69.53; H, 3.64; N, 8.07.

Punto di fusione: 155-160 °C.

3.1.2 SINTESI DI 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinil)-1,10- fenantrolina (TAF4)

3.1.2.1 Tentativo di sintesi della 4-(3-metil-3-idrossi-but-1-inil)-1,10-fenantrolina



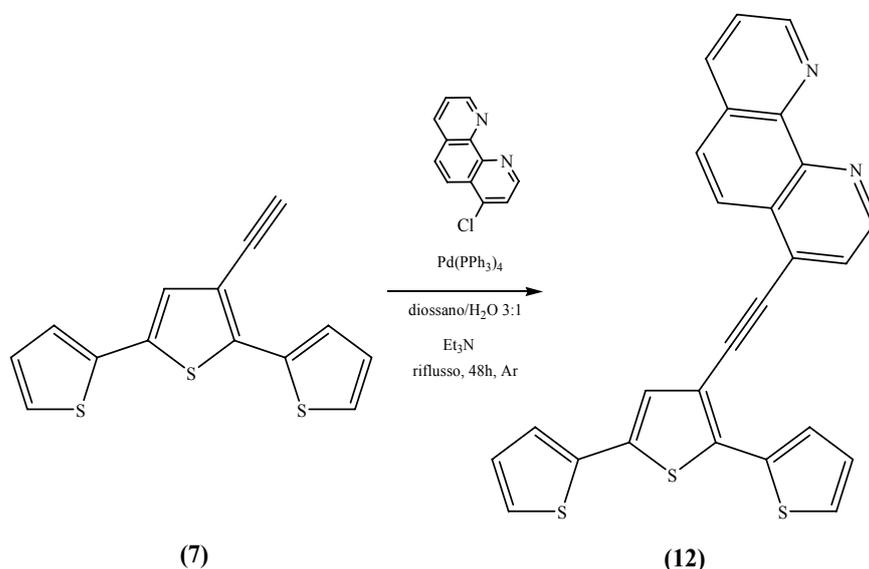
La reazione di coupling è un adattamento del recente lavoro di Beletskaya¹⁹¹.

In un pallone a due colli da 15 ml, dotato di agitatore magnetico, viene posta sotto agitazione ed in atmosfera di argon una soluzione di 4-cloro-1,10-fenantrolina (10) (0.1001 g, $4.65 \cdot 10^{-4}$ mol), 2-metilbut-3-in-2-olo (67.6 μ l, $6.98 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.0587 g), Pd(PPh₃)₄ (0.0359 g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol), CuI (0.0036 g, $1.93 \cdot 10^{-5}$ mol) e Et₃N (350 μ l) in una miscela diossano/H₂O 3:1 (3 ml). Si riscalda a refluxo: la miscela di reazione, inizialmente di colore verde, diviene scura. Dopo 48 h il substrato pare scomparso (evidenze tlc). Si filtra e si evapora a secchezza. Si riprende il residuo con CH₂Cl₂ e la soluzione organica viene dibattuta in imbuto separatore con aliquote di acqua alcalinizzata a pH \approx 9 (30 ml \times 3), anidrificata con MgSO₄, filtrata su carta e quindi

¹⁹¹ I.P. Beletskaya, G. V. Tsvetkov, Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, 189

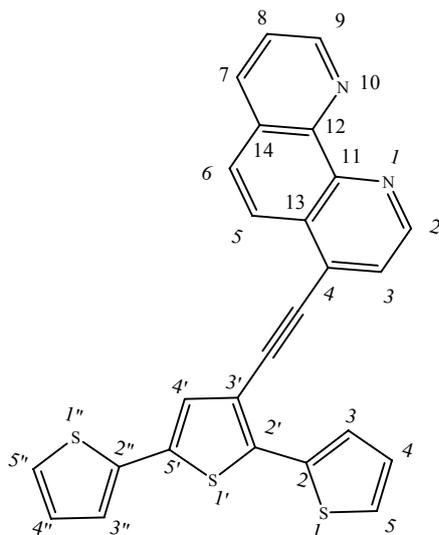
evaporata a secchezza fino all'ottenimento di un olio marroncino. Si solubilizza con 10 ml di diclorometano e si tratta con H₂O acidificata con HCl al 10% per riportare nella soluzione acquosa le specie protonabili e separarle dalla trifenilfosfina residua. Si rialcalinizza la soluzione acquosa sino a pH \approx 9 e si estrae con CH₂Cl₂ (50 ml x 3). L'estratto viene anidrificato con MgSO₄ ed evaporata a secchezza. Lo spettro ¹H NMR dell'estratto evidenzia anche in questo caso la formazione di una complessa miscela di più specie che non è stato possibile risolvere in maniera soddisfacente. Anche questa via sintetica è stata pertanto abbandonata per via delle basse rese e delle miscele difficilmente risolvibili che in più circostanze sono state ottenute.

3.1.2.2 Sintesi della 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10- fenantrolina (TAF4)



La reazione di coupling è un adattamento del recente lavoro di Beletskaya¹⁹⁴.

In un pallone a due colli da 50 ml munito di agitatore magnetico e condensatore di riflusso, contenente una soluzione di 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene (**7**, 0.0600 g, $2.20 \cdot 10^{-4}$ mol) in 1,4-diossano/H₂O 3:1 (11 ml) si aggiunge Pd(PPh₃)₄ (0.0154 g, $1.32 \cdot 10^{-5}$ mol) sotto agitazione; dopo 10 min si aggiunge 5-Cl-1,10-fenantrolina (0.0040 g, $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol), ed Et₃N (3.8 ml, $2.67 \cdot 10^{-2}$ mol, 2.72 g). La miscela viene lasciata reagire a riflusso sotto argon per 48 ore, quindi raffreddata a temperatura ambiente, filtrata e portata a secco. Si riprende il residuo con CH₂Cl₂ (50 ml); la soluzione organica viene trattata con aliquote di acqua alcalinizzata a pH \approx 9 (40 ml \times 3) in imbuto separatore. Si anidrifica l'estratto organico con MgSO₄ e si evapora a secchezza. Si ottengono così 0.1468 g di prodotto grezzo, rosso vinaccia, che è stato purificato mediante cromatografia su colonna (fase stazionaria silice; fase mobile cloroformio/metanolo 99.5:0.5). Si ottengono in tal modo 0.0905 g di prodotto solido di colore giallo-verde (**12**), con resa del 90%.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm): $\delta_{\text{H}} = 9.18$ (dd, 1H, fenantrolina, $J_{8,9}$ 4.30, $J_{7,9}$ 1.7 Hz, H-9) parzialmente sovrapposto, 9.15 (d, 1H, fenantrolina, $J_{2,3}$ 4.6 Hz, H-2) parzialmente sovrapposto, 8.44 (d, 1H, fenantrolina, $J_{5,6}$ 9.0 Hz, H-5), 8.32 (dd, 1H, fenantrolina, $J_{7,8}$ 8.0, $J_{7,9}$ 1.7 Hz, H-7), 7.93 (d, 1H, fenantrolina, $J_{5,6}$ 9.0 Hz, H-6), 7.87 (d, 1H, fenantrolina, $J_{2,3}$ 4.6 Hz, H-3), 7.72 (q, 1H, fenantrolina, $J_{7,8}$, $J_{8,9}$ 5.2 Hz, H-8), 7.61 (dd, 1H, tertiofene, $J_{3,4}$ 3.6, $J_{3,5}$ 1.1 Hz, H-3), 7.47 (dd, 1H, tertiofene, $J_{3'',4''}$ 5.1, $J_{3'',5''}$ 1.2 Hz, H-3''), 7.47 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,5}$ 1.1 Hz, H-5), 7.38 (s, 1H, tertiofene, H-4') parzialmente sovrapposto, 7.31 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4,5}$ 3.5, $J_{3,5}$ 1.0 Hz, H-5''), 7.17 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4'',5''}$ 5.1, $J_{3'',4''}$ 3.8 Hz, H-4''), 7.12 (dd, 1H, tertiofene, $J_{4,5}$ 5.1, $J_{3,4}$ 3.6 Hz, H-4).

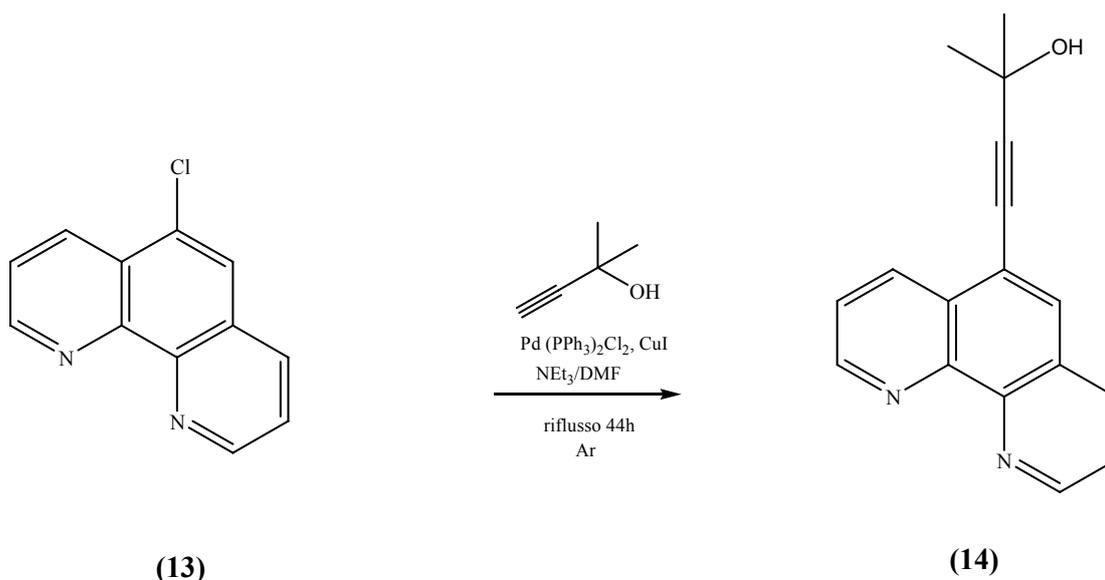
Analisi elementare: calcolato per $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3$: C, 69.08; H, 3.09; N, 6.19; calcolato per $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_3 \cdot (\frac{3}{4})\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 62.37; H, 3.01; N, 5.44; trovato C, 61.95; H, 3.18; N, 5.35.

IR (nujol, $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$): 2198 m (stretching $\text{C}\equiv\text{C}$)

Punto di fusione: 100-103 °C.

3.1.3 SINTESI DI 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-1,10-fenantrolina (TAF5)

3.1.3.1 Tentativo di sintesi della 5-(3-metil-3-idrossi-but-1-inil)-1,10-fenantrolina



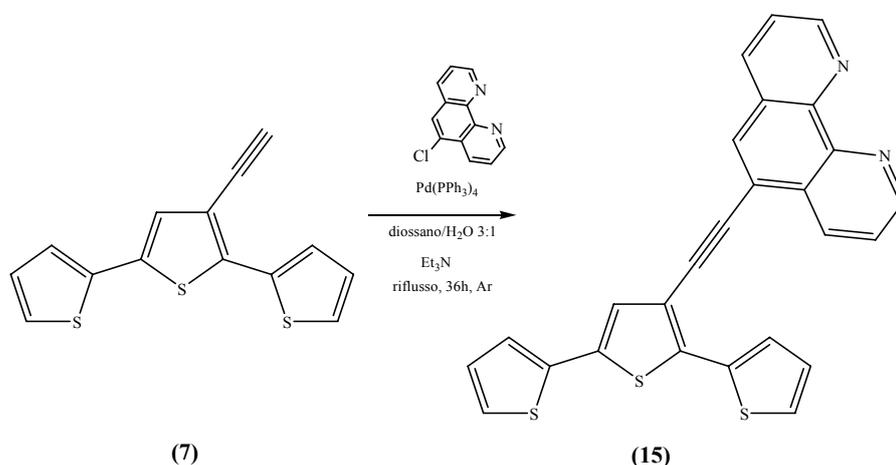
La via sintetica seguita si ispira al lavoro di Peng¹⁹² e sfrutta la reazione di Sonogashira-Hagihara tra la 5-cloro-1,10-fenantrolina e il 2-metil-3-butin-2-olo. In un pallone a due colli da 15 ml, dotato di agitatore magnetico, viene posta sotto agitazione e in atmosfera di argon una soluzione di 5-Cl-1,10-fenantrolina (**13**) (0.1001 g, $4.65 \cdot 10^{-4}$ mol), 2-metilbut-3-in-2-olo (67.4 μ l, $6.98 \cdot 10^{-4}$ mol, 0.0587 g), Pd(PPh₃)₄ (0.0359 g, $3.11 \cdot 10^{-5}$ mol), CuI (0.0036 g, $1.93 \cdot 10^{-5}$ mol) e Et₃N (350 μ l) in DMF (8 ml). Si riscalda a riflusso: la miscela di reazione, inizialmente di colore verde, diviene scura. Dopo 44 h di reazione il substrato non è più visibile sulla lastrina TLC. La miscela di reazione viene quindi riportata a temperatura ambiente, filtrata ed evaporata a secchezza. Si riprende il residuo con CH₂Cl₂ e si dibatte in imbuto separatore con aliquote di acqua alcalinizzata a pH \approx 9 (30 ml \times 3). La fase organica viene anidrificata su MgSO₄, filtrata su carta e quindi evaporata a secchezza fino all'ottenimento di 0.1730 g di un olio marroncino.

¹⁹² Z. Peng, Y. Pan, M. Lu, Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 4465

Lo spettro ^1H NMR dell'estratto organico indica la presenza nel grezzo dei segnali appartenenti sia alla 1,10-fenantrolina che alla trifenilfosfina, mentre non vi sono evidenze della presenza di protoni acetilenici. Per cercare di purificare la fenantrolina funzionalizzata auspicabilmente ottenuta si tenta una separazione della trifenilfosfina mediante solubilizzazione frazionata con Et_2O . Si ottiene una sospensione che viene filtrata su un sottile strato di gel di silice.

Purtroppo nel precipitato si constata l'assenza di unità fenantroliniche (criterio: saggio con FeSO_4), mentre lo spettro ^1H NMR del prodotto ottenuto per evaporazione della soluzione eterea presenta nella zona aromatica un gruppo di segnali non risolvibili a causa del mancato allontanamento della trifenilfosfina dal sistema fenantrolinico, mentre si nota la presenza di segnali dell'alcool non reagito nella zona alifatica. Il solido proveniente dall'evaporazione della soluzione eterea viene quindi disciolto in 50 ml di CH_2Cl_2 e trattato, in imbuto separatore, con 30 ml di acqua acidificata con una soluzione acquosa di HCl al 10% per riportare tutte le specie protonabili in fase acquosa. Si allontana la trifenilfosfina, che rimane disciolta nella fase organica, si rialcalinizza a $\text{pH}\approx 9$ la fase acquosa e si estrae, ancora in imbuto separatore, la fenantrolina con CH_2Cl_2 (50 ml x 3). Sfortunatamente neanche stavolta le evidenze ^1H NMR ci permettono di dire con certezza di aver ottenuto il prodotto desiderato. Lo spettro ^1H NMR registrato sull'ormai poco campione residuo mostra, a fronte della scomparsa della trifenilfosfina, una miscela di prodotti che non appare facilmente risolvibile. A causa delle complicazioni operative e delle basse rese ottenute in più tentativi, la presente via sintetica è stata quindi abbandonata.

3.1.3.2 Sintesi della 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etil)-1,10-fenantrolina (TAF5)



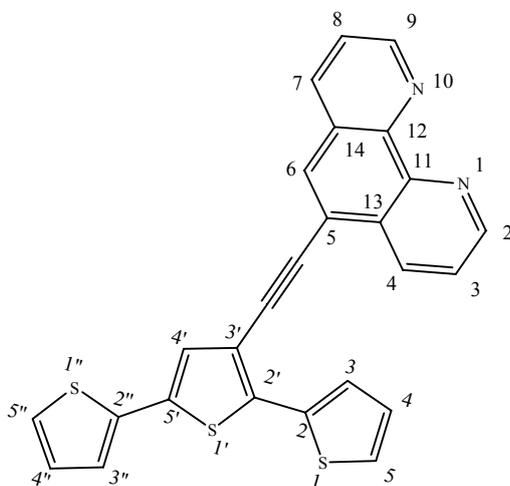
La reazione di coupling è un adattamento del recente lavoro di Beletskaya¹⁹⁴

In un pallone a due colli da 50 ml munito di agitatore magnetico e condensatore di riflusso, contenente una soluzione di 3'-etil-2,2':5',2''-tertiofene (**7**, 0.2004 g, $7.35 \cdot 10^{-4}$ mol) in 1,4-diossano/H₂O 3:1 (37 ml) si aggiunge sotto agitazione Pd(PPh₃)₄ (0.0500 g, $4.41 \cdot 10^{-5}$ mol); dopo 10 min si aggiunge 5-cloro-1,10-fenantrolina (0.1493 g, $6.98 \cdot 10^{-4}$ mol), ed Et₃N (200 μ l, $1.47 \cdot 10^{-3}$ mol, 0.1482 g). La miscela viene lasciata reagire a riflusso sotto argon per 37 ore poi successivamente viene raffreddata a temperatura ambiente, filtrata e portata a secco. Si estrae in imbuto separatore dapprima con CH₂Cl₂ (50 ml \times 3). Gli estratti organici vengono riuniti e dibattuti, sempre in imbuto separatore, con aliquote di acqua alcalinizzata a pH \approx 9 (40 ml \times 3). Si anidrifca l'estratto organico con MgSO₄ e si evapora a secchezza. Si ottengono così 0.4503 g di un olio grezzo di colore rosso vinaccia.

Il grezzo è purificato mediante cromatografia su colonna (fase stazionaria gel di silice; fase mobile cloroformio/metanolo 97:3), ottenendo 0.1666 g di prodotto.

Tuttavia, evidenze ¹H NMR mostrano la presenza di 5-Cl-1,10-fenantrolina non reagita. Si procede perciò ad una seconda cromatografia su colonna con fase

stazionaria allumina e fase mobile cloroformio/metanolo in rapporto 97:3). Si ottengono così 0.0342 g di un olio giallo.



^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm): $\delta_{\text{H}} = 9.19$ (d, 1H, fenantrolina, H-2) sovrapposto, 9.15 (d, 1H, fenantrolina, H-9) sovrapposto, 8.85 (d, 1H, fenantrolina, $J_{3,4}$ 8.0 Hz, H-4), 8.70 (d, 1H, fenantrolina, $J_{7,8}$ 8.2 Hz, H-7), 8.16 (s, 1H, fenantrolina, H-6), 7.75 (m, 1H, fenantrolina, H-3) parzialmente sovrapposto, 7.76 (m, 1H, fenantrolina, H-8) parzialmente sovrapposto, 7.56 (d, 1H, tertiofene, $J_{3,4}$ 3.1 Hz, H-3), 7.44 (d, 1H, tertiofene, $J_{3'',4''}$ 4.8 Hz, H-3''), 7.34 (s, 1H, tertiofene, H-4'), 7.34 (d, 1H, tertiofene, H-5) sovrapposto, 7.27 (d, 1H, tertiofene, $J_{4,5}$ 3.2 Hz, H-5''), 7.14 (m, 1H, tertiofene, H-4'') sovrapposto, 7.12 (m, 1H, tertiofene, H-4) sovrapposto.

IR (nujol, $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$): 2196 cm^{-1} (stretching $\text{C}\equiv\text{C}$)

Punto di fusione: $100\text{-}102\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

3.1.4.1 SINTESI DI TAT

Il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il presente lavoro di Dottorato è attivo da alcuni anni nella sintesi e nella caratterizzazione di nuovi leganti a base tertiofenica recanti in posizione 3' sostituenti imminici. Essi sono in grado di coordinare ioni di metalli di transizione e sono quindi potenziali precursori sia di polimeri conduttori che di metallo polimeri.

Nel recente passato sono stati sintetizzati due nuovi derivati tiofenici, la 4'-[(2,2':5',2''-tertien-3'-il)metossi]-2,2':6',2''-terpiridina (TTT)¹⁹³ e la 2-(2,2':5',2''-tertien-3'-il)-1,10-fenantrolina (TTF)¹⁹⁴.

I primi risultati ottenuti con la TTT hanno dimostrato che il processo di polimerizzazione avviene a carico del frammento tertiofenico, ma la comunicazione con il frammento coordinante è parzialmente interrotta per effetto della presenza di uno spacer saturo. Successivamente è stato quindi sintetizzato un nuovo derivato, in cui il frammento coordinante è direttamente legato al frammento tertiofenico (TTF), ma effetti di natura sterica indotti dal legame diretto con la posizione 2 della fenantrolina hanno con tutta probabilità attenuato il guadagno in termini di maggiore coniugazione del sistema.

Si è quindi pensato di inserire uno *spacer acetilenico* tra l'unità terpiridinica e quella tertiofenica. Esso pare potenzialmente in grado di non interrompere la comunicazione tra i due frammenti. La sintesi e la caratterizzazione elettrochimica di tale nuovo derivato costituiscono uno degli obiettivi di questa Tesi di dottorato.

Per poter sintetizzare una unità monomerica a base tertiofenica 3'-sostituita, in grado sia di elettropolimerizzare che di coordinare efficacemente ioni di metalli di transizione, è necessario che siano soddisfatti alcuni requisiti; in particolare:

1) il sistema tertiofenico deve aver libere le posizioni 5 e 5'', per assicurare la crescita della catena polimerica (figura 3.1);

¹⁹³ C.Zanardi, R.Scanu, L.Pigani, M.I. Pilo, G.Sanna, R.Seeber, N.Spano, F.Terzi, A.Zucca, *Electrochimica Acta* 2006, 51, 4859

¹⁹⁴ R. Scanu, Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche, Università di Sassari, XVIII Ciclo

2) lo spacer deve essere di dimensione e struttura chimica tale da garantire la coniugazione degli elettroni π tra il frammento coordinante e la catena polimerica conduttiva;

3) il sostituito sull'anello tiofenico centrale deve avere capacità coordinante nei confronti di ioni metallici di transizione.

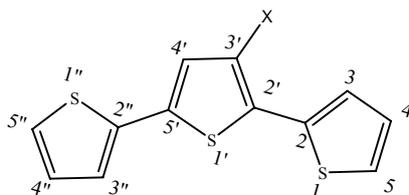


Figura 3.1 – Struttura del sistema tertiofenico.

Le esigenze sottolineate al punto 3 e, soprattutto, al punto 1 debbono essere imprescindibilmente soddisfatte affinché l'unità monomerica possa assolvere adeguatamente alla sua duplice funzione, e ciò in un certo qual modo limita le possibilità di scelta iniziali.

Negli ultimi dieci anni sono apparsi in letteratura diversi lavori riguardanti inserzioni di differenti sistemi coordinanti nella posizione 3 di un anello tiofenico^{195;196;197;198}. Sono stati utilizzati sostituenti contenenti gruppi insaturi coniugati, eccellenti nell'assicurare continuità elettronica tra polimero conduttore ed unità coordinante, ma poco adatti all'ottenimento di polimeri di elevato peso molecolare a causa di una notevole rigidità strutturale che diminuisce la solubilità dell'oligomero in crescita e ne limita fortemente il peso molecolare. Per contro, l'impiego di spacer alchilici a più atomi di carbonio (in genere quattro) determinava la sintesi di monomeri in grado di elettropolimerizzare in maniera assai efficiente, ma pressoché privi di interazioni π tra gli elettroni della catena polimerica e quelli del frammento molecolare a funzionalità legante.

¹⁹⁵ P.A. Christensen, A. Hamnett, S.J. Higgins, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, 92, 773

¹⁹⁶ B. Ballarin, S. Masiero, R. Seeber, D. Tonelli, J. Electroanal. Chem., 1998, 449, 173

¹⁹⁷ B. Ballarin, R. Seeber, L. Tassi, D. Tonelli, Synth. Met. 2000, 114, 279

¹⁹⁸ A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, Synth. Met., 2002, 131, 149

Sulla base delle considerazioni fatte in precedenza si è deciso di progettare uno schema sintetico che ci permettesse di ottenere la 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-2,2':6',2''-terpiridina (TAT, **9**); (figura 3.2)

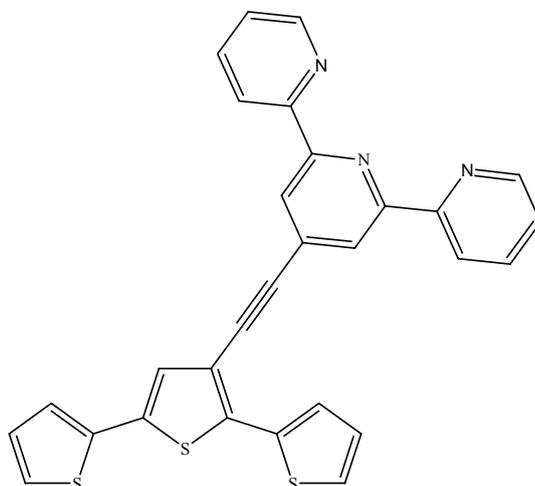


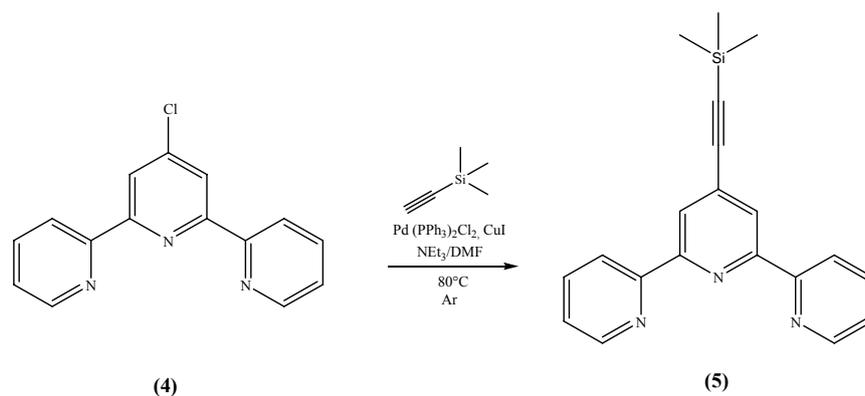
Figura 3.2 - 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-2,2':6',2''-terpiridina (TAT) (**9**).

Il composto **9**, mai sintetizzato sinora, ha uno *spacer* acetilenico che può rappresentare una funzionale soluzione di compromesso tra l'esigenza di allontanare unità coordinante e unità polimerizzabile senza interrompere la coniugazione tra le due subunità. Il frammento coordinante presente in **9** è la 2,2':6',2''-terpiridina (terpy), legante assai noto in chimica di coordinazione e capace di legare fortemente diversi ioni di metalli di transizione. Sulla base di evidenze recenti ottenute da questo stesso gruppo di ricerca¹⁹⁹ è stato scelto come frammento polimerizzabile il tertiofene, in maniera tale da alleggerire la situazione sterica dell'anello tiofenico centrale, su cui si innesta lo *spacer*, non ostacolando nel contempo l'elettropolimerizzazione sulle posizioni 2 e 5''.

Prima di descrivere e giustificare le attività sintetiche effettuate, nella figura 3.3 a e 3.3 b si riporta il compendio delle stesse per avere così un quadro generale dell'approccio seguito:

¹⁹⁹ M. Serra, *Tesi di Laurea*, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, Anno Accademico 2002-2003

a)



b)

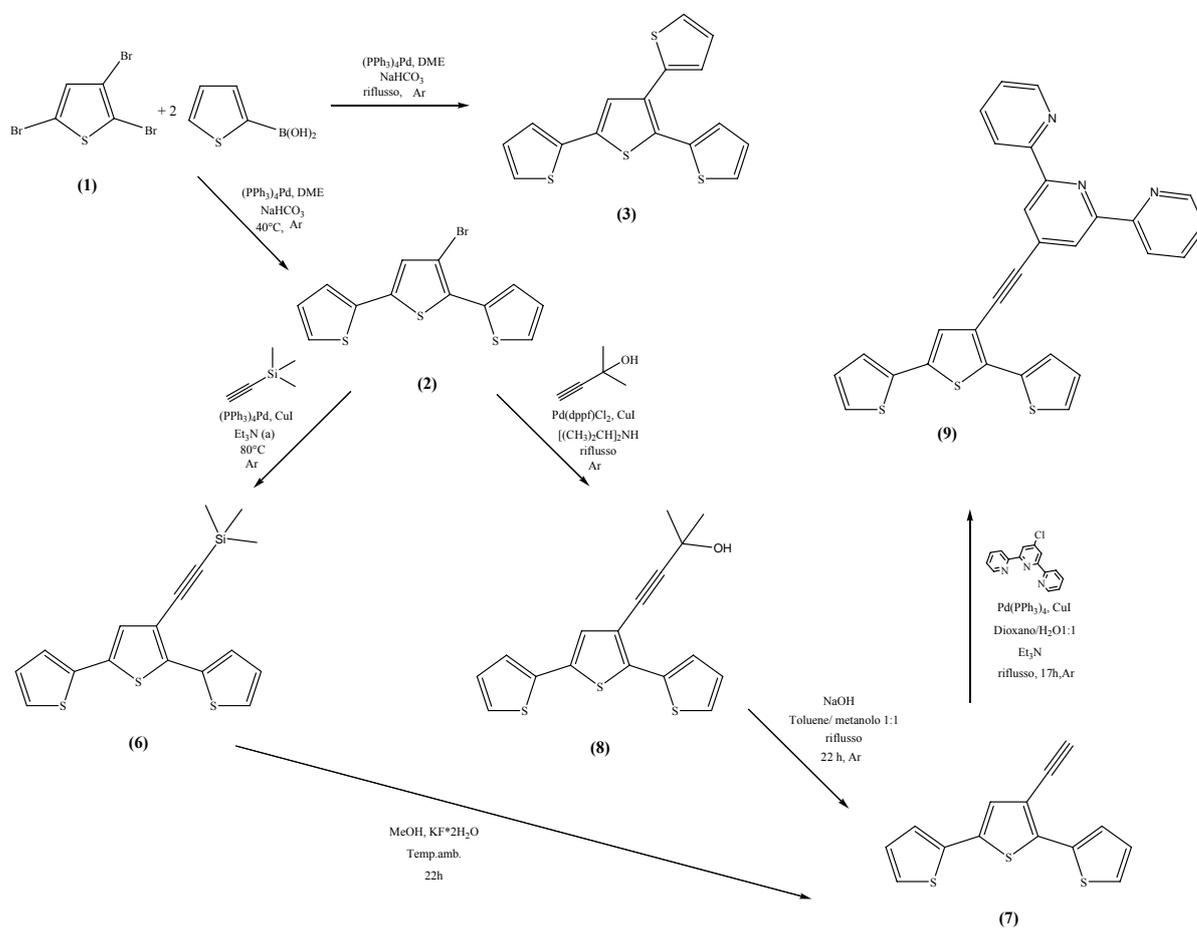


Figura 3.3 – Riepilogo delle vie sintetiche percorse per l’ottenimento del monomero TAT: a) a partire dalla 4’-cloro-2,2’:6,2’’-terpiridina; b) a partire dal 2,3,5-tribromotiofene.

I dettagli di ciascuno step sintetico sono riportati nella parte sperimentale.

Primo approccio sintetico: (a) etinilazione della terpiridina

Come primo passo abbiamo cercato di ottenere il derivato acetilenico (**5**) per reazione fra la 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina (Cl-terpy) e il trimetilsililacetilene (figura 3.3 a). A questo scopo ci siamo rifatti ad un recente lavoro di Peng che utilizza la reazione di Sonogashira-Hagihara applicata alla TfO-terpy. Il nostro obiettivo era di verificare se la reattività del -Cl come gruppo uscente fosse confrontabile con quella del -OTf, ma purtroppo le evidenze sperimentali hanno confermato che in questo tipo di reazione l'ordine di reattività per gli alogenuri arilici é: I>OTf>Br>>Cl. Lo schema di reazione generalmente proposto è riportato in figura 3.4. Si ritiene che in questo meccanismo la tappa determinante della cinetica degli accoppiamenti al Pd sia l'addizione ossidativa dell'alogenuro organico o la transmetallazione.

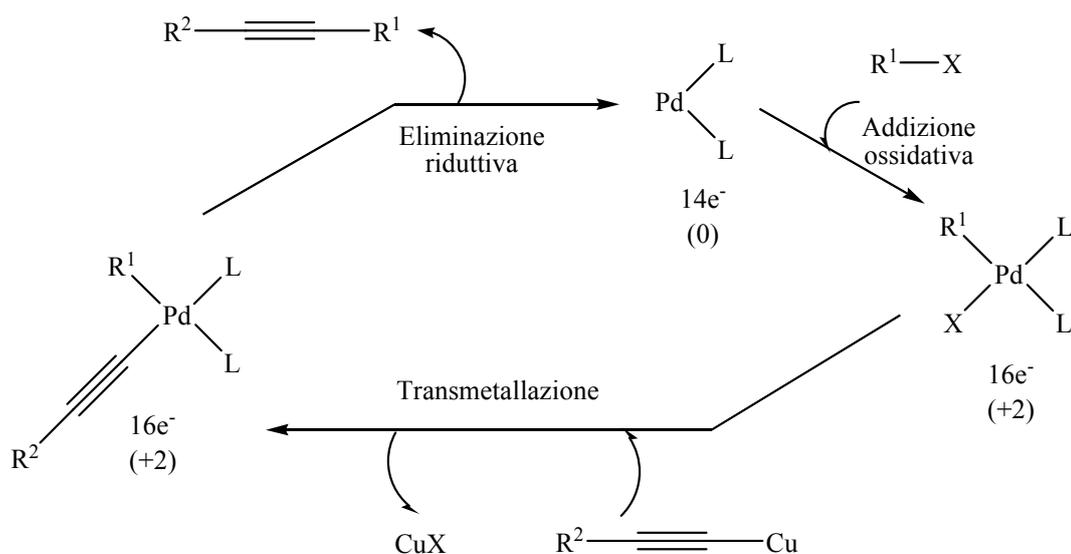


Figura 3.4 – Schema di reazione proposto per l'etinilazione della terpiridina.

Secondo approccio sintetico: (b) etinilazione del tertiofene

Abbiamo allora pensato che la stessa reazione sarebbe avvenuta più facilmente su un Br-derivato (figura 3.3 b) e abbiamo perciò deciso di sintetizzare il 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene (**2**) ispirandoci ai lavori di Collins basati sulla reazione di Suzuki.

La messa a punto di questa reazione risulta essere da subito complicata dal fatto che il 2,3,5-tribromotiofene presenta tre punti di attacco, anche se la posizione 3 risulta sfavorita.

Infatti la reazione, se effettuata in due stadi a riflusso, risulta essere spostata verso la formazione del composto trisostituito (**3**), il 3'-(2-tienil)-2,2':5',2''-tertiofene, e permette di ottenere il 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene (**2**) solo con rese relativamente basse.

Per spostare la reazione verso la formazione del disostituito (**2**) questa è stata condotta a 40°C, operando sempre in due stadi ma utilizzando un moderato eccesso di acido 2-tiofenboronico (in rapporto molare 1.2:1 rispetto al substrato) e lasciando reagire il composto di monoaccoppiamento ottenuto dopo il primo stadio della reazione, senza elaborarlo né purificarlo, nelle medesime condizioni, utilizzando gli stessi rapporti stechiometrici (ipotizzando per il primo step una resa del 100%).

Nonostante queste varianti alla procedura sintetica non è stato possibile migliorare le rese che in queste condizioni non superano il 50%, anche a causa delle problematiche annesse alla difficoltà di solubilizzazione dell'acido 2-tiofenboronico.

La migliore via sintetica risulta essere quella derivante da un 'compromesso' tra le due descritte in precedenza, ove le condizioni di reazione vengono ripetutamente variate, effettuando il primo stadio della reazione a 40°C e aumentando successivamente la temperatura nel secondo stadio da 40 a 70°C e infine alla temperatura di riflusso, monitorando costantemente la reazione mediante tlc. In questo modo si ottiene il 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene (**2**) con rese del 70%.

Il 3'-bromo-2,2':5',2''-tertiofene (**2**) così ottenuto è stato fatto reagire con il trimetilsililacetilene seguendo la procedura di Musso sempre basata sulla reazione di Sonogashira-Hagihara. Le evidenze sperimentali hanno confermato la maggiore reattività del legame Br-C rispetto a quello Cl-C: la reazione di sostituzione sul bromoderivato (**2**) a dare il corrispondente trimetilsilil-derivato (**6**) decorre infatti con rese del 50%.

Il 3'-trimetilsililetinil-2,2':5',2''-tertiofene (**6**) viene desililato seguendo la procedura descritta da Arcadi con KF·2H₂O in MeOH. Dall'analisi dello spettro ¹H NMR del prodotto di reazione (**7**) (83% di resa) si constata la presenza di una impurezza

tipicamente quantificabile nel 10%, che è risultata non allontanabile con alcun metodo cromatografico.

Per superare le difficoltà sorte nella fase di purificazione del composto **7** si è deciso di utilizzare un differente acetilene terminale. A questo scopo si è passati dal trimetilsililacetilene, scelto inizialmente in quanto porta a un prodotto facilmente desililabile, al 2-metilbut-3-inile-2-olo, a prima vista più difficile da rimuovere. La reazione decorre infatti con ottime rese (93%) e porta all'ottenimento del 3'-(3-idrossi-3-metilbut-1-inile)-2,2':5',2''-tertiofene (**8**) secondo la procedura riportata da Shin⁷⁷. L'allontanamento del 2-idrossipropile per reazione con KOH in toluene:metanolo 1:1 permette di ottenere il 3'-etinil-2,2':5',2''-tertiofene (**7**), che viene purificato per via cromatografica, con una resa finale del 25%.

Per aumentare le rese e superare le difficoltà di purificazione si è cambiata la base passando da KOH a NaOH, ispirandoci a quanto riportato da Rodriguez; in questo modo la resa sul singolo passaggio è salita sino al 95%.

Il derivato **7** così ottenuto è stato sottoposto a reazione di coupling con la 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina, con formazione in alte rese (90%) della 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinil)-2,2':6',2''-terpiridina (TAT, **9**), di colore giallo.

Questo risultato assume particolare importanza se consideriamo che, mentre è noto che tale reazione avviene su bromuri e ioduri arilici nelle condizioni standard di Sonogashira standard, (Pd(PPh₃)/CuI, Et₃N, diossano/H₂O), tale protocollo non è efficace nel caso dei cloruri arilici.

Recentemente sono stati riportati in letteratura tentativi di modificare il protocollo originale per incrementare la reattività del cloruro arilico, ad esempio utilizzando nuovi sistemi catalitici^{200,201,202,203,204}, riscaldamento tramite microonde²⁰⁵, assenza di solvente²⁰⁶, attivazione del cloruro arilico (attraverso complessazione con

²⁰⁰ A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1056.

²⁰¹ M.R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Orgamet. Chem.*, 2001, 634, 39.

²⁰² D. Gelman, S.L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 5993.

²⁰³ M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 8443.

²⁰⁴ M.R. Eberhard, Z. Wang, C.M. Jensen, *Chem. Comm.*, 2002, 8, 818.

²⁰⁵ M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.*, 2001, 66, 4165.

²⁰⁶ Y. Liang, Y.X. Xie, J.H Li, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 379.

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²⁰⁷ o attivazione del partner acetilenico (sostituendo i composti di organosilicio con germatrani)²⁰⁸.

Il nostro tentativo di coupling sulla 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina è stato eseguito con successo utilizzando le condizioni standard di Sonogashira, probabilmente grazie alla presenza di due sistemi altamente delocalizzati come tertiofene e terpiridina.

3.1.4.2 SINTESI DI TAF4 E TAF5

Dalla caratterizzazione spettroscopica della PTAT nello stato neutro (affrontata nel capitolo seguente) il band-gap del materiale ottenuto è risultato essere 1.84 eV, sensibilmente inferiore ai valori determinati in precedenza per il polimero della TTT e della TTF (rispettivamente 2.16 e 2.03 eV). Questi dati confermano l'ipotesi iniziale che uno spacer di tipo altamente insaturo possa incrementare notevolmente la delocalizzazione elettronica dell'intera molecola generando, per elettropolimerizzazione, un materiale altamente conduttore.

Sebbene la TTF fosse – da un punto di vista elettronico - un monomero completamente coniugato, il valore di band-gap ottenuto per il relativo elettropolimero è in realtà più prossimo ad un sistema che presenta interruzione della coniugazione. Ciò in quanto, come già più volte osservato nella nostra esperienza sperimentale, le proprietà di conduzione del polimero ottenuto dipendono in larga misura da effetti elettronici, ma anche da effetti di natura sterica. Mentre gli effetti di natura elettronica modulano la conduttività della specie polimerica prodotta, ma inficiano scarsamente la possibilità di poter ottenere l'elettropolimero, gli effetti sterici possono pregiudicare, spesso in maniera irreversibile, l'ottenimento stesso del polimero conduttore. A riguardo, il mancato ottenimento del poli([tien-3-il]metossi]-2,2':6',2''-terpiridina)²⁰⁹ per elettropolimerizzazione del relativo monomero rimane esempio illuminante.

²⁰⁷ M. Ansorge, T.J.J. Muller, J. Organomet. Chem., 1999, 585, 174.

²⁰⁸ J.W. Faller, R.G. Kultyshev, J. Parr, Tetrahedron Lett., 2003, 44, 451.

²⁰⁹ M. Serra Tesi di Laurea in Chimica, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2003-2004

Anche se lontano da situazioni estreme come quella ora menzionata, la situazione sterica della TTF (figura 3.5) appare abbastanza critica. Innanzitutto, il legame diretto tra due frammenti molecolari ingombranti come il tertiofene e la 1,10-fenantrolina crea indiscutibilmente problemi di arrangiamento spaziale della molecola risultante.

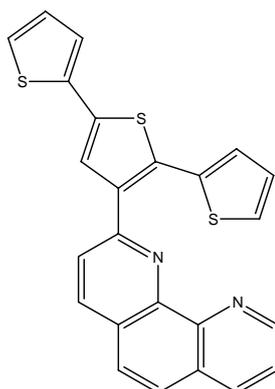


Figura 3.5 – Struttura della 2-(2,2':5',2''-terthien-3'-il)-1,10-fenantrolina (TTF).

Nel momento in cui anche le posizioni 5 e 5'' del frammento tertiofenico vengono impegnate nell'elettropolimerizzazione, la tensione sterica tende inevitabilmente ad aumentare. I problemi più grossi, comunque, sorgono quando si cerca di impegnare in coordinazioni con ioni di metalli di transizione gli azoti del frammento fenantrolinico. La presenza del sostituito tertiofenico (tra l'altro legato nella sua posizione 3', ossia quella che determina un maggiore ingombro sterico) in posizione 2 nella struttura fenantrolinica è realmente di enorme ostacolo per la chelazione di cationi metallici. Infatti i tentativi di coordinazione della TTF a suo tempo da noi compiuti con ioni come il Ru(III), il Ru(II) ed il Cu(II) hanno dato sempre dei risultati scarsamente univoci e tutt'altro che riproducibili²¹⁰.

Dati i risultati incoraggianti ottenuti tramite l'introduzione dello spacer insaturo nella TAT abbiamo pertanto voluto realizzare un nuovo monomero in cui la porzione etinil-tertiofenica fosse mantenuta, ma con un differente frammento coordinante

²¹⁰ M.G.Pani, Tesi di Laurea in Chimica, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2004-2005.

come la 1,10-fenantrolina. In questo caso, a differenza della situazione incontrata per la TTF, l'unità tertiofenica risulterebbe legata attraverso uno spacer acetilenico che distanzia adeguatamente i due frammenti molecolari in maniera tale da alleggerirne le reciproche tensioni steriche, ai fini dell'elettropolimerizzazione e della complessazione con cationi metallici. Si è cercato a tal proposito di non perturbare inutilmente l'intorno di coordinazione della 1,10-fenantrolina inserendo lo spacer acetilenico recante il sostituito tertiofenico non in posizione 2 (come nel caso della TTF), ma lontano dagli azoti, quindi in posizione 4 o in posizione 5.

Per eseguire questa variazione strutturale, non prima di aver tentato diverse altre vie sintetiche che prevedevano l'etnilazione della clorofenantrolina corrispondente (figura 3.6), abbiamo utilizzato una strategia di sintesi analoga a quella utilizzata nel caso della TAT, che prevede la sintesi del 3'-etnil-2,2':5',2''-tertiofene e successiva reazione di accoppiamento con la 4-Cl-1,10-fenantrolina (o la 5-Cl-1,10-fenantrolina), secondo lo schema riportato in figura 3.7.

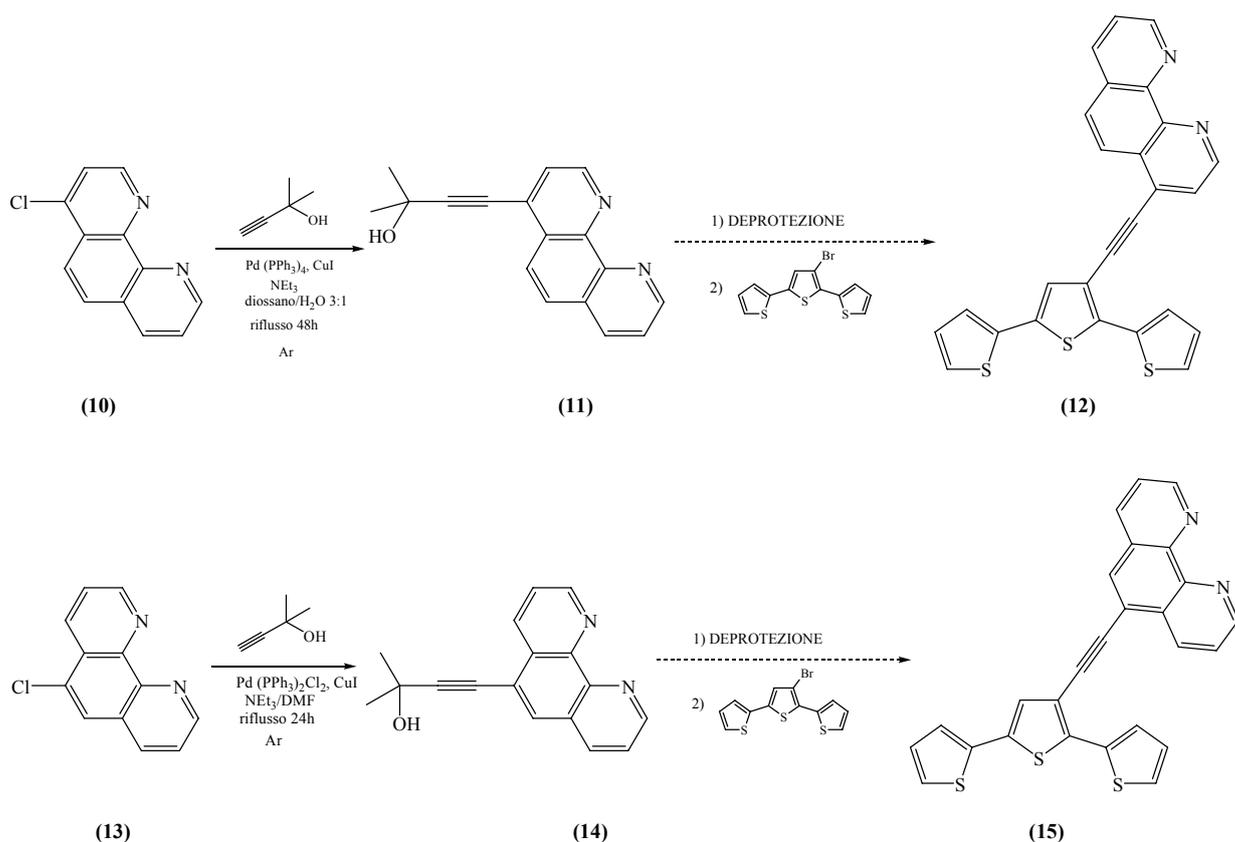


Figura 3.6 - Schema sintetico della funzionalizzazione della 1,10-fenantrolina con il gruppo acetilenico.

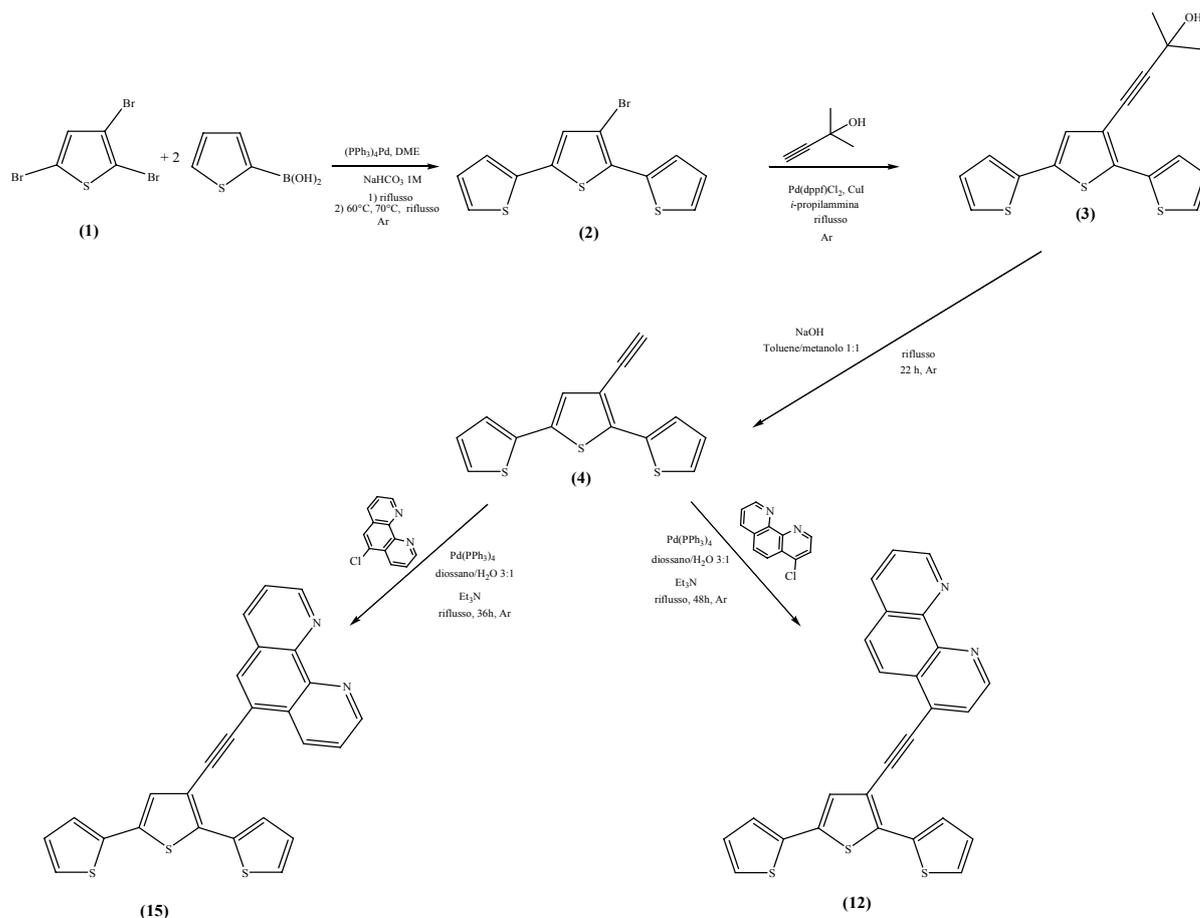


Figura 3.7 - Schema riassuntivo dell'approccio sintetico seguito per la sintesi della TAF5 e TAF4.

Primo approccio sintetico: (a) etinilazione della fenantrolina

Secondo quanto schematizzato nella figura 3.6, la prima fase di sintesi è stata rivolta alla funzionalizzazione della 5-Cl-1,10-fenantrolina (prodotto commerciale) o della 4-Cl-1,10-fenantrolina (fornita dal gruppo di ricerca del Prof. S. Gladiali del Dipartimento di Chimica di Sassari) con il 2-metilbut-3-in-2-olo, seguita dalla deprotezione del gruppo acetilenico e successivo attacco della base tertiofenica, sintetizzata separatamente.

Tale approccio sintetico ha presentato (sia nel caso della 5-Cl che della 4-Cl fenantrolina) non poche difficoltà, che si riflettono nell'analisi dello spettro ^1H NMR:

- è sempre evidente il segnale del protone acetilenico a 3.5 δ , indice della presenza di alcool 2-metilbut-3-in-2-olo non reagito;
- sono presenti segnali attribuibili alla presenza del prodotto di omo-coupling del 2-metilbut-3-in-2-olo;
- la zona aromatica presenta segnali larghi, dovuti probabilmente alla formazione del complesso tra la fenantrolina e i sali di Cu(II) (paramagnetico) usati come catalizzatore.

