



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sintesi di polimeri semiconduttori per celle fotovoltaiche organiche

A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti

SINTESI DI POLIMERI SEMICONDUCTORI PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

A. Mucci, F. Parenti, L. Schenetti (Università di Modena e Reggio Emilia)

Settembre 2011

Report Ricerca Sistema Elettrico

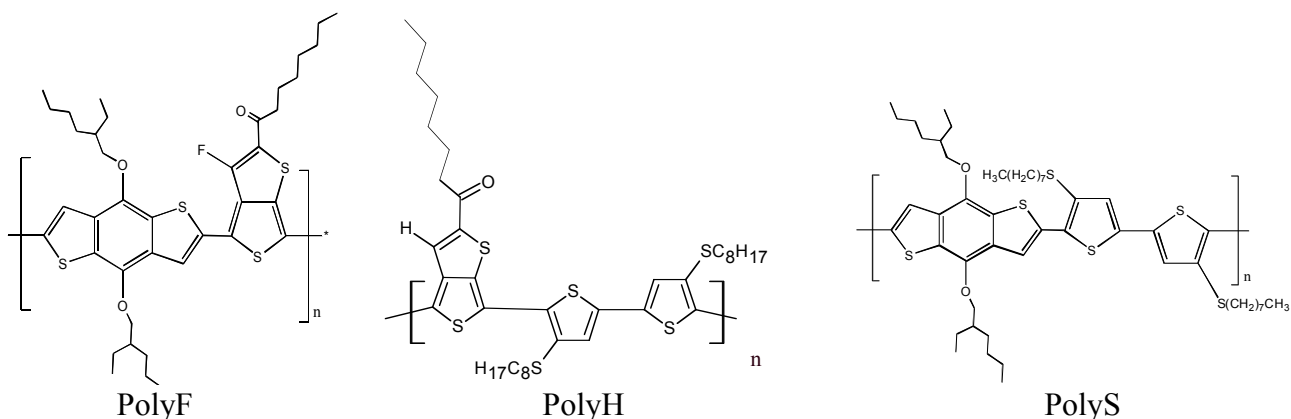
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Tema: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

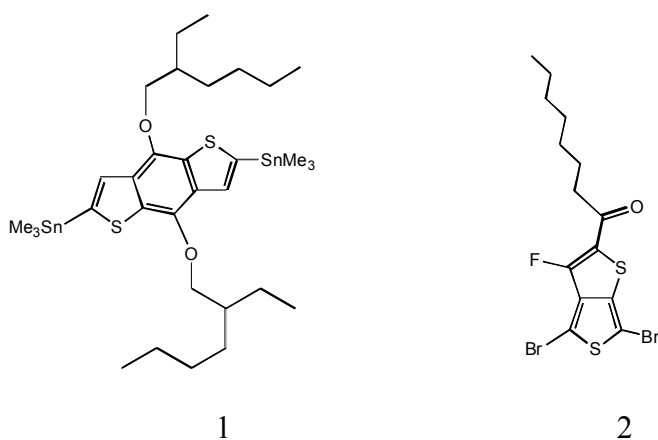
Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Nell'ambito del contratto stipulato tra il Dipartimento di Chimica dell'Università di Modena e Reggio Emilia e l'Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile (ENEA), relativo alla sintesi di nuovi materiali da testare in dispositivi fotovoltaici, sono state svolte dall'unità di ricerca dell'Università di Modena e Reggio Emilia attività di ricerca concernenti la sintesi dei seguenti polimeri:



Sintesi

Per ottenere il copolimero PolyF (poli[4,8-bis(2-etilesilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene-2,6-diil-alt-2-ottanoil-3-fluorotieno[3,4-b]tiofene-4,6-diil]) è stato seguito lo schema sintetico proposto in letteratura^{1,2} basato sulla polimerizzazione di Stille tra il comonomero stannilato 1 ed il comonomero bromurato 2