I tentativi di ottimizzazione delle condizioni sperimentali (solvente DMF o miscela diossano/H₂O 3:1, catalizzatore Pd(PPh₃)₄ o Pd(PPh₃)₂Cl₂, tempi di reazione) non hanno portato a sostanziali variazioni nell'esito della sintesi. Questo tipo di approccio è stato perciò abbandonato, a favore di quello riportato nella figura 3.7.

Secondo approccio sintetico: (b) etinilazione del tertiofene

La seconda strategia di sintesi, sommarizzata nella figura 3.7, prevedeva la sintesi del frammento tertiofenico, la successiva funzionalizzazione con il 2-metilbut-3-in-2-olo, la deprotezione del gruppo acetilenico e l'attacco del sostituito fenantrolinico, e ha permesso di ottenere buoni risultati sia in termini di fattibilità sintetica che in resa: cionondimeno la fase di sintesi ha presentato molti aspetti critici. In particolare:

- a) la sintesi della 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinil)-1,10-fenantrolina (TAF5) (**15**) ha richiesto tempi di reazione ben più lunghi di quelli necessari per la 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinil)-1,10-fenantrolina (TAF4) (**12**) (96 h contro 48 h), portando tra l'altro a rese nettamente inferiori rispetto alla TAF4;
- b) sia per la TAF4 che per la TAF5 si sono presentate notevoli difficoltà nella fase di purificazione per cromatografia su colonna.

I tempi di reazione più lunghi richiesti per la sintesi della TAF5 sono imputabili alla minore reattività della 5-Cl-1,10-fenantrolina rispetto all'omologo sostituito in posizione 4: mentre nel 5-Cl derivato l'atomo di alogeno si trova su un anello aromatico (quello centrale) non sostituito, il sostituito in posizione 4 risente dell'effetto elettronico dell'atomo di azoto. La reazione di accoppiamento tipo-Sonogashira risulta perciò meno favorita per la sintesi della TAF5.

I primi tentativi di sintesi della TAF5 secondo la procedura di Beletskaya hanno previsto l'uso della coppia CuI/Pd(0) come catalizzatore, che ha però determinato due conseguenze indesiderate:

- 3) il rame(II) forma un complesso stabile con la fenantrolina, come evidenziato dallo spettro ^1H NMR;
- 4) la presenza del rame nel ciclo catalitico favorisce l'omocoupling tra i gruppi etinilici terminali di due 3'-etinil-2,2':5',2''-tertiofeni (figura 3.8) secondo il meccanismo proposto in figura 3.9.

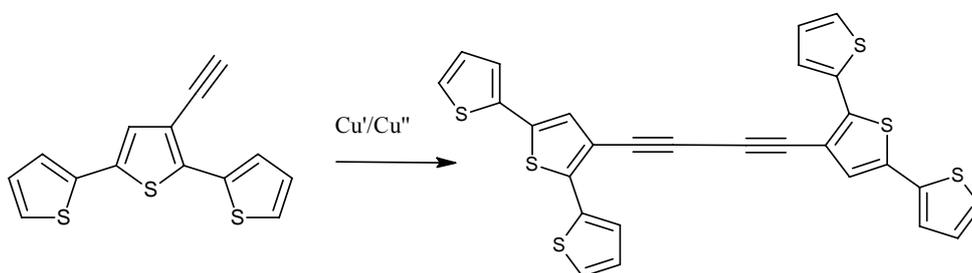


Figura 3.8 - Omocoupling del gruppo acetiltertiofenico favorito dal ciclo catalitico del rame.

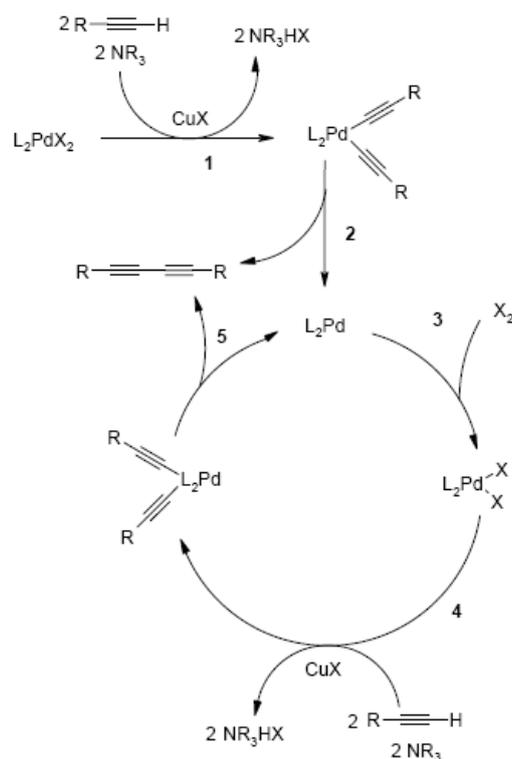


Figura 3.9 - Meccanismo proposto per il ciclo catalitico del palladio nella reazione di omocoupling degli alchini.

Per ovviare ai problemi dovuti alla presenza di CuI, abbiamo pensato di non utilizzare questo co-catalizzatore: la sua presenza è infatti essenziale solo nel caso in cui si usi un catalizzatore di Pd(II), per la riduzione del Pd(II) a Pd(0), forma realmente attiva nel ciclo catalitico. Dato che noi abbiamo utilizzato un catalizzatore di Pd(0), la presenza di CuI non è stata ritenuta strettamente necessaria.

Nonostante i lunghi tempi di reazione, lo spettro ^1H NMR indica inoltre la presenza di 5-Cl-1,10-fenantrolina non reagita. Questo inconveniente è stato recentemente riportato in letteratura²¹¹ per sistemi simili, in cui una fenantrolina 4,7-dibromosostituita viene funzionalizzata con sostituenti ferroceniletinilici. Il substrato non reagito è stato separato con una seconda cromatografia su allumina, ma ciò ha determinato il drammatico abbassamento delle rese finali.

²¹¹ U. Siemling, K. Bausch, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 2146.

Lo spettro ^1H NMR evidenzia inoltre la presenza costante di trifenilfosfina e/o di trifenilfosfinossido, che non è stato possibile separare completamente dal prodotto principale.

La sintesi della TAF4 ha presentato problemi analoghi alla TAF5 ma la maggiore reattività della 4-Cl-1,10-fenantrolina ci ha permesso di ottenere un prodotto pulito utilizzando tempi di reazione di 48 h, nettamente inferiori a quelli della TAF5.

Nel caso della TAF4 è stato anche possibile ottimizzare le rese utilizzando un eccesso di NEt_3 che ha consentito una più semplice fase di elaborazione.

3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

Tutte le molecole la cui sintesi è stata presentata nel Cap. 3.1 sono state caratterizzate tramite voltammetria ciclica su elettrodo di Pt, seguendo la procedura operativa descritta nel Cap.2.1.3.

I responsi voltammetrici sono stati registrati su soluzioni di analita in concentrazione $2 \cdot 10^{-3}$ M nel sistema solvente/elettrolita di supporto $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ o $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M. L'elettrodo di riferimento è in tutti i casi Ag/AgCl, il contro elettrodo è una barretta di grafite, e la velocità di scansione utilizzata è sempre pari a 100 mVs^{-1} .

Tranne quando diversamente specificato, i voltammogrammi presentati sono sempre relativi alla prima scansione.

L'uso di CH_3CN come solvente permette di sfruttare una finestra di potenziali più ampia, e consente di esplorare regioni di potenzial più catodiche rispetto a CH_2Cl_2 . Per questo motivo di seguito vengono descritte con maggiore dettaglio le caratterizzazioni effettuate in CH_3CN .

3.2.1 ET

Caratterizzazione in CH_2Cl_2

La caratterizzazione in CH_2Cl_2 (fig. 3.10) non permette di osservare picchi catodici, mentre è visibile un sistema anodico a $+1.26 \text{ V}$ (E_{pc} : 0.77 V), attribuibile all'ossidazione del tertiofene.

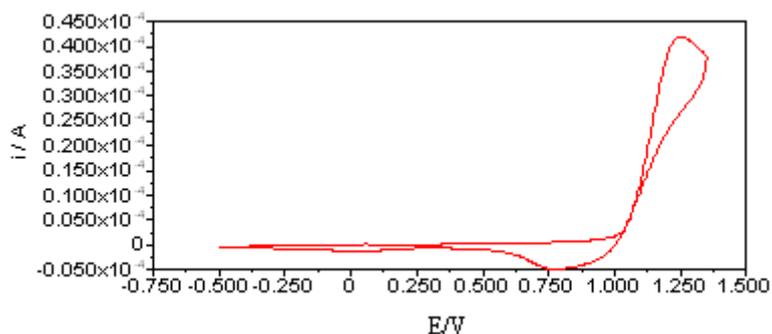


Figura 3.10 – Caratterizzazione voltammetrica di ET in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$.

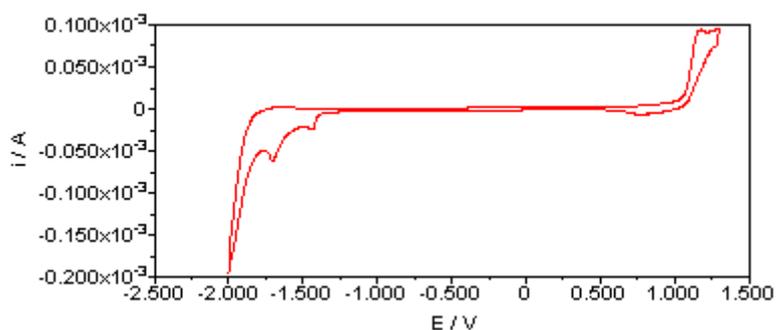
Caratterizzazione in CH_3CN

La caratterizzazione di ET in CH_3CN è mostrata in figura 3.11.

In catodica diretta non sono stati osservati picchi di riduzione. In figura x è mostrato il comportamento osservato andando prima a potenziali anodici: si osserva un picco anodico a 1.17 V, con un ritorno piuttosto slargato centrato a circa 0.75 V, e due picchi catodici a -1.44 V e -1.7 V.

Questi ultimi, nelle scansioni successive si spostano a potenziali via via più catodici fino a scomparire.

Il processo anodico a 1.17 V è attribuibile all'ossidazione del sistema tertiofenico. Tale ossidazione è responsabile dell'avvio del meccanismo di polimerizzazione, dunque i due sistemi catodici e la loro continua modifica nelle scansioni successive possono essere dovuti a riarrangiamenti delle catene in formazione²¹².



²¹² T. Yamamoto, Z. Zhou, T. Kanbara, M. Shimura, K. Kizu, T. Maruyama, Y. Nakamura, T. Fukuda, B.-L. Lee, N. Ooba, S. Tomaru, T. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, S. Sasaki, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10389

Figura 3.11 – Caratterizzazione voltammetrica di ET in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$.

3.2.2 TAT

Caratterizzazione in CH_2Cl_2

Anche per quanto riguarda la TAT nella caratterizzazione in CH_2Cl_2 non è possibile osservare fenomeni catodici nell'intera finestra di potenziale tra + 1.5 V e -1.8 V.

In figura 3.12 è riportata la caratterizzazione voltammetrica della regione anodica. Si possono osservare due picchi, il primo a +1.18 V (Epc: 0.85 V) attribuibile (per confronto con ET) all'ossidazione del frammento tertiofenico, e il secondo a +1.5 V, a carico della porzione terpiridinica.

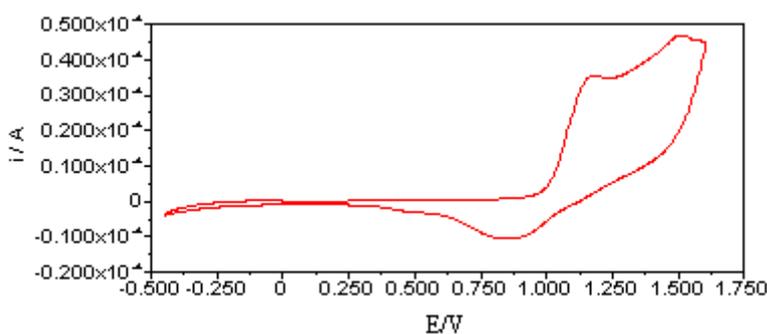


Figura 3.12 – Caratterizzazione voltammetrica di TAT in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$.

Caratterizzazione in CH_3CN

Dalla caratterizzazione in CH_3CN (fig. 3.13) si può osservare un picco anodico a +1.17 V, molto slargato, mentre in scansione catodica diretta si osserva un picco a -1.85 V.

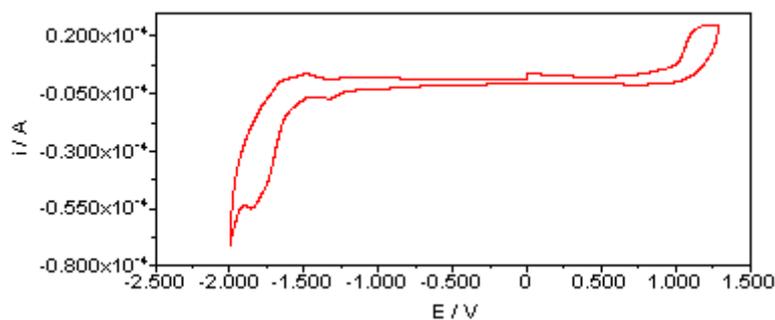


Figura 3.13 – Caratterizzazione voltammetrica di TAT in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$.

La 4-Cl-Terpy, caratterizzata in CH_3CN per confronto, ha mostrato assenza di fenomeni di ossidazione, e una riduzione a -1.85 V. Dunque, mentre il picco anodico osservato in TAT è attribuibile all'ossidazione del tertiofene, il picco catodico a -1.85 V è verosimilmente attribuibile alla riduzione della porzione terpiridinica.

Un'analisi più attenta (fig. 3.14) permette di notare che il picco anodico, che in fig. 1.13 si può osservare slargato e poco definito, è in realtà composto da due picchi, il primo a +1.18 V e il secondo a +1.32 V. Questo aspetto è coerente con quanto osservato in CH_2Cl_2 .

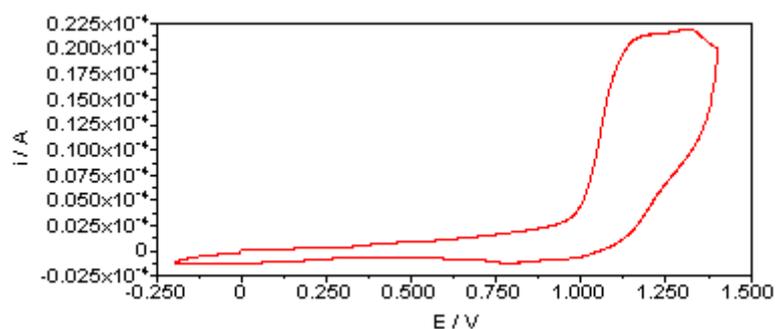


Figura 3.14 - Caratterizzazione voltammetrica di TAT in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$.

3.2.3 TAF4

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

La caratterizzazione della TAF4, mostrata in figura 3.15, mostra l'assenza di processi catodici. Si possono osservare due picchi anodici, il primo a + 1.10 V (E_{pc}: 0.82 V) attribuibile (per confronto con ET e TAT) all'ossidazione della porzione fenantrolinica e il secondo, a +1.18 V (E_{pc}: 1.04 V), attribuibile all'ossidazione del frammento tertiofenico.

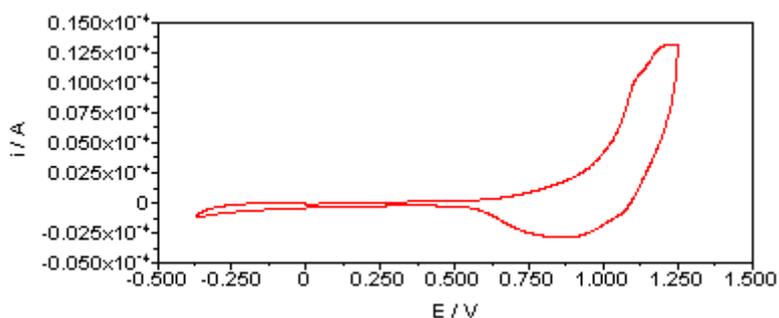


Figura 3.15 – Caratterizzazione voltammetrica di TAF4 in CH₂Cl₂/TEAPF₆.

Caratterizzazione in CH₃CN

Dalla caratterizzazione in CH₃CN (fig. 3.16) si può osservare un picco anodico a +1.14 V molto slargato. Procedendo in zona catodica si osserva un picco a -1.71, che si osserva anche in scansione catodica diretta.

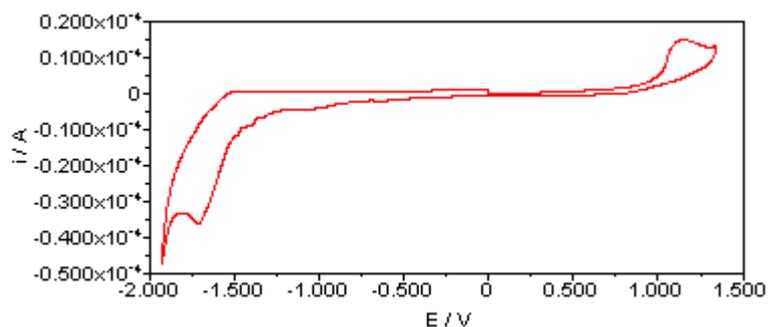


Figura 3.16 – Caratterizzazione voltammetrica di TAF4 in CH₃CN/TEAPF₆.

La 4-Cl-1,10-fenantrolina, caratterizzata anch'essa in CH_3CN per confronto, ha mostrato un fenomeno di riduzione a -1.79 V. Dunque, il picco catodico osservato nella TAF4 a -1.71 V è verosimilmente attribuibile alla riduzione della porzione fenantrolinica.

3.2.4 TAF5

Caratterizzazione in CH_2Cl_2

La caratterizzazione della TAF5 in CH_2Cl_2 (fig. 3.17) non permette di osservare picchi catodici, mentre è visibile un sistema anodico a $+1.11$ V (E_{pc} : 0.95 V), attribuibile all'ossidazione del tertiofene.

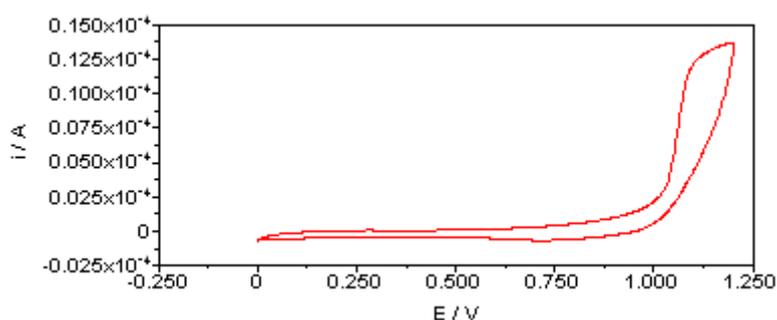


Figura 3.17 – Caratterizzazione voltammetrica di TAF5 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$.

Caratterizzazione in CH_3CN

La caratterizzazione di TAF5 in CH_3CN è mostrata in figura 3.18.

Si può osservare un picco anodico a $+1.04$ V attribuibile all'ossidazione della porzione tertiofenica e, in scansione catodica diretta, un picco a -1.71 V.

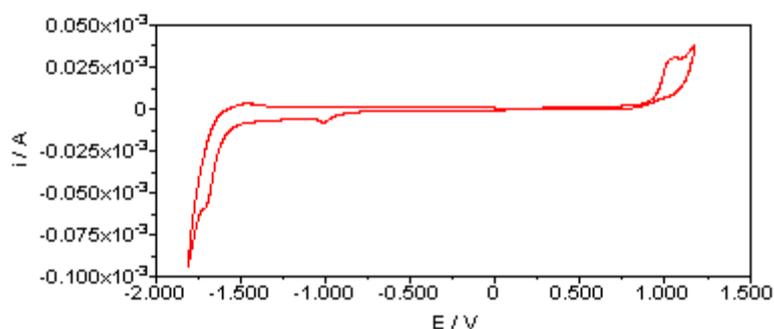


Figura 3.18 – Caratterizzazione voltammetrica di TAF5 in CH₃CN/TEAPF₆.

La caratterizzazione della 5-Cl-1,10-Phen, sempre in CH₃CN, ha mostrato la presenza di una riduzione a -1.88 V, dunque il picco catodico osservato nella TAF5 a -1.71 V può essere attribuito alla riduzione a carico porzione del frammento fenantrolinico.

3.2.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In tabella 3.1 sono schematizzati i valori dei potenziali di ossidazione e riduzione dei monomeri sintetizzati, insieme ai loro precursori a base azotata e al precursore comune tiofenico. E' presente per confronto anche la TTT, sintetizzata e caratterizzata precedentemente, presentata brevemente nell'introduzione. I risultati riportati in tabella sono relativi alle caratterizzazioni in CH₃CN, in quanto solo in queste condizioni sono stati osservati sia fenomeni di ossidazione che di riduzione, e costituiscono dei valori medi ottenuti su 4 caratterizzazioni.

Tabella 3.1 – Riassunto delle proprietà redox dei monomeri in CH₃CN.

	E_{ox}^a	E_{rid}^a	E_{onset}^{ox}^b	E_{onset}^{rid}^b	E_g_{EC}
4-Cl-Terpy	-	-1.85V	-	-	-
4-Cl-Phen	-	-1.79 V	-	-	-
5-Cl-Phen	-	-1.88 V	-	-	-

ET	+1.18 V	-1.7 V	-	-	-
TTT	+1.23 V	-1.92 V	+0.77 V	-1.56 V	2.33 eV
TAT	+1.17 V	-1.85 V	+0.82 V	-1.32 V	2.14 eV
TAF4	+1.15 V	-1.71 V	+0.77 V	-0.92 V	1.69 eV
TAF5	+1.04 V	-1.72 V	+0.85 V	-1.22 V	2.07 eV

a: Valore medio tra 4 caratterizzazioni. Sono riportati solo i valori di potenziale di picco relativi all'ossidazione del tertiofene.

b: E_{onset} : calcolato dal voltammogramma al 10% del valore di corrente massima. Valori medi tra 4 caratterizzazioni.

Dal confronto dei dati voltammetrici si può osservare che:

- 1) in CH_2Cl_2 per TAT e TAF4 è possibile distinguere l'ossidazione del frammento tertiofenico da quella del frammento imminico;
- 2) la caratterizzazione in CH_3CN presenta un solo picco anodico per i sistemi funzionalizzati con la fenantrolina, mentre sono distinguibili due processi nel caso dell'ossidazione della TAT;
- 3) la presenza dello spacer insaturo sembra influenzare in misura sensibile il valore del potenziale di ossidazione, che risulta minore per la TAT rispetto alla TTT;
- 4) l'ossidazione del frammento tertiofenico sembra facilitata nei sistemi contenenti fenantrolina (in particolare quando questa è sostituita in posizione 5 dell'eterociclo azotato), ragionevolmente per effetto della maggiore coniugazione del sistema;

i valori di gap HOMO-LUMO, determinati dalla differenza $E^{\text{ox}}_{\text{onset}} - E^{\text{rid}}_{\text{onset}}$ dei sistemi monomerici qui riportati seguono l'ordine TTT>TAT>TAF5>TAF4.

3.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA

In tabella 3.2 sono riportati i risultati delle caratterizzazioni ottiche dei monomeri.

Il valore di $E_{\text{g OPT}}$ è stato calcolato in base al valore di onset (cioè la λ corrispondente al 10% dell'altezza massima del picco di assorbimento), secondo

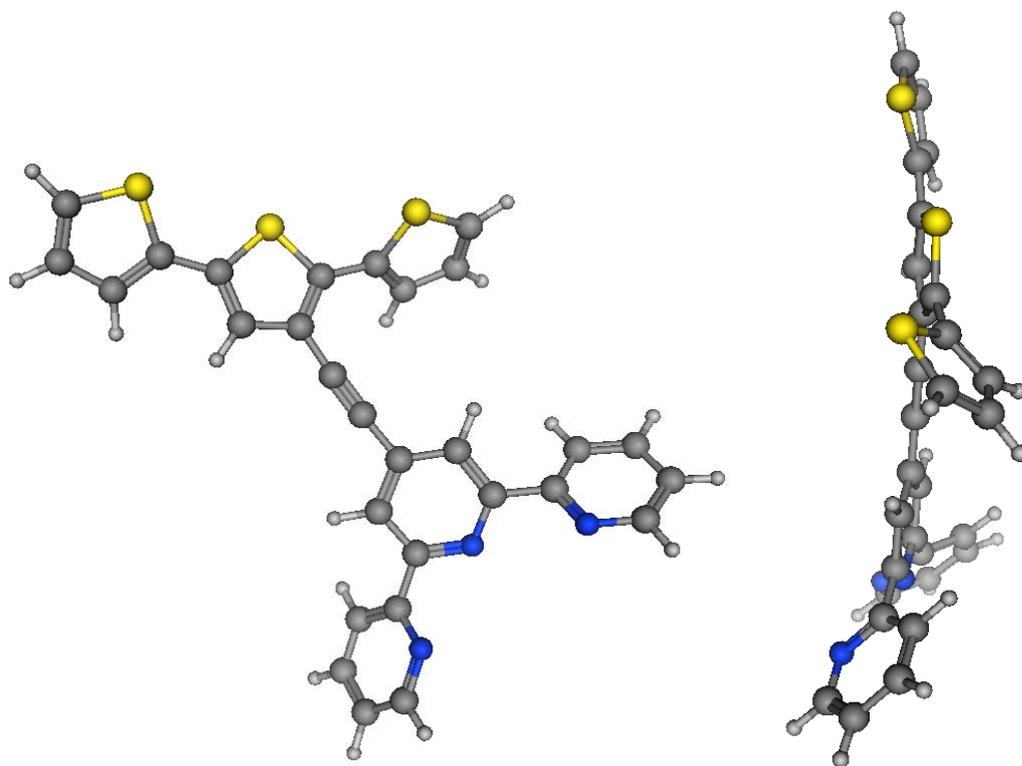
l'equazione $E = hc/\lambda$ (dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s, costante di Plank, $c = 2.998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹, velocità della luce). Considerando il fattore di conversione da J ad eV (1 J = $6.242 \cdot 10^{18}$ eV) si ottiene l'espressione $E = 1239.81/\lambda$.

I valori di $E_{g\text{ OPT}}$ diminuiscono nell'ordine TAF4>TTT>TAF5>TAT, suggerendo un grado di coniugazione crescente in questo ordine. Questo andamento è in disaccordo con il trend dei band gap determinati per via elettrochimica principalmente per quanto riguarda il comportamento della TAF4, che secondo i dati ottici mostrava il grado di coniugazione migliore. Tale apparente anomalia può essere spiegata osservando le strutture molecolari riportate in figura 3.19. Si può infatti notare che nella TAT il sostituito terpiridinico è costretto alla planarità per ragioni di ingombro sterico, e ciò determina un grado di distorsione dell'intero sistema relativamente basso. Viceversa, la TAF4 e la TAF5 (la prima più della seconda) possono al limite disporre il sostituito fenantrolinico in direzione trasversale al sistema terfiofenico, costringendo il terfiofene ad una maggiore distorsione e riducendo quindi drasticamente la coniugazione dell'intera molecola. In più, a svantaggio della TAF4, gioca anche una minore simmetria complessiva, che sembra causa di un valore di $E_{g\text{ OPT}}$ superiore anche alla TAT.

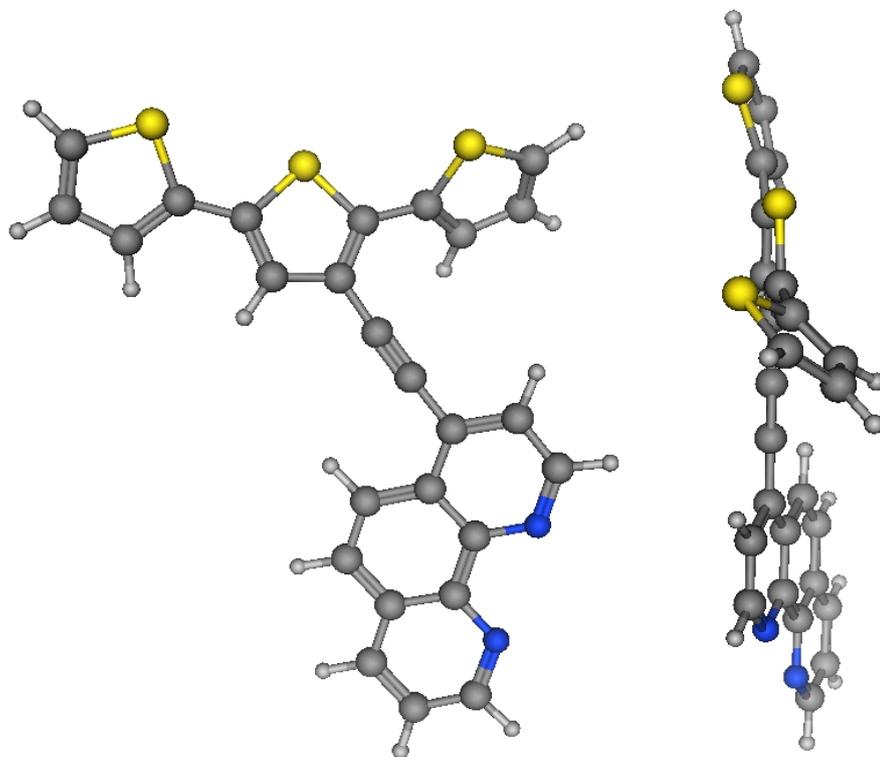
Tabella 3.2 – Caratterizzazioni UV-Vis dei monomeri in CH₂Cl₂ e CH₃CN.

	CH ₃ CN		CH ₂ Cl ₂	
	λ_{max}	$E_{g\text{ OPT}}$	λ_{max}	$E_{g\text{ OPT}}$
4-Cl-Terpy	270 nm	3.87 eV	278 nm	3.86 eV
4-Cl-Phen	264 nm	4.03 eV	266 nm	4.05 eV
5-Cl-Phen	265 nm	4.01 eV	267 nm	4.02 eV
ET	264 nm	2.95 eV	259 nm	2.75 eV
TTT	273 nm	3.13 eV	277 nm	3.12 eV
TAT	286 nm	2.91 eV	289 nm	2.89 eV
TAF4	264 nm	3.18 eV	266 nm	3.16 eV
TAF5	265 nm	3.04 eV	267 nm	3.00 eV

TAT



TAF4



TAF5

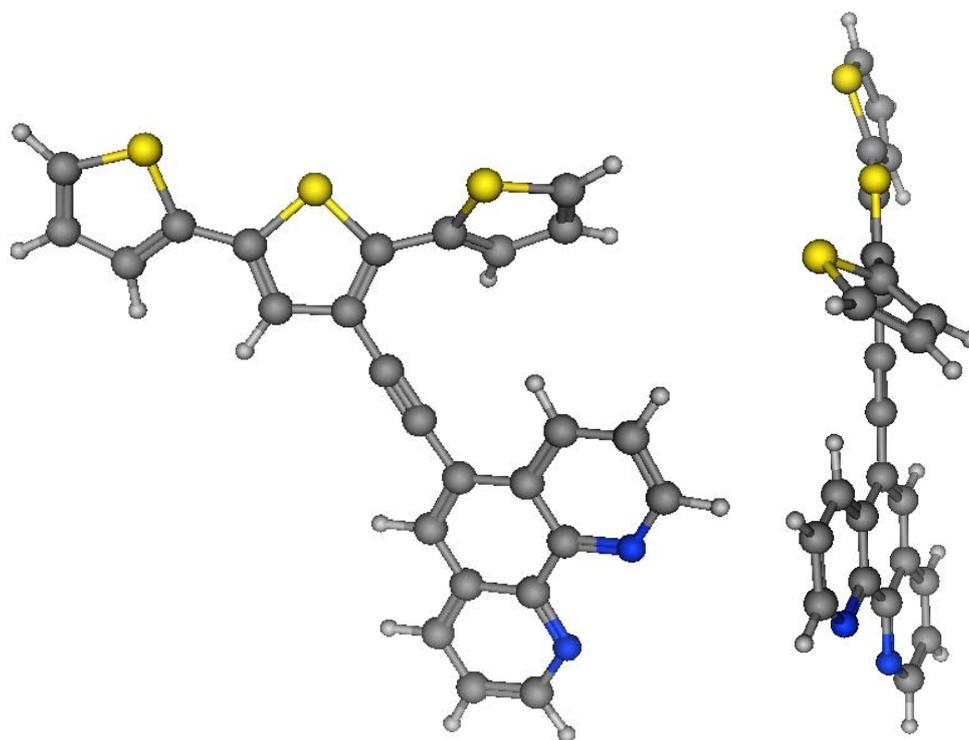


Figura 3.19 – Modelli molecolari dei monomeri TAT, TAF4 e TAF5.

CAPITOLO 4

POLIMERI

4.1 ELETTROPOLIMERIZZAZIONE

I monomeri presentati nel capitolo precedente sono stati polimerizzati in CH_2Cl_2 sia tramite voltammetria ciclica che tramite cronoamperometria.

In entrambi i casi il polimero è stato depositato a partire da una soluzione $2 \cdot 10^{-3}$ M di analita in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M su elettrodo di platino, e gli elettrodi di riferimento e il contro elettrodo utilizzati sono stati rispettivamente Ag/AgCl e una barretta di grafite.

I potenziali da applicare sono stati determinati dalle caratterizzazioni svolte nello stesso solvente sul precursore monomero, descritte nel capitolo precedente.

Nel caso della deposizione voltammetrica sono state utilizzate le seguenti condizioni:

- velocità di scansione: 100 mVs^{-1} ;
- 15 cicli di potenziale;
- finestra di potenziale: $0 \text{ V} \div +1.25 \text{ V}$.

Nel caso della deposizione cronoamperometrica sono state utilizzate le seguenti condizioni:

- $t = 300 \text{ s}$ al potenziale di deposizione;
- $t = 60 \text{ s}$ a 0 V per scaricare il polimero e ottenere la forma neutra.

4.1.1 ET

DEPOSIZIONE POTENZIODINAMICA

Ad una soluzione di TEAPF_6 0.1 M in CH_2Cl_2 è stato aggiunto ET in concentrazione 2 mM ed è stato registrato il responso voltammetrico. Il profilo voltammetrico, in un intervallo di potenziali compreso tra -0.50 V e $+1.3 \text{ V}$, evidenzia un picco anodico a

1.26 V attribuibile all'ossidazione dell'unità tertiofenica, con un picco catodico associato a 0.77 V.

Scansioni ripetute intorno al picco anodico mostrano un progressivo incremento di intensità di corrente, indicativo di un processo di elettropolimerizzazione in corso, per 10 scansioni successive (figura 4.1), mentre si nota sull'elettrodo di Pt la corrispondente formazione di un deposito marrone e uniforme.

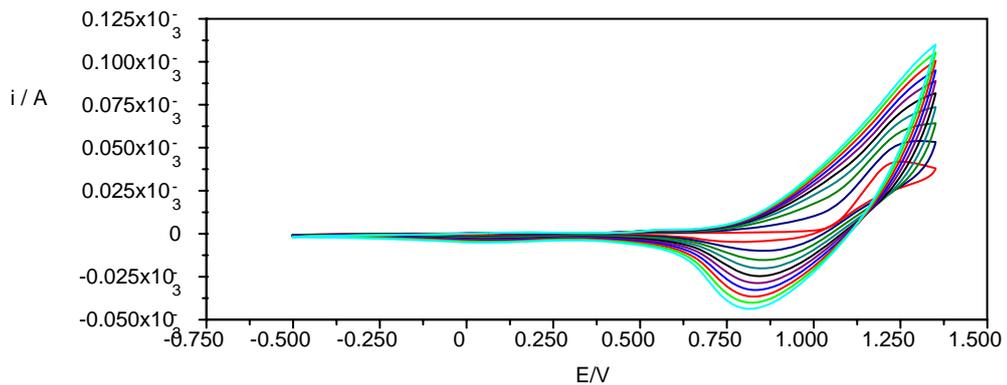


Figura 4.1 – Polimerizzazione elettrochimica di ET in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite voltammetria ciclica.

DEPOSIZIONE POTENZIOSTATICA

L'elettrogenazione del film polimerico è stata realizzata anche per via potenziostatica, in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M, applicando un potenziale pari a +1.22 V per 300 s (figura 4.2). Si può osservare il classico andamento i-t descritto in figura 1.20, che descrive le varie fasi di nucleazione e crescita del film polimerico.

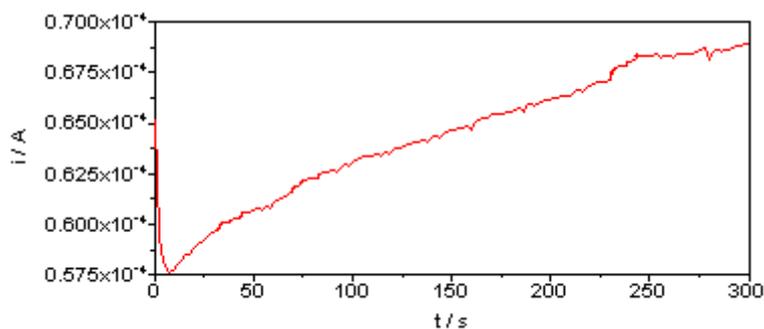


Figura 4.2 - Polimerizzazione elettrochimica di ET in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite cronoamperometria.

4.1.2 TAT

DEPOSIZIONE POTENZIODINAMICA

Ad una soluzione di TEAPF₆ 0.1 M in CH₂Cl₂ è stata aggiunta la TAT in concentrazione 2 mM ed è stato registrato il responso voltammetrico. Il profilo voltammetrico, registrato tra -0.50 V e +1.3 V, mostra due picchi anodici: un picco a +1.18 V, attribuibile all'ossidazione dell'unità tertiofenica, con un picco catodico associato a 0.85 V; e un picco a +1.5 V (non mostrato in fig. 4.3) attribuibile all'ossidazione dell'unità terpiridinica. Effettuando scansioni ripetute intorno al picco anodico a 1.18 V si nota un aumento graduale di intensità di corrente indicativo della crescita del polimero sulla superficie dell'elettrodo: la figura 4.3 riporta 10 delle 15 scansioni effettuate per l'elettropolimerizzazione. Alla fine della 15 scansioni si nota sull'elettrodo di Pt la formazione di un deposito marrone scuro e uniforme.

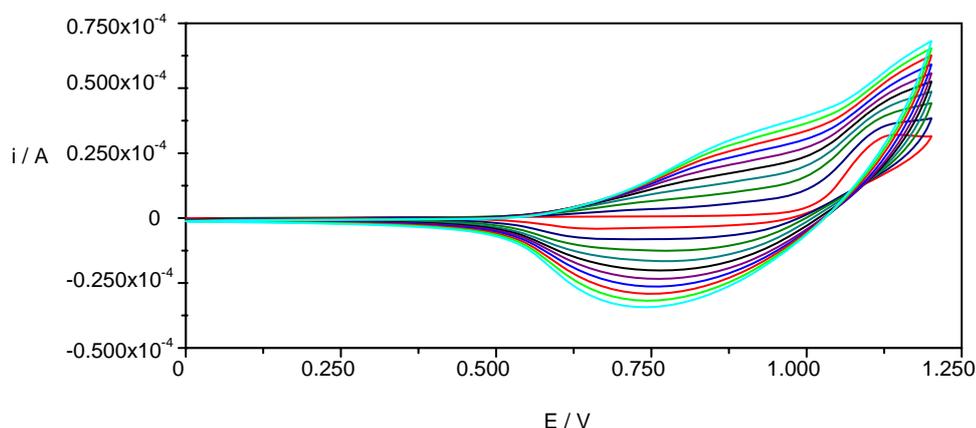


Figura 4.3 - Polimerizzazione elettrochimica di TAT in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite voltammetria ciclica.

DEPOSIZIONE POTENZIOSTATICA

Una volta verificata l'attitudine alla polimerizzazione della TAT, l'elettrogenazione del film polimerico è stata realizzata per via potenziostatica, applicando un potenziale pari a +1.16 V per 300 s. Si può osservare (figura 4.4) il classico andamento i-t descritto in figura 1.20, con andamento crescente del valore di corrente, che descrive le varie fasi di nucleazione e crescita del film polimerico.

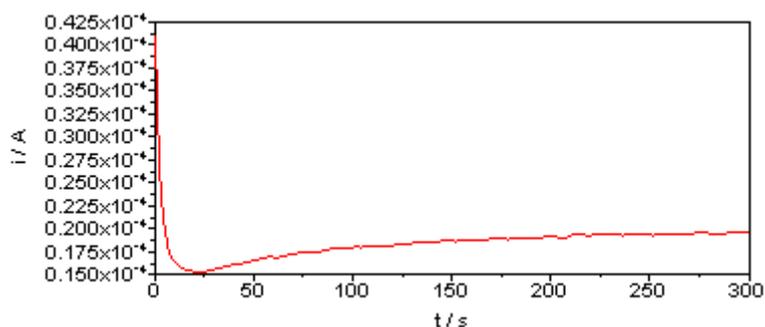


Figura 4.4 - Polimerizzazione elettrochimica di TAT in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite cronoamperometria.

4.1.3 TAF4

DEPOSIZIONE POTENZIODINAMICA

Ad una soluzione di TEAPF₆ 0.1 M in CH₂Cl₂ è stata aggiunta la TAF4 2 mM ed è stato registrato il responso voltammetrico. Il profilo voltammetrico tra -0.50 V e +1.3 V mostra due picchi anodici: il primo a 1.10 V, attribuibile all'ossidazione del frammento fenantrolinico, e il secondo a 1.18 V attribuibile all'ossidazione dell'unità terfiofenica. Effettuando scansioni ripetute intorno al picco anodico a 1.18 V si nota un aumento graduale di intensità di corrente indicativo della crescita del polimero sulla superficie dell'elettrodo: la figura 4.5 riporta 10 delle 15 scansioni effettuate per l'elettropolimerizzazione. Al termine del processo di elettropolimerizzazione si nota sull'elettrodo di Pt la formazione di un deposito marrone scuro e uniforme.

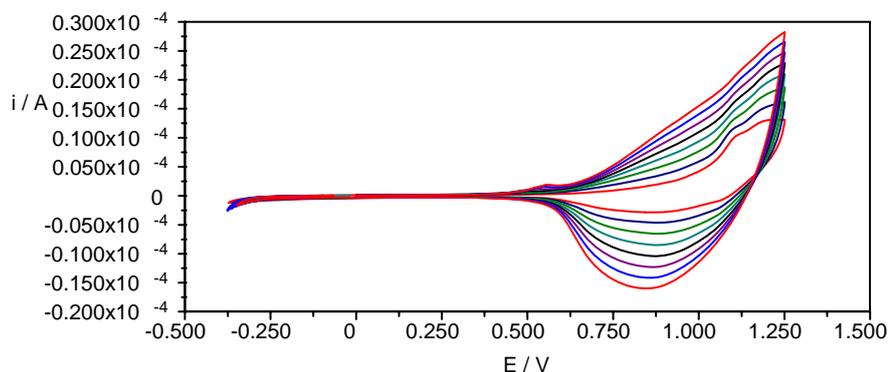


Figura 4.5 - Polimerizzazione elettrochimica della TAF4 in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite voltammetria ciclica.

DEPOSIZIONE POTENZIOSTATICA

Una volta verificata l'attitudine alla polimerizzazione della TAF4, l'elettrogenazione del film polimerico è stata realizzata per via potenziostatica, applicando un potenziale pari a +1.16 V per 300 s. L'andamento della curva i-t (figura 4.6) risulta essere tendenzialmente piatto, privo della fase ascendente presente al passare del tempo tipica della crescita del film polimerico, osservabile nell'esempio in figura 1.20.

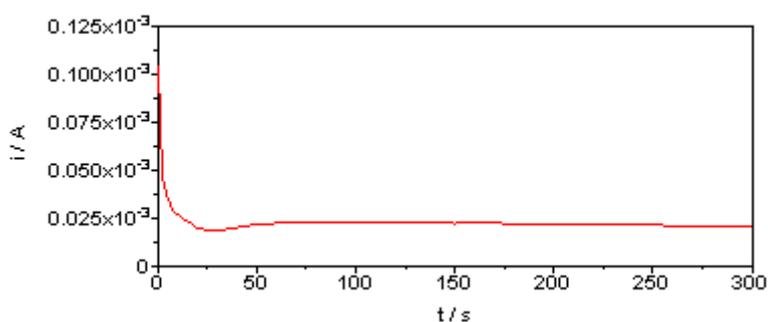


Figura 4.6 - Polimerizzazione elettrochimica di TAF4 in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite cronoamperometria.

4.1.4 TAF5

DEPOSIZIONE POTENZIODINAMICA

Ad una soluzione di TEAPF₆ 0.1 M in CH₂Cl₂ è stata aggiunta la TAF5 2mM ed è stato registrato il responso voltammetrico.

Il profilo voltammetrico, in un intervallo di potenziali compreso tra 0 V e +1.25 V, evidenzia un picco anodico a 1.11 V attribuibile all'ossidazione dell'unità tertiofenica, con un picco catodico associato a 0.95 V. Effettuando scansioni ripetute intorno al picco anodico a 1.11 V si nota un aumento graduale di intensità di corrente indicativo della crescita del polimero sulla superficie dell'elettrodo: la figura 4.7 riporta 10 delle 15 scansioni effettuate per l'elettropolimerizzazione. Al termine del processo di elettropolimerizzazione si nota sull'elettrodo di Pt la formazione di un deposito marrone scuro e uniforme.

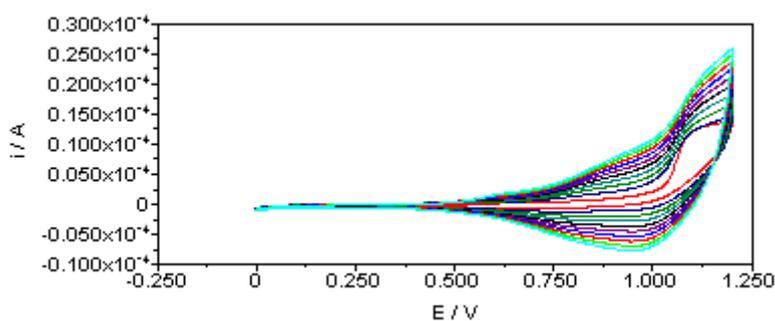


Figura 4.7 - Polimerizzazione elettrochimica di TAF5 2 mM in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite voltammetria ciclica.

DEPOSIZIONE POTENZIOSTATICICA

Una volta verificata l'attitudine alla polimerizzazione della TAF5, l'elettrogenazione del film polimerico è stata realizzata anche per via potenziostatica, applicando un potenziale pari a +1.05 per 300 s. La porzione della curva i-t terminale (figura 4.8) risulta avere una pendenza minore rispetto ad una situazione tipica della crescita del film polimerico, come osservabile nell'esempio in figura 1.20.

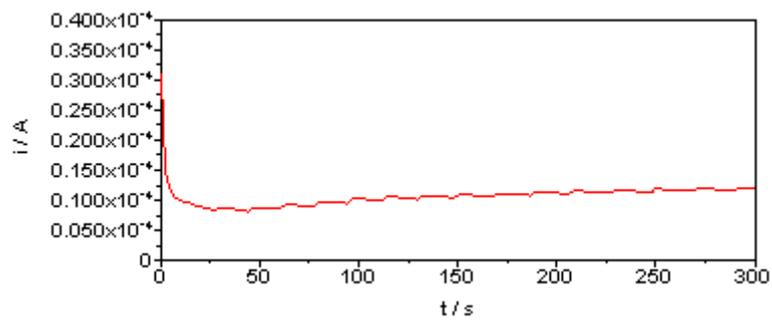


Figura 4.8 - Polimerizzazione elettrochimica di TAF5 in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M tramite cronoamperometria.

4.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

4.2.1 PET

Caratterizzazione in CH_2Cl_2

Nella caratterizzazione in CH_2Cl_2 di PET (figura 4.9) è stato osservato un sistema anodico 1.12 V con picco catodico associato a 0.67 V, attribuibile al processo di p-doping e de-doping del polimero. Nella regione catodica non è stato osservato alcun processo fino a valori di potenziale di circa -1.5 V, dunque si è proceduto alla caratterizzazione in CH_3CN , che consente una caratterizzazione in una finestra di potenziali più ampia.

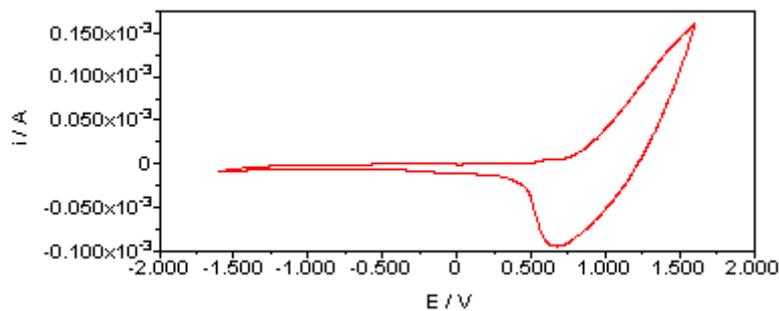


Figura 4.9 – Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ di un film di PET.

Caratterizzazione in CH_3CN

La caratterizzazione in CH_3CN è mostrata in figura 4.10. Si può osservare in zona anodica un picco a circa 1.19 V attribuibile al p-doping, con relativo de-doping a 0.94 V. In zona catodica si osserva un processo poco definito intorno a -1.7 V.

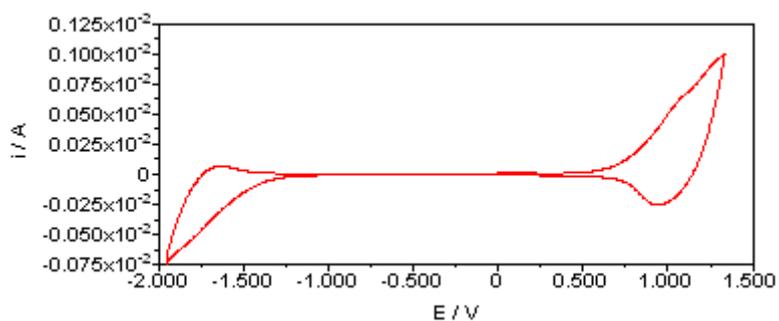


Figura 4.10 - Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PET. $Q_{\text{dep}} = 12.8 \text{ mC}$; spessore = 267 nm.

Ulteriori caratterizzazioni su depositi con spessori minori hanno permesso di osservare un processo catodico più definito. La caratterizzazione voltammetrica su un film di PET di spessore pari a 158 nm (figura 4.11) evidenzia la presenza del sistema di p-doping/de-doping a +1.18 V/+ 0.98 V. In scansione catodica si osserva un sistema a -1.71 V con un ritorno a -1.62 V, attribuibile all'n-doping e al relativo de-doping.

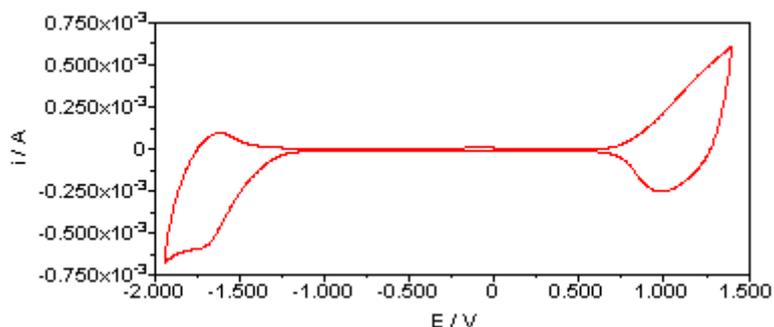


Figura 4.11 - Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PET. $Q_{\text{dep}} = 7.57 \text{ mC}$; spessore = 158 nm.

In particolare, dal confronto tra diverse caratterizzazioni, è risultato che per maggiori spessori (fino a 270 nm) del film polimerico si ha uno shift anodico per il picco di p-doping e uno shift catodico per il picco di n-doping, che evidentemente avviene appena fuori dalla finestra di potenziale catodica (-2 V) e non è dunque osservabile. Per spessori minori, a partire da circa 190-180 nm (Q_{dep} circa 9 mC) si inizia ad

osservare il picco di n-doping dapprima come spalla sul fondo, e poi via via più definito man mano che depositiamo sull'elettrodo film con spessori sempre inferiori, sino ad un valore di 85 nm.