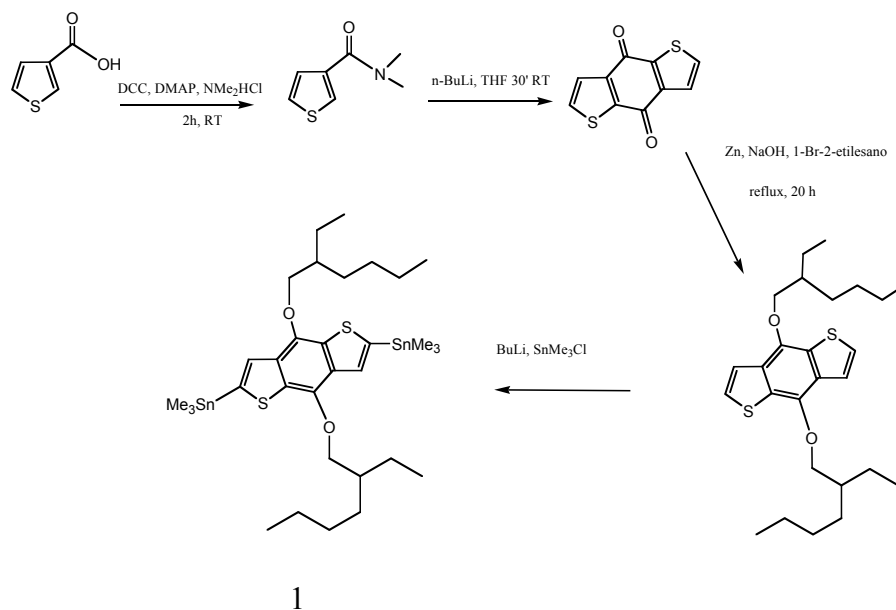


Nello Schema 1 viene riportato il cammino sintetico seguito per l'ottenimento del comonomero 1.

Va osservato che le procedure per la sintesi del comonomero 1 riportate in letteratura si sono rivelate estremamente poco dettagliate ed imprecise in diversi passaggi. Per questo la messa a punto del cammino sintetico ha richiesto l'esecuzione di numerose prove che hanno rallentato i tempi necessari all'ottenimento del copolimero.

L'acido 3-tiofencarbossilico commerciale, è stato convertito nel corrispondente derivato ammidico utilizzando *N,N'*-dicloesilcarbodiimmide come attivante del gruppo carbossilico nei confronti della sostituzione nucleofila acilica. L'ammide così ottenuta è stata quindi convertita nel corrispondente derivato a struttura chinonica utilizzando butillitio. Questo passaggio ha richiesto diverse prove in quanto si è visto che solo versando il grezzo di reazione in acqua e lasciandolo sotto agitazione per diverse ore si possono ottenere buone rese di conversione e buona purezza del prodotto. La sintesi si è rivelata particolarmente complicata nel passaggio successivo relativo alla riduzione del derivato con struttura chinonica e alla contestuale sostituzione nucleofila alifatica sull'1-bromo-2-etilesano ed ancora una volta sono state necessarie diverse prove prima di ottenere il