Questo comportamento è dovuto alla maggiore o minore facilità che incontra il controione dell'elettrolita di supporto a penetrare all'interno del bulk polimerico e controbilanciare la carica relativa allo stato dopato. Per questo motivo depositi polimerici più spessi, soprattutto con una morfologia molto densa e compatta, avranno più difficoltà ad andare incontro a fenomeni di ossidazione o di riduzione, e questo si riflette nello spostamento dei loro potenziali verso valori, rispettivamente, più anodici o più catodici. In particolare nello stato n-dopato è presente una ulteriore caratteristica che rende difficile la sua osservazione (che infatti è raramente riportata in letteratura), ovvero una bassa affinità elettronica del polimero che può determinare lo spostamento del processo di riduzione al di fuori della finestra di potenziali consentita dal sistema solvente. Inoltre lo stato n-dopato è estremamente sensibile anche alla presenza di tracce di ossigeno e acqua, e tracce di cationi di metalli alcalini nell'elettrolita di supporto. E' stato infatti dimostrato che l'utilizzo di sali di metalli alcalini come elettroliti inibisce l'n-doping per effetto del guscio di solvatazione che li accompagna in soluzione di CH_3CN ²¹³. E' per questo motivo che si preferisce utilizzare elettroliti con cationi di piccole dimensioni come tetrametil-, tetraetil- e tetrabutylammonio (TMA^+ , TEA^+ e TBA^+).

Per il politiofene sono stati riportati valori di potenziale per l'n-doping, in condizioni confrontabili con le nostre condizioni sperimentali, di -1.9 V (vs. SCE)²¹⁴, -2.14 V (vs. Ag/AgClO_4)²¹⁵, -2.3 V (vs. Ag/Ag^+)²¹⁶. Dunque l'osservazione dell'n-doping in PET è in linea con quanto osservato per il politiofene privo di sostituenti. L'osservazione nel nostro caso a un potenziale di -1.7 V, leggermente meno catodico rispetto ai casi citati, può essere attribuito alla presenza del triplo legame come sostituito, e al suo noto carattere elettron-attrattore^{217,218,219,220}, potenzialmente

²¹³ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfield, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 273.

²¹⁴ H.L. Bandey, P. Cremins, S.E. Garner, A.R. Hillman, J.B. Raynor, A.D. Workman, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 2111.

²¹⁵ G. Zotti, S. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 163, 385.

²¹⁶ M.D. Levi, Y. Gofar, D. Aurbach, M. Lapkowski, E. Vieil, J. Serose, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 1096.

²¹⁷ Y. Liu, A. De Nicola, O. Reiff, R. Ziessel, K.S. Schanze, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3476.

²¹⁸ A. Harriman, G. Izzet, S. Goeb, A. De Nicola, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 9729.

capace di stabilizzare una densità di carica maggiore conseguente alla formazione dello stato n-dopato.

4.2.2 PTAT

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

Nella caratterizzazione in CH₂Cl₂ è stato osservato il sistema di p-doping e de-doping della PTAT, mostrato in figura 4.12, ad un potenziale rispettivamente di 0.94 V e 0.57 V. Come nel caso di PET non è stato osservato alcun processo catodico, dunque si è proceduto alla caratterizzazione in CH₃CN.

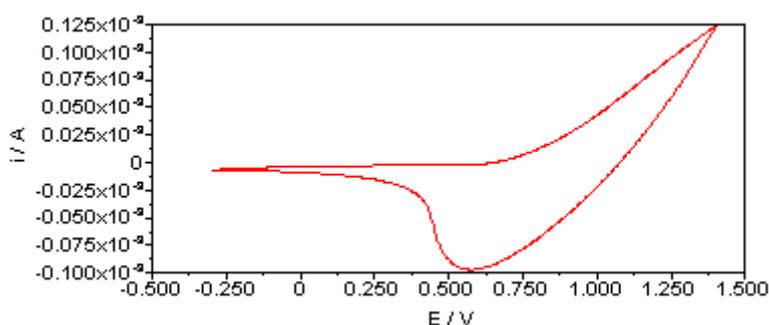


Figura 4.12 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ di un film di PTAT.

Caratterizzazione in CH₃CN

In figura 4.13 è mostrata la caratterizzazione in CH₃CN di un film di PTAT con carica di deposizione Q_{dep} uguale a 4.37 mC e spessore di 91 nm. Si osserva il picco relativo al p-doping a 1.22 V, con relativo de-doping a 0.97 V. Nella regione catodica si osserva un picco poco intenso a -1.45 V, che è presente anche in scansione catodica diretta.

²¹⁹ A. Harriman, A. Mayeux, A. De Nicola, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 2229.

²²⁰ A. Barbieri, B. Ventura, F. Barigelletti, A. De Nicola, M. Quesada, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 7359.

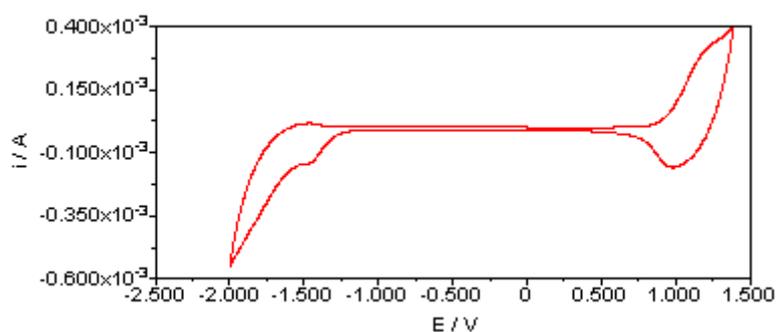


Figura 4.13 – Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PTAT. $Q_{\text{dep}} = 4.37 \text{ mC}$; spessore = 91 nm.

Dato il comportamento osservato nella caratterizzazione di PET, si è deciso di provare a depositare film più sottili per osservare eventuali cambiamenti. Si deve tuttavia notare che lo spessore del primo film di PTAT in cui si evidenzia un processo catodico (91 nm) è ben più sottile rispetto ai depositi più sottili ottenuti per PET (già con 180-190 nm di spessore si osservava un voltammogramma migliore).

Sono stati dunque elettogenerati film con Q_{dep} di circa 1 mC, relative a spessori di circa 20 nm e, come mostrato in figura 4.14, è stato possibile osservare nuove caratteristiche. Oltre al picco di p-doping, piuttosto largo e centrato intorno a 1.14 V si osserva nuovamente il picco catodico osservato precedentemente a -1.40 V, e un nuovo sistema catodico a -1.78 V.

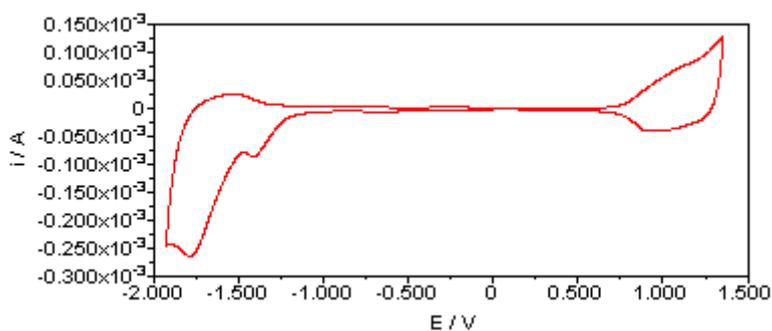


Figura 4.14 – Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PTAT. $Q_{\text{dep}} = 0.942 \text{ mC}$; spessore = 20 nm.

L'attribuzione dei due processi catodici merita uno studio attento. Ricordiamo che la caratterizzazione del monomero TAT in CH₃CN (Cap. 3.2.2) aveva evidenziato un picco catodico a -1.85 V, attribuito alla riduzione basata sulla porzione terpiridinica. Tuttavia anche nella caratterizzazione del PET era stato osservato un sistema catodico a -1.71 V, attribuito all'n-doping del polimero, in quanto non sono presenti nella struttura del PET frammenti riducibili a questi potenziali. Dunque il picco a -1.78 V osservato per la PTAT potrebbe essere attribuibile all'n-doping a carico delle catene politiofeniche, oppure alla riduzione dei sistemi terpiridinici laterali alla catena polimerica. Tuttavia si possono considerare almeno due aspetti in favore del processo di n-doping:

- i) Come spiegato per PET, la facilitazione dell'osservazione del picco di n-doping in relazione al cambiamento di spessore è dovuta alla facilità o meno di ingresso del controione TEA⁺ che controbilancia lo stato dopato. E' quello che è successo anche nel caso di PTAT passando da uno spessore di 91 nm (figura 4.13) a 20 nm (figura 4.14). Questo comportamento non avrebbe però senso e spiegazione nel caso si trattasse di riduzione a carico delle porzioni azotate.
- ii) Dati di letteratura su politiofeni 3-aril-sostituiti sostengono che, nonostante il sostituente considerato possa teoricamente andare incontro ad una riduzione, come nel nostro caso, il picco catodico è da attribuire all'n-doping a carico del politiofene^{221,222,223,224,225,226,227}.

Dunque possiamo ragionevolmente attribuire il picco catodico a -1.7 V all'n-doping. Da un'esame di tutte le caratterizzazioni svolte, abbiamo osservato che per un range di spessori dai 130 nm fino a circa 60 nm, il comportamento elettrochimico osservato è analogo alla figura 4.13: solo diminuendo notevolmente lo spessore fino a 20 nm circa si riesce ad osservare anche il picco di n-doping. Ciò accade per questo

²²¹ D.C. Loveday, M. Hmyene, J.P. Ferraris, *Synth. Met.*, 1997, 84, 245.

²²² T. Yamamoto, M. Omote, Y. Miyazaki, A. Kashiwazaki, B.-L. Lee, T. Kanbara, K. Osakada, T. Inoue, K. Kubota, *Macromolecules*, 1997, 30, 7158.

²²³ V.D. Pokhodenko, V.A. Krylov, N.V. Konoshchuck, *Synth. Met.*, 1999, 99, 91.

²²⁴ D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1437.

²²⁵ J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, A.A. Moxey, *J. Electroan. Chem.*, 1998, 459, 57.

²²⁶ J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3528.

²²⁷ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfield, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 273.

polimero per spessori molto minori rispetto a quelli necessari per PET, per il quale si iniziava ad osservare l'n-doping a partire dai 190 nm.

La causa probabile di questa differenza potrebbe essere una diversa morfologia, troppo compatta per PTAT, che non lascia facile accesso al controione TEA^+ necessario a stabilizzare lo stato n-dopato, rendendo ciò possibile solo per spessori molto ridotti.

Come si può osservare, in entrambi i voltammogrammi della PTAT è presente anche un secondo picco catodico, meno intenso rispetto all'n-doping, a circa -1.4 V. Questo si presenta anche in scansione catodica diretta e per ogni spessore esaminato. Inoltre ad esso è associato un picco anodico (a 0.72 V) che si osserva nella scansione successiva, con intensità confrontabile, come mostrato nella figura 4.15

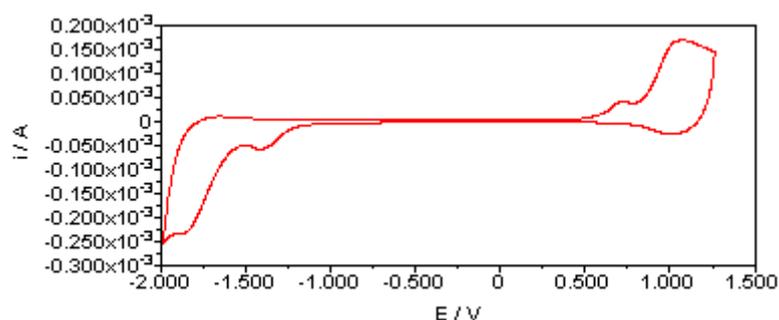


Figura 4.15 - Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PTAT. Scansione successiva a quella presentata in figura 4.14.

Poiché il picco catodico si presenta in scansione catodica diretta, non può essere attribuibile a fenomeni di charge trapping, che sono dovuti a non completo de-doping. Dunque si potrebbe trattare, come ipotizzato anche da Rudge e Gottesfeld²²⁸, di un picco dovuto ad un contaminante presente in soluzione che si genera attraverso l'ossidazione e la riduzione del solvente, e che viene adsorbito sulla superficie o intrappolato nel *bulk* del polimero. Questa spiegazione appare plausibile dal momento che in altre caratterizzazioni svolte a partire da una soluzione di monomero differente, tale prepicco a -1.4 V non si osserva.

²²⁸ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfield, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 273.

4.2.3 PTAF4

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

Nella caratterizzazione in CH₂Cl₂ è stato osservato il sistema di p-doping e de-doping della PTAF4, mostrato in figura 4.16, a valori di potenziale rispettivamente di 0.93 V e 0.52 V. Come nel caso di PET e PTAT non è stato possibile osservare processi catodici. Si è proceduto dunque alla caratterizzazione in CH₃CN.

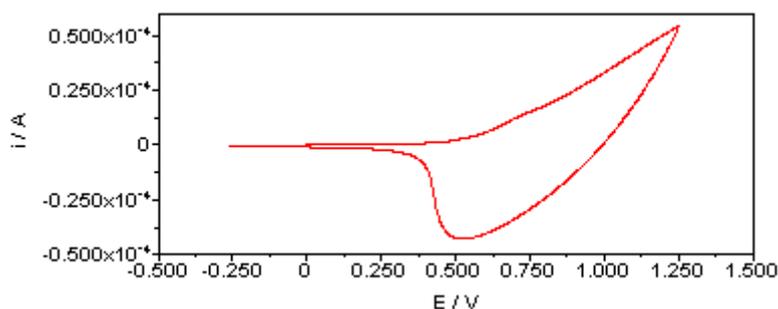


Figura 4.16 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ di un film di PTAF4.

Caratterizzazione in CH₃CN

In figura 4.17 è mostrata la caratterizzazione di un film di PTAF4 con una carica Q_{dep} di 3.11 mC e uno spessore di 65 nm. Si osserva il sistema di p-doping e de-doping a 1.16 V e 1.07 V, e un sistema catodico a -1.7 V attribuibile, in analogia con quanto discusso per la PTAT, all'n-doping.

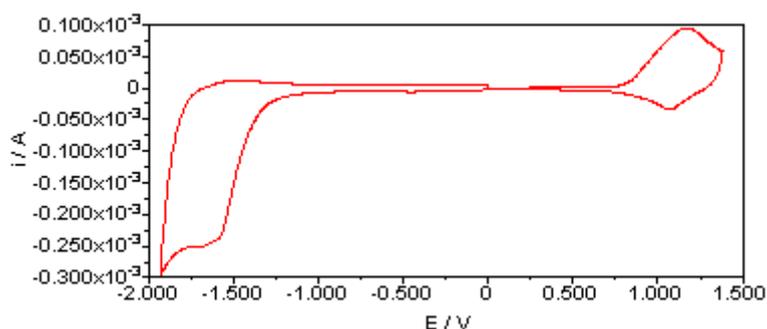


Figura 4.17 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₃CN/TEAPF₆ di un film di PTAF4. $Q_{\text{dep}} = 3.11$ mC; spessore = 65 nm.

I vari depositi caratterizzati hanno spessori compresi tra i 134 e i 34 nm, e il sistema di n-doping è osservabile per spessori inferiori a circa 80 nm. Anche in questo caso, come osservato per PET, non è dunque necessario avere film sottili quanto la PTAT (che necessitava di spessori di circa 20 nm) per poter osservare l'n-doping.

4.2.4 PTAF5

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

Nella caratterizzazione in CH₂Cl₂ è stato osservato il sistema di p-doping e de-doping della PTAF5, mostrato in figura 4.18, a valori di potenziale rispettivamente di 1.15 V e 0.99 V. Come nei casi precedenti non è stato possibile osservare processi catodici. Si è proceduto dunque alla caratterizzazione in CH₃CN.

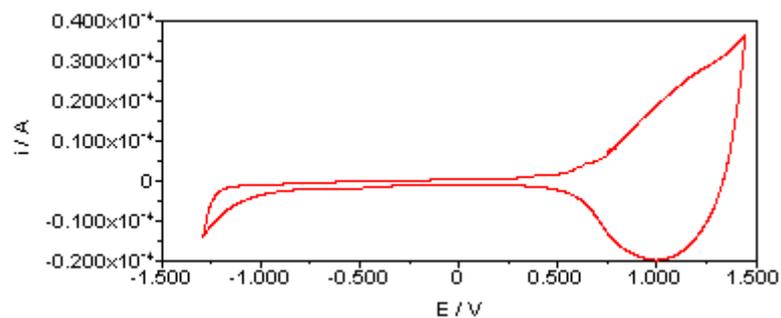


Figura 4.18 - Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ di un film di PTAF5.

Caratterizzazione in CH₃CN

In figura 4.19 è mostrata una caratterizzazione di PTAF5 in CH₃CN. Si osserva a 1.21 V e 1.05 V il sistema di p-doping e de-doping, mentre nella regione catodica è presente a -1.85 V il sistema di n-doping, con rispettivo de-doping a -1.53 V.

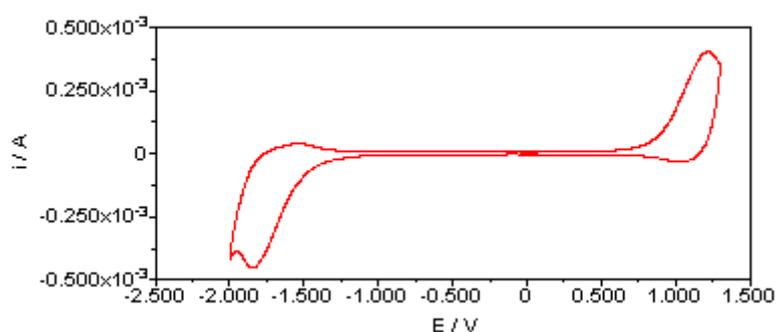


Figura 4.19 – Caratterizzazione voltammetrica in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TEAPF}_6$ di un film di PTAF5. $Q_{\text{dep}} = 2.89 \text{ mC}$; spessore = 60 nm.

Da un esame di tutte le caratterizzazioni svolte è stato osservato che il picco catodico si osserva anche per vari spessori polimerici, fino a circa 150 nm. La morfologia della PTAF5 evidentemente è porosa in misura adeguata per consentire l'accesso del controione.

4.2.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In tabella 4.1 sono riassunti i risultati delle caratterizzazioni elettrochimiche di tutti i polimeri esaminati nel paragrafo precedente, insieme alla PTT citata per confronto (sintetizzata precedentemente e descritta nell'introduzione).

Tabella 4.1 - Riassunto delle proprietà redox osservate nelle caratterizzazioni dei polimeri in CH_3CN .

	E_{ox}^{a}	$E_{\text{rid}}^{\text{a}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{ox b}}$	$E_{\text{onset}}^{\text{rid b}}$	$E_{\text{g EC}}$	x_{p}^{c}	x_{n}^{c}
PET	+1.15 V	-1.73 V	0.76 V	-1.31 V	2.07 eV	0.06	0.06
PTTT	+1.17 V	-1.93 V	0.77 V	-1.56 V	2.33 eV	0.12	0.05
PTAT	+1.11 V	-1.83 V	0.78 V	-1.27 V	2.05 eV	0.19	0.25
PTAF4	+1.12 V	-1.76 V	0.78 V	-1.32 V	2.10 eV	0.25	0.13
PTAF5	+1.19 V	-1.83 V	0.88 V	-1.27 V	2.15 eV	0.21	0.25

a: Valore medio tra 4 caratterizzazioni.

b: E_{onset} : calcolato dal voltammogramma al 10% del valore di corrente massima. Valori medi tra varie caratterizzazioni.

c: Doping level, calcolati secondo il metodo II descritto nel cap. 1.2.2.1. Massimi valori ottenuti.

POTENZIALI REDOX

I risultati mostrati derivano da una serie di caratterizzazioni.

I potenziali di ossidazione e riduzione sono tutti sostanzialmente simili tra loro, e ciò è attribuibile al fatto che la porzione tiofenica responsabile del p-doping è analoga in tutti i polimeri. Considerando che i) i potenziali riportati in tabella sono risultato della media di una serie di caratterizzazioni e ii) nel paragrafo precedente abbiamo osservato come i potenziali di p- e n-doping variano con il variare dello spessore, risulta difficile trarre informazioni sull'influenza delle variazioni strutturali sul comportamento elettrochimico.

HOMO E LUMO

Dai risultati delle caratterizzazioni elettrochimiche sono stati calcolati i band gap elettrochimici. La voltammetria ciclica rappresenta infatti un metodo per stabilire le energie relative di HOMO e LUMO, tramite i valori di *onset* rispettivamente per l'ossidazione e per la riduzione. Il potenziale di *onset* rappresenta il potenziale in cui inizia l'iniezione di lacune ed elettroni rispettivamente nell'HOMO e nel LUMO, e costituisce perciò un parametro più adeguato per questo tipo di valutazione rispetto a $E_p/2$.

Tramite la differenza tra il potenziale di *onset* di ossidazione e il potenziale di *onset* di riduzione è stato stimato il band gap elettrochimico, $E_{g_{EC}}$.

Si può osservare che la PTTT presenta un band gap notevolmente superiore rispetto PTAT, PTAF4 e PTAF5, e questo indica che l'introduzione del triplo legame in una certa misura ha incrementato l'estensione della coniugazione della molecola rispetto ad una situazione in cui è presente uno *spacer* di tipo saturo.

Per quanto riguarda la serie di polimeri acetilenici possiamo notare che:

- i) rispetto al precursore PET privo di sostituente azotato, la PTAT ha un $E_{g_{EC}}$ inferiore, mentre le due PTAF hanno un $E_{g_{EC}}$ superiore;
- ii) osservando i tre polimeri sostituiti con la funzionalità azotata si osserva che la PTAT ha il valore di $E_{g_{EC}}$ inferiore, dunque la funzionalizzazione

terpiridinica sembra essere migliore rispetto a quella di tipo fenantrolinico;

- iii) paragonando i due polimeri funzionalizzati con la fenantrolina, ma in posizioni differenti, si può osservare che la PTAF4 ha un $E_{g_{EC}}$ inferiore rispetto alla PTAF5.

In figura 4.20 sono mostrati i livelli energetici di HOMO e LUMO, come determinati dai potenziali di *onset*^{229,230}, le cui energie sono riportate in tabella 4.2:

$$\text{HOMO} = -e(E_{\text{ox}}+4.71) \text{ (eV)};$$

$$\text{LUMO} = -e(E_{\text{red}}+4.71) \text{ (eV)};$$

$$E_{g_{EC}} = e(E_{\text{ox}}-E_{\text{red}}) \text{ (eV)}$$

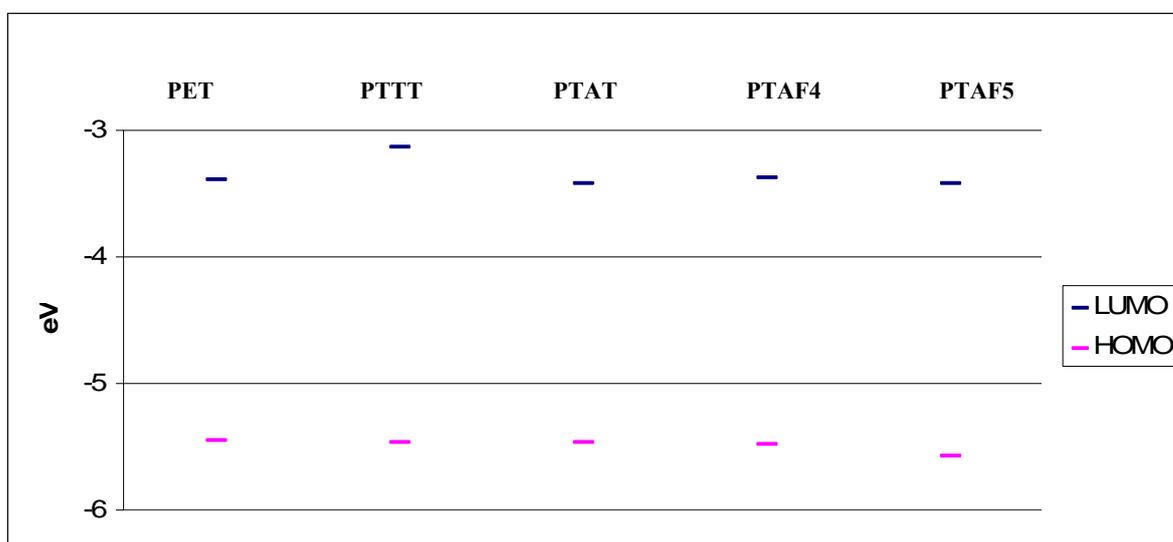


Figura 4.20 – Diagramma delle energie relative di HOMO e LUMO, valutate dai potenziali di *onset*, dei polimeri considerati.

²²⁹ T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, J. Mater. Chem., 2003, 13, 1316.

²³⁰ J. Hou, L. Huo, C. He, C. Yang, Y. Li, Macromolecules, 2006, 39, 594.

Tabella 4.2 – Valori delle energie degli orbitali HOMO e LUMO calcolate a partire dai potenziali di *onset* dei polimeri.

	PET	PTTT	PTAT	PTAF4	PTAF5
LUMO (eV)	-3,39	-3,14	-3,42	-3,38	-3,43
HOMO (eV)	-5,46	-5,47	-5,48	-5,48	-5,58

La riduzione del band gap osservata tra PTTT e gli altri polimeri è principalmente dovuta all'abbassamento del livello del LUMO, mentre l'effetto sull'HOMO è moderato.

Un tale abbassamento del LUMO è stato osservato in presenza di sostituenti elettron-attrattori e si correla alla conseguente facilità di riduzione in loro presenza²³¹.

Per cercare di razionalizzare quanto accade nel nostro caso possiamo confrontare la situazione in PTTT e PTAT. Si può osservare un notevole abbassamento del LUMO della PTAT rispetto al LUMO della PTTT. Tale diminuzione può essere attribuita all'effetto elettron attrattore dello spacer etinilenico in PTAT, come suggerito anche da un confronto tra PTTT e PET.

Tuttavia tra PTAT, PTAF4 e PTAF5, a parità di *spacer* insaturo, le energie di HOMO e LUMO appaiono scarsamente influenzate dal cambiamento di sostituito in posizione 3.

Studi teorici preliminari di dinamica molecolare sono stati eseguiti dal gruppo di ricerca di Chimica Fisica sul monomero TAF5 e vari oligomeri da esso originati²³².

I risultati sinora ottenuti hanno posto in evidenza che:

- i) all'aumentare della lunghezza della catena tiofenica i valori energetici del band gap e degli orbitali di frontiera tendono asintoticamente ad un valore limite: ciò comporta che nello studio di sistemi polimerici di questo tipo è possibile estrapolare i valori energetici di HOMO e LUMO, e la loro differenza, per un polimero a base tiofenica attraverso i calcoli su piccoli oligomeri ($n = 3$),
- ii) il sostituito sul tertiofene si dispone trasversalmente rispetto al piano tiofenico minimizzando così gli effetti repulsivi con la catena oligomerica;

²³¹ M. Al-Anber, B. Milde, W. Alhalasah, H. Lang, R. Holze, *Electrochim. Acta*, 2008, 53, 6038.

²³² C. Mura, Tesi di Laurea, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2008-2009.

- iii) l'introduzione del sostituente nella catena politiofenica causa una leggera torsione delle molecole di tiofene laterali, con la conseguente perdita di planarità dello scheletro politiofenico.

Si pensa che il comportamento osservato nei punti ii) e iii) per quanto riguarda la TAF5 e i suoi oligomeri possa verificarsi anche nel caso della TAF4 e della TAT, e sia responsabile della scarsa differenza osservata nei valori energetici degli orbitali al variare del sostituente.

DOPING LEVELS

In tabella 4.1 sono mostrati i massimi livelli di doping ottenuti per ciascun polimero. Questi valori sono in linea con quelli riscontrati in letteratura per vari politiofeni: tra 0.07 e 0.50)^{9,233} per il p-doping e tra 0.05 e 0.26⁹ per l'n-doping.

Tuttavia bisogna sottolineare che valori superiori a 0.26 sono considerati sovrastimati, in quanto il massimo livello di doping per i polimeri conduttori generalmente non supera il 25%^{234,235}, e corrisponde ad 1 carica per 4 unità monomeriche (consistente con la configurazione del polarone, che si estende per circa 4-5 unità monomeriche, considerando come unità monomerica un anello tiofenico), e cioè 0.25 cariche per unità monomerica. Alla luce di queste considerazioni i livelli di doping da noi riscontrati tra 0.06 e 0.25 per il p-doping sono dunque dei buoni valori e indicano che nei film polimerici da noi caratterizzati il polarone è costituito da un'estensione minima di 1 carica su 15 unità monomeriche ($x = 0.06$) e da un'estensione massima di 1 carica su 4 unità monomeriche ($x = 0.25$). Per quanto riguarda i livelli di n-doping, spesso si registrano valori molto inferiori rispetto al livello di p-doping, e questo è legato al fatto che l'n-doping avviene solo in film sottili, dove la capacità di diffusione del controione attraverso il film è migliore²³⁶.

Questo è stato osservato anche nelle nostre caratterizzazioni, sia per quanto riguarda il livello di p- che di n-doping, come evidente ad esempio nel caso di PTAF5; $x_p =$

²³³ S.C. Ng, P. Fu, W.-L. Yu, H.S.O. Chan, K.L. Tan, *Synth. Met.*, 1997, 87, 119.

²³⁴ J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, 92, 711.

²³⁵ P. Novak, K. Müller, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 207.

²³⁶ D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1437.

0.21 e $x_n = 0.26$ per un film spesso 60 nm, e $x_p = 0.06$ e $x_n = 0.05$ per un film spesso 141 nm.

4.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA

4.3.1 CARATTERIZZAZIONE SPETTROELETTROCHIMICA

La caratterizzazione spettroelettrochimica ha permesso di studiare, tramite spettroscopia UV-Vis, il comportamento dei polimeri associato ai fenomeni di doping elettrochimico.

Esperimenti di spettroelettrochimica rivelano infatti proprietà chiave dei polimeri conduttori quali il band gap (E_g) e gli stati intragap che appaiono durante il doping, caratteristici dei trasportatori di carica coinvolti, come descritto nel cap. 1.2.2.

Le prove di spettroelettrochimica sono state effettuate su polimeri depositati su vetro ITO in CH_2Cl_2 tramite cronoamperometria, secondo la procedura descritta nel Cap. 2.1.5. I potenziali da applicare sono stati determinati tramite una preventiva caratterizzazione di voltammetria ciclica su ITO, e i tempi di deposizione sono stati valutati caso per caso, in modo tale da ottenere depositi con cariche, e dunque spessori, più simili possibile tra loro.

4.3.1.1 PET

Il PET è stato elettrodepositato su vetro ITO ad un potenziale di +1.20 V per un tempo di 70 s, e successivamente ad un potenziale di 0 V per 120 s per neutralizzare il polimero.

Il polimero ottenuto ha una $Q_{\text{dep}} = 16.8$ mC e uno spessore di 28 nm.

Sul film polimerico è stato eseguito dapprima lo spettro del polimero neutro, mostrato nell'inserto in alto a destra della figura 4.21.

Lo spettro UV-Vis del polimero neutro è caratterizzato dalla presenza di una banda a 456 nm, attribuibile alle transizioni $\pi-\pi^*$, e una spalla a circa 750 nm.

Dalla caratterizzazione UV-Vis nello stato neutro è possibile calcolare il valore di band-gap ottico (E_{gOPT}) del materiale: si valuta il valore di onset (cioè la λ corrispondente al 10% dell'altezza massima del picco di assorbimento) e si applica l'equazione $E = hc/\lambda$ (dove $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s, costante di Plank, $c = 2.998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹,

velocità della luce). Considerando il fattore di conversione da J a eV ($1 \text{ J} = 6.242 \cdot 10^{18} \text{ eV}$) si ottiene l'espressione $E=1239.81/\lambda$.

Applicando questa formula abbiamo calcolato per il PET neutro un band-gap ottico di 2.10 eV.

Al polimero neutro sono stati applicati a questo punto potenziali sempre crescenti, e dopo l'applicazione di ogni potenziale è stato registrato lo spettro UV-Vis. La loro sovrapposizione è mostrata sempre in figura 4.21.

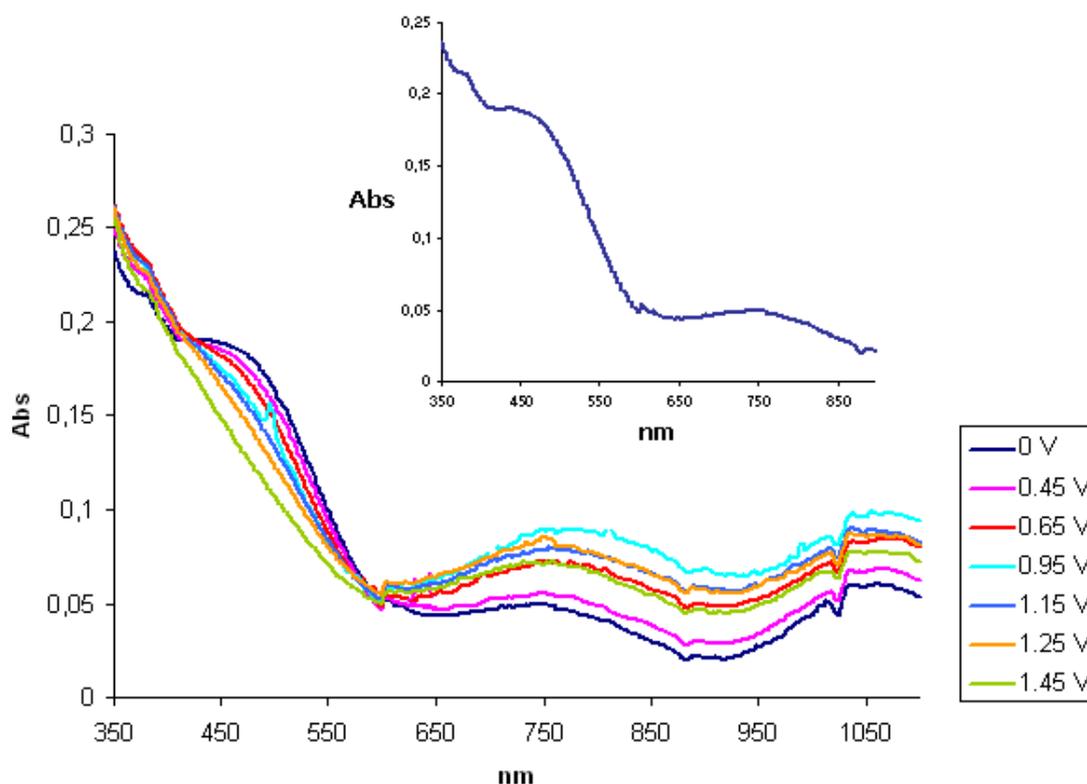


Figura 4.21 – Spettri di assorbimento di PET per valori di potenziale tra 0.0 V e 1.45 V. In alto a destra: spettro di assorbimento del PET neutro.

Da tale sovrapposizione si può osservare come, all'aumentare del potenziale di ossidazione, diminuisce l'intensità della banda del polimero neutro a 456 nm e aumenta di intensità la banda a ca. 750 nm, attribuibile alle transizioni elettroniche del polarone. Dunque la residua presenza di questa banda nel polimero neutro (come osservato nell'inserto) è attribuibile ad una non completa neutralizzazione in fase di deposizione. Si nota inoltre che, per valori di potenziale tra 0.95 V e 1.15 V, la banda

del polimero neutro scompare del tutto ed è presente solo il polimero ossidato. Possiamo inoltre osservare che a lunghezze d'onda ancora maggiori è presente un'ulteriore banda, a circa 1050 nm, corrispondente alla forma bipolaronica del polimero. In particolare osserviamo che essa ha lo stesso andamento della forma polaronica, sia per quanto riguarda la presenza già a partire dal polimero neutro, che per quanto concerne i potenziali in cui diminuisce la sua intensità. Abbiamo dunque osservato come in questo polimero i trasportatori di carica, ad elevati livelli di doping, siano contemporaneamente rappresentati dalla forma polaronica e bipolaronica.

Il fatto che per potenziali superiori a 1.45 V le due forme polaronica e bipolaronica scompaiano è indice della sovraossidazione e distruzione del polimero, che a questi potenziali è inevitabile (comportamento tipico del politiofene, definito *paradosso del politiofene*)²³⁷.

Si può inoltre notare la presenza, a circa 590 nm, di un punto isosbestico. Esso rappresenta l'equilibrio tra la forma neutra e la forma polaronica, e indica una distribuzione stretta dei pesi molecolari delle catene polimeriche.

4.3.1.2. PTAT

La PTAT è stata elettrodepositata su vetro ITO ad un potenziale di +1.15 V per un tempo di 50 s, e successivamente ad un potenziale di 0 V per 60 s per neutralizzare il polimero.

Il polimero ottenuto ha una $Q_{\text{dep}} = 24.7$ mC e uno spessore di 55 nm.

Sul film polimerico è stato eseguito dapprima lo spettro del polimero neutro, mostrato nell'inserito in alto a destra della figura 4.22, caratterizzato dalla presenza di una banda a 460 nm, attribuibile alle transizioni π - π^* .

Il valore di $E_{g \text{ OPT}}$ calcolato dalla caratterizzazione UV-Vis dello stato neutro è per la PTAT uguale a 1.84 eV.

²³⁷ B. Krische, M. Zagorska, Synth. Met., 1989, 28, C263.

Al polimero neutro sono stati applicati potenziali sempre crescenti, e dopo l'applicazione di ogni potenziale è stato registrato lo spettro UV-Vis. La loro sovrapposizione è mostrata in figura 4.22.

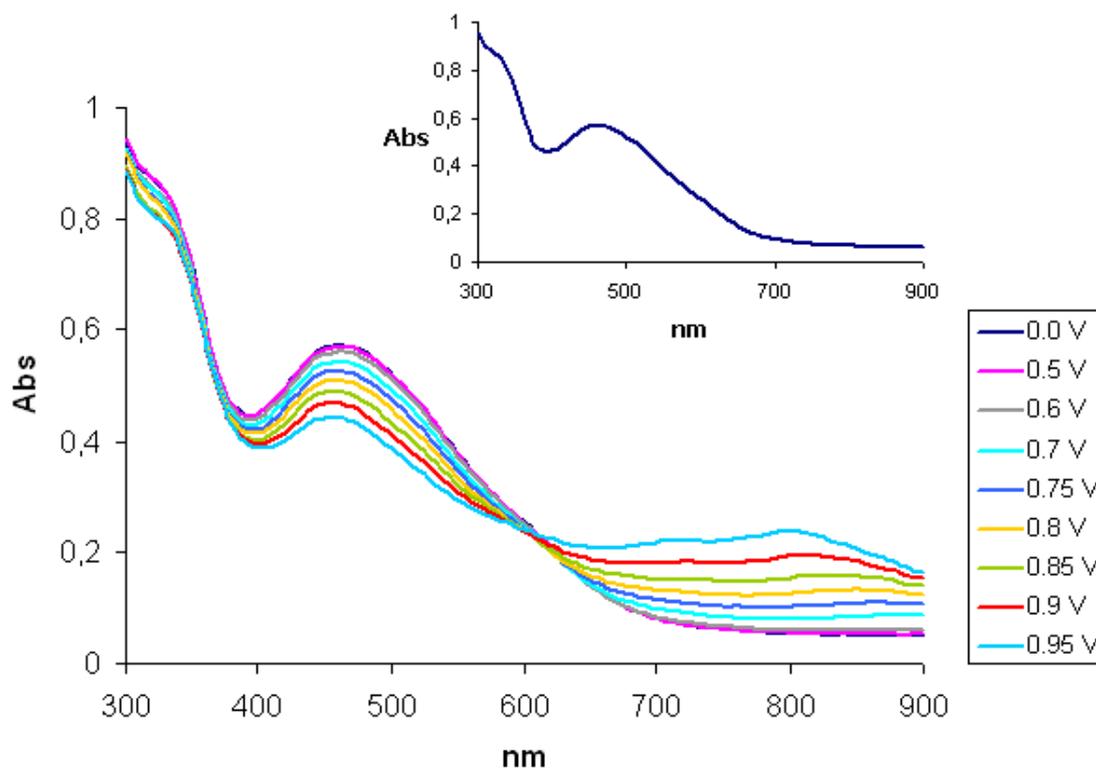


Figura 4.22 – Spettri di assorbimento di PTAT per valori di potenziale tra 0.0 V e 0.95 V. In alto a destra: spettro di assorbimento della PTAT neutra.

Da tale sovrapposizione si può osservare come, all'aumentare del potenziale di ossidazione, diminuisce l'intensità della banda del polimero neutro a 460 nm e aumenta di intensità la banda a ca. 800 nm, attribuibile alle transizioni elettroniche del polarone. Si nota che la forma polaronica inizia a formarsi già a potenziali di circa 0.8 V.

Anche per la PTAT si osserva la presenza di un punto isobestico, indice di una distribuzione di pesi molecolari piuttosto stretta.

Purtroppo nel caso della PTAT, così come nel caso della PTAF4 e PTAF5 (discussi nei paragrafi seguenti) non si è arrivati a lunghezze d'onda superiori (come nel caso

di PET) e non è possibile osservare la banda corrispondente al bipolarone. Si pensa comunque che il comportamento nei tre polimeri funzionalizzati non sia nettamente differente rispetto al precursore PET, e che a lunghezze d'onda maggiori sia possibile anche in questo caso osservare la presenza della forma bipolaronica.

4.3.1.3 PTAF4

La PTAF4 è stata elettrodepositata su vetro ITO ad un potenziale di +1.2 V per un tempo di 70 s, e successivamente ad un potenziale di 0 V per 120 s per neutralizzare il polimero.

Il polimero ottenuto ha una $Q_{\text{dep}} = 20.4$ mC e uno spessore di 24 nm.

Sul film polimerico è stato eseguito dapprima lo spettro del polimero neutro, mostrato nell'inserto in alto a destra della figura 4.23, che evidenzia la presenza di una banda a 434 nm, attribuibile alle transizioni π - π^* .

Il valore di $E_{g \text{ OPT}}$ calcolato dalla caratterizzazione UV-Vis dello stato neutro è per la PTAF4 uguale a 1.72 eV. Al polimero neutro sono stati applicati a questo punto potenziali sempre crescenti, e dopo l'applicazione di ogni potenziale è stato registrato lo spettro UV-Vis. La loro sovrapposizione è mostrata in figura 4.23.

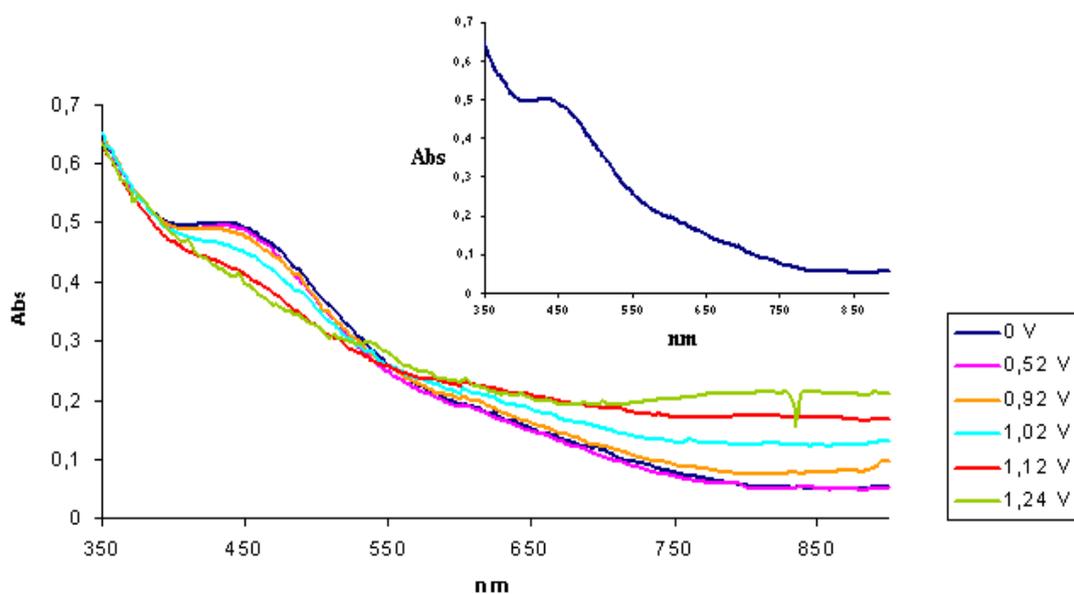


Figura 4.23 – Spettri di assorbimento di PTAF4 per valori di potenziale tra 0.0 V e 1.24 V. In alto a destra: spettro di assorbimento della PTAF4 neutra.

Da tale sovrapposizione si può osservare come, all'aumentare del potenziale di ossidazione, diminuisce l'intensità della banda del polimero neutro a 434 nm e aumenta di intensità la banda a ca. 850 nm, attribuibile alle transizioni elettroniche del polarone. Si nota inoltre che per valori di potenziale di 1.24 V la banda del polimero neutro è scomparsa completamente ed è presente solo il polimero ossidato. Anche per PTAF4 possiamo osservare un punto isosbestico a circa 544 nm (la curva a 1.24 V non rientra bene nel punto isosbestico, ma solo a causa di un disturbo osservato lungo tutta la curva).

4.3.1.4 PTAF5

La PTAF5 è stata elettrodepositata su vetro ITO ad un potenziale di +1.1 V per un tempo di 70 s, e successivamente ad un potenziale di 0 V per 120 s per neutralizzare il polimero.

Il polimero ottenuto ha una $Q_{\text{dep}} = 14.1$ mC e uno spessore di 26 nm.

Sul film polimerico è stato eseguito dapprima lo spettro del polimero neutro, mostrato nell'inserto in alto a destra della figura 4.24. Lo spettro UV-Vis del polimero neutro è caratterizzato dalla presenza di una banda a 436 nm, attribuibile alle transizioni $\pi-\pi^*$.

Il valore di $E_{g \text{ OPT}}$ calcolato dalla caratterizzazione UV-Vis dello stato neutro per la PTAF5 è uguale a 1.89 eV. Al polimero neutro sono stati applicati a questo punto potenziali sempre crescenti, e dopo l'applicazione di ogni potenziale è stato registrato lo spettro UV-Vis. La loro sovrapposizione è mostrata in figura 4.24.

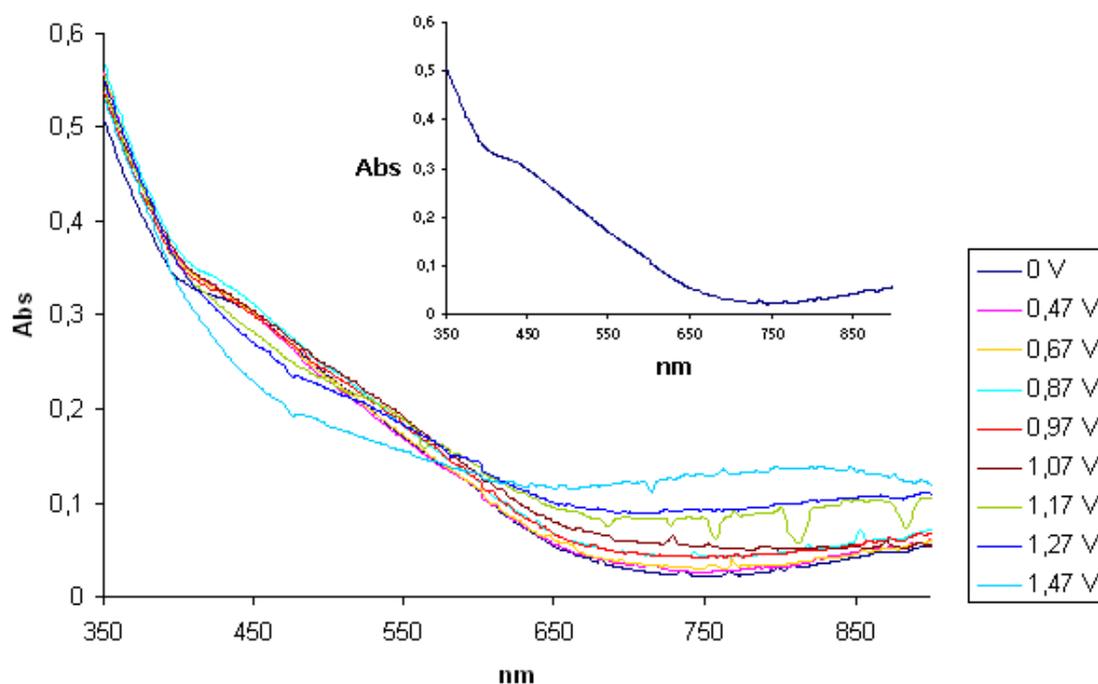


Figura 4.24 – Spettri di assorbimento di PTAF5 per valori di potenziale tra 0.0 V e 1.24 V. In alto a destra: spettro di assorbimento della PTAF5 neutra.

Da tale sovrapposizione si può osservare come, all'aumentare del potenziale di ossidazione, diminuisce l'intensità della banda del polimero neutro a 436 nm e cresce una banda a circa 800 nm, attribuibile alle transizioni elettroniche del polarone. Si nota che la banda del polarone inizia a formarsi per valori di potenziale tra 1.07 V e 1.17 V. Si nota inoltre l'assenza di un punto isosbastico.

4.3.1.5 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In tabella 4.3 sono riportati i dati ottici risultanti dalle caratterizzazioni dei film polimerici su ITO.

Per completezza le caratterizzazioni sono state eseguite sia in CH_2Cl_2 che in CH_3CN , e i risultati ottenuti sono sostanzialmente analoghi.

Tabella 4.3- Risultati delle caratterizzazioni ottiche dei polimeri su elettrodo di ITO.

	λ_{\max}		$E_{g \text{ OPT}}$	
	CH_3CN	CH_2Cl_2	CH_3CN	CH_2Cl_2
PET	458 nm	456 nm	2.06 eV	2.10 eV
PTTT	428 nm	450 nm	2.18 eV	2.16 eV
PTAT	462 nm	460 nm	1.85 eV	1.84 eV
PTAF4	438 nm	434 nm	1.73 eV	1.72 eV
PTAF5	438 nm	436 nm	1.89 eV	1.89 eV

Per quanto riguarda la λ_{\max} i risultati confermano quanto osservato dalla caratterizzazione elettrochimica, cioè che PTTT presenta una minore estensione della coniugazione rispetto agli altri polimeri. Questo aspetto si deduce anche dal valore di $E_{g \text{ OPT}}$, che nella PTTT è notevolmente superiore rispetto agli altri polimeri.

Per quanto riguarda il confronto tra PET, privo di sostituenti azotati, e PTAT, PTAF4 e PTAF5, si osserva che i valori di band gap sono inferiori per i tre polimeri funzionalizzati, rispecchiando un'attesa maggiore estensione della coniugazione. Tale andamento è osservabile anche per quanto riguarda la λ_{\max} corrispondente al polarone: per PET è di 750 nm, mentre per gli altri è a circa 800-850 nm. Tutto ciò conferma che l'introduzione di uno *spacer* di tipo acetilenico è decisivo nel garantire una maggiore estensione della coniugazione all'intera molecola.

In tabella 4.4 è riportato il confronto tra i band gap ottici e i band gap elettrochimici determinati dalle caratterizzazioni voltammetriche.

Tabella 4.4 – Differenze tra i band gap ottici ed elettrochimici dei polimeri (entrambi relativi a caratterizzazioni in CH_3CN).

	$E_{g \text{ OPT}}$	$E_{g \text{ EC}}$	ΔE_{g}
PET	2.06 eV	2.07 eV	0.01
PTTT	2.18 eV	2.33 eV	0.15
PTAT	1.85 eV	2.05 eV	0.20
PTAF4	1.73 eV	2.10 eV	0.37
PTAF5	1.89 eV	2.15 eV	0.26

Si osserva prima di tutto come in linea generale $E_{g\text{ OPT}}$ sia sempre inferiore a $E_{g\text{ EC}}$. Questo comportamento è già stato osservato in letteratura^{238,239,240} ed è dovuto²⁴³ al fatto che il band gap ottico è generalmente sottostimato, in quanto la transizione ottica non rivela la formazione dei trasportatori liberi di carica (buca ed elettroni), bensì la formazione dello stato eccitato, che nei polimeri conduttori è rappresentato dall'eccitone (in cui buca ed elettrone sono legati tramite attrazione elettrostatica). La formazione dei trasportatori liberi a partire dall'eccitone richiederà dunque un'energia ulteriore. Nella determinazione elettrochimica del band gap si utilizzano d'altro canto i potenziali di *onset*, che corrispondono all'iniezione del trasportatore libero, buca o elettrone, rispettivamente nell'HOMO e nel LUMO.

Le differenze riscontrate in letteratura tra $E_{g\text{ OPT}}$ e $E_{g\text{ EC}}$ (ΔE_g) sono comprese tra 0.01 e 0.3-0.4, con qualche esempio di 0.6. Nel nostro caso le differenze osservate sono in linea con tale intervallo.

Se esaminiamo l'andamento dei band gap tra i vari polimeri contenenti lo spacer insaturo, il comportamento osservato è differente tra $E_{g\text{ OPT}}$ e $E_{g\text{ EC}}$.

- Per quanto riguarda il confronto tra PET, privo di sostituenti azotati, e PTAT, PTAF4 e PTAF5, si osserva che i) $E_{g\text{ EC}}$ di PTAT è minore rispetto a PET, mentre PTAF4 e PTAF5 sono maggiori di PET; ii) $E_{g\text{ OPT}}$ è minore rispetto a PET per tutti e tre i polimeri sostituiti.
- Per quanto riguarda il confronto tra PTAT, funzionalizzata con un sostituito terpiridinico e le due PTAF, funzionalizzate con un sostituito fenantrolinico, si osserva che i) $E_{g\text{ EC}}$ di PTAT è inferiore rispetto alle due TAF; ii) $E_{g\text{ OPT}}$ di PTAT è simile a quello della PTAF5, mentre la PTAF4 ha il valore minore di tutte e tre.
- Per quanto riguarda il confronto tra le due PTAF, in cui il sostituito è funzionalizzato in posizione diversa (4 e 5), si osserva che sia $E_{g\text{ EC}}$ che $E_{g\text{ OPT}}$ sono minori per la PTAF4.

²³⁸ T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, J. Mater. Chem., 2003, 13, 1316

²³⁹ S.C. Ng, P. Fu, W.-L. Yu, H.S.O. Chan, K.L. Tan, Synth. Met., 1997, 87, 119.

²⁴⁰ C.J. Neef, I.D. Brotherston, J.P. Ferraris, Chem. Mater., 1999, 11, 1957.

Dal confronto dei valori di $E_{g\text{ OPT}}$ si può notare, innanzitutto, che i polimeri funzionalizzati presentano valori inferiori rispetto al precursore etinilenico (PET). Nel confronto tra PTAT, PTAF5 e PTAF4 si osserva che il valore del band gap diminuisce nell'ordine PTAF5>PTAT>PTAF4, indicando un incremento della coniugazione in questa direzione. Questo comportamento si differenzia da quanto osservato sui corrispondenti monomeri, dove i valori di gap ottico suggerivano per la TAF4 un grado di coniugazione minore rispetto agli altri due, probabilmente a causa i) della distorsione del segmento tertiofenico indotta dal sostituente fenantrolinico e ii) di una asimmetria più marcata rispetto a TAT e TAF5, risultato della sostituzione in posizione laterale (par. 3.3). Tuttavia tali motivazioni possono non essere altrettanto valide nel polimero.

Dal confronto dei valori di $E_{g\text{ EC}}$ si osserva invece l'andamento PTAF5>PTAF4>PTAT, che evidenzia un comportamento diverso per la PTAF4. Tale differenza può essere imputabile ad una poco accurata valutazione del potenziale di *onset* per l'n-doping di PTAF4, a causa della forma piuttosto "slargata" del corrispondente picco catodico.

4.3.2 CARATTERIZZAZIONE IR E GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

I polimeri elettrogenerati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR. Tale caratterizzazione è stata svolta con due intenti: i) eseguire un'analisi di tipo qualitativo; ii) valutare il grado di polimerizzazione.

L'informazione più importante è quella relativa al grado di polimerizzazione, in quanto dalla caratterizzazione ottica, tramite il valore di λ_{max} e del band gap, è possibile avere un'idea della misura dell'estensione della coniugazione dei film polimerici. Tuttavia si tratta di una valutazione indiretta, e non è possibile correlare queste informazioni alla lunghezza delle catene polimeriche.

Tramite il metodo di Furukawa²⁴¹ è possibile determinare questo parametro a partire dalle informazioni ricavate nello spettro IR, come descritto nel Cap. 2.4. Grazie al

²⁴¹ Y. Furukawa, M. Akimoto, I. Harada, Synth. Met., 1987, 18, 151.

rapporto tra le intensità della banda relativa al politiofene terminale e quella relativa ai politiofeni centrali è possibile ricavare la misura del grado di polimerizzazione. Tuttavia questa analisi è risultata complessa per vari fattori:

i) la raccolta di una quantità di materiale adeguata per preparare una pastiglia di KBr, considerando che con una deposizione su una superficie di elettrodo di 0.12 cm^2 si ottiene una quantità di materiale irrisoria. Si è dunque dovuto procedere con parecchie deposizioni per ciascun polimero.

ii) la complessità nella determinazione esatta dell'intensità dei picchi di interesse, in quanto nelle regioni interessate, circa 790 e 690 cm^{-1} sono presenti anche i picchi relativi al sostituito azotato (terpiridinico e fenantrolinico) e all'elettrolita di supporto TEAPF_6 .

4.3.2.1 PET

In figura 4.25 è mostrato lo spettro di PET.

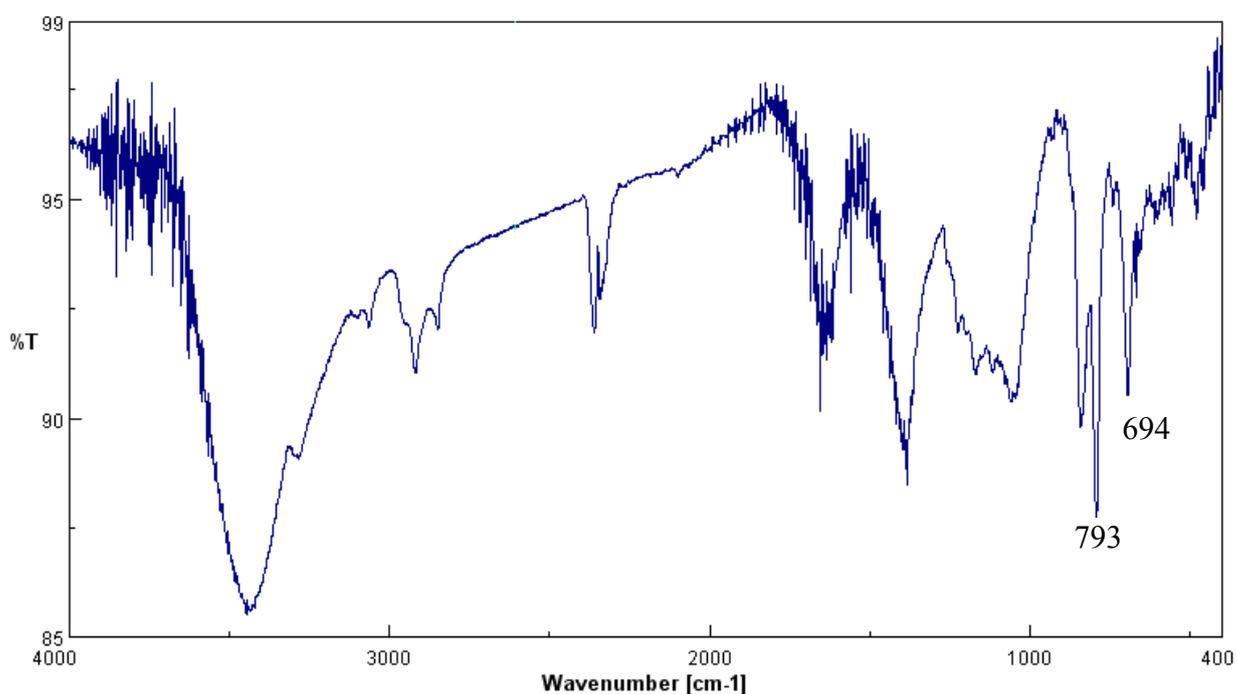


Figura 4.25 – Spettro IR di PET neutro.

Nello spettro possiamo concentrare l'attenzione nella regione tra 900 e 600 cm^{-1} , in cui sono presenti le vibrazioni di bending CH fuori dal piano tipiche dell'anello tiofenico, come descritto nel cap. 2.4. La banda a 793 cm^{-1} è attribuibile all'anello tiofenico 2,5-disostituito, dunque relativa agli anelli centrali nelle catene politiofeniche. L'osservazione di questa banda, e l'assenza di una banda a circa 740, tipica dell'anello tiofenico 2,4 sostituito, esclude la presenza di reazioni collaterali in posizione β durante la polimerizzazione e ci conferma che l'elettropolimerizzazione è avvenuta in posizione α .

La banda a circa 690 cm^{-1} è invece caratteristica dell'anello tiofenico monosostituito in posizione 2, dunque relativa agli anelli terminali nelle catene polimeriche. Tramite la relazione $N_{dp} = 2(R_0/R) + 2$, dove $R_0 = 1.07^{242}$, è stato calcolato che per PET il grado di polimerizzazione N_{dp} è uguale a 5. Dunque possiamo dedurre che il campione di PET caratterizzato sia composto da 15 anelli tiofenici.

Dalla sovrapposizione degli spettri di monomero e polimero (figura 4.26) possiamo osservare chiaramente come nel monomero (linea verde) la banda A_2 sia più intensa rispetto alla banda $A_{2,5}$, mentre nel polimero (linea blu) la situazione sia opposta.

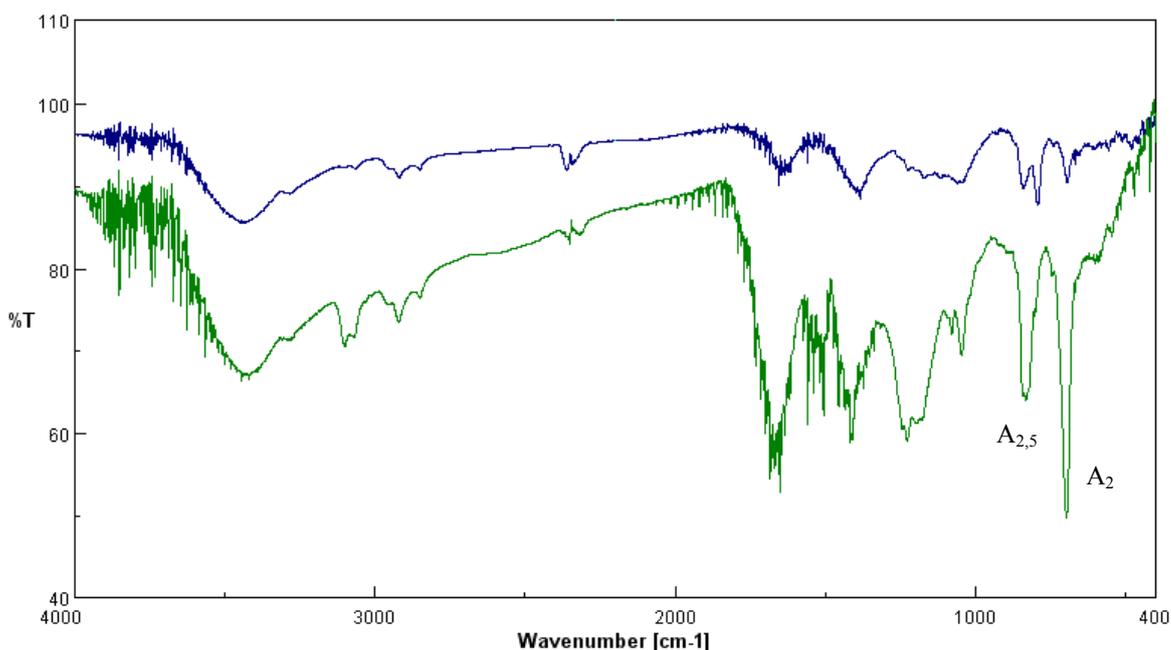


Figura 4.26 – Sovrapposizione degli spettri IR di ET (linea verde) e PET (linea blu).

²⁴² Y. Furukawa, M. Akimoto, I. Harada, Synth. Met., 1987, 18, 151.

4.3.2.2 PTAT

In figura 4.27 è mostrato lo spettro della PTAT (linea blu), sovrapposto a quello del precursore monomero TAT (linea verde).

Possiamo osservare la banda A_2 a 710 cm^{-1} e la banda $A_{2,5}$ a 781 cm^{-1} , come indicato in figura.

Il valore di N_{dp} ricavato è di 5, e indica la presenza di catene polimeriche costituite da circa 15 anelli tiofenici.

Possiamo inoltre osservare come nel polimero l'intensità della banda A_2 sia diminuita rispetto al monomero, in favore della banda $A_{2,5}$.

Nella PTAT si osserva inoltre una banda intensa e ampia a 839 cm^{-1} , che è stata attribuita all'anello tiofenico 2,3,5 sostituito nel caso del poli-3-ariltiofene²⁴³. Nel nostro caso l'intensità di tale banda è attribuibile alla sovrapposizione con una banda osservata anche nel precursore terpiridinico (816 cm^{-1}) e all'elettrolita di supporto TEAPF₆ (838 cm^{-1}), che rimane inevitabilmente inglobato in una qualche misura nel polimero durante la deposizione.

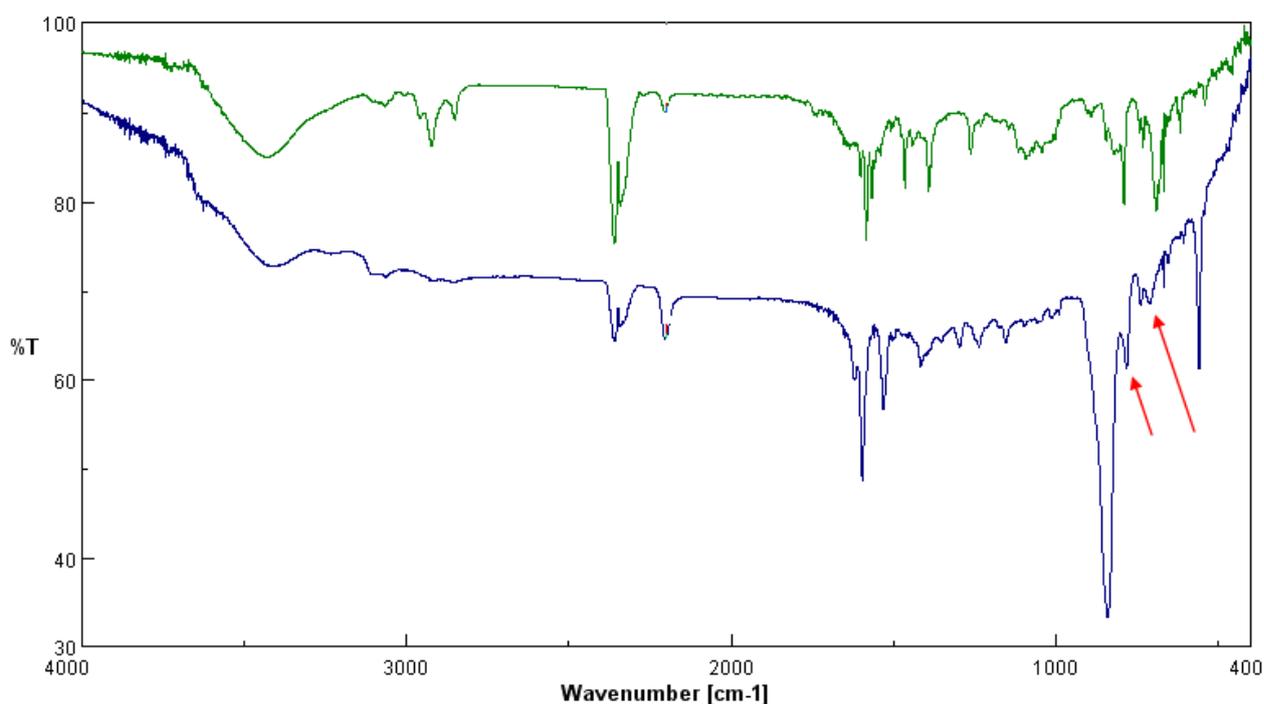


Figura 4.27 – Sovrapposizione degli spettri IR di PTAT neutra (linea blu) e TAT (linea verde).

²⁴³ M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, Makromol. Chem., 1989, 190, 1233.

4.3.2.3 PTAF4

In figura 4.28 è mostrato lo spettro della PTAF4 (linea blu), sovrapposto a quello del precursore monomero TAF4 (linea verde). Lo spettro del polimero appare disturbato e i picchi sono poco intensi, nonostante sia stato eseguito un numero di deposizioni doppio rispetto agli altri polimeri e le cariche di deposizione siano nella media con quelle registrate per la deposizione di PET, PTAT e PTAF5.

Si riesce comunque ad osservare la banda A_2 a 667 cm^{-1} . Per quanto riguarda invece la banda $A_{2,5}$, in genere presente a circa 790 cm^{-1} , essa sembra mascherata da una banda a 842 cm^{-1} , attribuita al tiofene 2,3,5-aril sostituito, che con molta probabilità ingloba sia la banda $A_{2,5}$, che quella del precursore fenantrolinico e dell'elettrolita di supporto. Tuttavia si riesce a distinguere una spalla a 797 cm^{-1} , che rappresenta la banda $A_{2,5}$, ed è quella che è stata utilizzata per il calcolo del grado di polimerizzazione.

Il valore di N_{dp} ricavato è, anche in questo caso, pari a 5, dunque l'attribuzione della spalla a 797 cm^{-1} risulta verosimile.

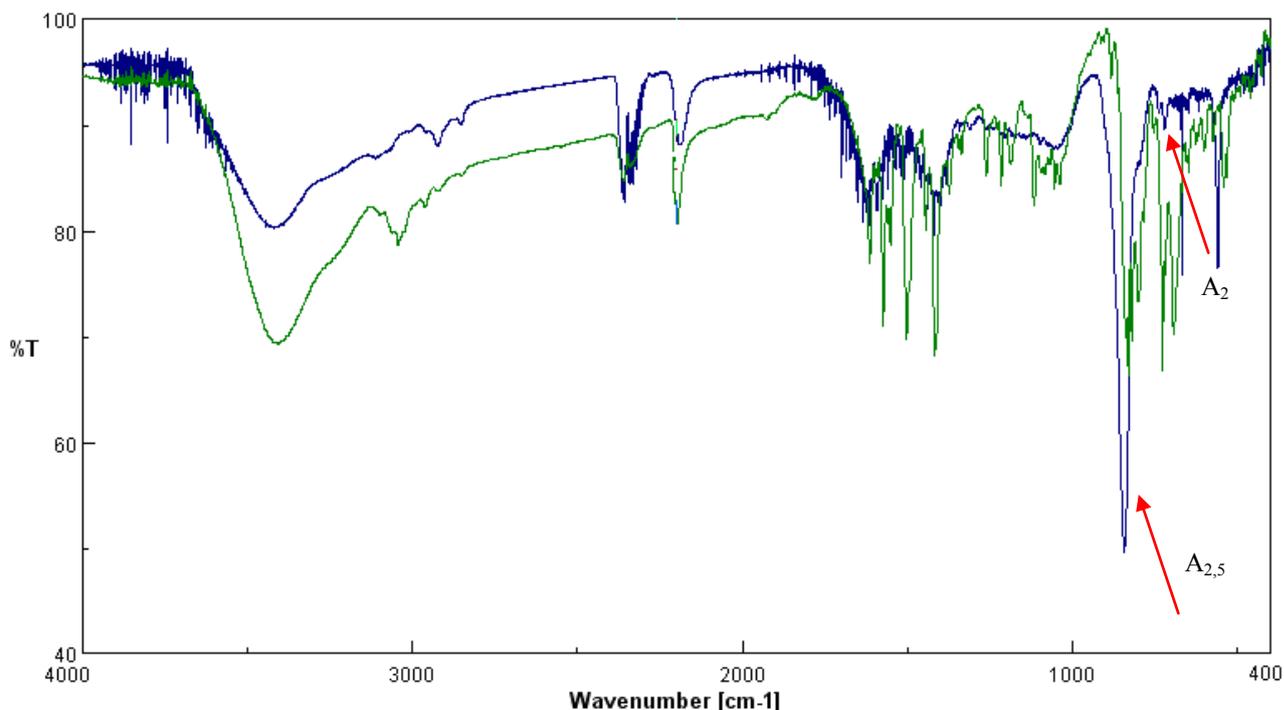


Figura 4.28 – Sovrapposizione di PTAF4 neutra (linea blu) e TAF4 (linea verde).

4.3.2.4 PTAF5

In figura 4.29 è mostrato lo spettro della PTAF5 (linea blu), sovrapposto a quello del precursore monomero TAF5 (linea verde).

Possiamo osservare la banda A_2 a 703 cm^{-1} e la banda $A_{2,5}$ a 802 cm^{-1} , come indicato in figura.

Anche in questo caso la banda $A_{2,5}$ appare ampia, come risultato della sovrapposizione della banda relativa al tiofene 2,5-sostituito, al 2,3,5-sostituito, alla fenantrolina (800 cm^{-1}) e all'elettrolita di supporto (838 cm^{-1}).

Il valore di N_{dp} ricavato è ancora circa 5, indicativo della presenza di catene polimeriche costituite da circa 15 anelli tiofenici. Possiamo osservare anche in questo caso come nel polimero l'intensità della banda A_2 sia diminuita rispetto al monomero, in favore della banda $A_{2,5}$.

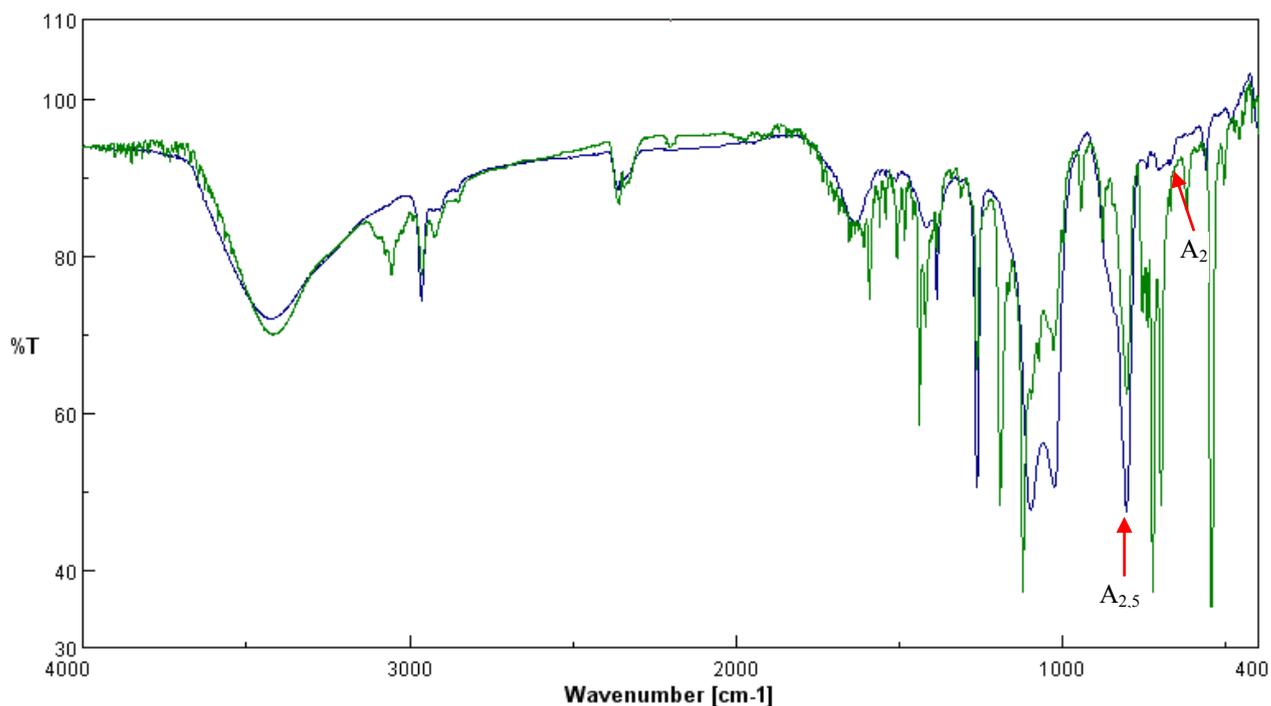


Figura 4.29- Sovrapposizione degli spettri IR della PTAF5 neutra (linea blu) e della TAF5 (linea verde).

4.3.2.5 DISCUSSIONE E RISULTATI

Il grado di polimerizzazione Ndp rilevato è analogo per tutti i polimeri presi in esame. Questo è attribuibile al fatto che la porzione responsabile dell'elettropolimerizzazione, ovvero il frammento tertiofenico, è analoga in tutti i polimeri caratterizzati; quello che cambia è il frammento azotato funzionalizzato in posizione 3 dell'anello centrale del tertiofene. La variazione di tale sostituente, da terpiridina a fenantrolina, pare non avere particolare influenza sul grado di polimerizzazione. Tuttavia appare una totale analogia di comportamento anche tra PET, privo di sostituenti, e i tre polimeri funzionalizzati. Dunque la presenza o l'assenza del sostituente sembrano essere ininfluenti sulla capacità di polimerizzazione; ciò può indicare due situazioni differenti: i) la porzione azotata è isolata rispetto alle catene politiofeniche, dunque non contribuisce all'estensione della coniugazione; ii) la funzionalità azotata è in comunicazione con le catene politiofeniche ma non esercita effetti di tipo elettronico sulla polimerizzazione elettrochimica.

Il grado di polimerizzazione calcolato rivela quindi la formazione di catene polimeriche costituite da pentameri e contenenti 15 anelli tiofenici. Si tratta di catene polimeriche in piena linea con quanto osservato per il politiofene dallo stesso Furukawa²⁴⁴, che ha elettrosintetizzato vari politiofeni a partire dal tiofene in differenti condizioni sperimentali (solvente, temperatura, rapporto monomero:elettrolita), ottenendo politiofeni costituiti da catene lunghe da 10 a 35 anelli tiofenici.

Nel nostro caso ci saremmo aspettati un risultato ancora inferiore all'ottenimento di pentameri, dal momento che il monomero di partenza è costituito non dal tiofene bensì dal tertiofene.

Infatti dati di letteratura basati su uno studio comparativo tra il politiofene originato rispettivamente da tiofene, bitiofene, e tertiofene, indicano che quando si utilizza il tertiofene si ottengono polimeri con una minore estensione della coniugazione²⁴⁵. Dunque, l'incremento di coniugazione del monomero porta alla formazione di

²⁴⁴ M. Akimoto, Y. Furukawa, H. Takeuchi, I. Harada, *Synth. Met.*, 1986, 15, 353.

²⁴⁵ J. Roncali, F. Garnier, *Synth. Met.*, 1986, 15, 323.

polimeri con un minor grado di coniugazione. Questo è dovuto a due fattori: i) l'incremento della lunghezza di catena del monomero di partenza porta ad una maggiore stabilità del radicale catione e dunque ad una diminuzione della sua reattività nei confronti del coupling con altri radicali cationi; ii) è stato dimostrato che, all'aumentare della lunghezza di catena del monomero di partenza, la densità elettronica dell'elettrone spaiato diventa progressivamente equivalente tra le posizioni α e β .

Nel nostro caso il monomero è costituito da un tertiofene funzionalizzato con un triplo legame, e la presenza di quest'ultimo potrebbe stabilizzare ulteriormente il radicale catione: per questo motivo ci saremmo aspettati catene polimeriche ancora più corte.

Tuttavia esistono casi di catene polimeriche a base tiofenica anche più lunghe rispetto a quanto riportato da Furukawa, come riportato da Zotti²⁴⁶ e da Roncali²⁵⁰.

Nel primo caso sono citati Ndp da 10 a 70, corrispondenti a catene polimeriche lunghe da 20 a 140 anelli tiofenici (fig. 4.30 a), e nel secondo Ndp da 100 a 300, corrispondenti a polimeri lunghi da 100 a 300 unità tiofeniche (Fig. 4.30 b).

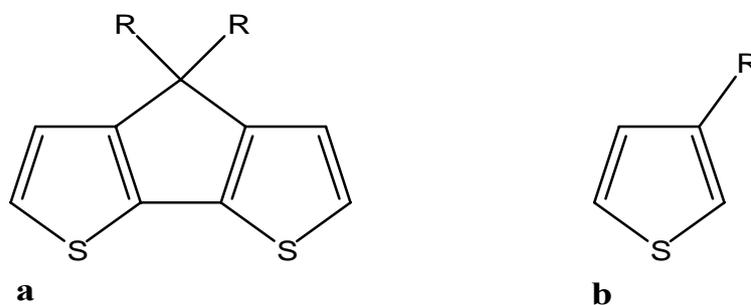


Figura 4.30 – Monomeri utilizzati da Zotti e Roncali.

In entrambi i casi si tratta di strutture contenenti sostituenti alchilici con carattere elettron-donatore, che rendono particolarmente reattivo il radicale catione.

E' inoltre da notare che il grado di polimerizzazione dipende dal materiale elettrodico e dal solvente utilizzati. Per il PT è stato osservato un valore di Ndp di 50

²⁴⁶ G. Zotti, G. Schiavon, *Macromolecules*, 1994, 27, 1938.

in solvente policarbonato su elettrodo lavorante di Al e Fe, e 120 su Pt, e ancora minore in solventi come CH_2Cl_2 (circa 15 in tutti e tre gli elettrodi)²⁴⁷.

²⁴⁷ S. Aeiach, E. Bazzaoui, P.C. Lacaze, J. Electroan. Chem., 1997, 434, 153.

4.4 MORFOLOGIA

4.4.1 PTAT

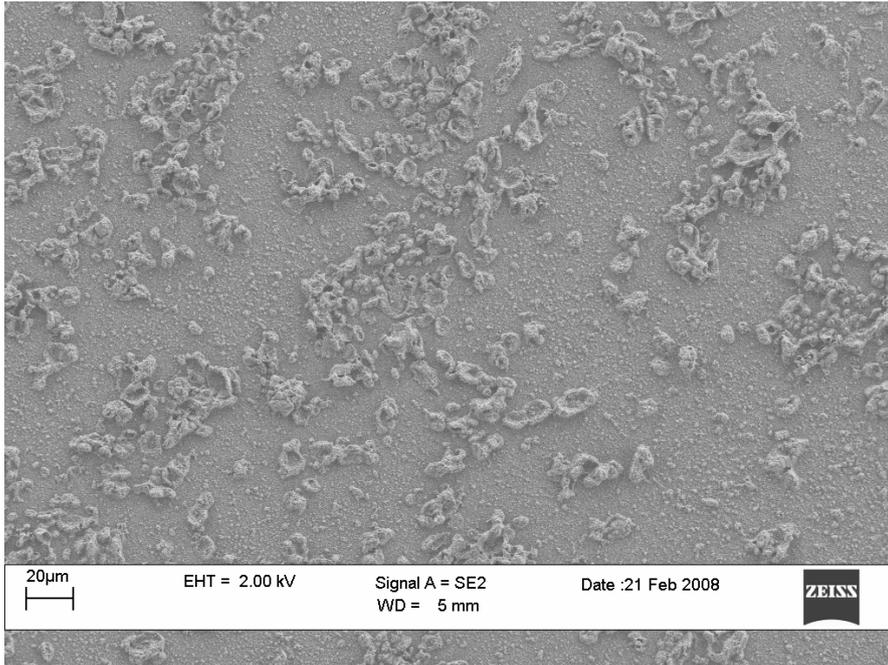
La PTAT depositata su ITO è stata analizzata al microscopio a scansione elettronica (SEM).

Sono stati generati tre depositi polimerici, PTAT 1, PTAT 2 e PTAT 3, con Q_{dep} e spessori diversi, a partire da una soluzione 5 mM di TAT in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M.

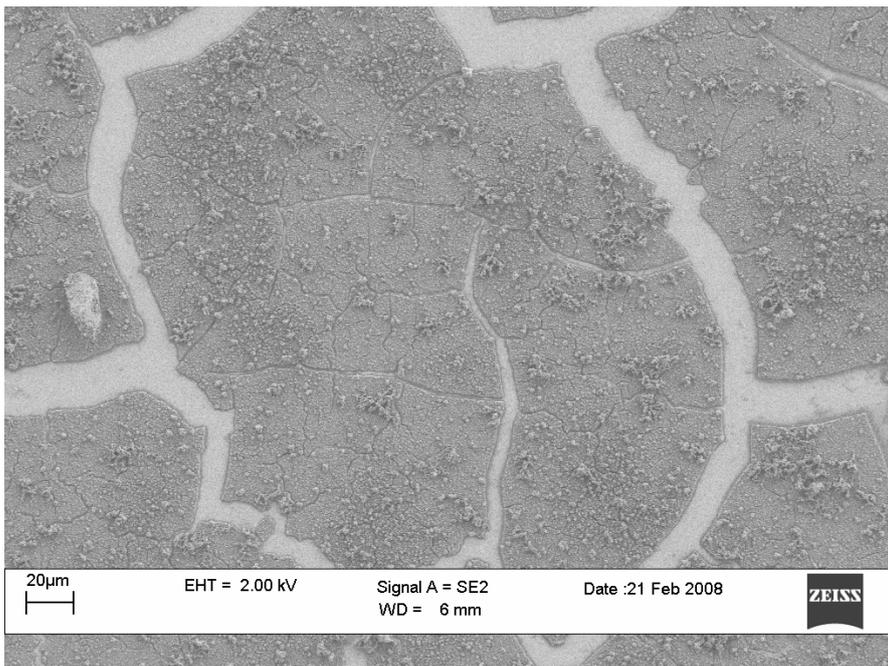
In figura 4.33 sono riportate le immagini dei tre depositi di PTAT. Nel primo campione, che corrisponde al deposito più sottile, (fig.4.33a, 125 nm), si osserva la presenza di un primo strato di polimero e la successiva formazione di agglomerati globulari. Questa morfologia è coerente, come riportato nel cap. 1.2.4, con un meccanismo di nucleazione e crescita in due step: dapprima uno step di nucleazione istantanea bidimensionale, IN2D, che porta alla formazione di uno strato bidimensionale, e successivamente un secondo stadio che coinvolge la nucleazione e la crescita in tre dimensioni. In questo caso la nucleazione è stata interrotta prima che i nuclei abbiano raggiunto dimensioni tali per poter coalescere: gli agglomerati che si osservano sono infatti lontani tra loro e si osservano agglomerati di dimensioni diverse, evidenza di una nucleazione eterogenea.

All'aumentare dello spessore (campione PTAT 2, circa 140 nm), si osserva in figura 4.33b una maggiore omogeneità nella dimensione degli agglomerati, che tuttavia non hanno ancora formato un ricoprimento omogeneo. Si osserva ancora chiaramente lo strato polimerico sottostante, che in questo caso non è a sua volta omogeneo.

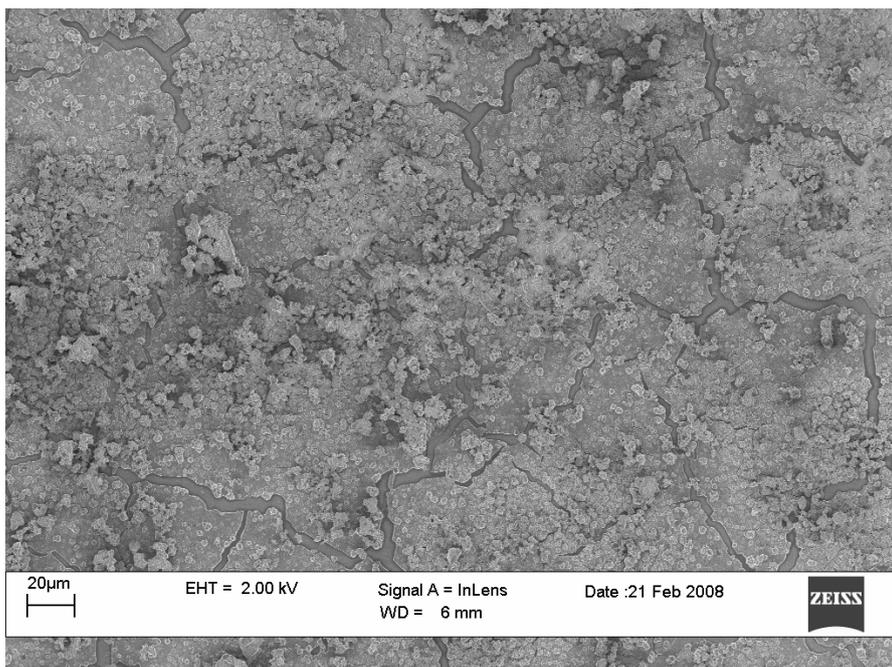
Quando lo spessore viene incrementato in una certa misura (fino a 250 nm), aumentando il tempo di deposizione da 1200 s a 2057 s, si osserva che i grani formati per coalescenza dei nuclei sono aumentati di dimensioni e si sono agglomerati tra loro per dare grani più grandi. In questo caso il tempo di deposizione più lungo ha consentito, dopo la fase IN2D, la seconda fase di nucleazione progressiva in tre dimensioni, PN3D in misura più completa. Si osserva sempre la presenza di fratture nello strato bidimensionale sottostante, come nel caso del deposito di 140 nm.



a



b

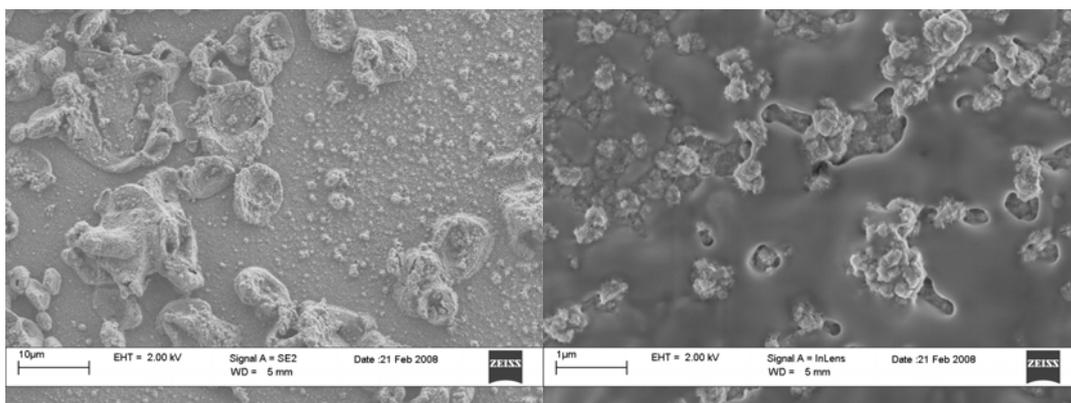


c

Figura 4.33 – Immagini SEM di diversi depositi di PTAT con spessori sempre maggiori: **a) PTAT 1**: $t = 1200$ s, $Q_{dep} = 66$ mC, $d = 125$ nm ; **b) PTAT 2**: $t = 1200$ s, $Q_{dep} = 75$ mC, $d = 138$ nm ; **c) PTAT 3**: $t = 2057$ s, $Q_{dep} = 133$ mC, $d = 250$ nm.

Ingrandimenti ulteriori consentono di osservare meglio alcune delle caratteristiche sopra citate.

In figura 4.34 si osserva meglio la disomogeneità dei nuclei del campione PTAT 1 (fig. 4.34a) e la formazione degli agglomerati a partire dallo strato bidimensionale sottostante.

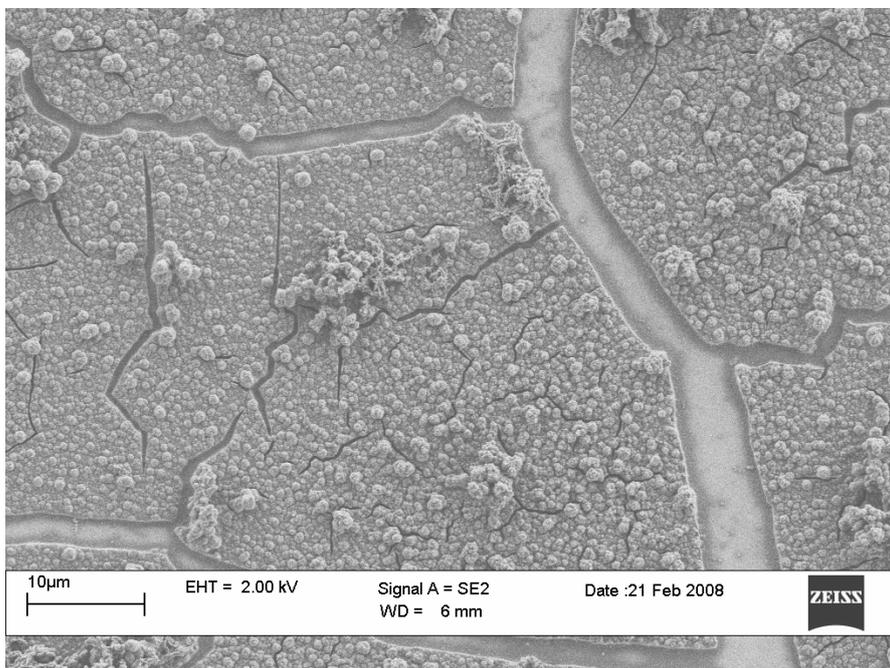


a

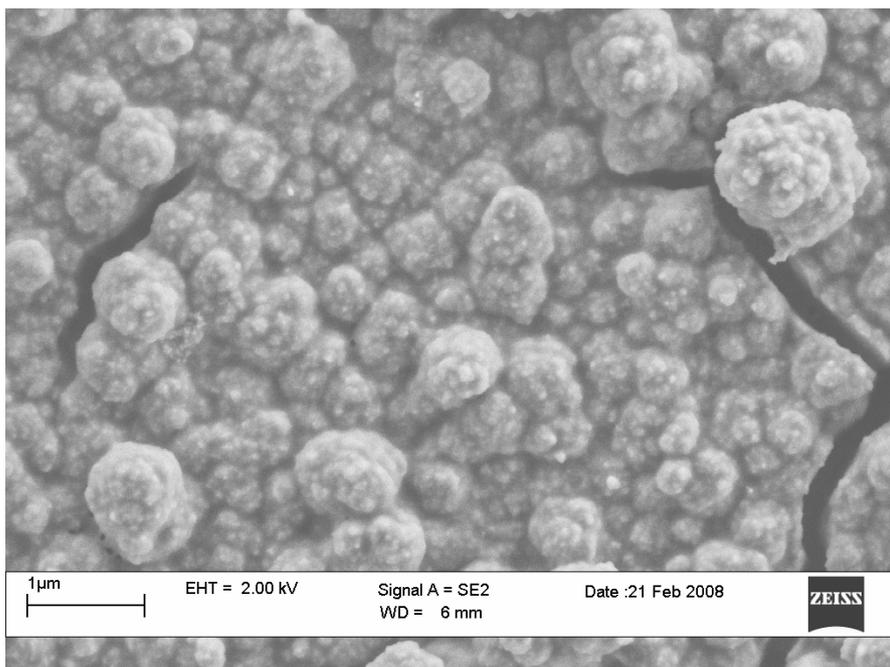
b

Figura 4.34 – Ingrandimenti del campione PTAT 1 ($d = 125$ nm), $t = 1200$ s. WE = ITO; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

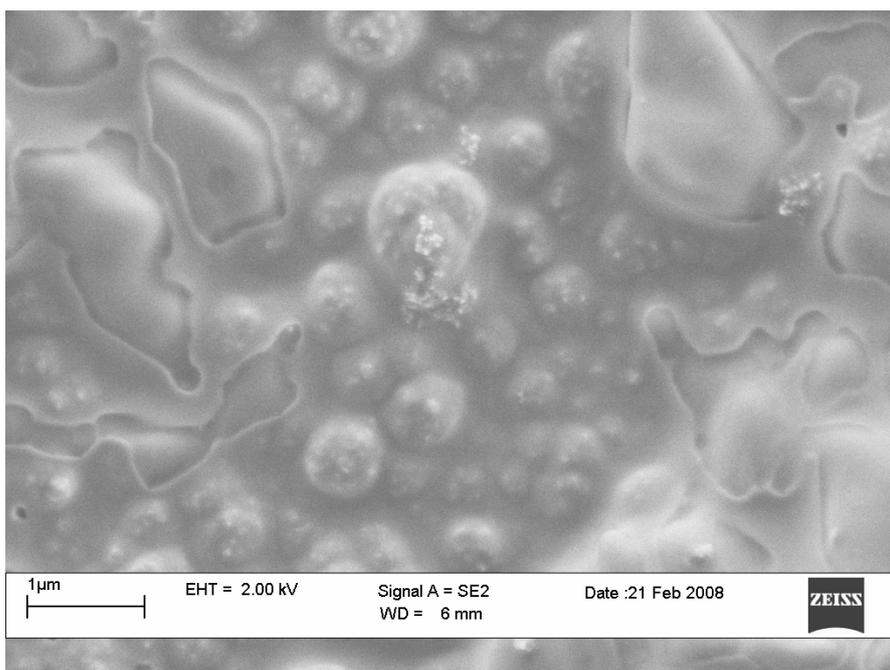
In figura 4.35 è mostrato un ingrandimento di alcuni particolari del campione PTAT 2. Si può osservare come lo step di nucleazione e crescita sia proseguito rispetto al campione precedente, e lo strato bidimensionale ormai si intravede soltanto (fig. 4.35a). Lo strato più superficiale è composto da grani di dimensioni più omogenee, dal diametro medio di circa 1 μm (fig. 4.35b). Tuttavia, come evidente in figura 4.35c, sono ancora presenti dei punti in cui affiora il primo strato bidimensionale che non è stato ricoperto completamente dai grani. E' sorprendente notare inoltre la presenza di fratture di dimensioni e profondità diverse nello strato bidimensionale di polimero, che potrebbero essere attribuite a i) disomogeneità della fase IN2D, dovuta a difetti della superficie dell'elettrodo, ii) spaccature provocate dall'ispessimento del deposito (nel polimero più sottile non sono presenti), iii) processi di post-polimerizzazione, come ad esempio la fase di lavaggio del deposito da eventuali tracce di monomero (il lavaggio con un solvente diverso rispetto a quello utilizzato per la polimerizzazione potrebbe aver asciugato troppo rapidamente il film polimerico).



a



b



c

Figura 4.35- Ingrandimenti del campione PTAT 2, $d = 138$ nm, $t = 1200$ s. WE = ITO; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Anche il campione PTAT 3 mostra caratteristiche interessanti se osserviamo l'ingrandimento in figura 4.36. Si può notare immediatamente la disomogeneità di

morfologie presenti in questo campione. Si osservano le caratteristiche già osservate per il campione PTAT 2, la presenza dello strato bidimensionale sottostante e le fratture di varia entità, ma oltre la presenza di grani, è visibile la presenza di agglomerati di diversa morfologia, evidenziati in figura 4.36 ma presenti anche in altre zone del deposito. Grazie ad ingrandimenti ulteriori è possibile infatti osservare, oltre le zone a carattere granulare (fig. 4.37a) zone a carattere floescente (fig. 4.37b) e ancora cristalliti in netto contrasto con le altre due morfologie (fig. 4.37c). Poiché PTAT 3 rappresenta il film polimerico più spesso tra i tre, è naturale che durante la deposizione sia stata coinvolta una maggiore quantità di materiale. Questo spiega la presenza della componente globulare in misura maggiore rispetto agli altri due campioni; se uniamo questo al fatto che la deposizione di tipo cronoamperometrico porta a morfologie meno uniformi rispetto ad una polimerizzazione voltammetrica^{248,249,250}, è possibile comprendere come la maggior quantità di materiale arrivato all'elettrodo in un tempo più lungo si sia aggregata in vario modo. La presenza di cristalliti può avere un'altra spiegazione. La presenza di simili cristalliti, in netto contrasto con la morfologia totalmente globulare tipica del politiofene, è stata osservata in letteratura in seguito all'incremento della concentrazione di elettrolita di supporto (TMAPF6 e TBAPF6), e analisi EPMA (electron microprobe analysis) e di diffrazione ai raggi X hanno stabilito si trattasse di TMAPF6 (o TBAPF6) cristallizzato in struttura tetragonale alla superficie del film polimerico²⁵¹.

²⁴⁸ L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 562, 231.

²⁴⁹ M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, R. Udisti, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 1497.

²⁵⁰ J.H. Vèlez, F.R. Diaz, M.A. del Valle, J.C. Bernède, G.A. East, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2006, 102, 5314.

²⁵¹ L. Ugalde, J.C. Bernede, M.A. Del Valle, F.R. Diaz, P. Leray, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2002, 84, 1799.

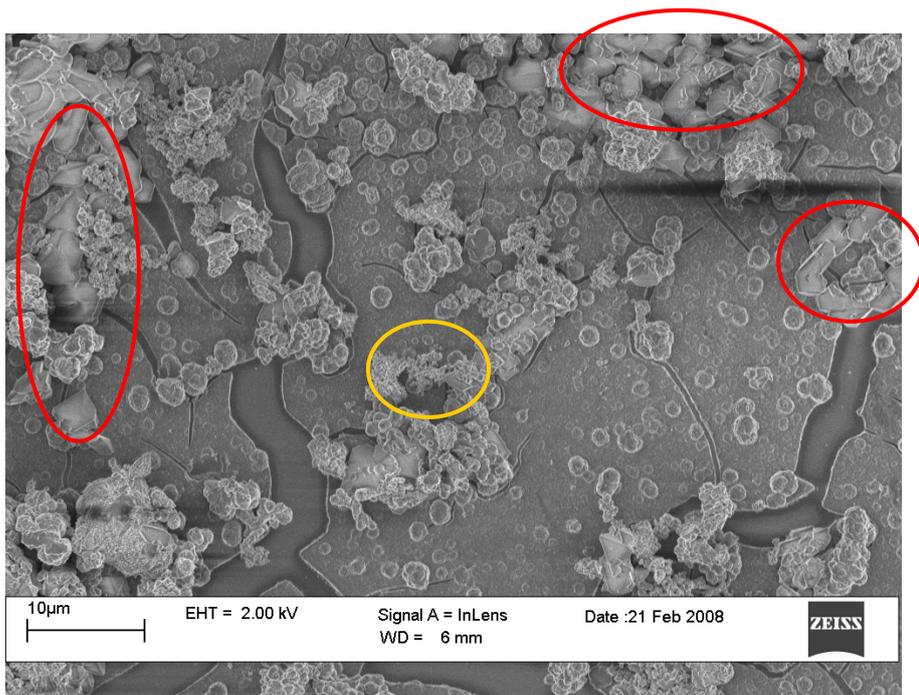
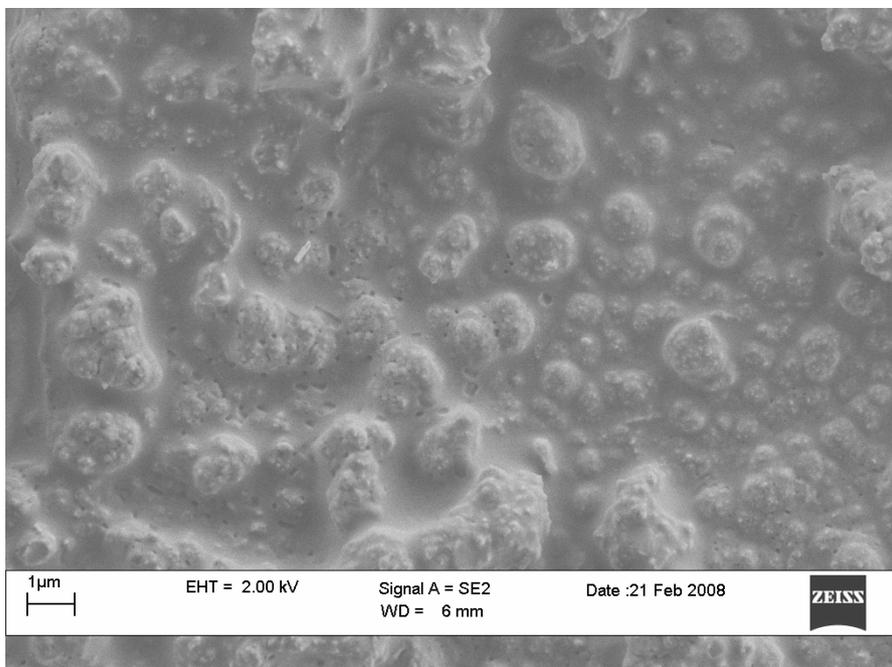
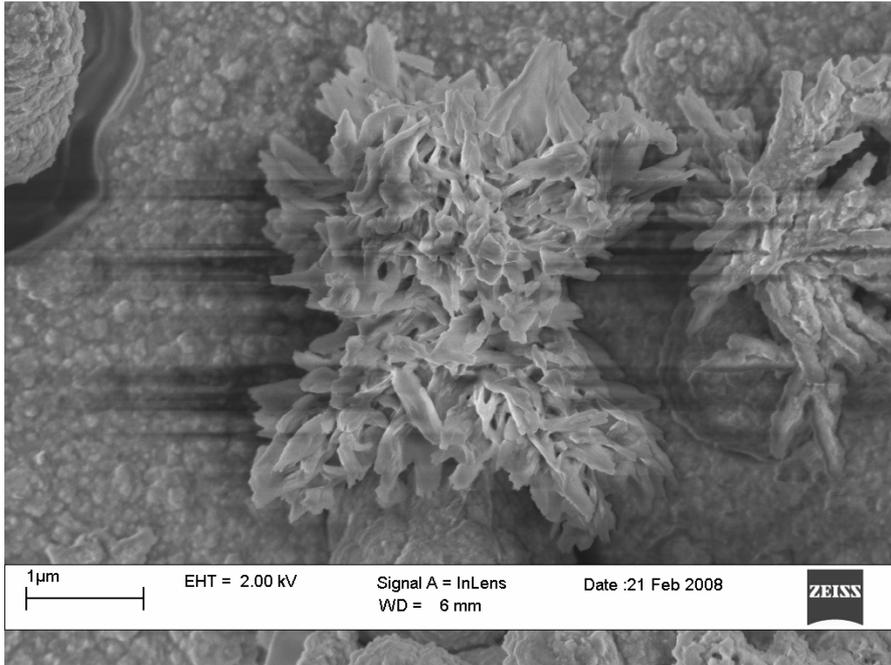


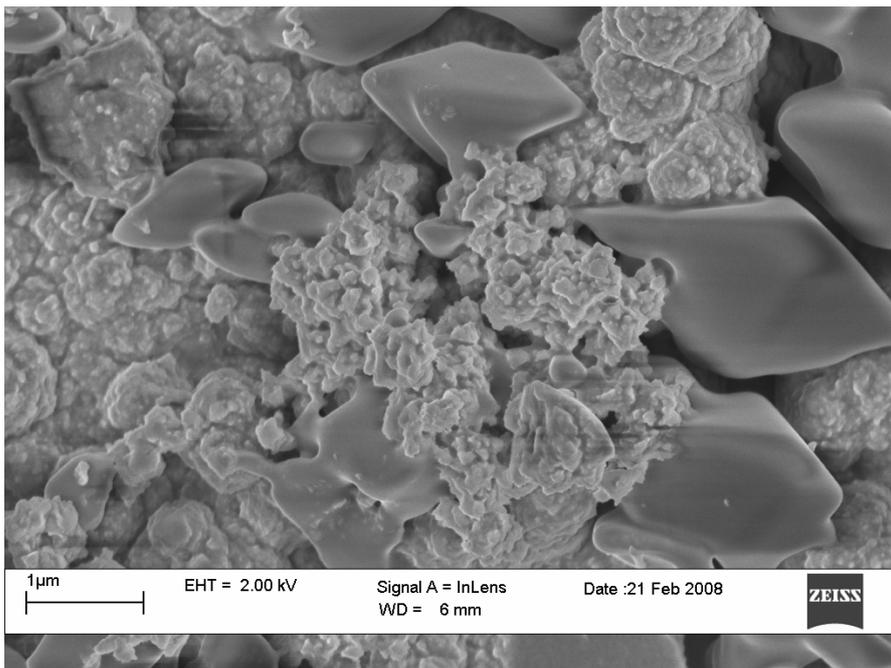
Figura 4.36 - Ingrandimento del campione PTAT 3, $d = 250$ nm, $t = 2057$ s. WE = ITO; RE = AG/AgCl; CE = grafite. Sono evidenziate le zone a differente morfologia: in rosso le zone cristalline e in giallo gli agglomerati florescenti; il resto è a carattere granulare.



a



b



c

Figura 4.37 – Ingrandimenti ulteriori delle zone con differenti morfologie evidenziate in figura 4.36.