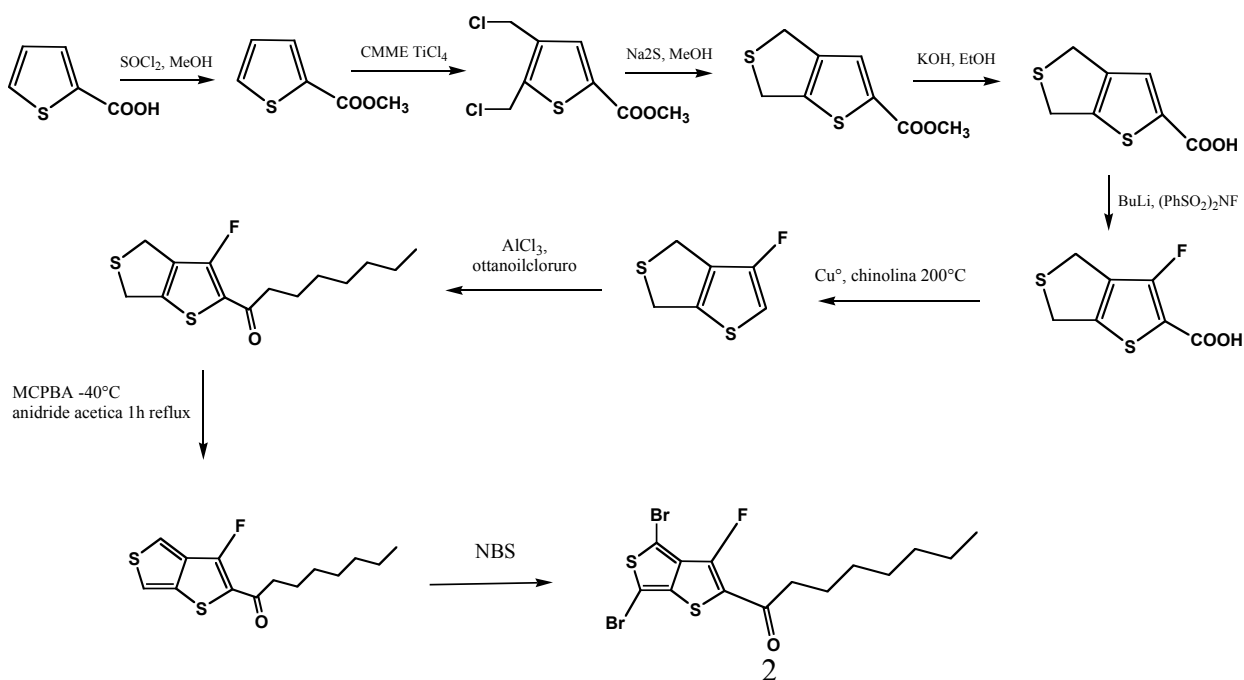
prodotto desiderato. Nonostante da letteratura la reazione fosse descritta come conducibile in aria, l'aver operato in atmosfera di argon ci ha permesso di migliorarne sensibilmente le rese. Particolarmente difficile è stato stabilire il giusto quantitativo di Zn da aggiungere per garantire una completa riduzione del gruppo chinonico, visto che la reazione sembra essere governata da un equilibrio difficile da spostare verso i prodotti. Si sono quindi eseguite diverse prove utilizzando quantitativi variabili di Zn, fino a raggiungere un risultato accettabile. Altro inconveniente della reazione è la sua forte sensibilità anche a piccolissime variazioni di temperatura: si è osservato che da una mancanza di reattività pressochè totale lavorando a 90°C si passa all'esplosione del recipiente di reazione lavorando a 100°C. Questi problemi richiedono che la reazione venga continuamente sorvegliata.



Schema 1

Il comonomero stannilato 1 è stato poi ottenuto attraverso trattamento del dietero precedente con butillitio e successivamente con trimetilstagnocloruro. La reazione in sé non presenta particolari problemi ma il prodotto ottenuto è particolarmente instabile e deve essere immediatamente messo sotto argon se si vuole evitarne la rapida degradazione.

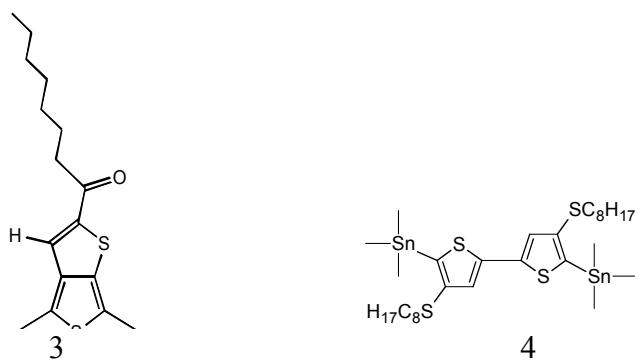
Nello Schema 2 viene riportato il cammino sintetico seguito per l'ottenimento del comonomero 2. Anche per l'ottenimento del comonomero fluorurato 2 si sono dovute affrontare non poche difficoltà soprattutto relate al fatto che la procedura sintetica non è descritta in maniera precisa e completa in letteratura. E' stato necessario eseguire svariate prove prima di riuscire ad ottenere un quantitativo ragionevole di materiale a causa della bassa resa di alcune reazioni e dell'alta degradabilità di alcuni intermedi. Una volta messa a punto con buonissime rese la sintesi dell'estere intermedio recante il solfuro ciclico si sono avuti grossi problemi relativamente all'ossidabilità dello zolfo ciclico che hanno portato alla degradazione di diversi grammi di intermedio già sintetizzati. Il passaggio più complicato in questo schema sintetico resta comunque quello della fluorurazione, particolarmente aggravato dal fatto che il substrato mostra una forte tendenza all'ossidazione.