Concludendo, possiamo correlare le informazioni morfologiche fornite dalla caratterizzazione SEM al comportamento elettrochimico osservato nel cap. 4.2 riguardo la PTAT.

I depositi polimerici caratterizzati elettrochimicamente hanno mostrato che per spessori da circa 130 nm fino a 60 nm, non si osserva alcun sistema catodico attribuibile all'n-doping. Ciò inizia ad avvenire per spessori molto minori, circa 20 nm.

Il film di PTAT più sottile osservato tramite SEM è spesso 125 nm, dunque paragonabile ai depositi più spessi caratterizzati elettrochimicamente, ed è costituito da grani ancora molto piccoli che non hanno avuto il tempo di crescere e formare una struttura granulare omogenea.

Dunque, nonostante non possiamo avere informazioni sull'altezza di tali grani allo stato primordiale, possiamo comunque supporre che il contributo principale allo spessore derivi dallo strato bidimensionale sottostante direttamente a contatto con la superficie elettrodica. Strati polimerici bidimensionali troppo spessi (130 nm) sono evidentemente troppo compatti e non consentono una facile diffusione dei controioni TEA^+ verso i siti carichi dello stato n-dopato; lo stato dopato si forma molto più difficilmente, a potenziali molto più catodici, e non è dunque osservabile nel voltammogramma. Viceversa, nei depositi più sottili (20 nm) lo strato bidimensionale molto più sottile consente una velocità di trasporto ionico di TEA^+ molto più efficiente, e rende possibile l'osservazione dell'n-doping.

4.4.2 PTAF4

Anche per quanto riguarda la PTAF4 sono stati caratterizzati al SEM diversi depositi, riportati qui di seguito.

In figura 4.38 è mostrato un deposito di PTAF4 su ITO dello spessore di 100 nm (PTAF4 1). Si può osservare la presenza di uno strato bidimensionale di polimero, caratterizzato da fratture come nel caso dei campioni di PTAT 2 e PTAT 3, ma risulta essere assente la componente globulare conseguente al secondo stadio di nucleazione e crescita tridimensionale. Sembra dunque che nel tempo impiegato per la deposizione, 300 s, sia avvenuto solamente un meccanismo di nucleazione e

crescita bidimensionale IN2D. Data l'assenza di struttura globulare si può dunque considerare che lo spessore calcolato di 100 nm sia lo spessore dello strato bidimensionale.

Come si può osservare negli ingrandimenti in figura 4.39 si intravede infatti soltanto qualche accenno alla formazione di piccoli grani, ma si tratta di globuli molto piccoli e molto radi. In figura 4.39d è invece mostrata in dettaglio la morfologia delle fratture osservate nello strato polimerico. Si osservano i contorni netti e sul fondo si intravede la superficie elettrodica di ITO, dalle caratteristiche morfologiche nettamente distinguibili rispetto al polimero, come già osservato in letteratura²⁵². La possibile causa delle fratture è stata discussa nel caso della PTAT.

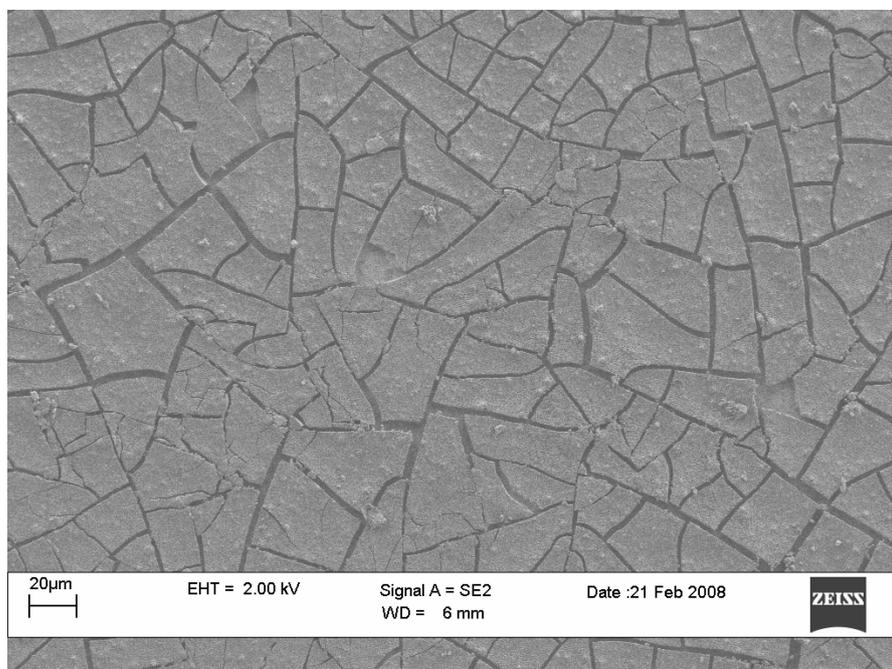


Figura 4.38 – Immagine SEM del campione PTAF4 1, $d = 100$ nm, $t = 300$ s. WE = ITO; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

²⁵² J. Lukkari, M. Alanko, L. Heikkila, R. Laiho, J. Kankaret, Chem. Mater., 1993, 5, 289.

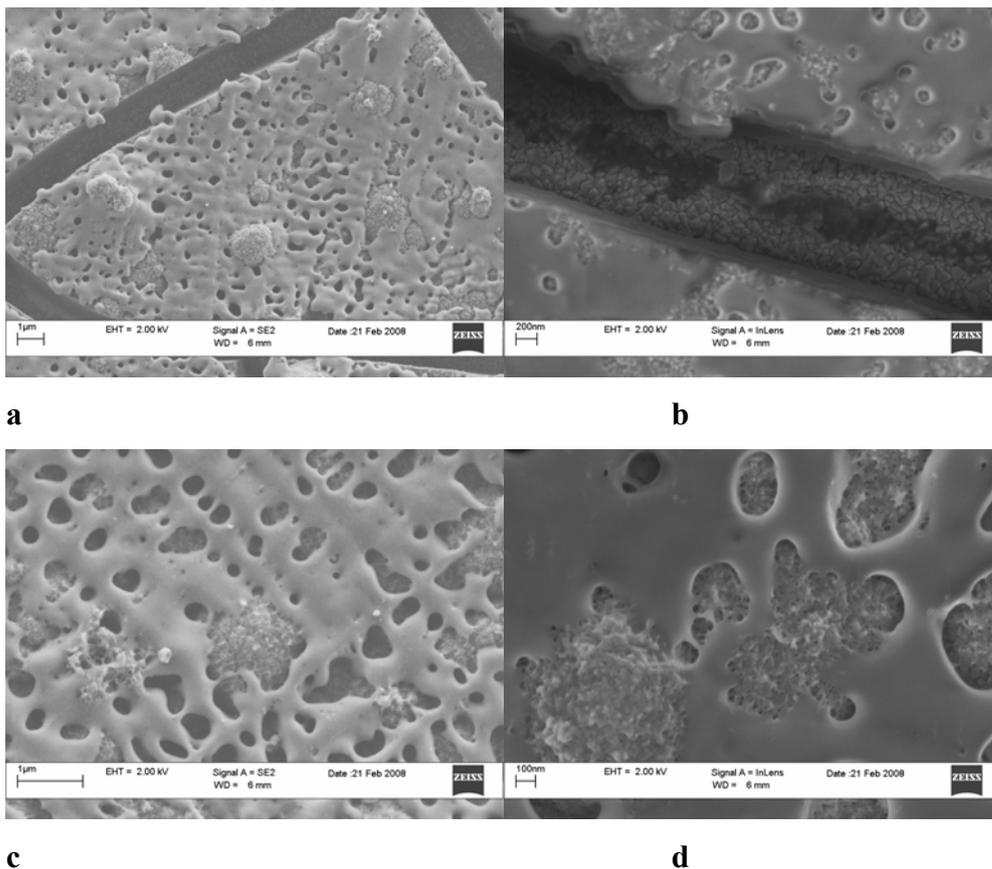


Figura 4.39 - Ingrandimenti del campione PTAF4 1.

In figura 4.40 è mostrato un campione di PTAF4 su ITO spesso 300 nm (PTAF4 2). E' possibile osservare anche in questo caso la presenza di uno strato bidimensionale di polimero e l'assenza di agglomerati globulari tipici dei politiofeni. Considerando che lo spessore di questo campione è maggiore, nonostante il tempo di deposizione sia analogo, si può assumere che l'avvio della fase di nucleazione e crescita tridimensionale abbia bisogno di tempi più lunghi o di condizioni differenti.

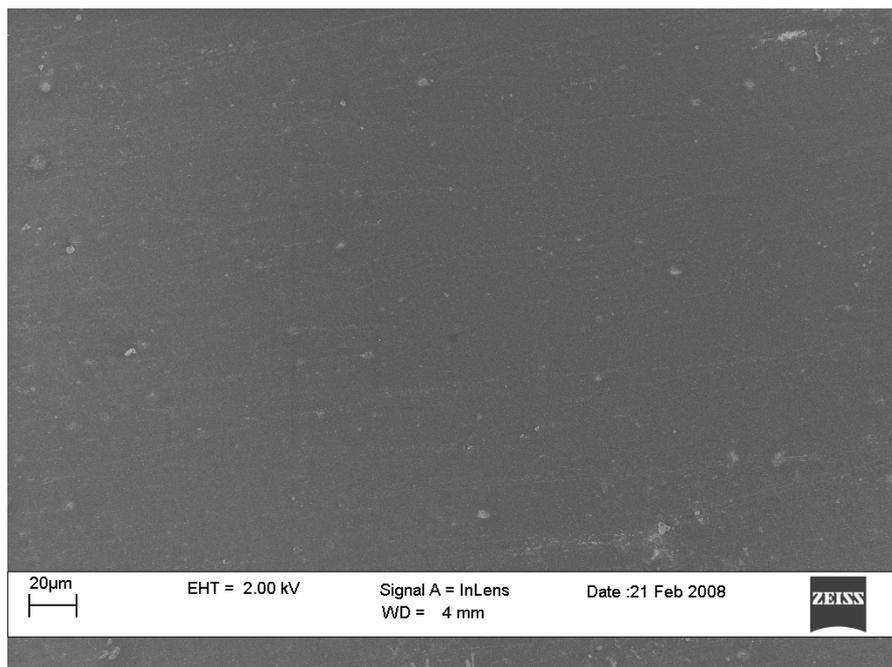


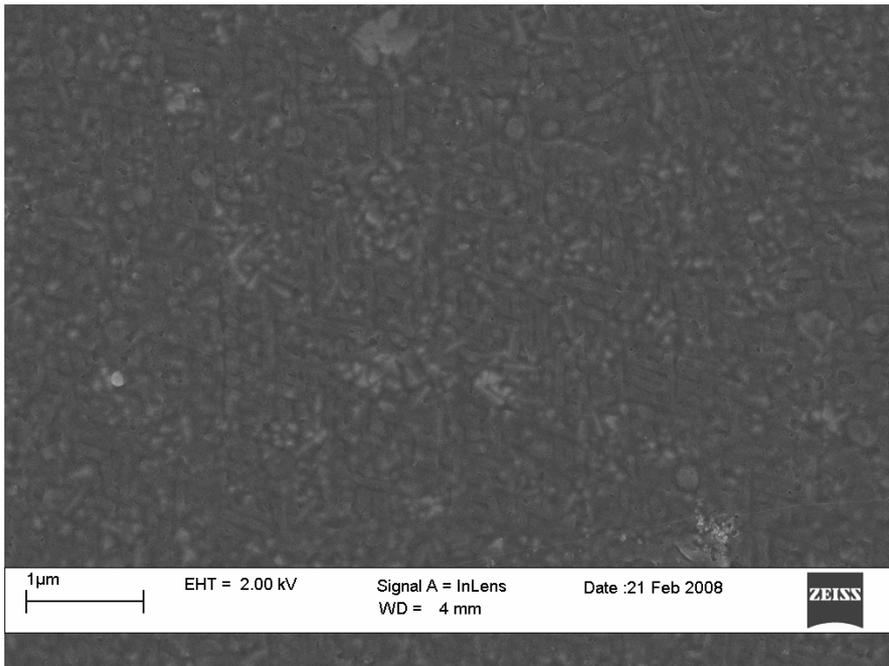
Figura 4.40 - Immagine SEM del campione PTAF4 2, $d = 300$ nm, $t = 300$ s. WE = ITO; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Ingrandimenti ulteriori, mostrati in figura 4.41, mostrano una morfologia fitta e fibrillare, nettamente differente rispetto alla morfologia globulare osservata finora.

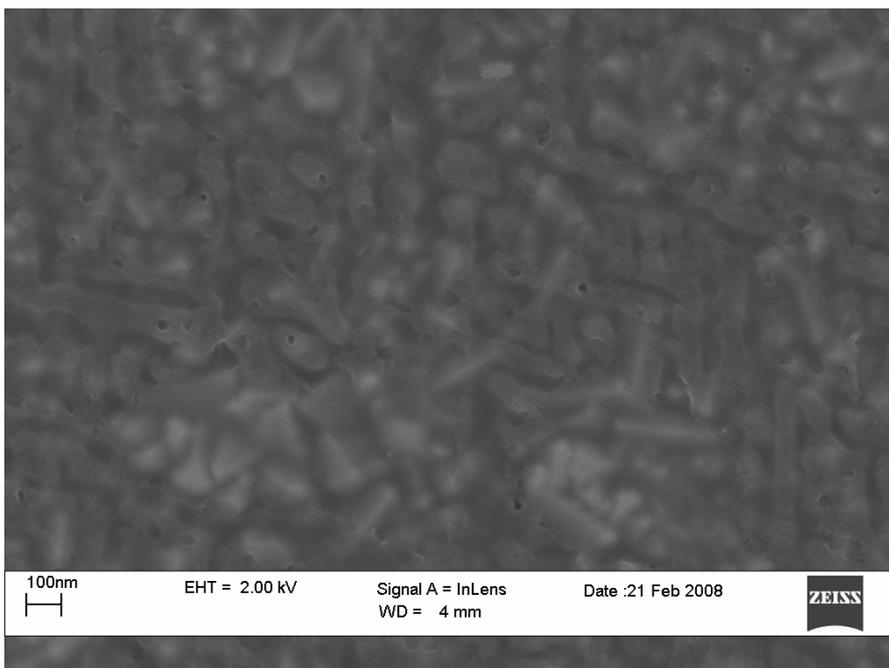
Una caratteristica analoga è già stata osservata in letteratura, come descritto nel Cap. 1.2.4^{253,254}, ed è stata attribuita alla trasformazione dalla morfologia fibrillare e più ordinata, osservata nelle prime fasi della polimerizzazione, ad una morfologia amorfa globulare; in particolare la morfologia densa, fibrosa e disordinata mostrata in fig. 4.41a è stata osservata nel momento in cui le fibre iniziano a dividersi in granuli. Si può osservare infatti nell'ingrandimento in fig. 4.41b che alcune fibre sono più lunghe, altre più corte, e alcuni granuli sono già presenti.

²⁵³ R. Yang, D.F. Evans, J. Phys. Chem., 1990, 94, 6117.

²⁵⁴ F. Chao, M. Costa, C. Tian, 1993, 53, 127.



a



b

Figura 4.41 - Ingrandimenti del campione PTAF4 2.

In figura 4.42 è mostrato un altro campione di PTAF4, depositato su un vetro ITO ricoperto da un sottile strato di PEDOT:PSS, la cui funzione verrà descritta nel Cap.6

per quanto concerne le celle fotovoltaiche organiche. Il suo ruolo è, senza entrare nel dettaglio delle celle fotovoltaiche, quello di rendere la superficie dell'ITO più omogenea e liscia, in modo che il polimero abbia una base più uniforme su cui crescere.

Il campione di PTAF4 in esame (PTAF4 3) ha uno spessore di 63 nm, e mostra una morfologia completamente diversa rispetto ai due campioni precedenti. E' infatti visibile anche in questo caso uno strato bidimensionale sottostante, e sopra di esso una copertura di agglomerati globulari dal tipico aspetto a cavolfiore caratteristico dei politiofeni. Si può osservare che le dimensioni dei grani sono sostanzialmente omogenee in tutta l'immagine, e che in alcune zone esistono degli agglomerati di dimensioni maggiori, dovuti all'aggregazione dei grani più piccoli. Questo è osservabile anche negli ingrandimenti mostrati in figura 4.43, dove si possono osservare nuovamente le fratture già osservate in precedenza, anche se paiono meno profonde.

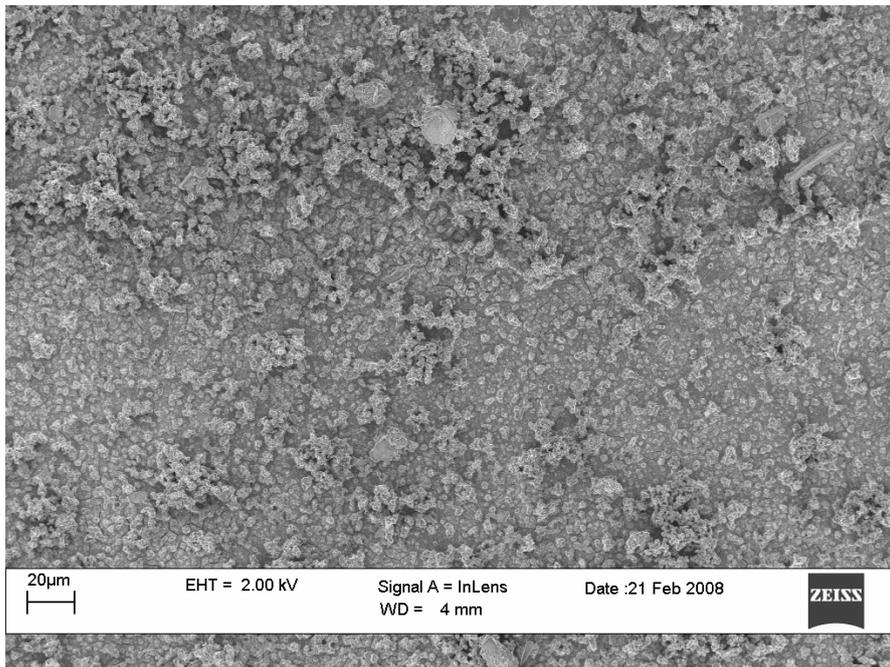
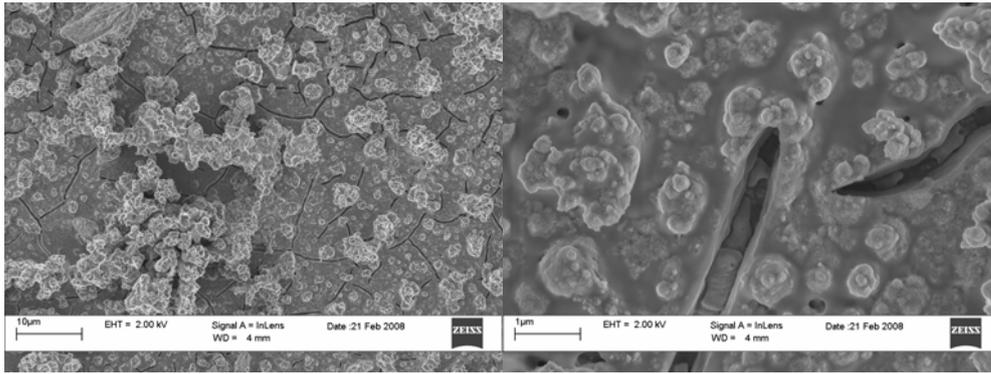


Figura 4.42 - Immagine SEM del campione PTAF4 3, $d = 63$ nm, $t = 300$ s. WE = ITO/PEDOT:PSS; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.



a

b

Figura 4.43 - Ingrandimenti del campione PTAF4 3.

In un'altra zona del deposito, mostrata in figura 4.44, si osserva un diradamento della struttura globulare e la presenza di cristalliti, mostrate più nel dettaglio nella figura 4.45. Queste potrebbero essere attribuite, come nel caso del campione PTAT 3, alla formazione di cristalli di elettrolita di supporto.

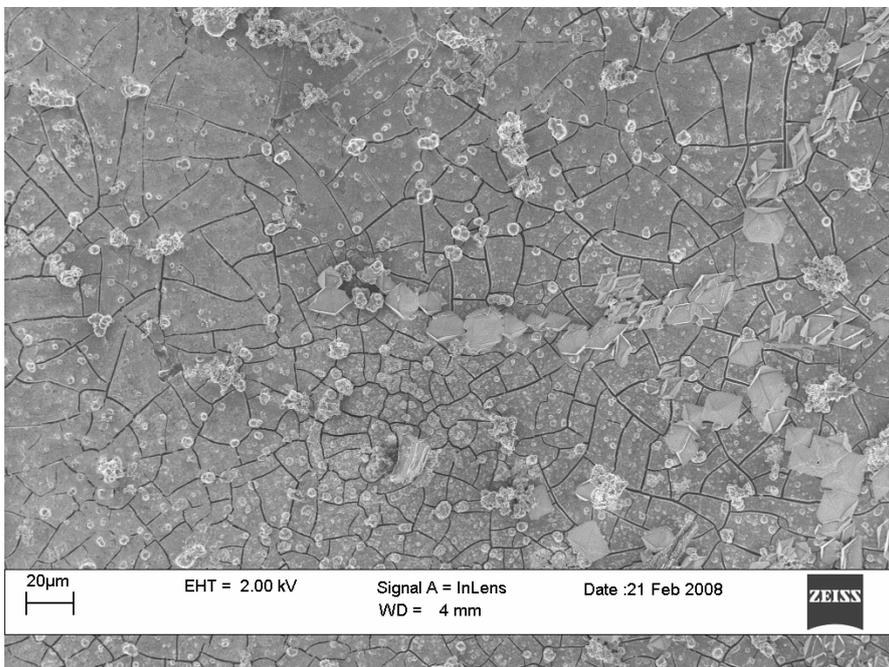


Figura 4.44 - Immagine SEM di un'altra zona del campione PTAF4 3.

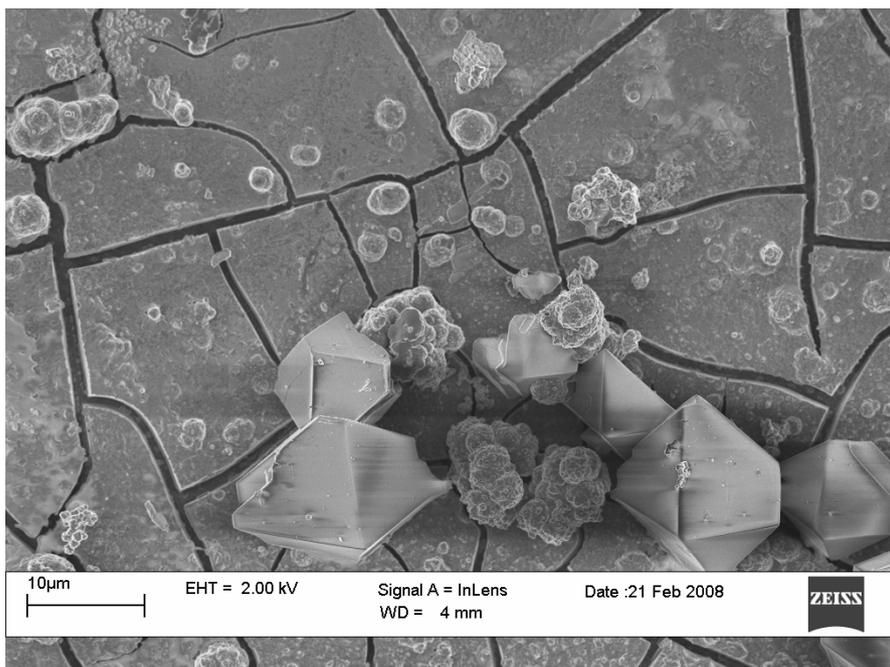


Figura 4.45 - Ingrandimento di un dettaglio presente nella zona mostrata in figura 4.44 del campione PTAF4 3.

Riflettendo sulla differenza tra questo campione depositato su ITO/PEDOT:PSS e i due precedenti, depositati su ITO, si può concludere che la PTAF4 ha un comportamento nettamente differente sui due substrati. La differente morfologia non può essere attribuita alla variabile dello spessore, in quanto il campione PTAF4 3 è il più sottile fra i tre. Tale differenza non può essere attribuita neanche ad un tempo di polimerizzazione più lungo, che consenta di osservare l'inizio della fase di nucleazione tridimensionale: il tempo di deposizione di PTAF4 3 è stato infatti maggiore rispetto agli altri due campioni.

Un fattore che può spiegare tale differenza è rappresentato dalla diversa superficie elettrodica, che essendo più liscia e omogenea ha agito da *template* nei confronti della deposizione di nuova quantità di materiale nella modalità tridimensionale.

In figura 4.46 è mostrata l'immagine dell'ultimo campione di PTAF4, depositato anch'esso su ITO/PEDOT:PSS, spesso 300 nm (PTAF4 4). Si può osservare come la morfologia sia più fitta rispetto al campione precedente, e ciò è dovuto al fatto che il campione è più spesso rispetto al precedente.

Anche nell'ingrandimento in figura 4.47 si può notare la morfologia più fitta e porosa, che consente comunque un facile ingresso ai controioni dell'elettrolita di supporto.

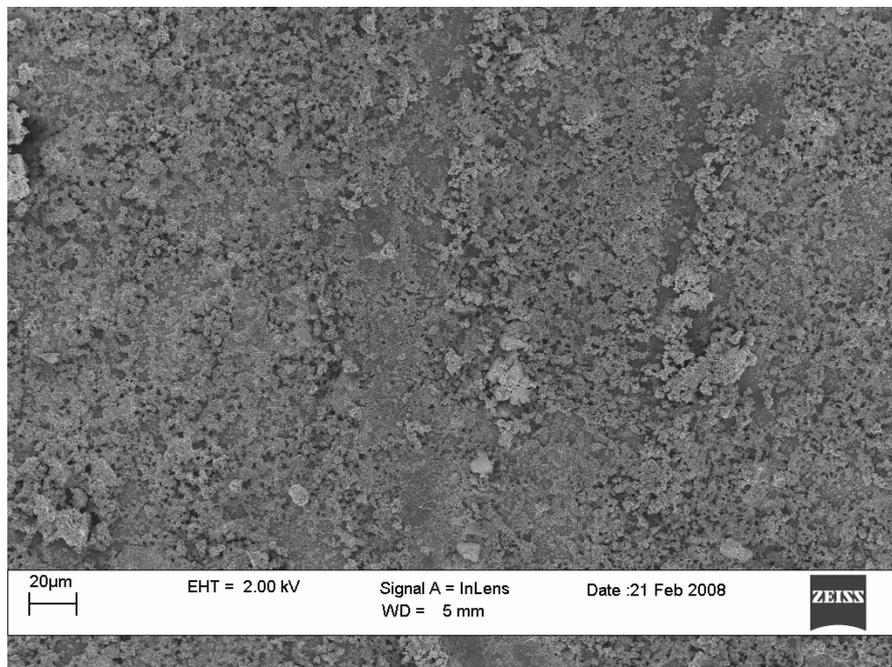


Figura 4.46 – Immagine SEM del campione PTAF4 4, $d = 300$ nm, $t = 370$ s. WE = ITO/PEDOT:PSS; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

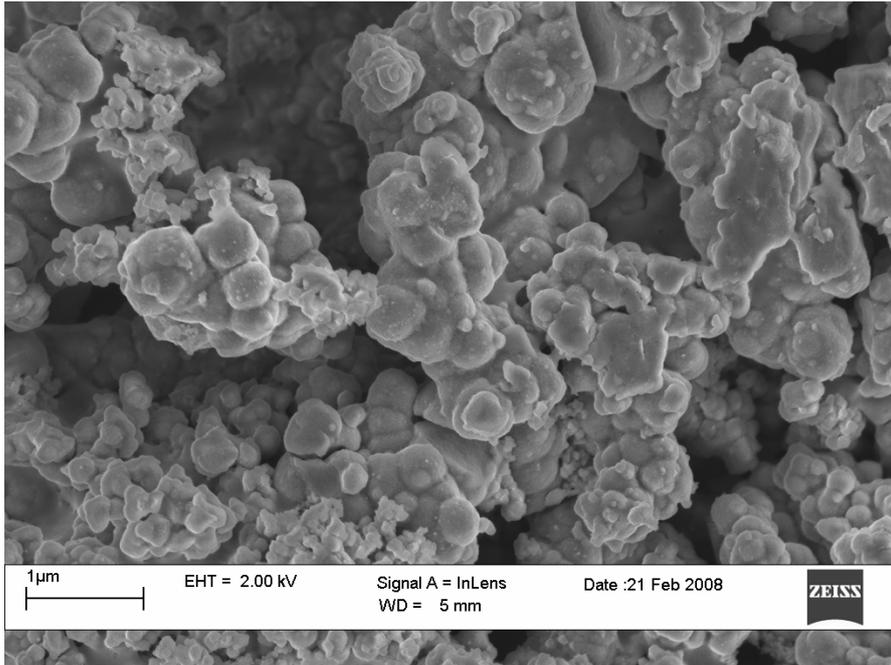


Figura 4.47 - Ingrandimento nella zona mostrata in figura 4.46 del campione di PTA4 4.

In figura 4.48 è possibile osservare alcuni dettagli quali la presenza di cristalliti e di fratture, come già osservato precedentemente.

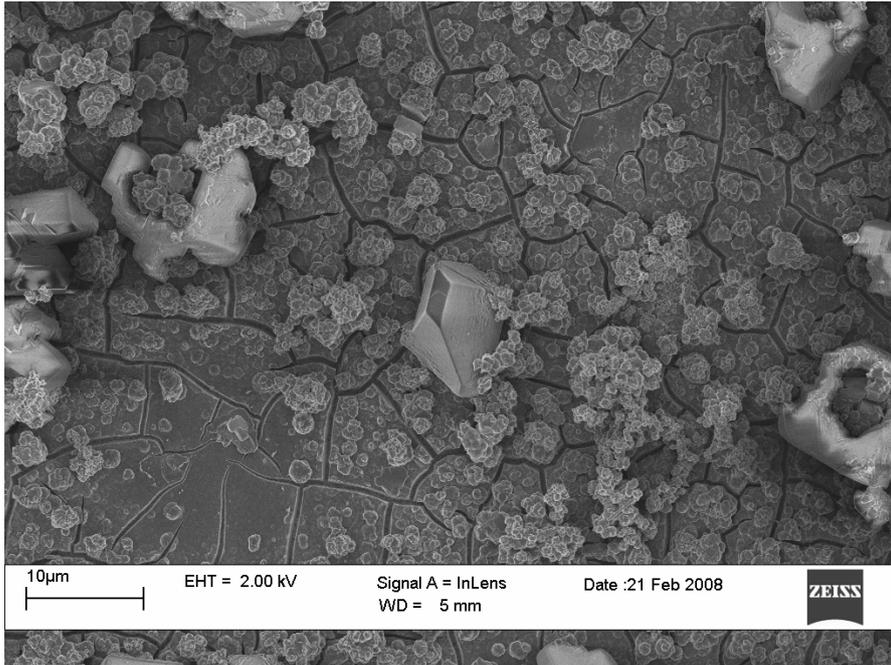
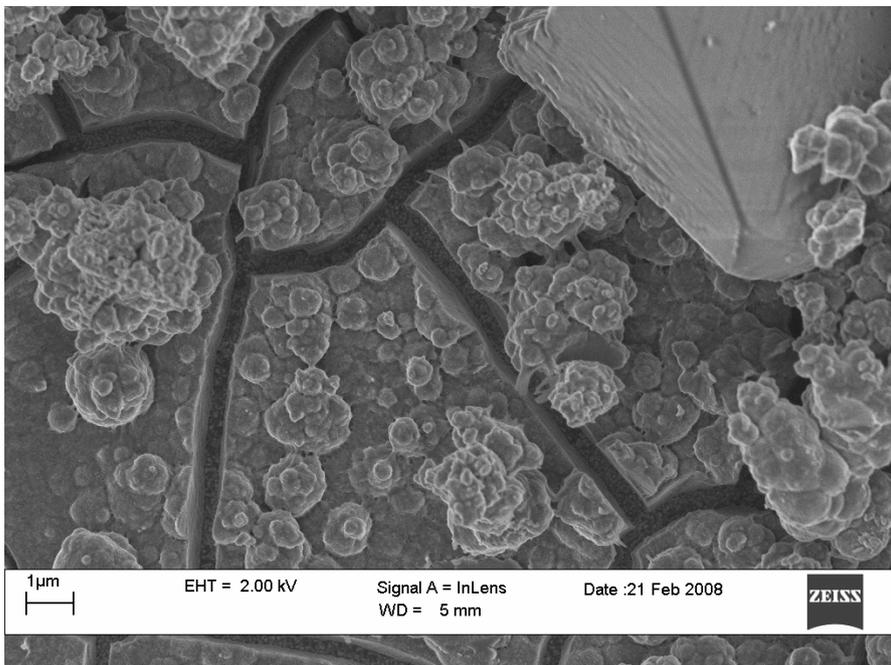
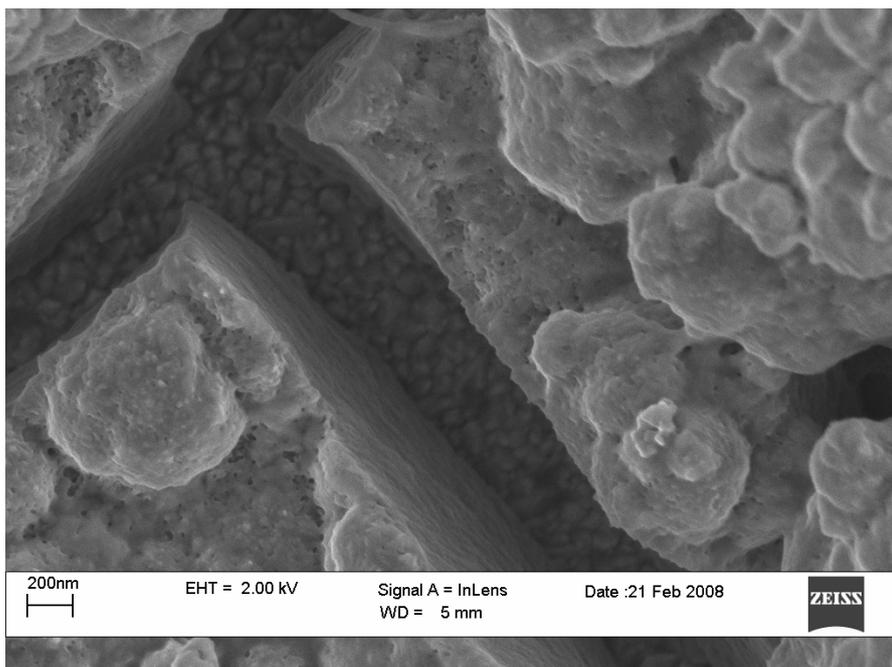


Figura 4.48 - Immagine SEM di un'altra zona del campione PTAF4.



a



b

Figura 4.49 - Ingrandimenti di alcuni dettagli della figura 4.48: a) cristallite; b) frattura.

Anche per quanto riguarda la PTAF4 possiamo cercare di trarre delle correlazioni tra la morfologia osservata al SEM e il comportamento elettrochimico osservato nel cap. 4.2.

Le caratterizzazioni elettrochimiche di PTAF4 hanno riguardato spessori dai 134 a i 34 nm, e il sistema di n-doping è stato osservato a partire da spessori di 80 nm.

I film di PTAF4 più sottili osservato tramite SEM sono PTAF4 1 e PTAF4 3, spessi rispettivamente 100 nm e 60 nm, dunque paragonabile ai depositi più sottili caratterizzati elettrochimicamente.

La differenza tra PTAF4 1 e PTAF4 3 è rappresentata dalla superficie elettrodica, ITO nel primo e ITO/PEDOT:PSS nel secondo caso.

Per PTAF4 1 è stata osservata una morfologia prettamente bidimensionale, in cui la fase di crescita tridimensionale non pare avere avuto ancora inizio. Dunque possiamo ragionevolmente supporre che lo spessore di 100 nm sia lo spessore dello strato bidimensionale. Questo spessore è tuttavia ancora elevato per osservare un incremento della velocità di trasporto ionico del controione TEA^+ .

Il campione di PTAF4 3 mostra invece la presenza di uno strato bidimensionale e sopra di esso la crescita di una struttura granulare tridimensionale ad uno stadio di formazione abbastanza avviato (figura 4.43 a). Nonostante non possiamo avere informazioni sull'altezza di tali strutture granulari, queste avranno un certo contributo sullo spessore totale di 63 nm, dunque si può ragionevolmente supporre che lo strato polimerico sottostante bidimensionale sia ben più sottile di 63 nm. Questo spiega perché osserviamo facilmente il sistema di n-doping a partire da spessori di circa 80 nm e inferiori, analogamente a quanto discusso per la PTAT.

Per una buona osservazione del sistema di n-doping e per il raggiungimento di buoni livelli di doping è dunque necessario che

- i) lo strato polimerico più superficiale a carattere granulare tridimensionale sia aperto e poroso in giusta misura;
- ii) lo strato sottostante di tipo bidimensionale sottostante direttamente a contatto con l'elettrodo non sia troppo spesso.

Dal punto di vista morfologico entrambe le situazioni sono necessarie per consentire una buona velocità di trasporto ionico del controione TEA^+ necessario a controbilanciare lo stato n-dopato. Maggiori velocità di trasporto consentono allo stato n-dopato di essere stabilizzato in maniera adeguata e dunque di essere osservato dal punto di vista elettrochimico.

4.5 MECCANISMO DI NUCLEAZIONE E CRESCITA

Il politiofene e i suoi derivati sono stati oggetto di molti studi sulle loro proprietà fisiche, chimiche, elettroniche ed elettrochimiche, ma in letteratura si trovano solo pochi esempi relativi allo studio del meccanismo di nucleazione e crescita (NGM) durante la polimerizzazione anodica di questi polimeri. Recentemente sono stati riportati in letteratura alcuni esempi sull'investigazione dei meccanismi di base che accompagnano la crescita del film polimerico, e la correlazione con le condizioni elettrochimiche della polimerizzazione. E' infatti possibile utilizzare i responsi corrente-tensione registrati durante l'elettropolimerizzazione per monitorare e chiarire le cinetiche della deposizione, come descritto nel cap. 1.2.4.

Come mostrato in fig. 1.20, la curva cronoamperometrica *i-t* presenta zone con andamenti differenti della corrente, che corrispondono a vari momenti della nucleazione e della crescita.

In realtà i processi coinvolti nella crescita e nucleazione possono essere diversi, come già anticipato, di tipo bidimensionale e tridimensionale, e possono avvenire simultaneamente o sequenzialmente.

Le proprietà finali del film dipendono dal meccanismo di nucleazione: un meccanismo di nucleazione e crescita 2D porta a film compatti e disposti in strati paralleli alla superficie dell'elettrodo, mentre un meccanismo 3D porta a film di carattere granulare (con grani di dimensioni uniformi nel caso di crescita progressiva, e con grani di tipo colonnare nel caso di crescita istantanea).

Nel caso dell'elettrodeposizione del politiofene sono stati riportati risultati contraddittori, ma il problema è stato risolto quando è stato verificato che in realtà la deposizione era costituita da due stadi: i) prima una deposizione istantanea e una crescita 2D strato per strato sulla superficie dell'elettrodo, con formazione di un film polimerico relativamente compatto; ii) se la densità di corrente è sufficiente e dopo un certo tempo di soglia, inizia la crescita tridimensionale, che determina la formazione di una struttura granulare più spessa e porosa verso la superficie del film²⁵⁵.

²⁵⁵ M. Vignali, R.A.H. Edwards, M. Serantoni, V.J. Cunnane, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 591, 59.

Le differenze osservate nel meccanismo NGM di diversi derivati politiofenici possono essere spiegate se si considera che cambiamenti di potenziale, concentrazione di monomero, natura dell'elettrolita o della superficie elettrodica, possono modificare sostanzialmente il meccanismo NGM del film polimerico.

Il processo di nucleazione e crescita può essere descritto tramite equazioni matematiche ottenute da studi analoghi sull'elettrodeposizione dei metalli. In particolare, la deconvoluzione della curva i-t può fornire le varie componenti del meccanismo NGM in funzione del tempo (come mostrato nel cap. 1.2.4 in fig. 1.21²⁵⁶) tramite tali equazioni formulabili per ogni tipo di nucleazione e crescita.

Per ciascun polimero elettrosintetizzato abbiamo tentato un approccio simile a partire dai cronoamperogrammi registrati durante la polimerizzazione (riportati nel cap. 4.1). Sono state composte le equazioni matematiche per ogni tipo di meccanismo NGM, e quelle che meglio fittavano la nostra curva i-t sono state scelte per descrivere il meccanismo più attendibile.

4.5.1 PET

In figura 4.50 è presentata la deconvoluzione della curva potenziostatica i-t per il PET.

La deconvoluzione indica che il meccanismo NGM può essere descritto dall'equazione:

$$J = at[\exp(-bt^2)] + c[1-\exp(-dt^2)]$$

Il primo termine corrisponde ad un meccanismo di nucleazione istantaneo con crescita bidimensionale (IN2D), mentre il secondo termine corrisponde a un meccanismo di nucleazione istantanea con crescita tridimensionale (IN3D).

Le variabili nell'equazione sono definite come segue:

$$a = (2\pi\mu MhFN_{2D}k_2^2)/\rho$$

$$b = (\pi N_{2D}M^2k_2^2)/\rho^2$$

$$c = N_{3D}Fk_3$$

²⁵⁶ J.H. Vèlez, F.R. Diaz, M.A. del Valle, J.C. Bernède, G.A. East, J. Appl. Pol. Sci., 2006, 102, 5314.

$$d = (\pi M^2 k_3^2 N_{3D}) / \rho^2$$

dove n , F , M , ρ hanno il loro solito significato, h , N_{2D} e k_2 corrispondono rispettivamente ad altezza, numero di nuclei 2D formati a $t = 0$, e costante di velocità di crescita dei nuclei; N_{3D} e k_3 sono rispettivamente il numero di nuclei 3D formati a $t = 0$ e la loro costante di velocità di crescita.

I valori di ciascuna di queste variabili non è accessibile dal meccanismo di nucleazione e crescita; la deconvoluzione della curva fornisce il valore globale, rappresentato dalle variabili a , b , c , d .

In tabella 4.5 sono riportati i valori di a , b , c , e d utilizzati nel fit delle curve.

Nel grafico in figura 4.49 è mostrata la curva J - t , e sovrapposti i due contributi di nucleazione e crescita.

Si osserva che inizialmente (all'incirca per i primi 30 s) prevale un meccanismo IN2D, e successivamente, soprattutto per tempi lunghi, diventa importante il contributo IN3D.

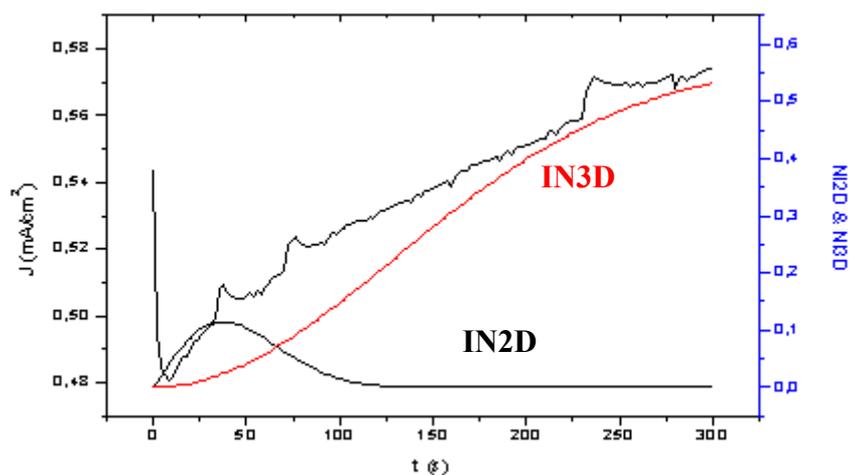


Figura 4.50 - Curva sperimentale di deposizione potenziostatica J - t di un film di PET con $Q_{\text{dep}} = 19.5 \text{ mC}$ e spessore 406 nm , sovrapposto ai contributi NGM. $E = +1.2 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$; WE = Pt; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Tabella 4.5 – Variabili dell'equazione di deconvoluzione per PET.

	a	b
Parametri IN2D	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	c	d
Parametri IN3D	$5.7 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$

4.5.2 PTAT

In figura 4.51 è riportata la deconvoluzione della curva potenziostatica J-t per la PTAT.

In questo caso il meccanismo NGM può essere descritto dall'equazione:

$$J = at[\exp(-bt^2)] + c[1-\exp(-dt^2)]$$

Il primo termine corrisponde ad un meccanismo di nucleazione istantaneo con crescita bidimensionale, IN2D, e il secondo termine corrisponde a un meccanismo di nucleazione istantanea con crescita tridimensionale, IN3D. Le variabili utilizzate sono riportate in tabella 4.6.

Si osserva che inizialmente, fino ai primi 80 s, prevale un meccanismo IN2D, e successivamente, soprattutto per tempi lunghi, diventa importante il contributo IN3D. Si può inoltre osservare che il contributo IN2D è presente per un tempo più lungo rispetto al PET.

Tale comportamento rispecchia quanto osservato dalle caratterizzazioni SEM della stessa PTAT, riportate nel cap. 4.3.1. Il film analizzato in questo caso è analogo per spessore al campione PTAT1 analizzato al SEM, dove si riscontra chiaramente uno strato bidimensionale di polimero sopra il quale si inizia a formare una struttura granulare, conseguente del secondo step di tipo IN3D.

Si conferma inoltre, osservando il campione PTAT 3, la prevalenza del contributo IN3D per tempi lunghi. Riguardo tale campione, depositato per 2057 s contro i 1200 s del campione PTAT 1, si può osservare infatti in fig. xc, la maggior percentuale di materiale cresciuto sopra lo strato bidimensionale tramite meccanismo IN3D.

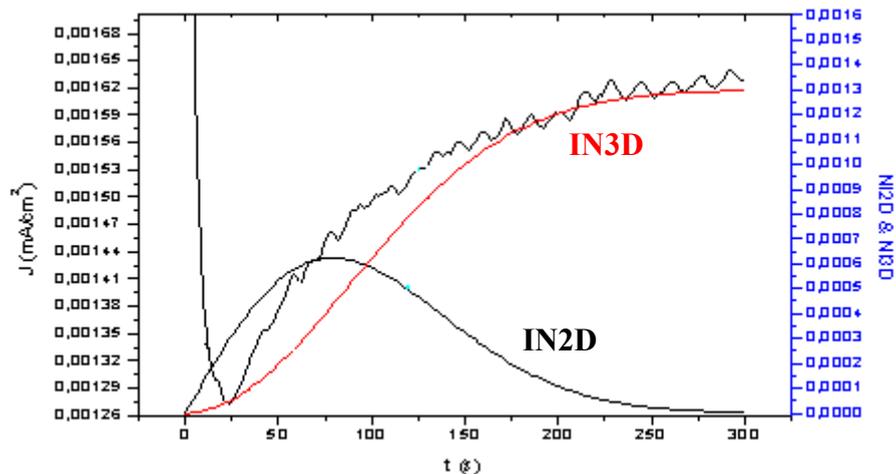


Figura 4.51 - Curva sperimentale di deposizione potenziostatica J-t di un film di PTAT con $Q_{\text{dep}} = 5.53 \text{ mC}$ e spessore 115 nm, sovrapposto ai contributi NGM. $E = +1.2 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$; WE = Pt; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Tabella 4.6 – Valori dell’equazione di deconvoluzione per PTAT.

	a	b
Parametri IN2D	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$
	c	d
Parametri IN3D	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$

4.5.3 PTAF4

In figura 4.52 è presentata la deconvoluzione della curva potenziostatica J-t per la PTAF4, per la quale il meccanismo NGM può essere descritto dall’equazione:

$$J = at[\exp(-bt^2)].$$

Tale equazione corrisponde ad un meccanismo di nucleazione istantaneo con crescita interamente bidimensionale, IN2D. Le variabili utilizzate sono riportate in tabella 4.7.

Tenendo a mente la curva i-t ideale, mostrata in figura 1.20, si osserva che nel caso della PTAF4 la curva termina nella regione C-D, generalmente assegnata alla crescita dei nuclei e alla loro coalescenza fino ad ottenere un ricoprimento più o

meno uniforme dell'elettrodo; tuttavia non si osserva il cambiamento della pendenza della curva $i-t$, tipico del passaggio dalla regione C-D alla regione D-E-F, corrispondente alla crescita del film.

Anche per tempi molto lunghi, come mostrato in fig. 4.52, di 600 s, non è osservabile alcun contributo di tipo tridimensionale.

La situazione del film caratterizzato in fig. 4.52 è simile al film di PTAF4 2, per spessore e per superficie dell'elettrodo. La superficie del disco di Pt, utilizzato come WE per la caratterizzazione NGM, è confrontabile infatti a quella dell'elettrodo di ITO, con difetti e irregolarità casuali. La morfologia osservata per PTAF4 2 mostra effettivamente una certa congruenza con quanto osservato per quanto riguarda il meccanismo NGM: è possibile osservare la presenza di uno strato bidimensionale di polimero e l'assenza di agglomerati globulari tipici della crescita 3D. Durante la caratterizzazione SEM avevamo dunque assunto che la fase di nucleazione e crescita tridimensionale avesse bisogno di più tempo per iniziare ad avvenire o di condizioni differenti. Tuttavia, considerando che

- i) la deposizione per lo studio NGM è stata eseguita per un tempo superiore (600 s anzi che 300 s);
- ii) la caratterizzazione SEM di un altro campione di PTAF4 (PTAF4 4) analogo anch'esso per spessore, ma depositato su ITO/PEDOT:PSS, dunque su una superficie più liscia e regolare, ha mostrato una morfologia con carattere 2D e 3D;
- iii) a parte la differenza nell'elettrodo lavorante (punto ii) e nel tempo di deposizione (punto i) le altre condizioni sperimentali sono state mantenute costanti;

possiamo supporre che la fase di nucleazione e crescita tridimensionale richieda per la PTAF4 una superficie elettrodica differente.

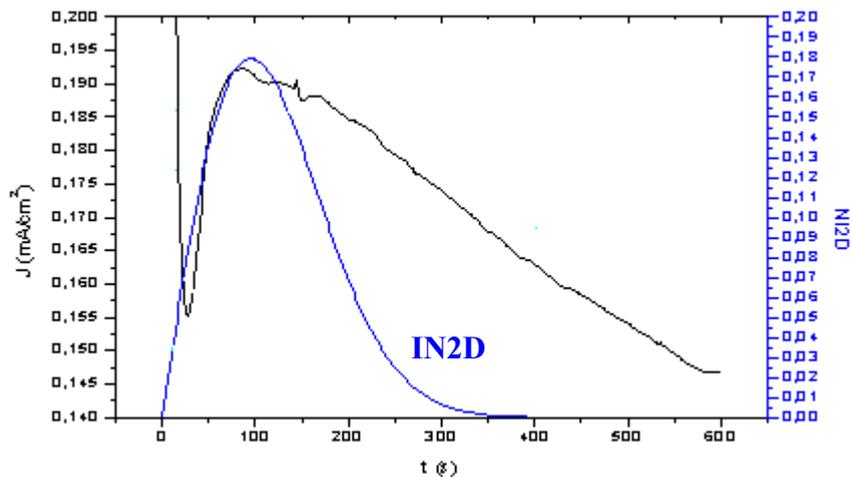


Figura 4.52 - Curva sperimentale di deposizione potenziostatica J-t di un film di PTAF4 con $Q_{\text{dep}} = 12.5 \text{ mC}$ e spessore 260 nm, sovrapposto ai contributi NGM. $E = +1.2 \text{ V}$, $t = 300 \text{ s}$; WE = Pt; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Tabella 4.7 – Valori dell'equazione di deconvoluzione per PTAF4.

	a	b
Parametri IN2D	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$

4.5.4 PTAF5

In figura 4.53 è presentata la deconvoluzione della curva potenziostatica J-t per la PTAF5.

Il risultato della deconvoluzione indica che il meccanismo NGM può essere descritto dall'equazione:

$$J = a[\exp(-bt^2)] + c[1 - \exp(-dt^2)]$$

Il primo termine corrisponde ad un meccanismo di nucleazione istantaneo con crescita bidimensionale, IN2D, e il secondo termine corrisponde a un meccanismo di nucleazione istantanea con crescita tridimensionale, IN3D. Le variabili utilizzate sono riportate in tabella 4.8.

Anche in questo caso nei primi 100 s circa prevale un meccanismo IN2D, mentre per tempi lunghi diventa importante il contributo IN3D. Inoltre il contributo IN2D è

presente per un tempo al confrontabile a quanto notato per la PET, e superiore rispetto alla PTAT. Purtroppo non è disponibile una caratterizzazione SEM per confermare o meno la morfologia ipotizzata sulla base del meccanismo di nucleazione e crescita.

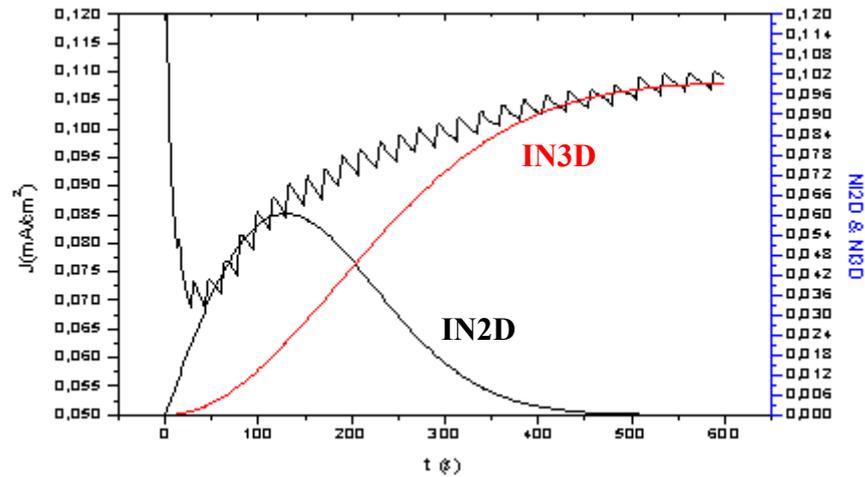


Figura 4.53 - Curva sperimentale di deposizione potenziostatica J-t di un film di PTAF5 con $Q_{\text{dep}} = 6.93 \text{ mC}$ e spessore 144 nm, sovrapposto ai contributi NGM. $E = +1.1 \text{ V}$, $t = 600 \text{ s}$; WE = Pt; RE = Ag/AgCl; CE = grafite.

Tabella 4.8 – Valori dell'equazione di deconvoluzione per PTAF5.

	a	b
Parametri IN2D	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
	c	d
Parametri IN3D	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$

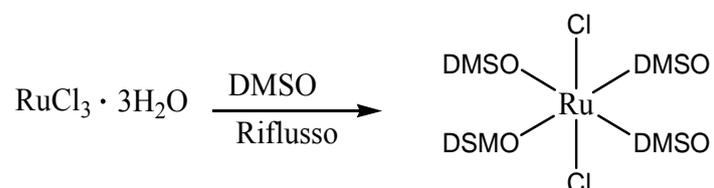
CAPITOLO 5

COMPLESSI E METALLOPOLIMERI

5.1 COMPLESSI

5.1.1 SINTESI DEI COMPLESSI

5.1.1.1 SINTESI DI $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ ²⁵⁷

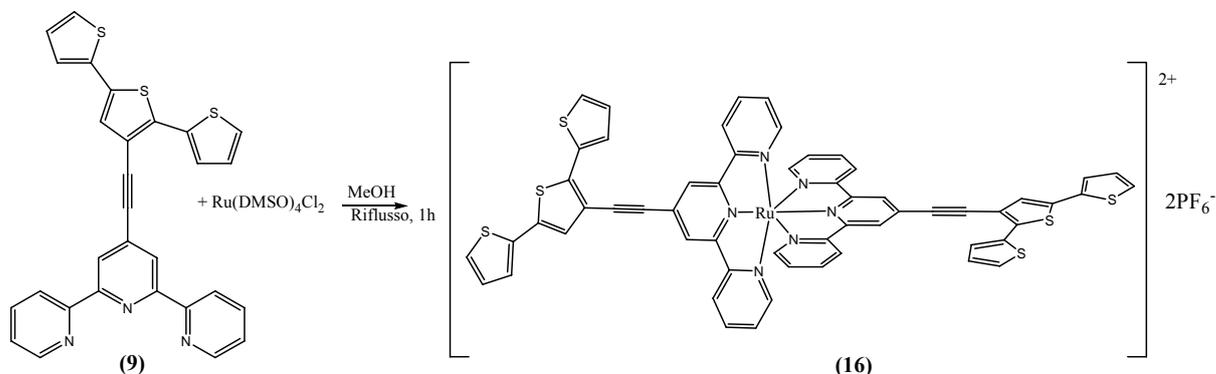


In un pallone da 10 ml è stata introdotta una soluzione di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.1480 g, $5.66 \cdot 10^{-4}$ mol) in 2.5 ml di DMSO. La miscela di reazione è stata lasciata reagire a riflusso fino a quando la soluzione ha assunto colore giallo. Il volume della soluzione è stato dimezzato e si è osservata la formazione di un precipitato di colore giallo. Per completare la precipitazione del prodotto desiderato è stato aggiunto acetone e il precipitato ottenuto è stato filtrato sotto vuoto e lavato con acetone (0.1723 g, $3.56 \cdot 10^{-4}$ mol, resa 65%).

Analisi elementare: calcolato per $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{RuS}_4$: C, 19.83; H, 4.96; trovato: C, 19.80; H, 4.75.

²⁵⁷ I.P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 204.

5.1.1.2 SINTESI DI $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$ ²⁵⁸



In un pallone da 50 ml è stata introdotta una miscela di 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinin)-2,2':6',2''-terpiridina (**9**, 0.080 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ mol) in MeOH (25 ml). Per incrementare la solubilità della miscela, essa è stata lasciata a caldo per circa 10 minuti. Dopo questo intervallo di tempo sono stati aggiunti 0.039 g ($8.0 \cdot 10^{-5}$ mol) di $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ e la miscela è stata lasciata reagire a riflusso per 1 h. Il solvente è stato quindi evaporato a secchezza e il residuo è stato ripreso con CH_3CN . La frazione insolubile è stata allontanata per filtrazione e la soluzione di CH_3CN è stata trattata con una soluzione acquosa satura di KPF_6 . Si è osservata la formazione istantanea di un precipitato di colore rosso che è stato isolato per filtrazione sotto vuoto e lavato con CHCl_3 ed Et_2O .

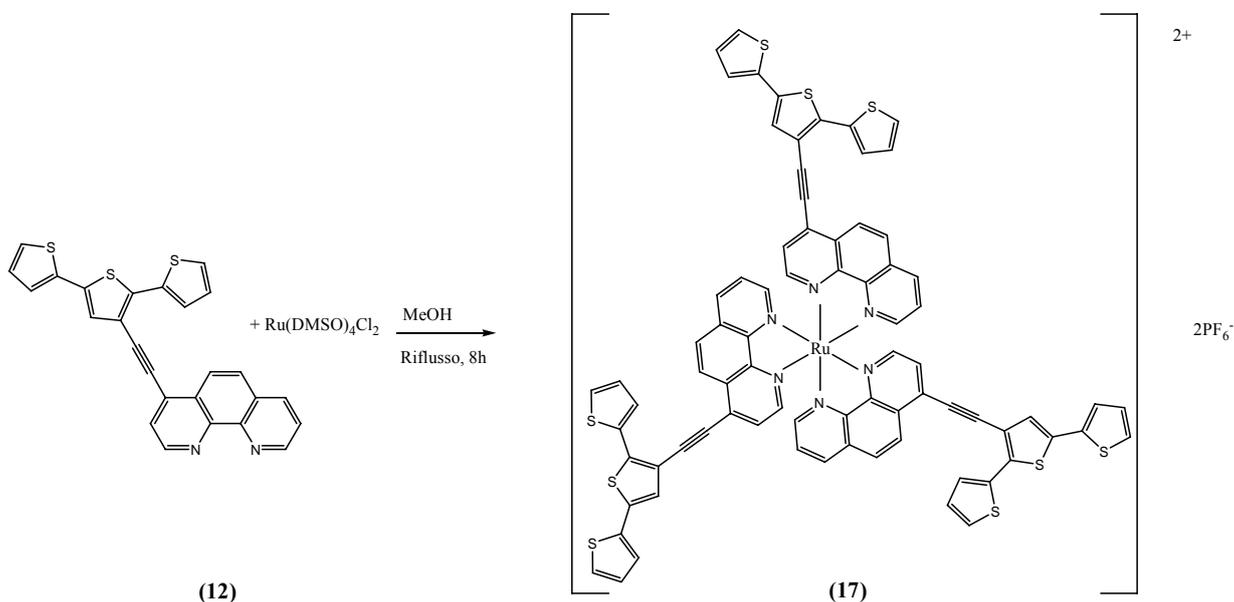
^1H NMR (CD_3CN , ppm): $\delta_{\text{H}} = 8.87$ (s, 2H, terpiridina), 8.55 (d, 2H, terpiridina), 7.96 (t, 2H, terpiridina), 7.73 (d, 1H, tertiofene), 7.66 (d, 1H, tertiofene), 7.49 (d, 1H, tertiofene) parzialmente sovrapposto, 7.48 (s, 1H, tertiofene), 7.42 (m, 3H, 1 tertiofene+2 terpiridina), 7.21 (m, 4H, 2 tertiofene+2 terpiridina).

Punto di fusione: 218-222°C.

²⁵⁸ S. Etienne, M. Beley, *Inorg. Chem. Comm.*, 2006, 9, 68.

Analisi elementare: calcolato per $C_{58}H_{34}N_6S_6RuPF_6$: C, 49.82; H, 2.45; N, 6.01;
trovato C, 49.24; H, 2.37; N, 5.89.

5.1.1.3 SINTESI DI $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$



In un pallone da 50 ml è stata introdotta una miscela di 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etinil)-1,10-fenantrolina (**12**, 0.070 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ mol) in MeOH (25 ml). Per incrementare la solubilità della miscela, essa è stata lasciata a caldo per circa 10 minuti. Dopo questo intervallo di tempo sono stati aggiunti 0.0236 g ($4.84 \cdot 10^{-5}$ mol) di $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ e la miscela è stata lasciata reagire a riflusso per 1 h. Il solvente è stato quindi evaporato a secchezza e il residuo è stato ripreso con CH_3CN . La frazione insolubile è stata allontanata per filtrazione e la soluzione di CH_3CN è stata trattata con una soluzione acquosa satura di KPF_6 . Si è osservata la formazione istantanea di un precipitato di colore rosso che è stato isolato per filtrazione sotto vuoto e lavato con CHCl_3 ed Et_2O .

^1H NMR (CD_2Cl_2 , ppm): $\delta = 8.62\text{-}8.68$ (m, 3H, fenantrolina), $8.56\text{-}8.62$ (m, 3H, fenantrolina), $8.24\text{-}8.3$ (m, 3H, fenantrolina), $8.15\text{-}8.22$ (m, 3H, fenantrolina), $8.04\text{-}8.1$ (m, 3H, fenantrolina), $7.86\text{-}7.91$ (m, 3H, fenantrolina), $7.76\text{-}7.84$ (m, 3H, fenantrolina), 7.58 (m, 3H, tertiofene, H-3, o H-3'') 7.48 (m, 3H, tertiofene, H-3'', o H-3), 7.40 (s, 3H, tertiofene, H-4'), 7.36 (d, 3H, tertiofene, H-5), 7.31 (d, 3H, tertiofene, H-5''), 7.16 (m, 3H, tertiofene, H-4''), 7.10 (m, 3H, tertiofene, H-4'').

Punto di fusione: > 250°C.

Analisi elementare: calcolato per $C_{78}H_{42}N_6F_{12}O_2P_2RuS_9$: C, 52.78; H, 2.38; N, 4.74;
trovato: C, 52.35; H, 2.37; N, 4.69.

5.1.1.4 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Per quanto riguarda la sintesi dei due complessi si è scelto di utilizzare l'approccio che ci ha consentito la sintesi con successo nel caso della TTT.²⁵⁹

A sua volta nel caso della TTT, per la sintesi del complesso 2:1 $[\text{Ru}(\text{TTT})_2](\text{PF}_6)_2$ sono stati utilizzati diversi approcci.

Il primo prendeva spunto dal lavoro di una tesi di dottorato realizzata nel nostro gruppo di ricerca²⁶⁰, in cui è stata riportata la sintesi e la caratterizzazione del complesso 1:1 del Ru(III) con la TTT. È sembrato quindi logico partire da tale derivato per ottenere il complesso 2:1; tuttavia i dati NMR indicavano la presenza di una complessa miscela, dalla quale non è stato possibile separare il prodotto desiderato.

Il secondo approccio al tempo utilizzato era stato quello di far reagire direttamente RuCl_3 e legante, in rapporto 1:2 in presenza di 4-etilmorfolina come agente riducente, seguendo quanto riportato in letteratura per analoghi complessi di Ru(II) con leganti terpiridinici²⁶¹. Anche in questo caso non era stato ottenuto un prodotto pulito, bensì una miscela non risolvibile. Variazioni nelle condizioni di reazione (solvente, temperatura, tempo di reazione) non avevano consentito di ottenere risultati più confortanti.

Il terzo approccio utilizzato era consistito nella complessazione (sempre tramite RuCl_3) della 4'-Cl-2,2':6',2''-terpiridina e successiva reazione del complesso 2:1 ottenuto con il frammento tertiofenico; tuttavia il secondo step non era avvenuto con lo stesso successo del primo.

La via sintetica che aveva infine permesso di ottenere il complesso 2:1 tra TTT e Ru si era ispirata ad un recente lavoro di Etienne e Beley per derivati simili. Questo utilizzava $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ al posto di RuCl_3 e ci ha consentito di ottenere il complesso desiderato tra TTT e Ru in rapporto 2:1.

Data l'analogia strutturale tra la TAT e la TTT, che differiscono per la natura dello spacer, ma che contengono entrambe la porzione terpiridinica legata in posizione 4',

²⁵⁹ Paola Manca, Tesi di Laurea, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, A.A. 2005-2006. Tesi di Laurea, A.A. 2005-2006.

²⁶⁰ Roberta Scanu, Tesi di Dottorato, Dipartimento di Chimica, Università di Sassari, XVIII ciclo.

²⁶¹ G.R. Newcome, E. He, J. Mater. Chem., 1997, 7, 1237.

abbiamo pensato che lo stesso approccio sintetico potesse portare alla complessazione con successo anche nel caso della TAT. Al termine della sintesi è stato eseguito lo scambio del controione Cl^- con PF_6^- , in quanto nel caso della TTT avevamo osservato un miglioramento della solubilità.

E' stato così possibile isolare la specie $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

Per quanto riguarda la sintesi di $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ sono stati svolti alcuni tentativi in cui è stato variato i) il tempo di reazione e ii) il rapporto M:L. Nel primo caso i vari tempi di reazione utilizzati (da 30 minuti a 5 h) non hanno consentito di isolare una specie unica e lo spettro $^1\text{HNMR}$ mostra la presenza di almeno due specie, una delle quali sembra essere il legante libero TAF4. Anche quando è stato utilizzato un largo eccesso di legante (4:1) non è stato possibile ottenere una specie unica. L'utilizzo di tempi di reazione superiore, di circa 8h e un rapporto M:L pari a 1:3 ha infine permesso di ottenere un'unica specie che dallo spettro $^1\text{HNMR}$ risulta essere il complesso $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3]^{2+}$. Lo spettro $^1\text{HNMR}$ è caratterizzato, in particolare nella zona tra 7.7 e 8.8 ppm, dalla presenza di segnali multipli attribuibili alla presenza di specie isomere come conseguenza della non simmetria del legante TAF4.

5.1.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI COMPLESSI

5.1.2.1 [Ru(TAT)₂](PF₆)₂

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

Nelle figure seguenti sono riportate alcune caratterizzazioni effettuate su una soluzione 2 mM di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂ in CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M.

In scansione catodica diretta (figura 5.1) si possono osservare due picchi, il primo a -1.18 V (E_{pa}: -1.00 V) e il secondo a -1.57 V (E_{pa}: -1.31 V).

Nella seconda scansione (fig. 5.2), andando verso potenziali anodici, si osserva un sistema di ossidazione a 1.22 V (E_{pc} = 0.80 V). Procedendo nuovamente verso potenziali catodici si può osservare un unico picco a -1.4 V, a potenziali intermedi tra quelli dei due picchi osservati in catodica diretta. Si ipotizza dunque che si tratti del primo picco meno catodico che nella seconda scansione si è spostato a potenziali più catodici, mentre il secondo picco non si riesce più ad osservare poiché probabilmente si sposta anch'esso a potenziali più catodici, risultando oltre la finestra di potenziali consentita.

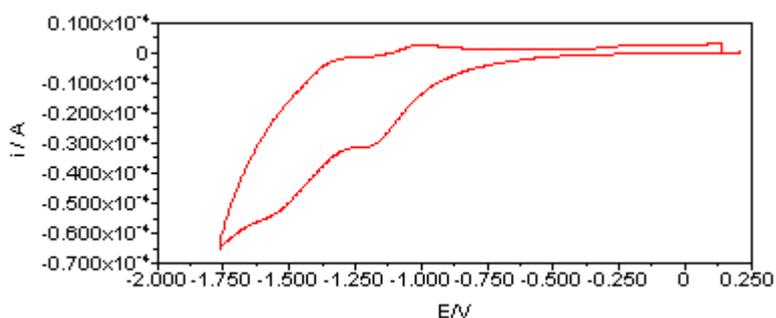


Figura 5.1 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂. Scansione catodica diretta.

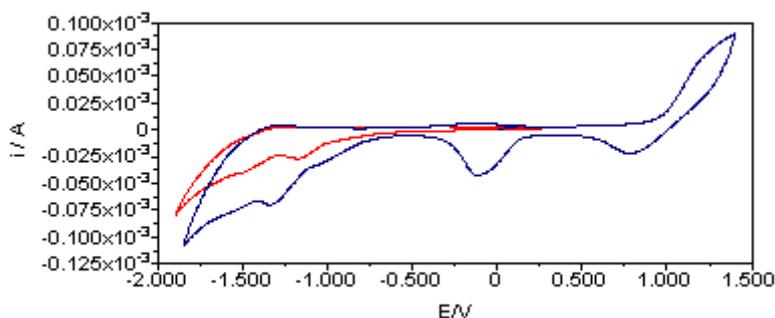


Figura 5.2 – Caratterizzazione in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M di $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$. Linea rossa: prima scansione (fig. 5.1); linea blu: seconda scansione.

Si osserva inoltre che in zona anodica sono in realtà presenti due sistemi di ossidazione: il primo a 1.22 V (Epc: 0.80 V) e il secondo a 1.73 V (Epc: 1.29 V), come mostrato in figura 5.3.

il picco slargato a circa -0.25 V presente nella scansione catodica inversa è associato al primo picco anodico, come si può notare anche dalla figura 5.2, ed è dovuto probabilmente ad una non completa riduzione della specie ossidata.

Scansioni ripetute eseguite nella regione anodica (tra 0 e 1.25 V) portano alla formazione di una specie elettroattiva sull'elettrodo. Scansioni successive eseguite sino a 1.7 V hanno permesso di constatare che il principale responsabile dell'elettropolimerizzazione è il picco a 1.22 V. Dunque possiamo supporre che questo sia attribuibile all'ossidazione della porzione tertiofenica che, come osservato nel legante TAT, è responsabile dell'elettropolimerizzazione anodica tramite coupling 2,5; il picco più anodico a 1.73 V è attribuibile all'ossidazione del centro metallico Ru(II)/Ru(III)

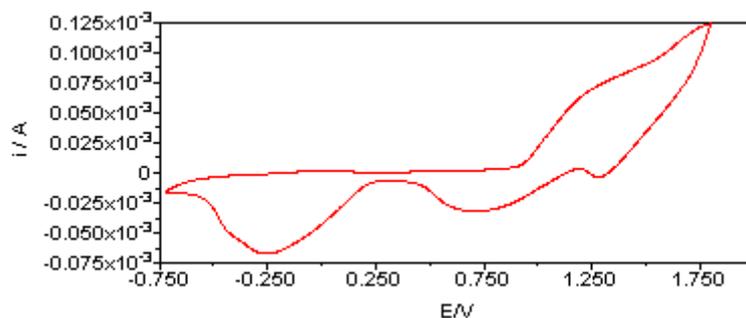


Figura 5.3 – Caratterizzazione voltammetrica nella regione anodica in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M di $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

Caratterizzazione in CH₃CN

Analoghe caratterizzazioni sono state eseguite in CH₃CN per cercare di interpretare i due picchi catodici, e in modo da poter effettuare confronti con dati di letteratura riguardanti sistemi Ru(II)- piridina in CH₃CN.

In figura 5.4 si può osservare che, in scansione catodica diretta, sono presenti due picchi, il primo a -1.11 V (con un ritorno a -1.00 V) e il secondo a -1.27 V (con un ritorno a -1.22 V). La scansione inversa mostra un picco netto a -0.78 V.

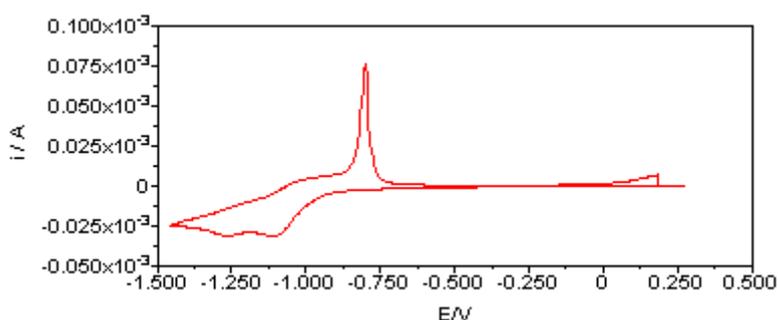


Figura 5.4 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₃CN/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂. Scansione catodica diretta.

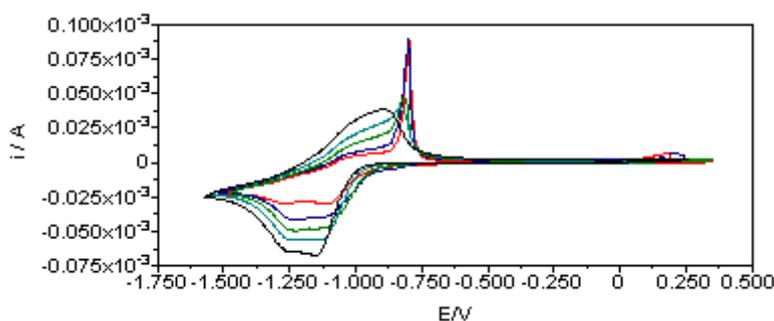


Figura 5.5 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₃CN/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂. Scansioni successive alla prima, mostrata in figura 5.4.

Se si eseguono scansioni successive solo in zona catodica si osserva un continuo incremento della corrente risultante della formazione di un film polimerico sulla superficie dell'elettrodo. Questo comportamento, non è mai stato osservato nei monomeri privi di specie metalliche, crescita dove la polimerizzazione anodica del sistema tertiofenico veniva avviata dal couplig 2,5 delle unità tertiofeniche.

Un comportamento analogo a quello osservato nella scansione catodica della $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$ è stato riportato in letteratura per complessi Ru(II)-vinilpiridina (ma non con leganti solo piridinico).

Dato che:

- i) in tali complessi esiste una retro-donazione π che sposta densità elettronica negli orbitali π^* del legante, e che la riduzione del complesso è localizzata sul legante piuttosto che sul metallo²⁶², e che
- ii) la polimerizzazione delle vinilpiridine può essere condotta tramite coupling anionico²⁶³,

è stato ragionevolmente dedotto che la riduzione elettrochimica basata sul legante piridinico, che porta alla sua forma radicalica anionica, possa indurre la polimerizzazione^{264,265,266}.

In figura 5.4 avevamo osservato un picco netto a -0.78 V nella scansione anodica inversa. Alla luce dei dati di letteratura^{267,268} e di quanto osservato nelle scansioni successive, ovvero della crescita sull'elettrodo di una specie polimerica, possiamo attribuire tale picco di stripping a fenomeni di adsorbimento-desorbimento o precipitazione. Nel nostro caso possiamo proporre il seguente meccanismo:

- i) nella scansione catodica diretta il complesso cationico $[\text{Ru}(\text{TAT})_2]^{2+}$ subisce la riduzione basata sul legante e il polimero, ora con carica netta pari a zero, inizia ad accumularsi (seppure in misura ancora limitata dopo una sola scansione) sulla superficie dell'elettrodo, a causa della sua scarsa solubilità;
- ii) dopo la riossidazione del legante, nella scansione inversa il polimero accumulato si ridissolve bruscamente, dal momento che ha ripristinato la sua forma cationica che evidentemente risulta più solubile; ciò risulta nel picco

²⁶² H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, J. Amer. Chem. Soc. 1981, 103, 1.

²⁶³ R. Kalir, A. Zilka, Eur. Polym. J, 1978, 14, 557.

²⁶⁴ H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, J. Amer. Chem. Soc. 1981, 103, 1.

²⁶⁵ H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, J. Amer. Chem. Soc. 1981, 103, 1.

²⁶⁶ P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer, R.W. Murray, Inorg. Chem., 1982, 21, 2153.

²⁶⁷ S. Bernhard, K. Takada, D.J. Diaz, H.D. Abruna, H. Mürner, J. Amer. Chem. Soc., 2001, 123, 10265.

²⁶⁸ O. Fussa-Rydel, H.-T. Zhang, J.T. Hupp, C.R. Leidner, Inorg. Chem., 1989, 28, 1533.

di stripping netto osservato successivamente al ritorno di entrambi i picchi catodici;

- iii) man mano che il polimero si accresce, con il succedersi delle scansioni, anche la forma cationica risulterà insolubile a causa delle aumentate dimensioni, dunque il picco di stripping sarà sempre meno intenso, come evidenziato in figura 5.5.

Se a partire dalla prima scansione mostrata in figura 5.4 si prosegue invece in zona anodica (figura 5.6) si può osservare la presenza di un picco poco intenso a 0.9 V (A) che si presenta come prepicco rispetto a due sistemi anodici, il primo a 1.17 V (Epc: 0.98 V) e il secondo a 1.51 V (Epc: 1.41 V) attribuibili rispettivamente all'ossidazione della porzione tertiofenica e all'ossidazione del centro metallico Ru(II)/Ru(III).

Proseguendo in zona catodica si osserva un pre-picco a -0.85 V (B), che non era presente in scansione catodica diretta, e successivamente i due picchi catodici a -1.11 V e -1.27 V già osservati nella prima scansione, che permangono ben definiti anche nella seconda scansione, a differenza di quanto osservato in CH₂Cl₂.

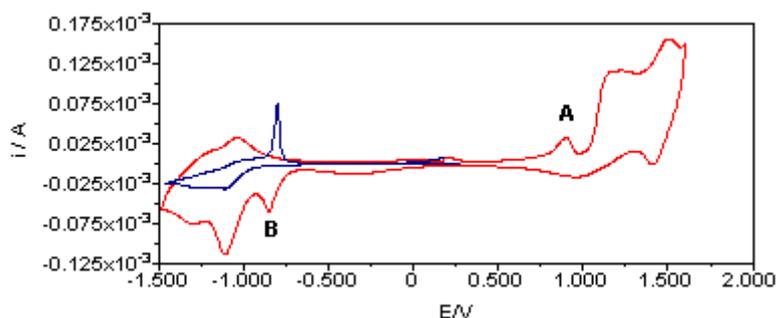


Figura 5.6 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₃CN/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂. Linea blu: prima scansione; linea rossa: seconda scansione.

I due picchi anodici osservati in figura 5.6 sono già stati attribuiti nella caratterizzazione in CH₂Cl₂ rispettivamente all'ossidazione della porzione tertiofenica legata in posizione 4' alla terpiridina e all'ossidazione del centro metallico.

Per quanto riguarda i due picchi di riduzione, i complessi presenti in letteratura di vinil-piridine complessate con Ru(II) mostrano in CH₃CN sempre due processi catodici a potenziali compresi tra -1.2 V e -1.54 V^{269,270,271}, che sono state attribuite alle riduzioni $[\text{Ru}(\text{L})_x]^{2+/1+}/[\text{Ru}(\text{L})_x]^{1+/0}$, dove L rappresenta il legante vinilpiridinico. In particolare alcuni Autori hanno stabilito che si tratta di una riduzione basata sul legante piuttosto che sul centro metallico, il che spiega anche l'avvenuta polimerizzazione.

Anche complessi bipyridinici^{272,273} e terpiridinici^{274,275} di Ru(II) con sostituenti di natura tiofenica subiscono riduzioni basate sul legante in questo range di potenziali. In particolare il precursore $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ subisce in CH₃CN due riduzioni basate sul legante, a circa -1.3 V e -1.5 V (*vs.* SCE). In seguito a sostituzione con eterocicli di tipo tiofenico e bitiofenico (tramite legame diretto con la terpiridina) è stato osservato uno spostamento di tali riduzioni a potenziali meno catodici (fino a -1.2 V e -1.4 V) risultato per effetto dell'incremento di estensione della coniugazione^{279,280}. I potenziali catodici da noi osservati sono in linea con questo trend, a conferma di una ulteriore estensione della coniugazione grazie alla presenza di un sistema di tipo tertiofenico e di un triplo legame al posto di un legame diretto di tipo saturo.

I due picchi poco intensi, che si osservano in figura 5.6 come prepicchi rispettivamente a +0.9 V (B) e -0.85 V (A), sono attribuibili a processi di "charge trapping". Tali picchi sono sempre osservati quando si analizza l'intera finestra di potenziali, mentre si attenuano fino a scomparire quando le scansioni vengono effettuate solo nella regione anodica o solo nella regione catodica.

Questo fenomeno è stato osservato in letteratura, ed è stato spiegato sostanzialmente in due modi: *i)* riarrangiamenti strutturali nel film polimerico associati all'incorporazione o rilascio di controioni dopo l'ossidazione e la

²⁶⁹ H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* 1981, 103, 1.

²⁷⁰ K. Takada, G.D. Storrier, F. pariente, H.D. Abruna, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1387.

²⁷¹ P. Denisevich, H.D. Abruna, C.R. Leidner, T.J. Meyer, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 2153.

²⁷² S.S. Zhu, T.S. Swager, *Adv. Mater.*, 1996, 8, 497.

²⁷³ S.S. Zhu, R.P. Kingsborough, T.M. Swager, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2123.

²⁷⁴ M. Beley, D. Delabouglise, G. Houppy, J. Husson, J.-P. Petit, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, 358, 3075.

²⁷⁵ J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.H. Housecroft, R.J. Forster, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1073.

riduzione^{276,277,278,279,280}; *ii*) la presenza di siti carichi all'interno del film che sono impossibilitati a interagire con la superficie elettrodica, e vanno incontro a trasferimenti elettronici tramite la mediazione dei siti redox in maggiore contatto con l'elettrodo^{281,282,283,284,285,286}.

²⁷⁶ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfield, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 273.

²⁷⁷ A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfield, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 273.

²⁷⁸ J.P. Ferraris, M.M. Eissa, I.D. Brotherston, D.C. Loveday, A.A. Moxey, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 459, 57

²⁷⁹ D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1437.

²⁸⁰ R. Borjas, D.A. Buttry, *Chem. Mater.*, 1991, 3, 872.

²⁸¹ K. Takada, G.D. Storrer, F. pariente, H.D. Abruna, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1387.

²⁸² T.F. Guarr, F.C. Anson, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 4037.

²⁸³ H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T.J. Meyer, R.W. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.* 1981, 103, 1

²⁸⁴ S. Bernhard, K. Takada, D.J. Diaz, H.D. Abruna, H. Mürner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2001, 123, 10265.

²⁸⁵ J. Hjelm, R.W. Handel, A. Hagfeldt, E.C. Constable, C.H. Housecroft, R.J. Forster, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 1073.

²⁸⁶ C.D. Elis, L.D. Margerum, R.W. Murray, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 1283.

5.1.2.2 [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂

Caratterizzazione in CH₂Cl₂

Nelle figure seguenti è riportato il comportamento di [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂ in CH₂Cl₂.

In scansione catodica diretta (figura 5.7) si osservano tre picchi, rispettivamente a -1.15 V, -1.33 V, e -1.62 V.

Tali picchi, in seguito a quanto discusso per il complesso [Ru(TAT)₂](PF₆)₂, possono essere attribuiti alle riduzioni basate sul legante fenantrolinico.

Se si prosegue in zona anodica (figura 5.8) si osserva un sistema reversibile a 1.33 V (E_{pc}: 0.74 V), relativo all'ossidazione della porzione tertiofenica. Nella scansione catodica successiva i tre picchi di riduzione sono meno definiti, analogamente a quanto osservato nella caratterizzazione in CH₂Cl₂ di [Ru(TAT)₂](PF₆)₂.

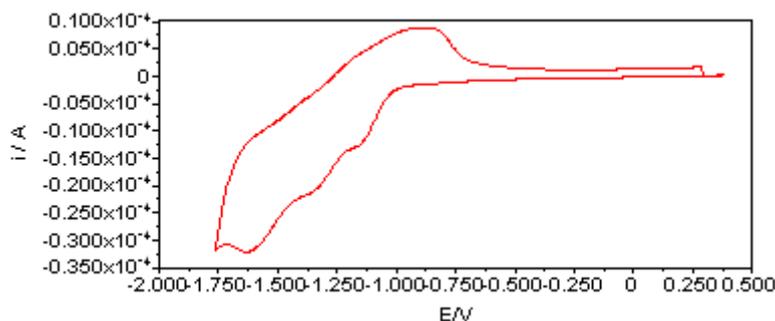


Figura 5.7 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂. Scansione catodica diretta.

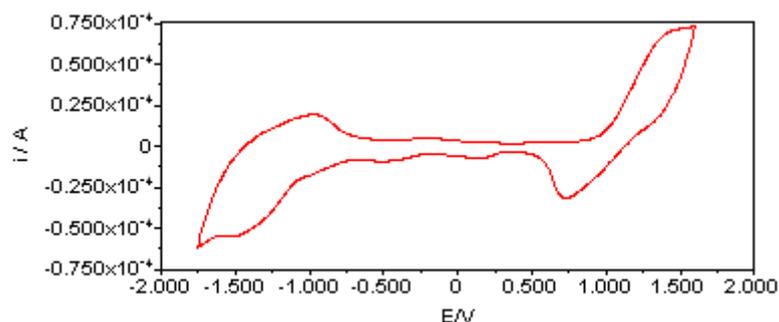


Figura 5.8 – Caratterizzazione voltammetrica in CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M di [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂. Seconda scansione.

Scansioni ripetute nella zona catodica (figura 5.9) hanno permesso di osservare anche per $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ un continuo incremento della corrente, risultato di un processo di polimerizzazione catodica. In particolare, scansioni successive sui tre picchi hanno permesso di osservare un incremento di corrente quando si raggiungono potenziali corrispondenti al secondo picco (-1.33 V). Dunque questi due processi di riduzione sono i responsabili della formazione del radicale anione, che a sua volta dà luogo alla polimerizzazione catodica come discusso nel complesso $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

In letteratura sono riportati complessi fenantrolinici^{287,288,289} di Ru(II) che mostrano, analogamente ai complessi terpiridinici o biperidinici, due riduzioni basate sul legante.

Dunque per spiegare la presenza di tre picchi catodici possiamo ipotizzare:

- i) che ciascun picco sia attribuibile alla prima delle due riduzioni di ciascuna delle tre fenantroline, che non sono esattamente equivalenti tra loro;
- ii) che i primi due picchi siano attribuibili alle due riduzioni basate sulle fenantroline (in questo caso equivalenti tra loro) mentre il terzo sia dovuto alla riduzione a carico del tiofene presente nel backbone polifenantrolinico. Una tale attribuzione è stata utilizzata in letteratura per giustificare la riduzione più catodica in presenza di biperidine²⁹⁰.

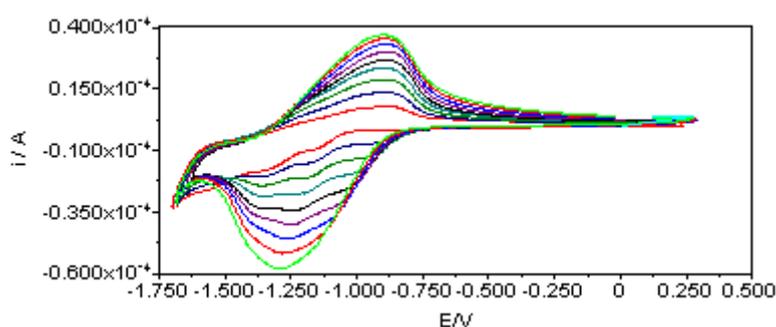


Figura 5.9 – Caratterizzazione voltammetrica nella regione catodica in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TEAPF}_6$ 0.1 M di $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

²⁸⁷ K. Araki, H. Endo, G. Masuda, T. Ogawa, Chem. Eur. J., 2004, 10, 3331.

²⁸⁸ J. Leveque, B. Elias, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, Inorg. Chem., 2005, 44, 393.

²⁸⁹ O. Fussa-Rydel, H.-T. Zhang, J.T. Hupp, C.R. Leidner, Inorg. Chem., 1989, 28, 1533

²⁹⁰ L. Trouillet, A. De Nicola, S. Guillerez, Chem. Mater., 2000, 12, 1611.

Caratterizzazioni ulteriori in zona anodica hanno permesso di osservare anche per $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ un secondo picco a circa 1.6 V ($E_{pc} = 0.6$ V), relativo all'ossidazione del centro metallico, analogamente a quanto osservato nel complesso di TAT.

Caratterizzazione in CH_3CN

Nelle caratterizzazioni in CH_3CN è stato osservato un comportamento per certi versi analogo e per altri differente rispetto a quanto osservato in CH_2Cl_2 per $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

A differenza di $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$:

- i) i tre picchi catodici sono meno definiti in CH_3CN nel complesso della TAF4, mentre nel complesso della TAT erano più definiti in CH_3CN rispetto al CH_2Cl_2 ;
- ii) in $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$ nella seconda scansione le riduzioni permanevano agli stessi potenziali, mentre per $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ si osserva uno spostamento come quello osservato in CH_2Cl_2 ;
- iii) la polimerizzazione catodica per $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$ si osserva solo in CH_3CN , mentre per $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ si osserva anche in CH_2Cl_2 .

Analogamente a $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$:

- i) si osservano due picchi di ossidazione, uno a carico delle unità tertiofeniche e uno a carico del centro metallico; dunque entrambi i complessi generano specie polimeriche in seguito a elettropolimerizzazione sia anodica che catodica;
- ii) si osserva la presenza di fenomeni di charge trapping.

5.1.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA DEI COMPLESSI

In figura 5.10 sono mostrati gli spettri dei due complessi: la curva **a** si riferisce al complesso $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$, la curva **b** al complesso $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$.

Entrambi mostrano nella regione 250-380 nm bande di assorbimento caratteristiche delle transizioni del legante (LC) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, e a lunghezze d'onda maggiori una banda caratteristica del trasferimento di carica metallo-legante (${}^1\text{MLCT}$).

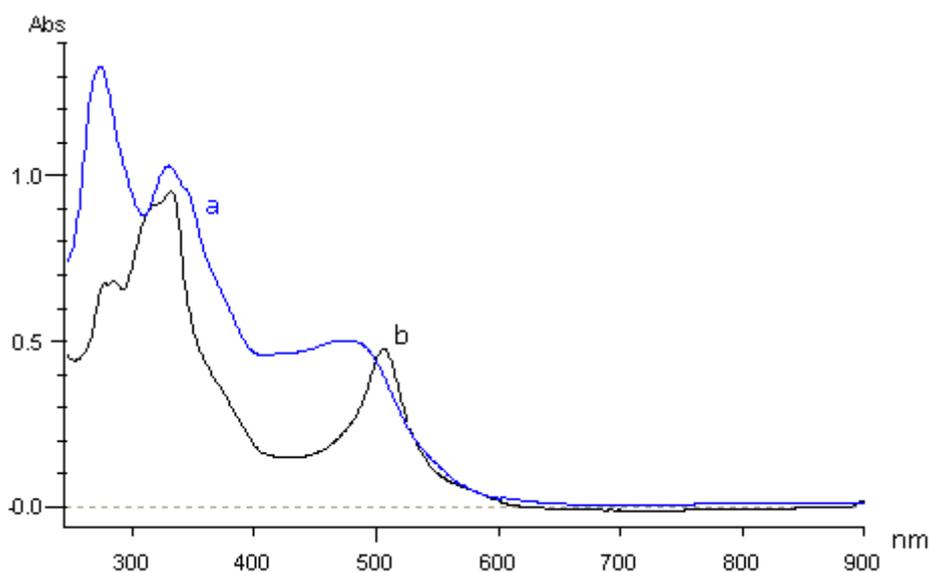


Figura 5.10 – Spettri UV-Vis in CH_3CN dei due complessi: **a**) $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ $[\text{Ru}(\text{TAT})_2](\text{PF}_6)_2$; **b**) $[\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$.

In tabella 5.1 sono riassunti i risultati ottici delle caratterizzazioni in CH_2Cl_2 e CH_3CN dei due complessi insieme al band gap ottico calcolato dallo spettro UV, in modo analogo a quanto descritto per i leganti e i polimeri.

Si può notare che il band gap del complesso della TAT è leggermente inferiore rispetto a quello del complesso della TAF4. Questa differenza è stata osservata (cap. 3.3) anche per i monomeri TAT e TAF4, sia nel valore dei band gap che nel valore della λ_{max} , e può essere attribuita alla maggiore coniugazione del sistema TAT, in cui il sostituente acetiltertiofenico è legato in posizione para rispetto all'anello contrale della terpiridina, creando così un sistema più simmetrico. D'altra parte nella TAF4 il

sostituente tertiofenico è legato in posizione 4 alla fenantrolina, dunque in una posizione meno centrale e più asimmetrica, che probabilmente non consente una buona sovrapposizione degli orbitali.

Tabella 5.1 – Schema riassuntivo delle caratterizzazioni ottiche dei complessi.

	λ_{\max}		$E_{g \text{ OPT}}$	
	CH_3CN	CH_2Cl_2	CH_3CN	CH_2Cl_2
[Ru(TAT)₂](PF₆)₂	276-284 nm 317-331 nm 376 nm (spalla) 506 nm	277-286 nm 319-331 nm 377 nm (spalla) 515 nm	2.24 eV	2.20 eV
[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂	273 nm 330-345 nm 380 nm (spalla) 476 nm	274 nm 333-348 nm 380 (spalla) 488 nm	2.26 eV	2.22 eV

In tabella 5.2 è riportato il confronto con i leganti TAT e TAF4. Oltre ad osservare un analogo trend passando da TAT a TAF4, si può inoltre evidenziare come in entrambi i sistemi la complessazione con il Rutenio abbia consentito di diminuire notevolmente l'energy gap.

Questo dimostra la potenzialità offerta dall'introduzione di complessi di metalli di transizione all'interno di sistemi organici coniugati con l'obiettivo di modulare le loro proprietà elettrochimiche e fotofisiche, grazie alla modulazione della distribuzione di carica tra il legante e il centro metallico.

Tabella 5.2 – Confronto dei band gap ottici determinati per i complessi e i leganti.

	E_{g opt}	
	CH₃CN	CH₂Cl₂
[Ru(TAT)₂](PF₆)₂	2.26 eV	2.22 eV
TAT	2.91 eV	2.89 eV
[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂	2.24 eV	2.20 eV
TAF4	3.18 eV	3.16 eV

5.2 METALLOPOLIMERI

5.2.1 ELETTROPOLIMERIZZAZIONE

Alla luce di quanto osservato nella caratterizzazione dei complessi, si è proceduto con l'elettropolimerizzazione sia in zona anodica che in zona catodica.

L'elettropolimerizzazione anodica avviene, in analogia ai precursori privi di specie metallica, TAT e TAF₄, tramite coupling ossidativo di radicali cationi delle unità tertiofeniche. L'elettrodeposizione catodica, mai osservata per i precursori, si ritiene avvenga, in analogia ai complessi di specie vinilpiridiniche, per coupling di radicali anioni delle porzioni terpiridiniche o fenantroliniche.

I potenziali utilizzati per la deposizione sono stati determinati dalle caratterizzazioni sulle specie monomeriche illustrate nel paragrafo precedente. Per quanto riguarda le elettropolimerizzazioni anodiche, eseguite tramite cronoamperometria, in seguito al potenziale di deposizione è stato eseguito uno step di neutralizzazione a 0 V per 60 s, analogamente a quanto riportato per l'elettropolimerizzazione dei monomeri privi di specie metallica (Cap.4).

5.2.1.1 P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂

DEPOSIZIONE ANODICA

Il complesso [Ru(TAT)₂](PF₆)₂ in concentrazione 2mM, in soluzione CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M, è stato depositato anodicamente su elettrodo di Pt tramite cronoamperometria, ad un potenziale di 1.16 V per 50 s. Al termine della deposizione si osserva sull'elettrodo un film rosso scuro.

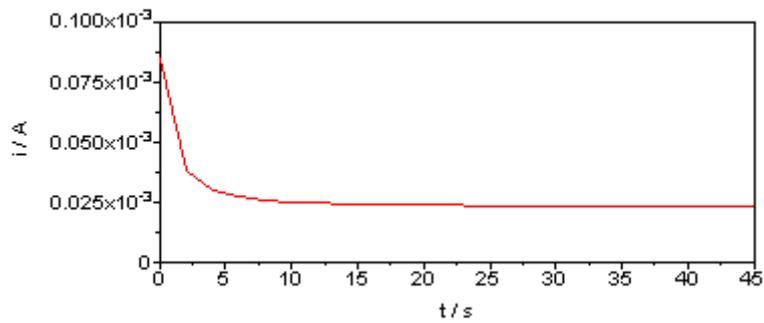


Figura 5.11 - Polimerizzazione anodica di $\text{Ru}(\text{TAT})_2(\text{PF}_6)_2$ in $\text{TEAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.1 M. $Q_{\text{dep}} = 1.20 \text{ mC}$.

DEPOSIZIONE CATODICA

La deposizione catodica è stata effettuata tramite voltammetria ciclica, in quanto dalle caratterizzazioni elettrochimiche è risultato che la polimerizzazione è più efficiente se si cicla attorno ad entrambi i picchi. Il profilo voltammetrico, registrato tra 0.50 V e -1.45 V, mostra i due picchi catodici a -1.11 V e -1.27 V attribuibili alle riduzioni centrate sul legante terpiridinico. Scansioni ripetute mostrano un aumento graduale di intensità di corrente indicativo della crescita del polimero sulla superficie dell'elettrodo. Al termine del processo di elettropolimerizzazione si nota sull'elettrodo di Pt la formazione di un deposito rosso scuro.

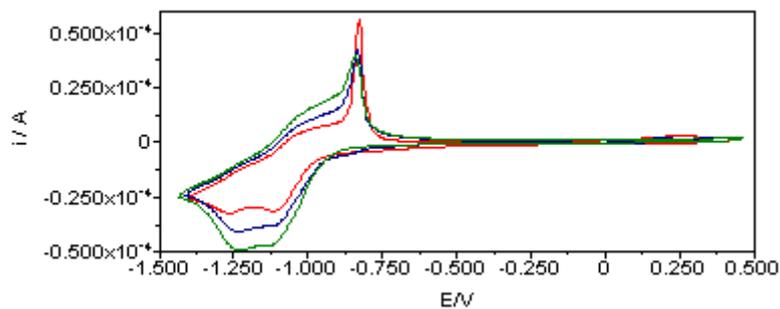


Figura 5.12 - Polimerizzazione catodica di $\text{Ru}(\text{TAT})_2(\text{PF}_6)_2$ 2mM in $\text{TEAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 0.1 M. $Q_{\text{dep}} = 0.36 \text{ mC}$.

5.2.1.2 P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂

DEPOSIZIONE ANODICA

Il complesso Ru(TAF4)₃(PF₆)₂ in concentrazione 2mM, in soluzione CH₂Cl₂/TEAPF₆ 0.1 M, è stato depositato anodicamente su elettrodo di Pt tramite cronoamperometria, ad un potenziale di 1.3 V per 300 s.

Al termine della deposizione si osserva sulla superficie dell'elettrodo un film rosso scuro.

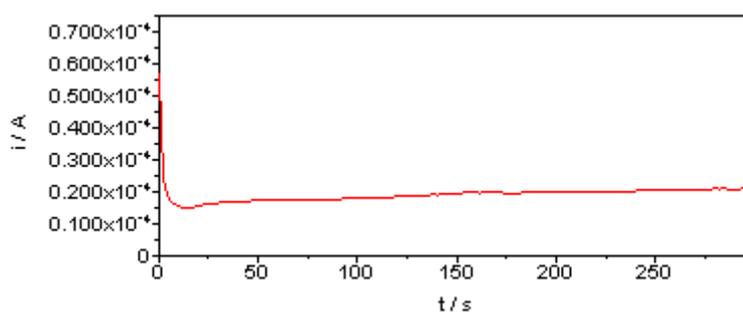


Figura 5.13 - Polimerizzazione anodica di Ru(TAF4)₃(PF₆)₂ in TEAPF₆/CH₂Cl₂ 0.1 M. Q_{dep} = 5.72 mC.