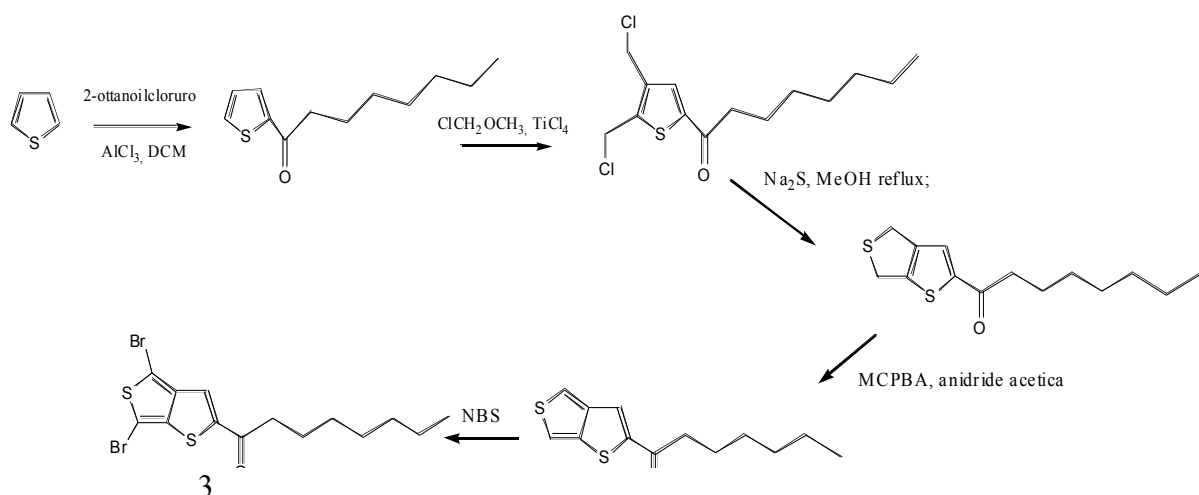
Schema 2

Nella parte sperimentale vengono descritte dettagliatamente le procedure sintetiche utilizzate per la sintesi di ciascun intermedio per l'ottenimento di 1 e 2.

Il copolimero PolyH (poli[2-ottanoil-3-fluorotieno[3,4-b]tiofene-4,6-diil-*alt*-4,4'-(bisottilsulfanil)-2,2'-bitiofene]) è stato ottenuto attraverso polimerizzazione di Stille tra il comonomero bromurato 3 ed il comonomero stannilato 4



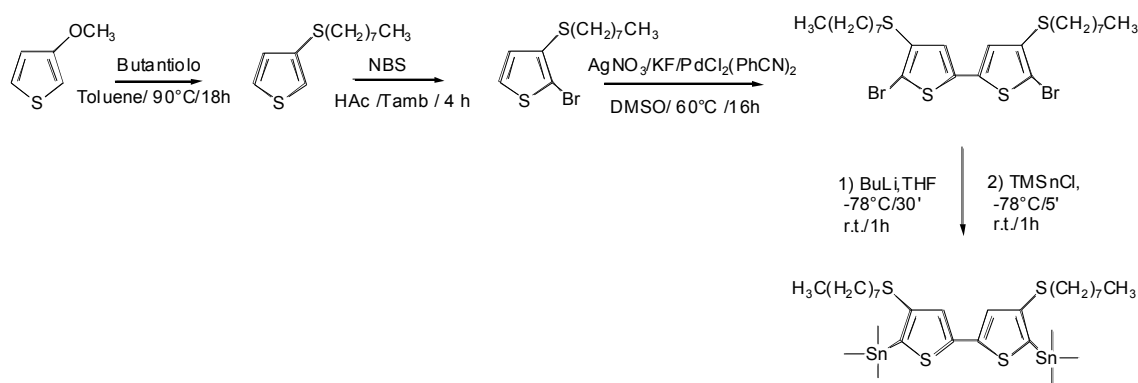
Il comonomero 3 è stato ottenuto seguendo il seguente schema sintetico, prendendo come spunto la sintesi riportata in letteratura.³