DEPOSIZIONE CATODICA

La deposizione catodica è stata effettuata, analogamente al complesso della TAT, tramite voltammetria ciclica. Il profilo voltammetrico, registrato tra 0.30 V e -1.7 V, mostra i tre picchi catodici a -1.15 V, -1.33 V, e -1.62 V, attribuibili alle riduzioni centrate sui leganti fenantrolinici. Scansioni ripetute mostrano un aumento graduale di intensità di corrente indicativo della crescita del polimero sulla superficie dell'elettrodo. Al termine del processo di elettropolimerizzazione si nota sull'elettrodo di Pt la formazione di un deposito rosso scuro.

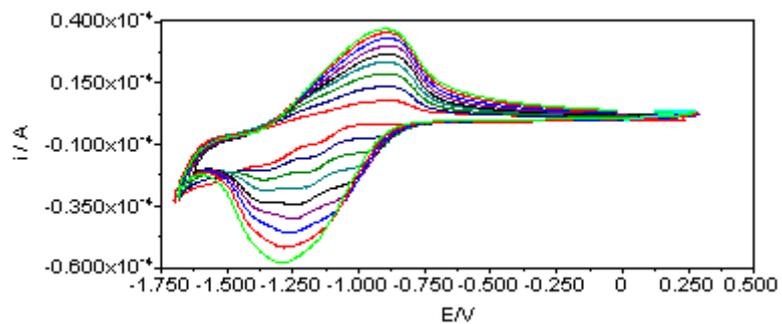


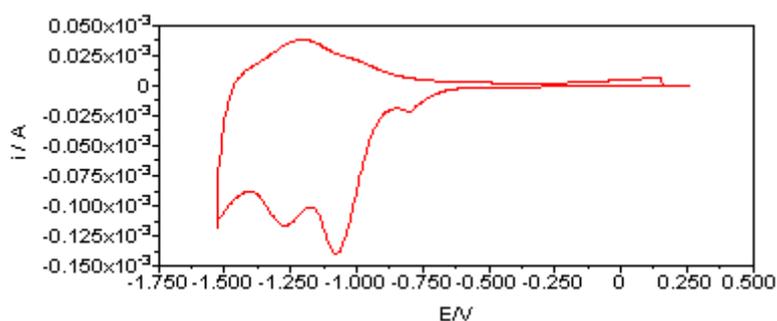
Figura 5.14 - Polimerizzazione catodica di $\text{Ru}(\text{TAF4})_3](\text{PF}_6)_2$ 2mM in $\text{TEAPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 0.1 M. $Q_{\text{dep}} = 0.33$ mC.

5.2.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

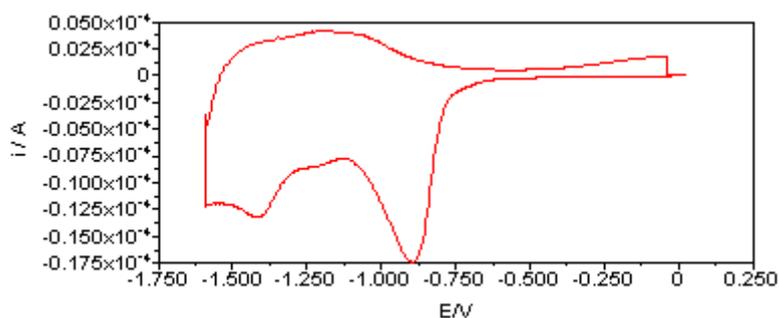
5.2.2.1 P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂

Entrambi i depositi polimerici ottenuti a partire dal complesso [Ru(TAT)₂](PF₆)₂ in seguito a polimerizzazione anodica e catodica, sono stati caratterizzati in CH₃CN.

In figura 5.15 è mostrato quanto osservato in scansione catodica diretta per i due depositi, anodico (fig. 5.15 a) e catodico (figura 5.15 b). Tali picchi sono riproducibili anche nella scansione successiva.



a



b

Figura 5.15 - Caratterizzazione voltammetrica nella regione catodica dei due film di P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂ in CH₃CN/ TEAPF₆ 0.1 M. **a)** Deposito anodico; **b)** Deposito catodico.

I potenziali dei picchi catodici di entrambi i film, anodico e catodico, sono riportati in tabella 5.3 insieme ai valori di picco complesso del monomero corrispondente, [Ru(TAT)₂](PF₆)₂.

Il primo picco, a potenziali meno catodici, non presente nel monomero di partenza, può essere attribuito ai fenomeni di “charge trapping” avvenuti durante il processo di polimerizzazione. In tale processo il polimero ha incorporato, in fase di coupling ossidativo, i controioni PF_6^- necessari a neutralizzare i radicali cationi responsabili della polimerizzazione. Nonostante il polimero sia stato neutralizzato dopo lo stadio di polimerizzazione, è probabile che alcuni siti polimerici siano rimasti carichi e che dei controioni siano rimasti intrappolati nel *bulk* polimerico per mantenere la neutralità delle cariche. Il picco a -0.8 V può essere dunque attribuito al rilascio di questi controioni in concomitanza con la neutralizzazione, a questi potenziali, dei siti che erano rimasti carichi. In seguito a studi EQCM²⁹¹ (microbilancia elettrochimica a cristalli di quarzo) è stato dimostrato che talvolta, in seguito a una forte attrazione ionica tra i siti carichi delle catene polimeriche e i controioni PF_6^- , può avvenire, durante l’evento di “detrapping”, l’inserzione di cationi TEA^+ piuttosto che l’espulsione degli anioni PF_6^- . Un evento del genere può spiegare la similitudine con l’osservazione dello stesso picco di charge trapping nel polimero depositato per via catodica, che durante la polimerizzazione ha inglobato i cationi TEA^+ .

Per quanto riguarda i due picchi più catodici, in analogia al complesso di partenza, essi possono essere attribuiti alle due riduzioni consecutive basate sul legante terpiridinico. Si può notare che nel film anodico tali picchi hanno potenziali sostanzialmente analoghi al monomero. Infatti il film anodico corrisponde a catene politiofeniche in cui le terpiridine complessate sono presenti come sostituenti delle catene polimeriche e quindi, in maniera analoga a quanto avviene nel, in posizione periferica rispetto alla porzione tertiofenica.

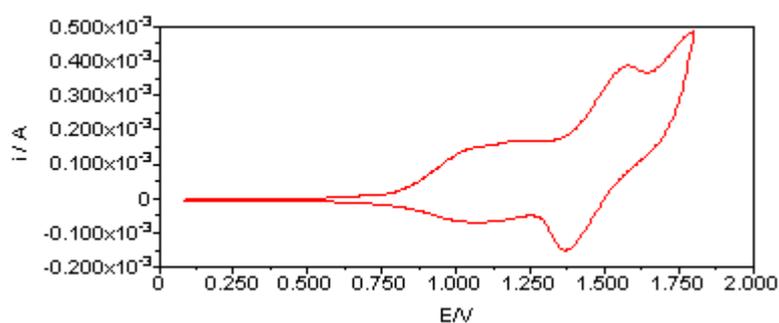
Nel polimero catodico ci troviamo di fronte ad una situazione opposta, ovvero un film di politerpiridine complessate, contenenti come sostituenti delle funzioni acetiltertiofeniche. In una tale situazione la terpiridina si trova in un sistema con una maggiore densità elettronica che, insieme al carattere elettron-donatore delle catene tertiofeniche e alla retro-donazione π dei centri metallici, giustifica una minore tendenza alla riduzione, riflessa nei potenziali più catodici.

²⁹¹ R. Borjas, D.A. Buttry, Chem. Mater., 1991, 3,872.

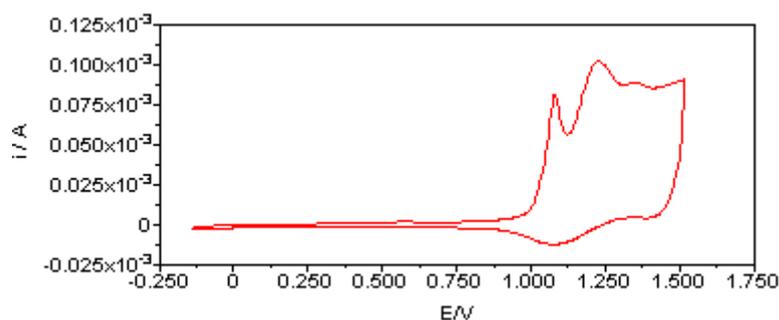
Tabella 5.3 – Comportamento redox nella regione catodica dei due film di $P[Ru(TAT)_2](PF_6)_2$ e del monomero $[Ru(TAT)_2](PF_6)_2$.

Film anodico	Film catodico	Monomero
-0.81 V	-0.9 V	-
-1.08 V	-1.2 V	-1.11 V
-1.28 V	-1.48 V	-1.27 V

In figura 5.16 è mostrato il comportamento in zona anodica di entrambi i film, anodico (fig. 5.16 a) e catodico (fig. 5.16 b).



a



b

Figura 5.16 - Caratterizzazione voltammetrica nella regione anodica dei due film di $P[Ru(TAT)_2](PF_6)_2$ in $CH_3CN/ TEAPF_6$ 0.1 M. **a)** Deposito anodico; **b)** Deposito catodico.

In figura 5.16 a si può osservare la presenza di due sistemi di ossidazione. Il primo è composto di due picchi, rispettivamente a 1.05 V e 1.22 V, a valori di potenziale confrontabili con quelli in cui era stata osservata l'ossidazione del sistema tertiofenico nel complesso di partenza. Questi due picchi, piuttosto larghi, sono

attribuibili ai due successivi processi di ossidazione monoelettronica della porzione tertiofenica a radicale catione e dicatione, come già osservato in letteratura²⁹². Il secondo sistema anodico ha un potenziale di 1.58 V ed è attribuibile, analogamente al complesso, all'ossidazione del centro metallico Ru(II)/Ru(III). Analogo comportamento si può osservare nel deposito catodico (figura 5.16 b), in cui però il picco di ossidazione del metallo si intravede oltre 1.5 V, e in cui si osserva un picco di charge trapping a circa 1.10 V, relativo al rilascio dei controioni TEA⁺ intrappolati durante la polimerizzazione catodica.

Dalla tabella 5.4 si può osservare che in entrambi i polimeri il metallo si ossida a potenziali più anodici rispetto al monomero. Questo comportamento è stato osservato in altri metallopolimeri ed è stato attribuito al fatto che la repulsione con i centri cationici delle catene polimeriche ossidate rende l'ossidazione del centro metallico più difficile^{293,294,295}.

Dal confronto delle ossidazioni del sistema tiofenico si osserva che nel film catodico sono più difficoltose. Questo è attribuibile al fatto che in tale situazione siamo di fronte a catene politerpiridiniche dove i tertiofeni sono presenti come pendagli delle catene polimeriche. In questa situazione i frammenti tertiofenici hanno una minore estensione della coniugazione rispetto al polimero anodico, in cui sono presenti al contrario catene politertiofeniche: una minore estensione della coniugazione si riflette in un maggiore potenziale di ossidazione.

Tabella 5.4 – Comportamento redox nella regione anodica dei due film di P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂ e del monomero [Ru(TAT)₂](PF₆)₂.

Film anodico	Film catodico	Monomero
1.05 V	1.23 V	-
1.22 V	1.35 V	1.16 V
1.58 V	> 1.5 V	1.51 V

²⁹² K. Araki, H. Endo, G. Masuda, T. Ogawa, Chem. Eur. J., 2004, 10, 3331

²⁹³ K. Araki, H. Endo, G. Masuda, T. Ogawa, Chem. Eur. J., 2004, 10, 3331.

²⁹⁴ L. Trouillet, A. De Nicola, S. Guillerez, Chem. Mater., 2000, 12, 1611.

²⁹⁵ S.S. Zhu, R.P. Kingsborough, T.M. Swager, J. Mater. Chem., 1999, 9, 2123.

5.2.2.2 P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂

I depositi polimerici ottenuti, rispettivamente, per polimerizzazione anodica e per polimerizzazione catodica del complesso [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂ sono stati entrambi caratterizzati in CH₃CN.

In figura 5.17 è mostrato il responso voltammetrico in scansione catodica diretta per i due depositi, anodico (linea rossa) e catodico (linea blu).

Tabella 5.5 - Comportamento redox nella regione catodica dei due film di P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂ e del monomero [Ru(TAF4)₃](PF₆)₂.

Film anodico	Film catodico	Monomero
-0.78 V	-0.99 V	-1.10 V
-1.11 V	-1.55 V	-1.41 V
-1.66 V	-1.76 V	-1.72 V

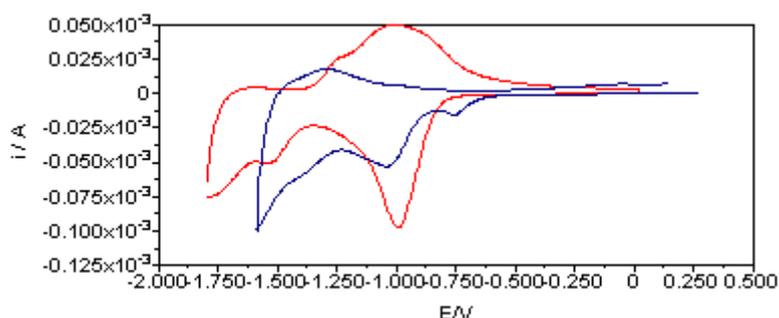


Figura 5.17 - Caratterizzazione voltammetrica nella regione catodica dei due film di P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂ in CH₃CN/ TEAPF₆ 0.1 M. Linea blu: deposito anodico; linea rossa: deposito catodico.

Dall'osservazione dei potenziali riportati in tabella 5.5 si riscontra un andamento analogo a quanto osservato per il metallopolimero della TAT, ovvero riduzioni più difficili per il polimero catodico rispetto al polimero anodico. Tuttavia le riduzioni di quest'ultimo sono meno catodiche rispetto al complesso di partenza, diversamente da quanto osservato nel metallopolimero della TAT (in cui erano sostanzialmente analoghe al monomero).

5.2.3 CARATTERIZZAZIONE SPETTROSCOPICA

In tabella 5.6 sono mostrati i risultati delle caratterizzazioni ottiche dei due polimeri, P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂ e P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂. Si osserva che in entrambi i casi il deposito anodico presenta un band gap minore rispetto al deposito catodico. In letteratura è noto che i politiofeni sono tra i sistemi con proprietà di conducibilità migliori. Effettivamente quello che abbiamo osservato è che il deposito anodico, costituito da un sistema politiofenico, sembra avere proprietà conduttive migliori rispetto al deposito catodico, costituito da un sistema polipiridinico.

Tabella 5.6 - Schema riassuntivo delle caratterizzazioni ottiche in CH₃CN dei metallopolimeri ottenuti per elettrodeposizione anodica e catodica dei complessi di Ru(II) con TAT e TAF4.

	λ_{\max}		$E_{g\text{ OPT}}$	
	Anodico	Catodico	Anodico	Catodico
P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂	508 nm	512 nm	1.95 eV	2.15 eV
P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂	462 nm	484 nm	1.91 eV	2.12 eV

In tabella 5.7 è riportato il confronto tra i band gap ottici ottenuti dalle caratterizzazioni UV-Vis dei metallopolimeri e dei corrispondenti polimeri conduttori, entrambi nella forma neutra, e dei complessi utilizzati per ottenere i metallopolimeri.

Tabella 5.7 - Confronto dei band gap ottici determinati per i metallopolimeri, i polimeri conduttori corrispondenti e i complessi di partenza.

	E_{g opt}	
	CH₃CN	CH₂Cl₂
P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂	1.95 eV	2.22 eV
[Ru(TAT)₂](PF₆)₂	2.26 eV	2.22 eV
PTAT	1.85 eV	1.84 eV
P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂	1.91 eV	2.20 eV
[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂	2.24 eV	2.20 eV
PTAF4	1.73 eV	1.72 eV

Come già osservato nel cap. 5.1.3 il band gap del metallopolimero è nettamente inferiore rispetto al complesso precursore. Tuttavia il metallopolimero non mostra il miglioramento aspettato rispetto al polimero conduttore corrispondente. Raramente in letteratura il metallopolimero è stato paragonato al polimero conduttore relativo, ma noi ipotizziamo che questa mancata riduzione del band gap sia dovuta al fatto che in P[Ru(TAT)₂](PF₆)₂ e P[Ru(TAF4)₃](PF₆)₂:

- i) il meccanismo di trasporto sia di tipo a sfera esterna, che non consente una interazione diretta tra gli orbitali del polimero e quelli del metallo;
- ii) non esiste un “match redox” tra l’ossidazione del backbone polimerico e del centro metallico, dunque il sistema non può usufruire dell’incrementato trasporto di carica che può derivare dalla presenza contemporanea di siti ossidati nel backbone e nei centri metallici.

Effettivamente la struttura chimica del legante di partenza, con il frammento chelante legato tramite uno spacer al frammento tiofenico polimerizzante, è incline a generare metallopolimeri a sfera esterna. Tuttavia lo spacer tra le due porzioni è di tipo acetilenico, e grazie ad esso avremmo atteso una sovrapposizione orbitalica tra il backbone e le unità chelanti di una certa misura. I dati sperimentali indicano invece la necessità di una sovrapposizione ancora maggiore, che può essere raggiunta, utilizzando le stesse componenti strutturali, ad esempio incorporando la terpiridina tra due unità tertiofeniche legate (attraverso analogo spacer acetilenico) in posizione

laterale 4,4'', come mostrato in figura 5.18. In tal modo il centro metallico risulterebbe interno al backbone polimerico, consentendo un'interazione diretta tra gli orbitali del metallo e quelli coinvolti nel trasporto di carica lungo la catena coniugata.

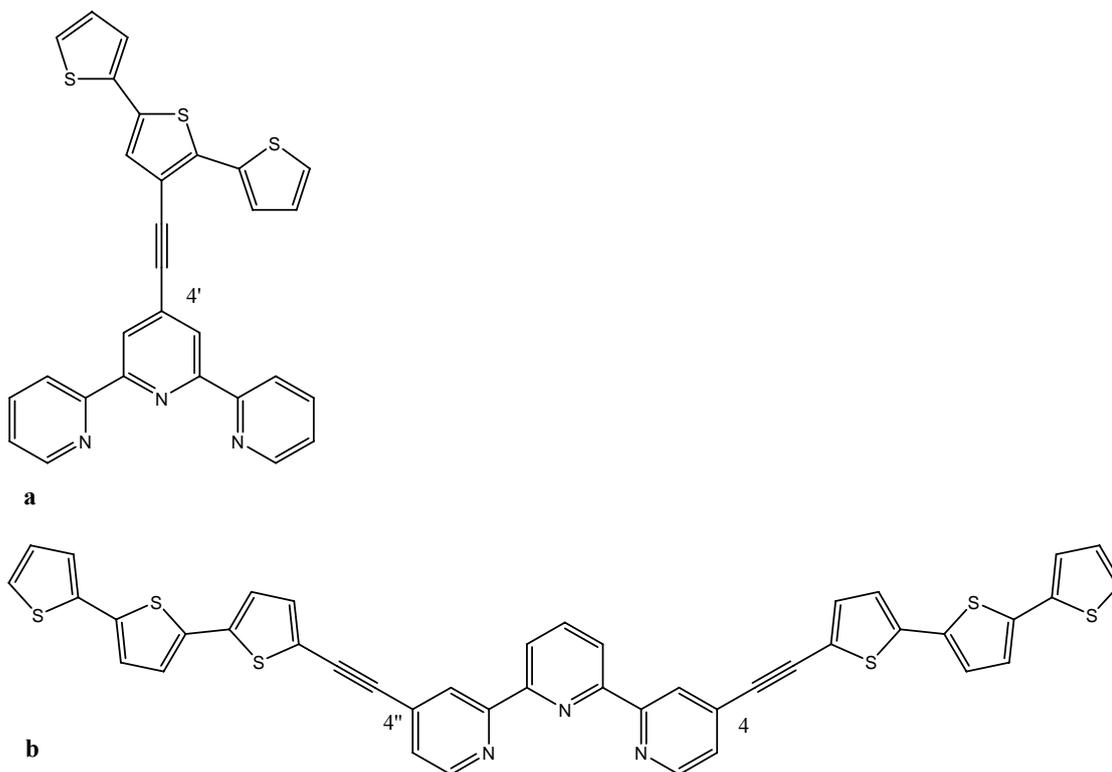


Figura 5.18 – a) Struttura della TAT; b) struttura alternativa alla TAT proposta per migliorare la sovrapposizione orbitalica nel metallopolimero.

CAPITOLO 6

APPLICAZIONI

6.1 APPLICAZIONI DEI POLIMERI CONDUTTORI

Gran parte della ricerca sui polimeri conduttori, a fianco alla sintesi di nuove strutture e allo studio dei meccanismi di trasporto di carica e dei meccanismi di nucleazione e crescita, riguarda le loro possibili applicazioni. Date infatti le loro proprietà redox, elettriche, ottiche, meccaniche, di doping modulabile nell'intera finestra isolante-semiconduttore-metallo, che sono state descritte più nel dettaglio nel corso della tesi, appare subito evidente la grande potenzialità di questi materiali in campo tecnologico. Bisogna inoltre considerare la particolarità della tecnica di elettrodeposizione di tipo elettrochimico, che consente i) di ottenere i polimeri conduttori direttamente sulla superficie dell'elettrodo, con i vantaggi che ne derivano sia a livello sintetico che applicativo (si ottiene infatti un elettrodo modificato che può essere sfruttato nella sensoristica e nell'elettrocatalisi), e ii) di modulare le condizioni al contorno utilizzate durante l'elettrodeposizione (solvente, elettrolita, temperatura, elettrodo di lavoro, tecnica elettrochimica, tempo di deposizione), che consentono di dare un'impronta al materiale, in fase di sintesi, verso le proprietà morfologiche necessarie al tipo di applicazione desiderata. Nei paragrafi seguenti verranno descritte brevemente alcune delle applicazioni dei polimeri conduttori.

6.1.1 ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES

Un LED è un dispositivo che consente di ottenere una radiazione luminosa quando un film sottile di un materiale elettroluminescente è impaccato tra due elettrodi e a tale dispositivo viene applicato un campo elettrico. Per effetto dell'applicazione del campo elettrico, gli elettroni sono iniettati dal catodo verso la banda di conduzione del materiale emittente, mentre all'anodo vengono rimossi elettroni dalla banda di

valenza del polimero con la conseguente produzione di lacune elettroniche; elettroni e lacune si muovono in direzione opposta sotto l'influenza del campo elettrico, e quando si ricombinano viene emesso un fotone di luce. Lo schema del dispositivo è mostrato in figura 6.1

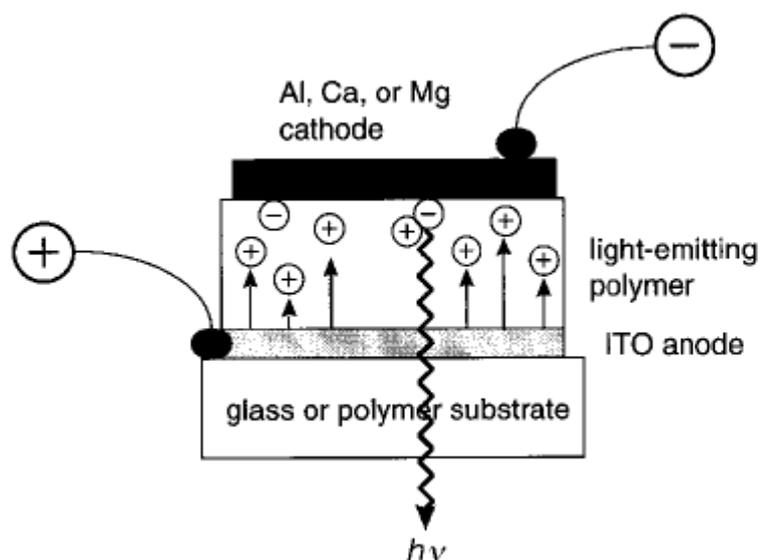


Figura 6.1 – Schema di funzionamento di un dispositivo LED¹⁹⁹.

Generalmente il materiale anodico è costituito da un vetro ITO, e il catodo da metalli con una elevata funzione di lavoro, come alluminio o calcio. Il materiale elettroluminescente può essere di diverso tipo. Materiali elettroluminescenti inorganici sono noti da molti anni, e i LED a base inorganica sono commercialmente disponibili dagli anni '60; l'elettroluminescenza nei materiali organici ha trovato invece le sue prime applicazioni negli anni '80^{296,297}, mentre ai primi anni '90, grazie a Richard Friend dell'Università di Cambridge, risale la scoperta delle proprietà elettroluminescenti dei polimeri conduttori²⁹⁸. Il primo dispositivo del gruppo di Friend aveva un'efficienza di 0.01%, ma questo valore è stato migliorato con gli anni, tramite l'introduzione di accorgimenti per migliorare sia l'iniezione che il trasporto dei trasportatori di carica, e la protezione del dispositivo dall'ossigeno e dall'umidità. I colori della luce emessa dipendono dal band gap del materiale utilizzato, e vari complessi di metalli di transizione e oligomeri, polimeri conduttori e

²⁹⁶ C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913.

²⁹⁷ C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 1988, 28,L269.

²⁹⁸ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, Nature 1990, 347,539.

copolimeri sono stati utilizzati per ottenere un ampio range di colori. In particolare il crescente interesse verso i polimeri conduttori è dovuto ai vantaggi che questi offrono in termini di migliori proprietà meccaniche rispetto ai semiconduttori convenzionali²⁹⁹ e alla loro processabilità meno costosa che si adatta allo sfruttamento su larga scala e su vari substrati³⁰⁰. Inoltre è possibile coprire l'intero range spettrale dal blu al vicino infrarosso, anche all'interno di una singola classe di polimeri conduttori come il politiofene; ciò grazie alla loro possibilità di funzionalizzazione con una infinita varietà di sostituenti, che consente di variare il band gap in un ampio intervallo di valori^{301,302}. La scoperta dell'elettroluminescenza nei polimeri conduttori ha dunque dato un nuovo impulso allo sviluppo dei dispositivi LED per display e altre applicazioni tecnologiche. In particolare la recente scoperta di LED e OLED a luce bianca^{303,304} ha incrementato le possibilità di utilizzo di tali dispositivi, che possono così essere sfruttati oltre che nella retroilluminazione dei display, anche nell'illuminazione.

Lampadine a LED ormai si trovano abbastanza facilmente in commercio ed esistono con attacchi standard, con luce bianca sia calda che fredda e con luce colorata. Sicuramente il futuro delle lampadine è a LED. I LED per applicazioni di illuminotecnica sono stati utilizzati per la prima volta su larga scala nelle luci di segnalazione di frenata delle autovetture per poi pian piano entrare nel mercato dell'illuminazione civile. Oggi stanno guadagnando rapidamente il mercato e molte aziende stanno investendo grandi capitali nell'illuminazione a LED. Oltre alle lampadine, esistono piantane a led, lampioni a led etc., con il grande vantaggio di una buona durata e consumi energetici ridotti al minimo.

Se le lampadine a LED sono il futuro, ormai prossimo, l'illuminazione OLED è il passo successivo. Alcune aziende stanno sviluppando sistemi di illuminazione OLED in particolare nella domotica.

²⁹⁹ J.H. Burroughes, D.D.C Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.

³⁰⁰ Y. Ai, Y. Liu, T. Cui, K. Varshney, *Thin Solid Films*, 2004, 450, 312.

³⁰¹ A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 402.

³⁰² M. Berggren, O. Inganäs, G. Süsssäng, J. Rasmussen, M.R. Anderson, *Nature*, 1994, 372, 444.

³⁰³ Y. Xiong, W. Xu, C. Li, B. Liang, L. Zhao, J. Peng, Y. Cao, J. Wang, *Organic Electronics*, 2008, 9, 533.

³⁰⁴ J. Lee, J.I. Lee, H.Y. Chu, *Synth. Met.*, 2009, 159, 991.

La prima lampada OLED inventata da OSRAM e progettata da Ingo Maurer è stata messa in mostra per la prima volta alla fiera *LightFair 2008* di Las Vegas, mentre alla fiera *FineTech* in Giappone, Novaled ha presentato un nuovo prototipo di lampada da tavolo OLED, la "Victory Lamp".³⁰⁵

Apecchio, comune di 2100 abitanti in provincia di Pesaro, ha aderito all'iniziativa "LED City"³⁰⁶, un'iniziativa internazionale finalizzata alla promozione e diffusione della tecnologia ad alta efficienza energetica dei LED a tutta la gamma di infrastrutture comunali cittadine. Cree, azienda nel settore della tecnologia e dei sistemi di illuminazione a LED, e LITEK, partner specializzato nella progettazione e produzione di sistemi e apparecchi di illuminazione ad alta tecnologia a LED, sono stati selezionati dal Comune di Apecchio per il progetto di riqualificazione dell'illuminazione stradale. La scelta di sostituire le preesistenti armature stradali, che utilizzavano lampade a scarica, con nuovi apparecchi per illuminazione stradale ad alta efficienza energetica a Led delle serie PROLED realizzati da LITEK LED LIGHTING, ha contribuito a ridurre i consumi energetici. Nel maggio 2009 Apecchio ha portato a termine i primi test sull'illuminazione stradale con LED al fine di valutare l'efficienza energetica e la qualità dell'illuminazione. I primi risultati ottenuti con l'installazione dei nuovi apparecchi LITEK, contenenti i LED Cree XLamp sono stati impressionanti: si stima una riduzione fino al 70% dei costi dell'energia, associata ad una diminuzione fino al 66% del consumo di energia, con una conseguente calo delle emissioni di carbonio di circa 73,64 kg l'anno.³⁰⁷

Tra i partecipanti dell'iniziativa "Led City" vi sono Torraca in Italia, Toronto e Welland in Ontario, Tianjian in Cina, Gwangju nella Corea del Sud. Le città statunitensi che hanno aderito al programma includono Fairview e Austin in Texas, Raleigh e Chapel Hill nella Carolina del Nord, Ann Arbor nel Michigan, Anchorage, Ala, e India Wells in California.

Ancora più recente è la tecnologia AMOLED (OLED a matrice attiva)³⁰⁸, una tecnologia adatta per ottenere schermi piatti flessibili. Questa tecnologia è stata integrata da SAMSUNG, SONY, LG, KODAK e NOKIA recentemente in alcuni

³⁰⁵ <http://it.emcelettronica.com/lampadine-alogene-led-oled-il-punto-della-situazione-sulle-lampadine>

³⁰⁶ <http://www.ledcity.org/>

³⁰⁷ <http://www.100ambiente.it/index.php?/archives/430-Il-comune-di-Apecchio-si-illumina-di-LED.html>

³⁰⁸ http://www.kodak.com/eknec/PageQuerier.jhtml?pq-path=1493&pq-locale=en_US

modelli di cellulari (Samsung Omnia HD e Omnia II, S8000, e NOKIA N85 e N86), televisori o fotocamere. Nel settembre 2009 la LG ha presentato all'IFA di Berlino "The Object AMOLED TV"³⁰⁹ da 15" con una risoluzione massima di 1366x768 pixel. Lo schermo ha uno spessore di soli 3mm, pesa appena 320g e ha la caratteristica di avere colori costanti da qualsiasi angolo di visione. Il modello in questione è il più grande mai presentato al mondo, battendo il record dello schermo da 11" presentato da Sony nel 2007. Sarà in commercio nel 2010 ad un prezzo che supererà i 2500 Euro. Sempre che LG non ritenga, come Sony, che si tratti di una tecnologia ancora troppo avanzata e costosa per proporla al pubblico o attenda di avere pannelli ancora più grandi e con una risoluzione migliore.

6.1.2 ATTUATORI ELETTROMECCANICI

Gli attuatori elettromeccanici sono materiali che possono cambiare le loro dimensioni quando stimolati da un segnale elettrico. Nel caso dei polimeri conduttori il cambiamento di volume avviene come risultato del movimento dell'elettrolita di supporto e del solvente verso il bulk o viceversa durante il ciclo redox. I cambiamenti di volume possono essere superiori al 10%; recentemente sono stati riportati cambiamenti di lunghezza e spessore superiori al 30%^{310,311}.

Le performance degli attuatori a polimero conduttore si confrontano con i muscoli artificiali (10% stroke e 0.3 MPa di stress)³¹²; inoltre richiedono bassi campi elettrici (1-5 V) per operare. Alcuni degli svantaggi includono un responso lento e tempi di vita limitati. Un importante sviluppo degli attuatori è in parallelo con l'utilizzo di nuovi elettroliti, che devono garantire un adeguato doping e de-doping, senza causare degradazione delle proprietà elettriche o meccaniche. In tal senso è importante lo sviluppo di elettroliti solidi, più stabili verso perdite per evaporazione e che garantiscono doping altrettanto reversibile.

³⁰⁹http://www.macitynet.it/macprof/aA39684/il_piu_grande_pannello_oled_al_mondo_lg_object_amoled_tv_a_ifa_2009.shtml

³¹⁰ S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto, J. Mater. Chem., 2004, 14, 1516.

³¹¹ E. Smela, N. Gadeguard, Adv. Mater., 1999, 11, 953.

³¹² G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, Conductive Electroactive Polymers, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2009, p. 18.



Figura 6.2 - Attuatore elettromeccanico allo stato solido a base di PPy. Il test di attuazione è stato condotto misurando la curvatura di una striscia di attuatore di 1mmx15-20 mm all'applicazione di un potenziale di 1-2 V³¹³.

6.1.3 PROTEZIONE DALLA CORROSIONE

Le proprietà inibitrici della corrosione dei polimeri conduttori furono suggerite per la prima volta da McDiarmid nel 1985; nello stesso anno comparvero i primi studi sulla protezione di superfici metalliche dalla corrosione tramite polimeri conduttivi. La polianilina è stata in tal senso il polimero conduttore più studiato^{314,315,316,317,318}, ma più recentemente altre specie polimeriche^{319,320,321,322} hanno mostrato spiccate proprietà inibitrici della corrosione.

Il polimero conduttore può essere applicato come rivestimento tal quale o in dispersioni colloidali o in miscele con altri polimeri³²³. In molti studi è riportato che la loro funzione di barriera viene incrementata se rivestiti con altri materiali polimerici secondari (poliuretano, poliestere).

Una spiegazione del meccanismo della corrosione è complicata dalle molteplici variabili coinvolte, come il tipo di polimero utilizzato e la forma in cui viene

³¹³ D. Zhou , G. M. Spinks , G. G. Wallace, C. Tiyapiboonchaiya, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun , *Electrochim. Acta*, 2003, 48, 2355.

³¹⁴ A. Akelah, *J. Mater. Sci.*, 1988, 21, 2977.

³¹⁵ P. May, *Phys. World*, 1995, 8, 52.

³¹⁶ A.G. MacDiarmid, *Short Course on Electrically Conductive Polymers*, New Parltz, NY, 1985.

³¹⁷ B. Wessling, German Patent DE3834526 A1, 1990.

³¹⁸ S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, *Br. Corros. J.*, 1994, 29, 152.

³¹⁹ S.D. Dhawan, D.C. Trivedi, *Synth. Met.*, 1993, 60, 67.

³²⁰ S. Hettaiarackicki, Y.W. Chan, R.B. Wilson, W.S. Agawala, *Corrosion*, 1989, 45, 30.

³²¹ V.B. Mickovich-Stankovich, D.M. Drazic, M.J. Teodorovic, *Corros., Sci.*, 1995, 37, 241.

³²² F. Beck, *Metalloberflaeche*, 1992, 46, 177.

³²³ D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, 6, 73.

applicato sul metallo, il tipo e lo spessore del rivestimento, la natura dell'ambiente corrosivo, il tipo di metallo coinvolto.

I principali meccanismi proposti per la protezione sono comunque i seguenti:

- i) il polimero ha potenziale di ossidazione minore rispetto a quello del metallo, e viene quindi ossidato al suo posto; poiché i polimeri ossidati sono insolubili, rimangono come patina solida all'interfaccia metallo-polimero, e inibiscono le reazioni responsabili della corrosione proteggendolo dall'ambiente esterno;³²⁴
- ii) il polimero può reagire con la superficie del metallo (se ha un potenziale maggiore) e forma così uno strato passivante, che inibisce ulteriori episodi di corrosione³²⁵.

6.1.4 BATTERIE RICARICABILI

Per sviluppare batterie ricaricabili ad elevate prestazioni sono richiesti materiali catodici ad elevata densità di energia. I polimeri elettroattivi, incluso il politiofene, sono stati utilizzati come materiali catodici per batterie al litio sin dagli anni '80^{326,327,328}. Infatti il politiofene, date le sue proprietà elettrochimiche e la sua buona stabilità nelle condizioni ambientali sia nello stato neutro che dopato, è un ottimo candidato per essere utilizzato come materiale attivo catodico per le batterie secondarie al litio. Una cella Li/PT che utilizza il politiofene sintetizzato per via chimica in LiBF₄/PC (propilene carbonato) ha mostrato un voltaggio di scarica elevato, efficienze di carica-scarica del 96 % e 87 % rispettivamente ad una capacità di carica di 17 mAhg⁻¹ e 33 mAhg⁻¹³²⁹. PT polimerizzato per via chimica in cloroformio è stato usato come materiale catodico per costruire una cella Li/PT con una soluzione 1M di LiPF₆/EC (etilene carbonato)/DMC (dimetilcarbonato). Tale

³²⁴ R.L. Elsembaumer, J.R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers, (Marcel Dekker, New York, 1998), pp. 881-920.

³²⁵ B. Wessling, Adv. Mater., 1994, 6, 226.

³²⁶ P. Novak, K. Muller, K.S.V. Santhansm, O. Haas, Chem. Rev., 1997, 97, 207.

³²⁷ S. Panero, P. Prospero, B. Klapptse, B. Scrosati, Electrochim. Acta, 1986, 31, 1597.

³²⁸ J.H. Kaufman, T.C. Chung, A.J. Heeger, F.J. Wudl, J. Electrochem. Soc., 1984, 131, 2092.

³²⁹ K. Nishio, M. Fujimoto, N. Yoshinaga, N. Furukawa, O. Ando, H. Ono, T. Suzuki, J. Power Sources, 1991, 34, 153.

cella ha mostrato una capacità di 20 mAhg⁻¹ con un voltaggio di 3.6 V e una buona ciclabilità³³⁰.

Anche i derivati del politiofene si sono dimostrati attivi come materiali catodici. Ad esempio P3OT (poli(3-octiltiofene)) ha mostrato delle buone performances in soluzione di TBABF₄/nitrobenzene, con efficienze intorno al 94%^{331,332}. In particolare, utilizzando il PEDOT (poli(etilene-3,4-diossiofene)) come materiale catodico in TBAPF₆/PC e TBAPF₆/CH₂Cl₂, è stata ottenuta una capacità significativa di 140 mAhg⁻¹, più elevata rispetto ad altri polimeri conduttori quali polianilina, polipirrolo e polifenilene^{333,334}. Tuttavia le capacità di scarica di politiofene e suoi derivati sono generalmente troppo basse per essere utilizzate nelle batterie commerciali. Recentemente è stato studiato un nuovo derivato tiofenico, l'analogo solforato del PEDOT, il poli(3,4-(ethileneditio)tiofene (PEDTT), che non era mai stato utilizzato come materiale catodico. Tale polimero, utilizzato con (LiTFSI) (litio bis(trifluorometansulfone)immide (LiN(SO₂CF₃)₂/ DME (1,2-dimetossietano)/DOL (1,3-diossolano) come elettrolita, ha mostrato capacità specifica di scarica di 425 e 550 mAhg⁻¹ e bassi voltaggi di scarica, tra 2.0 V e 2.3 V³³⁵.

³³⁰ K.S. Ryu, Y. Lee, K.S. Han, M.G. Kim, Mater. Chem. Phys., 2004, 84, 380.

³³¹ H.B. Gu, S. Nakajima, R. Sugimoto, K. Yoshino, J. Appl. Phys., 1988, 22, 567..

³³² T. Kawai, T. Kuwabara, S. Wang, K. Yoshino, J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 3793.

³³³ M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, J. Electroanal. Chem., 1994, 369, 87.

³³⁴ J.Y. Zhang, L.B. Kong, L.Z. Zhan, J. Tang, H. Zhan, Y.H. Zhou, C.M. Zhan, J. Power Sources, 2007, 168, 278.

³³⁵ J. Tang, Z.-P. Song, N. Shan, L.-Z. Zhan, J.-Y. Zhang, H. Zhan, Y.-H. Zhou, C.-M. Zhan, Journal of Power Sources, 2008, 185, 1434.

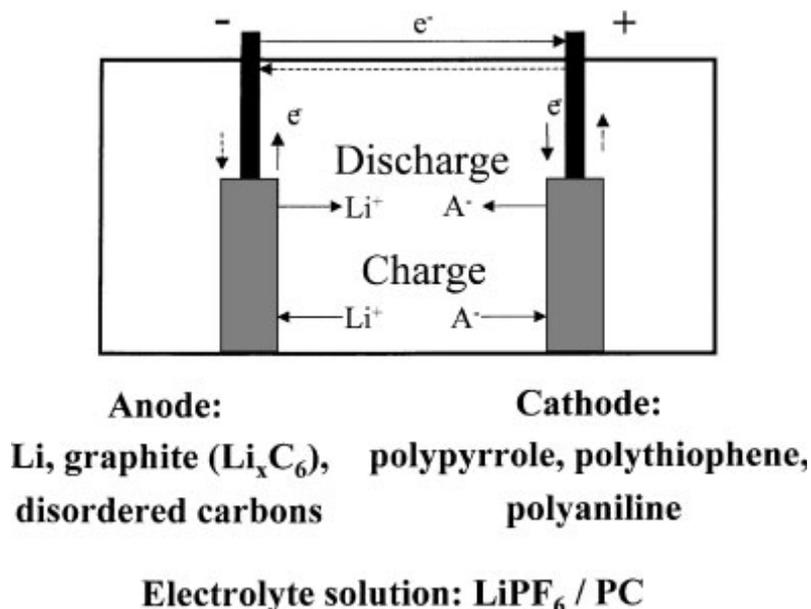


Figura 6.3 - Schema operativo di una batteria ricaricabile con un polimero conduttore come catodo. E' illustrata la rimozione di elettroni dal polimero e l'inserzione di anioni durante il processo di carica, e la reazione inversa durante la scarica³³⁶.

Tuttavia i polimeri conduttori possono essere utilizzati non solo come materiale catodico ma anche come materiale anodico. Killian e collaboratori hanno riportato un sistema basato sul polipirrolo, con una capacità specifica di 22 mAhg^{-1} . L'anodo era costituito da polipirrolo con PSS (polistirene solfonato) come dopante mentre il catodo era costituito da polipirrolo dopato con ClO_4^{-} ³³⁷. Un altro sistema riportato in letteratura e basato completamente su polimeri conduttori contiene invece poli(3-(3,5-difluorofenil)tiofene) come catodo e poli(3-(3,4,5-trifluorofenil)tiofene) come anodo, con una capacità di scarica di $9.5-11.5 \text{ mAhg}^{-1}$ ³³⁸.

Un sistema riportato recentemente, composto da un derivato alcossilico del politiofene come materiale anodico e polipirrolo come materiale catodico, si è dimostrato interessante soprattutto per la capacità del derivato tiofenico di ricoprire

³³⁶ M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Polymers for Adv. Technol.*, 2002, 13,697.

³³⁷ J.G. Killian, B.M. Coffey, F. Gao, T.O. Poehler, P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 936.

³³⁸ Y. Gofer, H. Sarker, J.G. Killian, J. Giaccari, T.O. Poehler, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71, 1582.

tessuti metallati³³⁹. Questo rappresenta il primo passo verso lo sviluppo di batterie flessibili, un'area di grande interesse nel campo dell'elettronica correlata al campo tessile.

6.1.5 ELETTROCATALISI

I polimeri conduttori sono adatti ad essere usati per la formazione di film catalitici grazie alla loro conducibilità ionica ed elettronica. Vari lavori scientifici hanno descritto l'applicazione dei polimeri conduttori come materiali elettrodi per reazioni redox, come la riduzione Cr(VI)/Cr(III)³⁴⁰ o la riduzione chinone/idrochinone³⁴¹, o ancora l'ossidazione dell'acido ascorbico³⁴². La polianilina ad esempio è stata utilizzata per la riduzione dell'ossigeno³⁴³, l'ossidazione dell'idrazina³⁴⁴, o per la reazione redox Fe(II)/Fe(III)³⁴⁵. E' stata dimostrata anche una riduzione stereoselettiva su film di polipirrolo derivatizzati³⁴⁶.

Elettrodi di Pt rivestiti di poliofene sono invece stati utilizzati per l'ossidazione elettrocatalitica del fenolo³⁴⁷.

Parecchie strategie sono state sviluppate per incrementare l'attività catalitica di questi materiali tramite l'incorporazione di catalizzatori all'interno del polimero conduttore. Tali catalizzatori possono essere complessi organometallici, enzimi o particelle metalliche. Ad esempio, film di polipirrolo modificato con particelle di Palladio sono stati utilizzati con successo come strato attivo catalitico nella reazione di accoppiamento di Heck tra alcheni e alogeno-benzeni o alogeno-alcheni catalizzata da Palladio³⁴⁸.

³³⁹ C.Y. Wang, A.M. Ballantyne, S.B. Hall, C.O. Too, D.L. Officer, G.G. Wallace, *J. power Sources*, 2006, 156, 610.

³⁴⁰ Y. Wang, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 425, 183.

³⁴¹ A. Haimerl, A. Merz, *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 220, 55.

³⁴² M.E.G. Lyons, W. Breen, J. Cassidy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87, 115.

³⁴³ G. Mengoli, M.M. Musiani, G. Zotti, S. Valcher, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 202, 217.

³⁴⁴ L. Doubova, M. Fabrizio, G. Mengoli, S. Valcher, *Electrochim. Acta*, 1990, 35, 1425.

³⁴⁵ Z. Mandić, L. Duić, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 403, 133.

³⁴⁶ M. Schwientek, S. Pleus, C.H. Hamann, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 461, 94.

³⁴⁷ M. Arànzazu Heras, S. Lupu, L. Pigani, C. Pirvu, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 1685.

³⁴⁸ K.-M. Mangold, F. Meik, K. Jüttner, *Synth. Met.*, 2004, 144, 221.

6.2 FOTOVOLTAICO

In questo paragrafo il fotovoltaico verrà trattato in modo un po' più specifico rispetto alle altre applicazioni, per poter chiarire tutti i concetti necessari per discutere delle misure fotovoltaiche svolte sui nostri materiali.

6.2.1 IL FOTOVOLTAICO ORGANICO

L'industria del fotovoltaico è quella in più rapida crescita negli ultimi anni.

A causa dell'aumento senza precedenti storici del prezzo del petrolio si è riaperto l'interesse internazionale nei confronti delle fonti energetiche rinnovabili. Dato che l'energia solare rappresenta la fonte rinnovabile più pulita e desiderabile, da quasi dieci anni la generazione di elettricità tramite radiazione solare è la fonte rinnovabile che cresce più rapidamente rispetto alle altre. In particolare, a fianco del fotovoltaico convenzionale inorganico, che utilizza celle a base di silicio cristallino o amorfo, si stanno sviluppando altre tecnologie alternative. Una di queste è rappresentata dal fotovoltaico organico in cui il materiale attivo è rappresentato da film organici di polimeri conduttori.

L'interesse nei confronti delle celle solari organiche deriva principalmente dalla loro facilità di preparazione; esse sono infatti basate sull'impiego di polimeri, le cui tecniche di lavorazione sono ben sviluppate. Lo svantaggio delle celle organiche a base di polimeri conduttori è rappresentato tuttavia dalla loro scarsa efficienza rispetto alle celle convenzionali a base inorganica (5% contro 20%).

I primi studi sulle celle fotovoltaiche organiche risalgono alla fine degli anni '50, quando Kallmann e Pope osservarono un effetto di tal tipo in un singolo cristallo di antracene posto a sandwich tra due elettrodi identici e illuminato solo su un lato³⁴⁹. La differenza fondamentale tra le celle solari convenzionali (in genere a base di silicio o di un altro semiconduttore inorganico) e le celle organiche consiste nel meccanismo con cui vengono generati i portatori di carica, ovvero elettroni e lacune. Nelle celle inorganiche i portatori di carica, che vengono generati all'interno del materiale, non sono legati strettamente tra loro, ma separati dal campo elettrico del

³⁴⁹ H. Kallmann, M. Pope, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 585.

sistema, e si muovono verso i rispettivi elettrodi³⁵⁰³⁵¹. Le celle a base di semiconduttori organici, invece, sono caratterizzate dalla presenza di portatori di carica legati tra loro sotto forma di eccitoni, che si dissociano in corrispondenza di un'interfaccia. Di conseguenza, l'elettrone viene generato nella fase costituita dall'accettore e la lacuna nella fase costituita dal donatore.

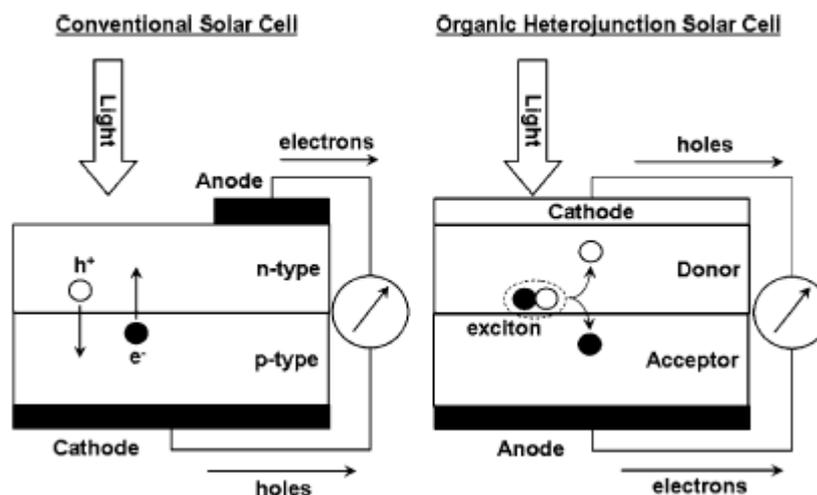


Figura 6.4 - Schema di una cella fotovoltaica convenzionale a giunzione p-n (a sinistra) e di una cella organica ad etero-giunzione (a destra).

6.2.2 COSTRUZIONE DI UNA CELLA FOTOVOLTAICA ORGANICA

Nei dispositivi a base organica si può osservare una corrente anche se la costruzione della cella è simmetrica, ovvero costituita da un solo materiale fotoattivo e due elettrodi dello stesso materiale. Poiché solo gli eccitoni che raggiungono un elettrodo possono dissociarsi e portare un flusso di corrente, è più vantaggioso avere un

³⁵⁰ B.A. Gregg, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4688.

³⁵¹ B.A. Gregg, M.C. Hanna, J. Appl. Phys. 2003, 93, 3605.

sistema caratterizzato da un'eterogiunzione donatore-accettore nello strato attivo, come evidenziato nelle figure seguenti:

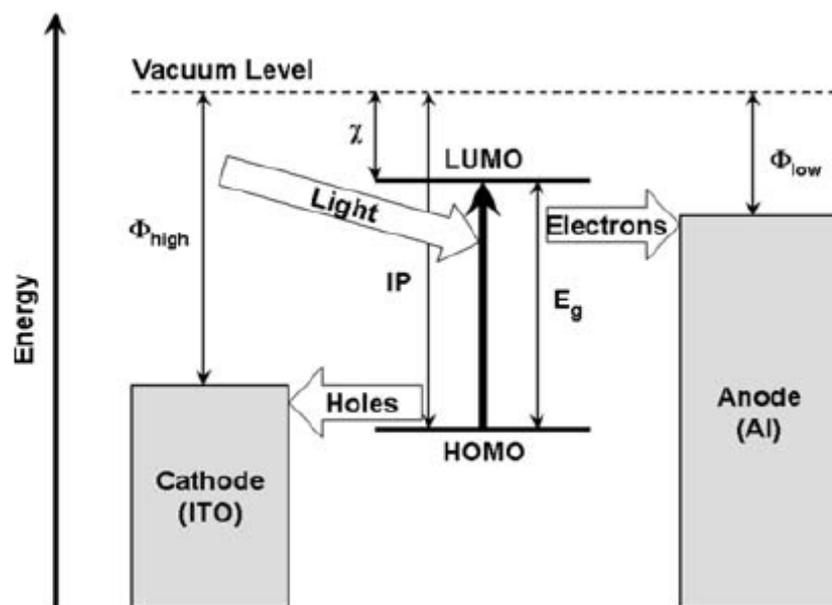


Figura 6.5 - Struttura a bande di una cella solare organica con un unico materiale nello strato attivo e diversi materiali elettrodici per catodo e anodo³⁵².

³⁵² Travis L. Benanti & D. Venkataraman, *Photosynthesis Research* 2006, 87, 73.

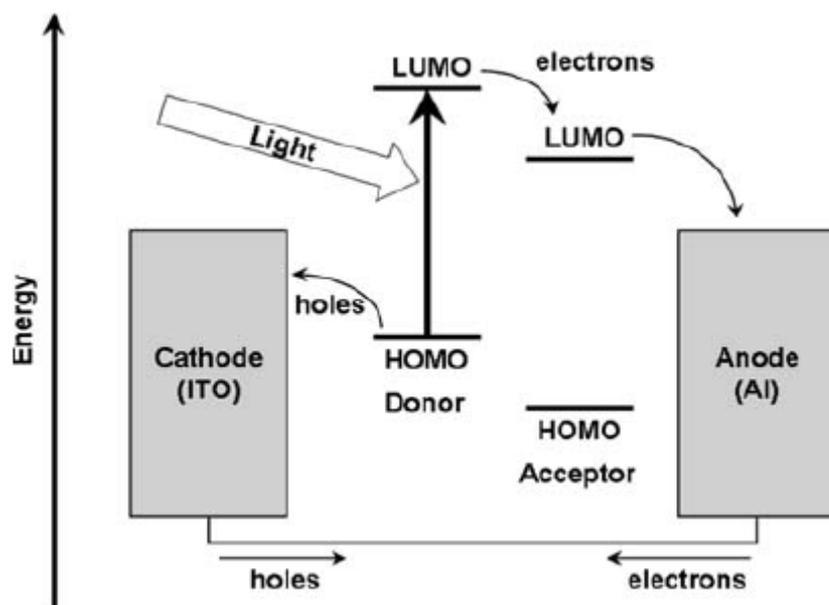
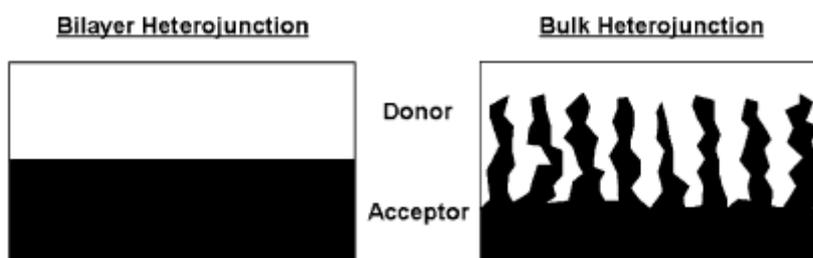


Figura 6.6 - Struttura a bande di una cella solare organica ad eterogiunzione. Lo strato attivo è costituito da una coppia donatore-accettore³⁵³.

Notevole importanza riveste anche la struttura della giunzione, ovvero se si tratta di eterogiunzione doppio strato o 'bulk', la cui differenza è illustrata in figura 6.7. Nel caso della cella a doppio strato, su una base vetro/ITO/PEDOT:PSS si deposita uno strato di polimero (donatore) e su questo uno strato di accettore (C60, PCBM o altro derivato del fullerene), mentre nel caso della cella 'bulk' lo strato attivo è costituito da una miscela donatore-accettore che viene depositata in un'unica soluzione sulla base vetro/ITO/PEDOT:PSS. In questo modo si ottiene una maggiore superficie di contatto tra donatore e accettore, migliorando le caratteristiche della cella.



³⁵³ Travis L. Benanti & D. Venkataraman, *Photosynthesis Research* 2006, 87, 73.

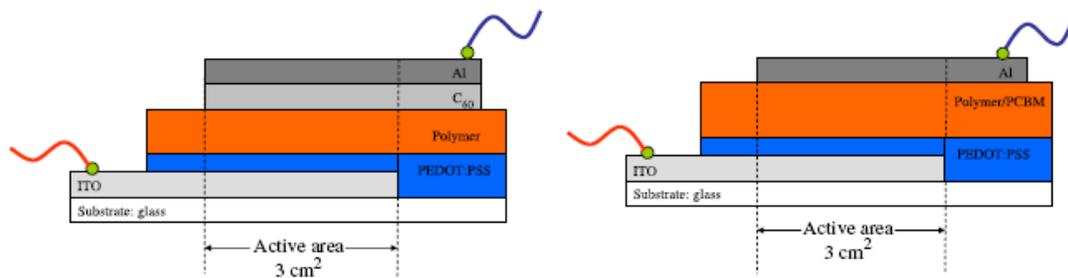


Figura 6.7 - Confronto tra una cella ad etero-giunzione doppio strato (a sinistra) e una cella ad etero-giunzione ‘bulk’ (BHJ, a destra).

Nel sistema doppio strato la separazione tra accettore e donatore è planare, mentre nel sistema ‘bulk’ si cerca di aumentare il più possibile la superficie di contatto tra le due fasi. In entrambi i casi il polimero coniugato funziona da donatore, e assorbe la radiazione incidente, mentre l’accettore è costituito in genere da un derivato del fullerene. L’eccitone che si genera in seguito al processo di assorbimento può subire un processo di rilassamento oppure può dissociare con formazione di un elettrone e di una lacuna. Il processo di dissociazione si verifica solo all’interfaccia accettore/donatore (come si può notare in figura 6.8), quindi è di fondamentale importanza controllare la struttura dello strato attivo.

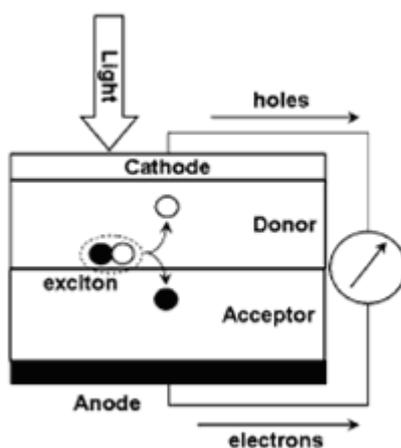


Figura 6.8 - Dissociazione dell’eccitone in una cella fotovoltaica organica ad etero-giunzione.

In figura 6.9 è riportato un esempio di una tipica cella solare ad eterogiunzione del tipo ‘bulk’.

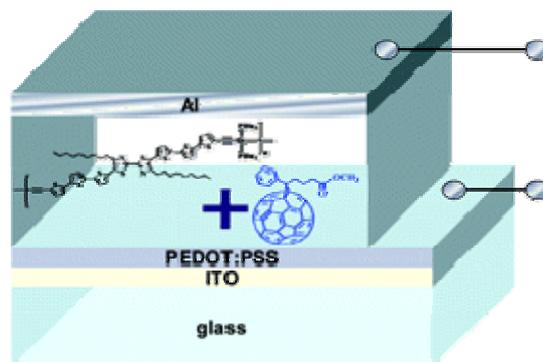


Figura 6.9 - Diagramma schematico della costruzione di una cella ad eterogiunzione 'bulk'.

Come si può osservare la cella organica è formata da diversi strati:

1. un catodo, costituito in genere da un substrato di vetro rivestito con ITO (ossido di In e Sn), otticamente trasparente;
2. uno strato di materiale conduttivo, costituito da una miscela di PEDOT/PSS (poli(3,4-etilediossitiolfene)/poli(stirenesolfonato), che agisce come trasportatore di lacune e impedisce la ricombinazione degli eccitoni. Questo strato, inoltre, rende liscia la superficie dell'ITO, protegge lo strato attivo dall'ossigeno, e impedisce al materiale catodico di diffondere nello strato attivo;
3. lo strato attivo, costituito dalla miscela accettore/donatore, e responsabile dell'assorbimento della luce, della dissociazione e della generazione degli eccitoni, e della diffusione del trasportatore di carica. I donatori più comuni sono i derivati del poli(fenilenevinilene) e i poli(alchiltiofeni), mentre gli accettori più comunemente utilizzati sono il fullerene e i suoi derivati;
4. un sottile strato di LiF (5-10 Å), che agisce da materiale protettivo tra l'anodo e lo strato attivo;
5. un anodo, in genere di Al, oppure di Ca, Ag o Au.

I primi lavori sulle celle ad eterogiunzione risalgono alla metà degli anni '80³⁵⁴, e utilizzavano un sistema a doppio strato a base di rame ftalocianina (CuPc) come donatore e un derivato tetracarbossilico del perilene (PV) come accettore. Questo sistema aveva un'efficienza circa dell'1%, nettamente superiore alle celle in cui lo

³⁵⁴ C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 1986, 48, 183.

strato attivo era costituito da un solo materiale. Venne inoltre evidenziata l'importanza dell'interfaccia tra donatore e accettore, che doveva essere il più possibile estesa, per migliorare le proprietà della cella. Poiché la lunghezza di diffusione dell'eccitone varia tra 10 e 100 nm, solo gli eccitoni che si trovano a breve distanza dall'interfaccia possono dissociare in elettroni liberi e lacune³⁵⁵³⁵⁶. Si passa così dalle celle a doppio strato a quelle 'bulk' (o disperse). In genere lo strato attivo viene formato disperdendo l'accettore fullerenico nel polimero coniugato, e poi depositato per *spin coating* sul substrato: in questo modo si ottiene un notevole incremento di efficienza della cella³⁵⁷.

³⁵⁵ J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synth. Met.* 1996, 77, 277.

³⁵⁶ T. Stubinger, W. Brutting, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 3632.

³⁵⁷ G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, a.J. Heeger, *Science* 1995, 270, 1789.

6.2.3. PARAMETRI DI CELLA

Nello studio delle celle solari sono stati definiti alcuni parametri fondamentali, riportati di seguito, alcuni dei quali possono essere rappresentati in un grafico I-V (figura 6.10).

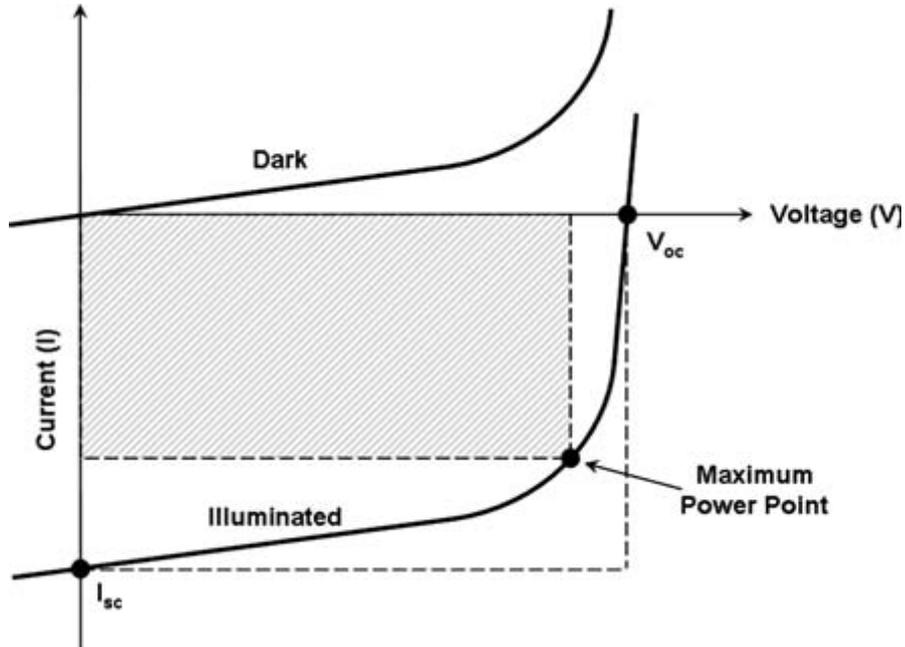


Figura 6.10 - Grafico corrente-tensione di un dispositivo fotovoltaico in assenza di illuminazione e dopo illuminazione³⁵⁸.

1. *Massa d'aria (AM)*. Il fine ultimo della ricerca sui dispositivi fotovoltaici è lo sfruttamento della radiazione solare come fonte di energia, teoricamente inesauribile. La radiazione solare viene emessa sotto forma di raggi γ , e arriva sulla superficie terrestre, dopo una serie di processi di assorbimento e remissione, sotto forma di radiazione visibile. In particolare, l'energia della radiazione immediatamente all'esterno dell'atmosfera terrestre (1366 W/m^2) diminuisce di intensità nel passaggio attraverso l'atmosfera, e l'entità di tale diminuzione dipende dalla massa d'aria (AM) che la radiazione attraversa. L'indice AM è seguito da un numero che descrive la massa d'aria: nello spazio immediatamente all'esterno dell'atmosfera lo spettro è AM0; all'equatore viene assorbito circa il 28% della radiazione, con una potenza

³⁵⁸ Travis L. Benanti & D. Venkataraman, *Photosynthesis Research* 2006, 87, 73..

risultante di circa 1000 W/m^2 , e lo spettro è AM1; alle nostre latitudini la perdita di assorbimento è maggiore, e determina uno spettro AM1.5, con la radiazione solare concentrata nella regione al di sotto dei 2000 nm .

2. *Tensione di circuito aperto (Voc)*: è la massima tensione che si può ottenere in una cella fotovoltaica, e coincide con il valore di potenziale quando la corrente è nulla.

3. *Corrente di corto-circuito (Isc)*: è la corrente che passa attraverso una cella solare sotto irraggiamento in assenza di resistenza esterna, e rappresenta quindi il valore massimo di corrente che la cella può erogare.

4. *Punto di massima potenza (mpp)*: è il punto di coordinate (I_{mpp} , V_{mpp}) della curva I-V dove si ottiene la potenza massima. Nello stesso grafico la potenza ($P = I \cdot V$) corrisponde all'area racchiusa tra un punto (I , V) e i due assi, quindi il *mpp* è il punto in corrispondenza del quale tale area ha il valore massimo.

5. *Fill factor (FF)*: è il rapporto tra la massima potenza effettiva della cella e la potenza teorica (cioè la potenza corrispondente a I_{sc} e V_{oc}). Tale valore rappresenta uno dei parametri fondamentali per descrivere il comportamento della cella, e può essere espressa dalla relazione

$$FF = \frac{I_{mpp} V_{mpp}}{I_{sc} V_{oc}}$$

6. *Efficienza del potere di conversione (PCE o η_e)*: è il rapporto tra la potenza in uscita e la potenza in entrata, quindi rappresenta la potenza prodotta dalla cella rispetto alla potenza disponibile (P_{in}), dove P_{in} è la somma su tutte le lunghezze d'onda e viene in genere fissata a 100 W/cm^2 . L'espressione dell'efficienza è quindi data da

$$\eta_e = \frac{I_{mpp} V_{mpp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

Valori elevati di PCE possono essere ottenuti utilizzando nello strato attivo polimeri con bassi valori di band-gap^{359,360}. Questo requisito non è però sufficiente, ma è necessario avere anche un elevato valore di V_{oc} , definito come la differenza tra l'HOMO del donatore e il LUMO dell'accettore. Se ad esempio si abbassa il valore

³⁵⁹ M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Adv. Mater. 2006, 18, 789.

³⁶⁰ L.J.A. Koster, V.D. Mihailetchi, P.W.M. Blom, Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 093511.

del LUMO del donatore, diminuendo così il band-gap del polimero, il valore di V_{oc} non cambia ($V_{oc}(1)$ in figura 6.11). Se un basso valore di band-gap viene combinato con un valore più elevato del LUMO dell'accettore, il valore di V_{oc} ($V_{oc}(2)$ nella figura) aumenta, e quindi aumenta l'efficienza.

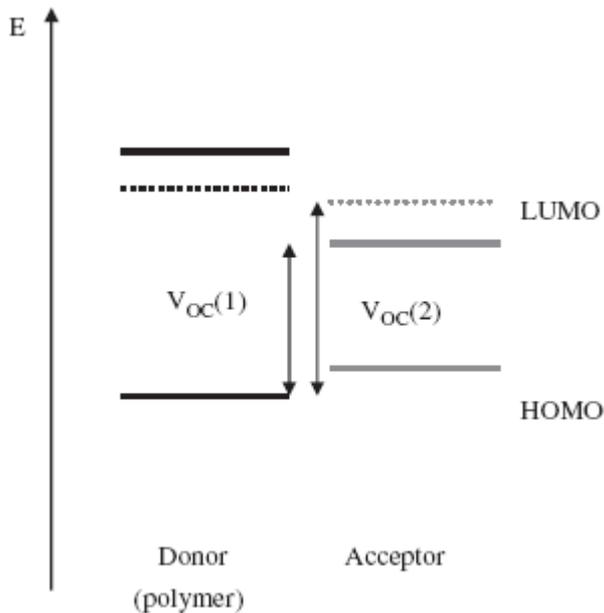


Figura 6.11 - Variazione del V_{oc} al variare del valore dei livelli energetici del donatore e dell'accettore.

7. *Efficienza quantica (QE)*: questo parametro è funzione dell'energia o della frequenza della radiazione incidente. Per una determinata lunghezza d'onda, il QE mette in relazione il numero di portatori di carica raccolti rispetto al numero di fotoni che illuminano la cella. Si possono distinguere un QE esterno e un QE interno:

- *efficienza quantica esterna (o fotone incidente su efficienza di corrente, IPCE)*: è determinata dalle perdite per riflessione e per trasmissione;
- *efficienza quantica interna*: è determinata dalle perdite per riflessione e trasmissione considerando solo i fotoni assorbiti.

6.2.4 MISURE FOTOVOLTAICHE

Alcuni dei materiali polimerici sintetizzati e caratterizzati nei capitoli precedenti sono stati utilizzati in uno studio preliminare per verificare la loro possibile applicabilità nel campo del fotovoltaico, e in particolare in una cella organica di tipo bilayer. Nei prossimi due paragrafi verranno illustrati i risultati ottenuti su alcuni film di PTAT e PTAF4, in dispositivi assemblati come descritto nel cap. 2.5.

6.2.4.1 PTAT

Sono stati testati due film diversi di PTAT, PTAT 1 e PTAT 2. Per ciascun film è stata assemblata la cella corrispondente e sono scelte delle piccole zone con un'area di circa 0.04 cm^2 ; ciascuna di queste piccole aree è stata illuminata e le curve I/V corrispondenti sono presentate con colori diversi nel grafico di ogni campione di PTAT.

Di seguito sono riportati i grafici I/V registrati per ogni dispositivo esaminato e i valori di V_{oc} , I_{sc} , FF, PCE, estrapolati come indicato nel par. 6.2.3.

○ ITO/PEDOT:PSS/PTAT 1:C₆₀/LiF/Al

In queste misure è stato utilizzato il deposito di PTAT 1, cresciuto su ITO/PEDOT:PSS per un tempo di 1200 s, ad un potenziale di 1.03 V, con una carica di deposizione Q_{dep} pari a 74.5 mC (densità di carica circa 55 mC/cm^2) e avente uno spessore di 128 nm.

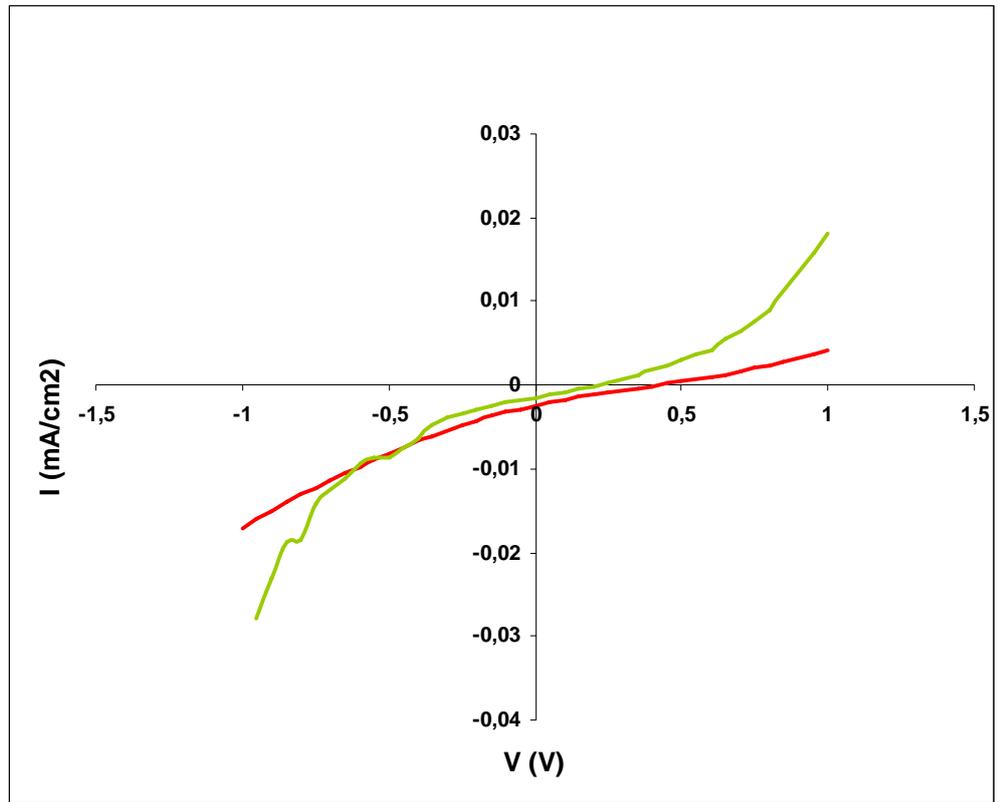


Figura 6.12 – Curve I/V ottenute in seguito a irraggiamento di diverse zone di un dispositivo contenente come materiale attivo il film PTAT 1.

Tabella 6.1 – Parametri caratteristici del dispositivo contenente PTAT 1.

	linea rossa	linea verde
Voc(V)	$4,2000 \cdot 10^{-1}$	$2,2000 \cdot 10^{-1}$
Isc (mA/cm²)	$2,4400 \cdot 10^{-3}$	$1,4600 \cdot 10^{-3}$
Vmpp	$2,0000 \cdot 10^{-1}$	$1,0000 \cdot 10^{-1}$
Impp	$1,1400 \cdot 10^{-3}$	$8,5190 \cdot 10^{-4}$
FF	0,22248	0,26522
PCE (%)	0,00052	0,00019

- ITO/PEDOT:PSS/PTAT 2:C₆₀/LiF/Al

In queste misure è stato utilizzato il deposito PTAT 2, cresciuto su ITO/PEDOT:PSS per un tempo di 2057 s, ad un potenziale di 1.03 V, con una carica di deposizione Q_{dep} pari a 133 mC (densità di carica ca. 100 mC/cm²) e avente uno spessore di 250 nm.

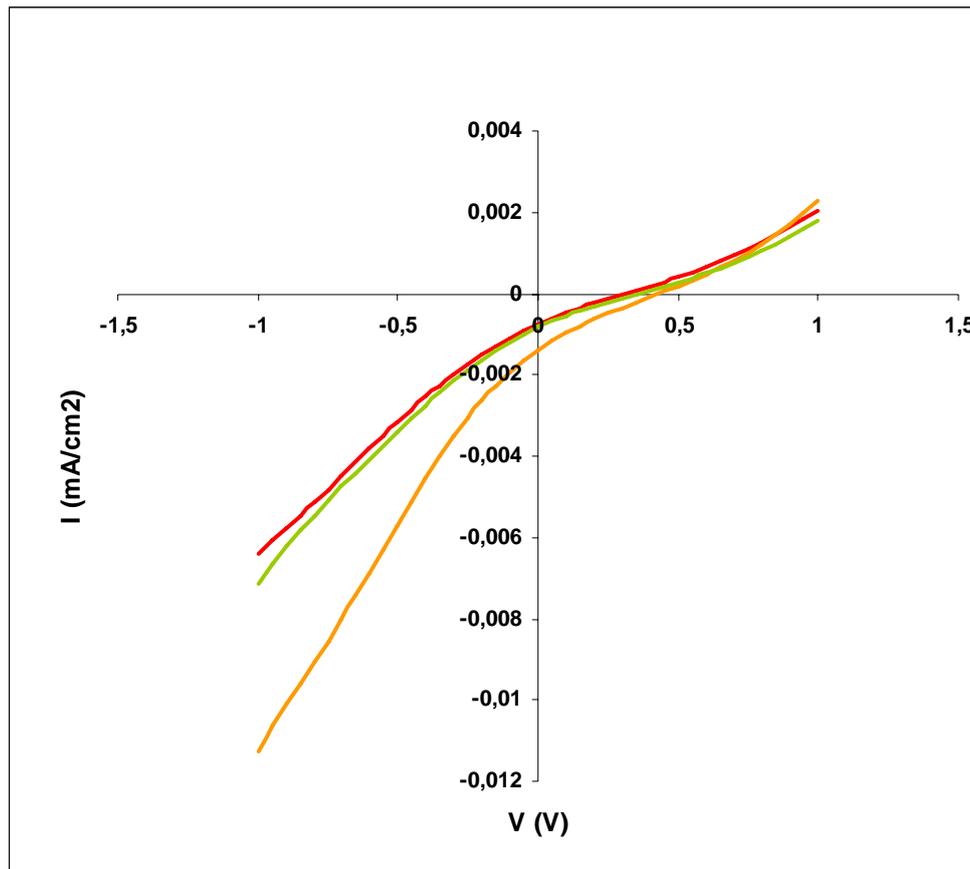


Figura 6.13 – Curve I/V ottenute in seguito a irraggiamento di diverse zone di un dispositivo contenente come materiale attivo il film PTAT 2.

Tabella 6.2 - Parametri caratteristici del dispositivo contenente PTAT 2.

	linea rossa	linea arancione	linea verde
Voc(V)	$3,1000 \cdot 10^{-1}$	$4,2000 \cdot 10^{-1}$	$3,6000 \cdot 10^{-1}$
Isc (mA/cm²)	$7,5300 \cdot 10^{-4}$	$1,3900 \cdot 10^{-3}$	$8,2413 \cdot 10^{-4}$
Vmpp	$1,5000 \cdot 10^{-1}$	$2,0000 \cdot 10^{-1}$	$1,5000 \cdot 10^{-1}$
Imp	$3,5755 \cdot 10^{-4}$	$6,2940 \cdot 10^{-4}$	$4,2439 \cdot 10^{-4}$
FF	0,22976	0,21562	0,21457
PCE (%)	0,00012	0,00029	0,00014

6.2.4.2 PTAF4

Anche per quanto riguarda la PTAF4 sono stati testati due diversi film. Per ciascuno è stata assemblata la cella corrispondente e sono state irraggiate delle piccole zone analogamente a quanto descritto per la PTAT.

Di seguito sono riportati i grafici I/V registrati per ogni dispositivo esaminato e i valori di Voc, Isc, FF, PCE, estrapolati come indicato nel par. 6.2.3.

- ITO/PEDOT:PSS/PTAF4 1:C₆₀/LiF/Al

In queste misure è stato utilizzato un deposito di PTAF4 1 cresciuto per un tempo di 300 s, ad un potenziale di 1.25 V, con una carica di deposizione Q_{dep} pari a 16.1 mC (ca. 25 mC/cm²) e avente uno spessore di 63 nm.

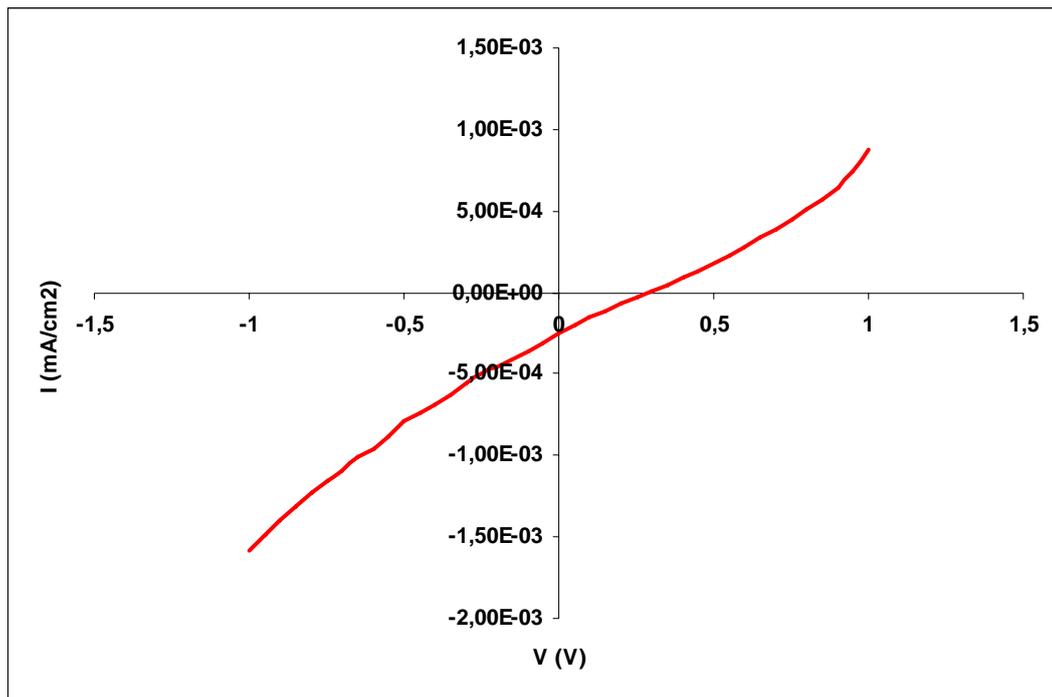


Figura 6.14 – Curva I/V ottenute in seguito a irraggiamento di un dispositivo contenente come materiale attivo il film PTAF4 1.

Tabella 6.3 - Parametri caratteristici del dispositivo contenente PTAF4 1.

Voc	$2,8000 \cdot 10^{-1}$
Isc	$2,4613 \cdot 10^{-4}$
Vmpp	$1,5000 \cdot 10^{-1}$
Impp	$1,1093 \cdot 10^{-4}$
FF	0,24145
PCE(%)	0,00004

- ITO/PEDOT:PSS/PTAF4 2:C₆₀/LiF/Al

In queste misure è stato utilizzato un deposito di PTAF4 2 cresciuto per un tempo di 370 s, ad un potenziale di 1.25 V, con una carica di deposizione Q_{dep} pari a 158 mC (densità di carica ca. 120 mC/cm²) e avente uno spessore di 300 nm.

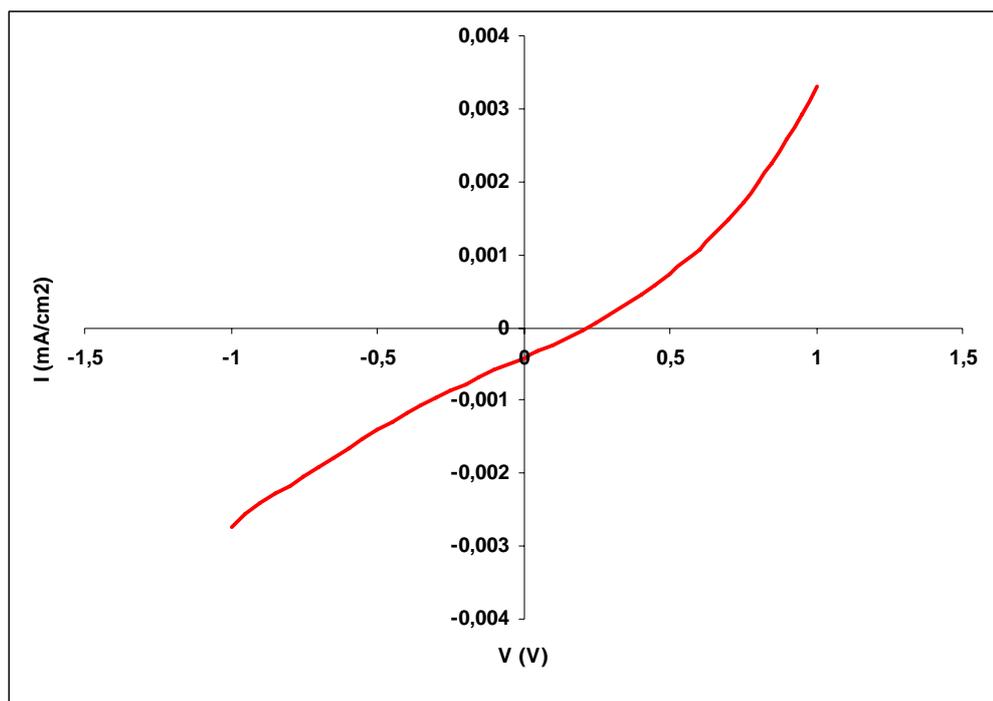


Figura 6.14 – Curva I/V ottenute in seguito a irraggiamento di un dispositivo contenente come materiale attivo il film PTAF4 2.

Tabella 6.4 - Parametri caratteristici del dispositivo contenente PTAF4 2.

Voc	$2,1000 \cdot 10^{-1}$
Isc	$4,1459 \cdot 10^{-4}$
Vmpp	$1,0000 \cdot 10^{-1}$
Impp	$2,3413 \cdot 10^{-4}$
FF	0,26891
PCE(%)	0,00005

6.2.4.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Nel corso della presente tesi abbiamo discusso la sintesi e la caratterizzazione di nuovi polimeri conduttori a base tertiofenica funzionalizzati con sostituenti aromatici a base azotata, caratterizzati da valori di band gap ottici compresi tra 1.73 e 1.89 eV.

Alla luce di questi risultati, abbiamo pensato di verificare se i polimeri conduttori da noi ottenuti potessero essere utilizzati come materiali attivi per celle fotovoltaiche organiche (OPV). La letteratura scientifica riporta diversi esempi di OPV a base tiofenica, che si stanno dimostrando una valida alternativa ai semiconduttori inorganici, seppure suscettibili di miglioramento per quanto riguarda l'efficienza di conversione (PCE).

Di seguito vengono riportati i primi risultati ottenuti con la PTAT e la PTAF4.

Inizialmente sono state effettuate alcune prove preliminari per ottimizzare le condizioni di deposizione del film polimerico. Bisogna infatti ricordare che il nostro polimero è stato elettrodepositato su un vetro ITO modificato, in quanto contenente uno strato di PEDOT:PSS, dunque sono state necessarie varie prove per la scelta e del potenziale di deposizione più adeguato e dello spessore del deposito. Tali prove hanno permesso di appurare che il film polimerico depositato deve avere uno spessore piuttosto sottile, associabile nel complesso a valori di densità di carica inferiori a circa 100 mC/cm^2 e spessori inferiori a 300 nm. Sulla base di questi primi risultati sono state effettuate le prove su campioni di PTAT con diverso valore di densità di carica e spessore depositati su vetri ITO/PEDOT:PSS.

La tabella 6.5 riassume i risultati riportati nella parte sperimentale per i diversi dispositivi realizzati.

Tabella 6.5. Caratteristiche delle celle OPV a base di PTAT

	Voc(V)	Isc (mA/cm²)	FF	PCE (%)
ITO/PEDOT:PSS/PTAT 1/C ₆₀ /LiF/Al	$4.2000 \cdot 10^{-1}$	$2.4400 \cdot 10^{-3}$	0.22248	0.00052
ITO/PEDOT:PSS/ PTAT 1/C ₆₀ /LiF/Al	$2.2000 \cdot 10^{-1}$	$1.4600 \cdot 10^{-3}$	0.26522	0.00019
ITO/PEDOT:PSS/PTAT 2/C ₆₀ /LiF/Al	$3.1000 \cdot 10^{-1}$	$3.5755 \cdot 10^{-4}$	0.48387	0.00012
ITO/PEDOT:PSS/PTAT 2/C ₆₀ /LiF/Al	$4.2000 \cdot 10^{-1}$	$1.3900 \cdot 10^{-3}$	0.21562	0.00029
ITO/PEDOT:PSS/PTAT 2/C ₆₀ /LiF/Al	$3.6000 \cdot 10^{-1}$	$8.2413 \cdot 10^{-4}$	0.21457	0.00014
ITO/PEDOT:PSS/PTAF4 1:C ₆₀ /LiF/Al	$2.8000 \cdot 10^{-4}$	$2.4613 \cdot 10^{-4}$	0.24145	0.00004
ITO/PEDOT:PSS/PTAF4 2:C ₆₀ /LiF/Al	$2.1000 \cdot 10^{-1}$	$4.1459 \cdot 10^{-4}$	0.26891	0.00005

I dati riportati in tabella ci permettono di fare alcune considerazioni:

- i) tra i due campioni di PTAT si osserva come PTAT 1 abbia in media valori di PCE più elevati rispetto al campione PTAT2. Questo può essere razionalizzato se consideriamo che il film di PTAT 1 ha uno spessore di 128 nm, contro i 250 nm del campione PTAT 2. Dal momento che lo strato attivo della cella è costituito da un *bilayer* di polimero conduttore e di materiale accettore, è auspicabile che entrambi gli strati siano abbastanza sottili per evitare, come spiegato precedentemente, che l'eccitone si ricombini prima di arrivare all'interfaccia tra di essi dove si deve dissociare. Il campione PTAT 1 ha uno spessore pari alla metà rispetto al campione PTAT 2, dunque l'eccitone ha dovuto attraversare uno spessore molto più sottile;
- ii) i campioni di PTAF4 mostrano entrambi valori di PCE molto inferiori rispetto ai campioni di PTAT, nonostante uno di essi abbia uno spessore molto basso (63 nm). In questo caso dunque il ruolo dello spessore sembra essere influente. Questo risultato può apparire in contrasto con il fatto che il valore di band-gap della PTAF4 era più basso rispetto al band-gap della PTAT (1.73 contro 1.84). Tuttavia, come evidenziato anche nello stato dell'arte (vedi fig. 6.15), valori di band-gap bassi non costituiscono un requisito sufficiente per ottenere valori di PCE elevati. Infatti l'efficienza di una cella OPV dipende non solo dal valore di band-gap del polimero, ma anche dai valori di Voc, cioè dalle energie relative del LUMO dell'accettore e dell'HOMO del donatore.

Si può osservare infatti che un donatore con un band gap minore, dunque teoricamente più adatto, può in realtà avere un'energia dell'orbitale LUMO troppo vicina rispetto a quella del LUMO dell'accettore. Un donatore con un band gap maggiore potrebbe portare ad una efficienza di cella maggiore in quanto possiede invece un LUMO con un'energia abbastanza maggiore rispetto al LUMO dell'accettore (figura 6.15), e questo rappresenta la driving force affinché l'eccitone si dissocia e l'elettrone venga trasferito nel LUMO dell'accettore.

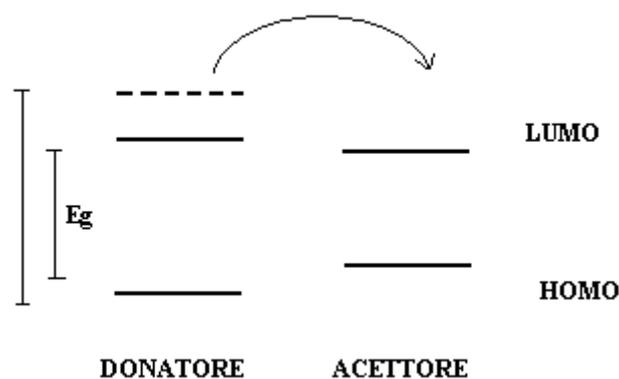


Figura 6.15 – Schema dei valori di energia di HOMO e LUMO relativi ad una coppia accettore-donatore.

In figura 6.16 sono mostrati gli orbitali di PTAT e PTAF4, determinati dalle caratterizzazioni elettrochimiche nel capitolo 4, insieme agli orbitali del materiale accettore più utilizzato, il C60, un derivato del fullerene. Si può osservare che, nonostante la differenza tra il LUMO della PTAT e della PTAF4 non sia sostanziale, probabilmente ai fini dell'efficienza della cella ha giocato un ruolo importante.

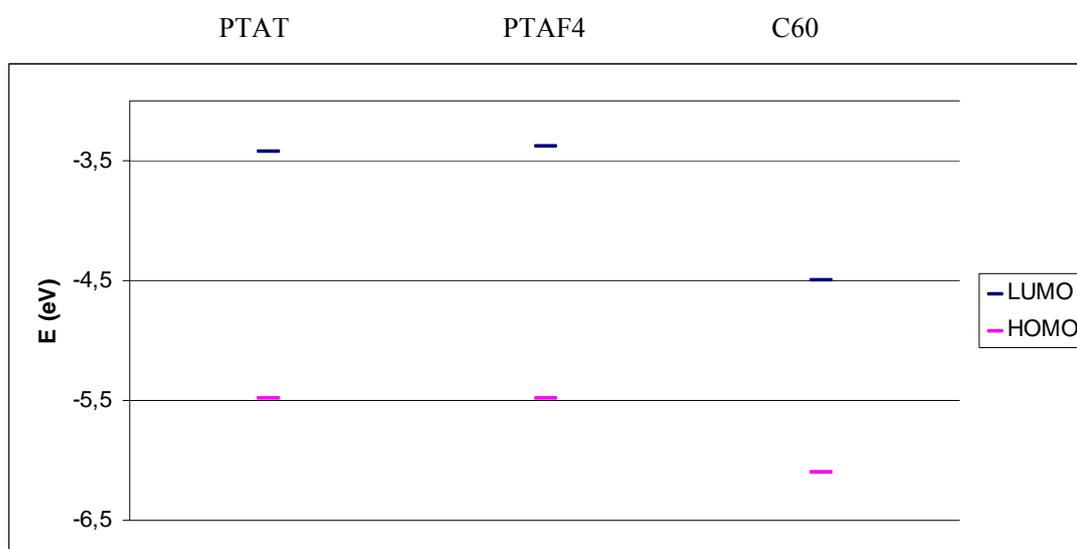


Figura 6.16 – Energie relative degli orbitali di frontiera di PTAT, PTAF4 e C60.

Inoltre bisogna considerare che la costruzione di tali dispositivi è avvenuta per stadi e in luoghi diversi: nei nostri laboratori è stato depositato il film polimerico su elettrodi di ITO/PEDOT:PSS spediti dai laboratori del gruppo di ricerca di Terni. Gli strati successivi del dispositivo sono stati assemblati a Terni, non immediatamente. Inoltre

lo strato di materiale accettore è stato depositato sullo strato di film polimerico tramite evaporazione termica, su un sistema già sottoposto a stress e stabilità incerta (conseguenti a due spedizioni e parecchio tempo intercorso, dalla deposizione del primo strato di PEDOT:PSS, e dalla deposizione del film polimerico). Dunque le basse efficienze possono trovare una spiegazione anche nella costruzione dei dispositivi.

In conclusione, dobbiamo sottolineare che i risultati riportati rappresentano uno studio preliminare per verificare la possibile applicabilità di questi materiali. La prima fase, riportata in questa tesi, è rappresentata dalla verifica di una risposta fotovoltaica. Appurato che tali materiali rispondono in misura diversa da zero ad irraggiamento, si procederà con la messa a punto dell'ottimizzazione del sistema per migliorare le efficienze.

Ad esempio, sarà possibile dapprima ottimizzare ulteriormente lo spessore del deposito polimerico, in modo tale da garantire un adeguato trasferimento di carica. Ulteriori miglioramenti si potranno ottenere utilizzando un accettore diverso: ad esempio il PCBM che, sebbene evidenze di letteratura gli attribuiscono risultati migliori, non è stato in questa fase utilizzato a causa dei costi più elevati rispetto al C₆₀. Sarà possibile anche ottimizzare i rapporti donatore (D):accettore (A); tale approccio ha in passato permesso di ottenere notevoli incrementi di efficienza. Adottando il PCBM è anche consigliabile depositare contemporaneamente A e D (preferenzialmente per *spin coating*), in modo da ottenere una cella 'bulk hetero-junction' (BHJ), anziché a doppio strato, che in letteratura ha consentito di ottenere efficienze fino al 5%³⁶¹. In alternativa, si intende verificare se la deposizione della miscela A:D per via elettrochimica possa portare a risultati almeno confrontabili, se non migliori, rispetto a quelli che si ottengono per deposizione classica da *spin coating*. Dati di letteratura indicano che film polimerici depositati in voltammetria ciclica permettono di ottenere efficienze migliori rispetto ai depositi elettrogenati in cronoamperometria.

E' infine doveroso notare che il presente lavoro, pur nel suo carattere esplorativo, ha introdotto un elemento di novità nella procedura di incorporamento di accettore e di donatore. Infatti, le procedure descritte in letteratura riportano o *i*) il deposito di

³⁶¹ S.H. Jin, B.V.K.Naidu, H.-S. Jeon, S.-M. Park, J.-S. Park, S.C. Kim, J.W. Lee, Y.-S. Gal, Solar En. Mater. Sol. Cells, 2007, 91, 1187.

donatore e accettore per *spin coating* (e in questo caso l'accettore è un derivato fullerenico), oppure *ii*) la deposizione per via elettrochimica del donatore quando l'accettore è un elettrolita (solido o, più spesso, liquido).

L'approccio da noi utilizzato rappresenta, a nostra conoscenza, il primo esempio in cui una cella OPV funzionante ha il materiale donatore depositato per via elettrochimica, e quello accettore depositato per *spin coating*.

CONCLUSIONI

Questo lavoro di Dottorato nasce dall'intenzione di apportare modifiche strutturali a leganti precedentemente sintetizzati all'interno del gruppo di ricerca, finalizzate a migliorare le proprietà ottiche ed elettroniche del materiale polimerico finale. Tali leganti sono costituiti da uno scheletro tertiofenico funzionalizzato sull'anello centrale e sono in grado di generare, grazie all'elettropolimerizzazione nelle posizioni 2 e 5 degli anelli laterali, il corrispondente polimero conduttore.

L'unità funzionalizzante è costituita da un sistema chelante all'azoto (terpiridina o fenantrolina), che da un lato consente di avere una molecola altamente coniugata, e dall'altro fornisce la possibilità di coordinare ioni di metalli di transizione.

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi è stato quello di modificare la natura dello spacer che lega le due porzioni tertiofenica e imminica (terpiridinica o fenantrolinica), e osservare l'eventuale influenza di tale modifica sulle proprietà del materiale polimerico finale.

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni dei leganti precedentemente sintetizzati hanno evidenziato delle discontinuità nella coniugazione del sistema polimerico, dovute o allo spacer di natura satura o all'ingombro sterico derivante da un legame diretto. Si è quindi ipotizzato che l'introduzione di uno spacer insaturo, che garantisca una coniugazione continua all'intero sistema, potesse migliorare la 'comunicazione' tra frammento coordinante e frammento tiofenico.

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è stato dunque la messa a punto della procedura di sintesi di nuovi derivati a base tiofenica contenenti uno *spacer acetilenico*, in grado di garantire la coniugazione tra l'unità coordinante all'azoto e l'unità tertiofenica 3'-sostituita.

Sono state così sintetizzate la 4'-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-2,2':6',2''-terpiridina (**TAT**), la 5-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10-fenantrolina (**TAF5**) e la 4-(2,2':5',2''-tertien-3'-etnil)-1,10-fenantrolina (**TAF4**). Le caratterizzazioni elettrochimiche e spettroscopiche hanno consentito di apprezzare un effettivo miglioramento nell'estensione della coniugazione della molecola rispetto ai leganti precedentemente sintetizzati.

Il secondo obiettivo è stato quello di generare i corrispondenti polimeri conduttori. I leganti sono stati quindi elettropolimerizzati su elettrodo di platino in CH_2Cl_2 e i film polimerici risultanti sono stati caratterizzati sia in CH_2Cl_2 che in CH_3CN . Le caratterizzazioni elettrochimiche, spettroscopiche e morfologiche hanno permesso di valutare il comportamento redox, i valori di band gap e le energie relative di HOMO e LUMO, il grado di polimerizzazione, la natura dei trasportatori di carica, i livelli di doping, e i meccanismi di nucleazione e crescita e le morfologie risultanti.

I responsi voltammetrici e i band gap confermano, analogamente ai precursori monomerici, una maggiore estensione della coniugazione (grazie alla presenza dello spacer insaturo), anche se le caratterizzazioni IR indicano un grado di polimerizzazione medio delle catene pari a 15 unità tiofeniche. Grazie a caratterizzazioni spettroelettrochimiche nell'UV-Vis abbiamo osservato la formazione dei trasportatori di carica, polaroni e bipolaroni, a partire dalla forma neutra del polimero. La valutazione dei livelli di doping suggerisce che il polarone è costituito da un'estensione minima di 1 carica su 15 unità monomeriche (nei film con i livelli di doping minori) e da un'estensione massima di 1 carica su 4 unità monomeriche (per i livelli di doping massimi riscontrati), in accordo con quanto riportato in letteratura per la classe dei politiofeni.

Evidenze risultanti da indagini SEM e dalle curve di deposizione potenziostatica indicano che i vari film seguono un meccanismo di formazione in cui sono individuabili principalmente due stadi: uno stadio iniziale di nucleazione e crescita bidimensionale e uno stadio successivo, che avviene in misura e tempi diversi per i vari polimeri, caratterizzato da una nucleazione e crescita in tre dimensioni, risultante in una morfologia a carattere granulare tipica dei politiofeni.

L'ultima fase del lavoro è stata rivolta alla complessazione dei monomeri con Ru(II) per generare i metallopolimeri corrispondenti. Anche in seguito alla complessazione i monomeri si sono dimostrati capaci di generare, tramite coupling anodico, l'elettropolimero corrispondente. I complessi si distinguono tuttavia dai leganti per la tendenza ad elettropolimerizzare anche nella regione catodica. I metallopolimeri di origine anodica e catodica hanno mostrato un comportamento redox differente, mentre non è stato osservato il miglioramento aspettato delle proprietà conduttive rispetto al polimero conduttore corrispondente.

Infine abbiamo avuto l'occasione di verificare le potenzialità in campo applicativo di alcuni dei polimeri conduttori sintetizzati, utilizzando tali materiali come strato attivo in celle fotovoltaiche organiche di tipo *bilayer*.

Si ringraziano per la collaborazione scientifica

il gruppo di ricerca del Prof. J. Kenny, del Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale dell'Università di Perugia per le misure fotovoltaiche e le indagini SEM;

il Dott. Marco Masia del Dipartimento di Chimica dell'Università di Sassari, per gli studi di dinamica molecolare sulla TAF5 e i suoi oligomeri;

il Prof. Serafino Gladiali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Sassari, per il supporto nella sintesi organica;

il Dott. Antonio Zucca del Dipartimento di Chimica dell'Università di Sassari per il supporto nella sintesi inorganica e nell'interpretazione degli spettri NMR;

Andrea Cipri, per l'elaborazione dei modelli molecolari e la deconvoluzione delle curve J-t.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti i componenti del gruppo di ricerca con cui ho lavorato durante questi tre anni, che sono diventati per me molto più che semplici colleghi:

Maria Pilo, il mio “supervisore”, una delle persone più speciali che ho incontrato nella mia vita;

Nadia Spano, sempre disponibile ad aiutarmi ed ascoltarmi nonostante non direttamente coinvolta nel mio lavoro;

Severyn Salis, per aver condiviso le giornate in laboratorio, le Scuole, i Congressi, un matrimonio, e mi auguro ancora molte altre giornate lavorative;

Giovanni Casu, insieme al quale ho trascorso momenti belli e momenti brutti condividendo la stessa cappa, per avermi sempre supportato e incoraggiato;

Marco Pini, per aver sempre tifato per me e per riuscire sempre a rallegrarmi;

Roberta Scanu per avermi trasmesso tutta la sua esperienza all’inizio della mia avventura.

Tutte queste persone mi hanno non solo aiutato quando c’era bisogno, ma mi hanno dimostrato una bella amicizia, supportato nei momenti difficili, e nutro verso tutti loro un’immensa stima sia dal punto di vista professionale che umano.

Grazie anche a Roberta Sanna e Andrea Cipri, con cui ci si siamo supportati a vicenda, da Dottorando a Laureando e viceversa, con cui condivido la passione per lo stesso filone di ricerca, ragazzi appassionati e curiosi con cui è piacevolissimo e stimolante confrontarsi ogni giorno.

Grazie al Prof. Gavino Sanna, che mi ha sempre dato la sua fiducia.

Grazie ai miei genitori, per tutto quello che mi hanno dato e per quello che mi hanno insegnato, perché mi hanno sempre criticato in modo costruttivo e indicato dove sbagliavo.

Grazie a Matteo per avermi sopportato in tutti questi anni.

Sono immensamente grata di aver avuto l'opportunità di svolgere, almeno per tre anni, un mestiere che mi piacerebbe svolgere per tutta una vita lavorativa, su un argomento che mi appassiona da ormai quattro anni.