Schema 3

La sintesi del comonomero 3 richiede come primo passaggio l'ottenimento del chetone a partire dal tiofene commerciale; la reazione è una semplice acilazione di Friedel Crafts e non presenta particolari problemi. Le difficoltà iniziano nel passaggio successivo ovvero quello della clorometilazione. Infatti nonostante la reazione di clorometilazione sia stata eseguita con successo sull'analogo estere (v. sintesi del comonomero 2) non pochi problemi sono stati rilevati col chetone. Diverse prove eseguite allo scopo di migliorare la resa hanno permesso di identificare la ragione per la quale la reazione fatica a procedere: il tienile funge da buon gruppo uscente nella reazione, ragione per cui oltre alle basse rese si registra anche la presenza del metilestere dell'acido ottanoico come sottoprodotto della reazione in seguito ad attacco nucleofilo da parte del gruppo metossi derivante dal clorometilmetilistere. Le reazioni successive di ciclizzazione, aromatizzazione e bromurazione non hanno invece comportato grossi problemi.

Il comonomero 4 è stato ottenuto seguendo il seguente schema sintetico:

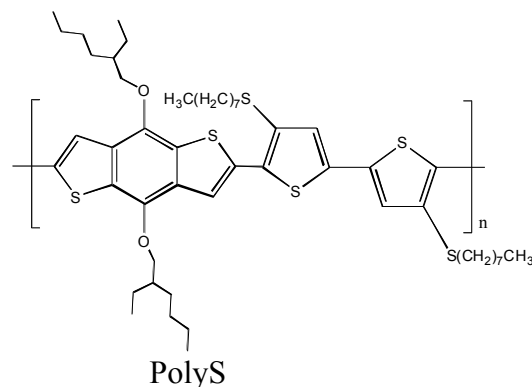


Schema 4

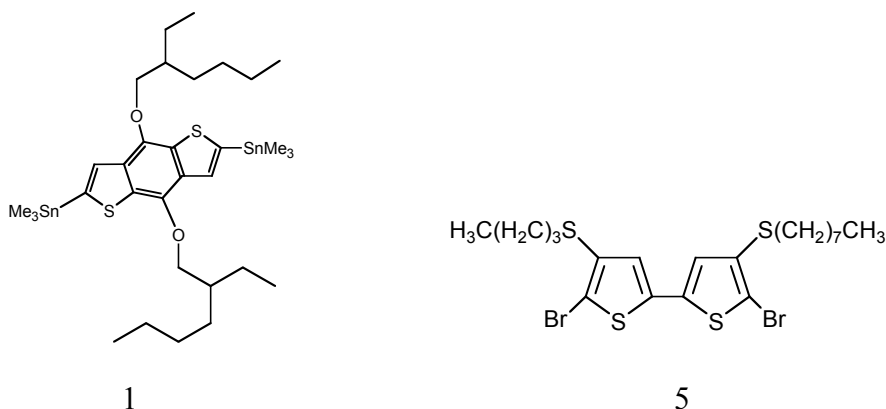
4

La sintesi del comonomero 4 ha come substrato di partenza il 3-metossitiofene commerciale. Questo viene innanzitutto trasformato nel corrispondente solfuro tramite sostituzione nucleofila con butantiolo, poi bromurato con NBS. Il comonomero bromurato così ottenuto viene omoaccoppiato attraverso una reazione palladio catalizzata in presenza di KF, fornendo in buone rese il relativo dimero bromurato con giunzione coda-coda.⁴ A questo punto, per trattamento con butillitio e trimetilstagnocloruro si ottiene il comonomero desiderato.

Infine, il copolimero PolyS (poli[4,8-bis(2-etilesilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene-2,6-diil-alt-4,4'-(bisottilsulfanil)-2,2'-bitiofene] è stato ottenuto attraverso polimerizzazione di Stille tra il comonomero 1 ed il comonomero bromurato 5.



La procedura di sintesi del comonomero 1 è già stata descritta nello Schema 1 mentre quella per il comonomero 5 può essere direttamente ricavata dallo Schema 4 saltando lo step di stannilazione.



Caratterizzazione

Sui vari polimeri vengono effettuate diverse analisi al fine di investigare la struttura, la regioregolarità, la purezza e il peso molecolare del polimero. Le tecniche più utilizzate sono: Risonanza Magnetica Nucleare, utilizzata anche per caratterizzare gli intermedi di reazione, Gel Permeation Chromatography (GPC), Spettroscopia Infrarossa (IR), Spettroscopia UV-Visibile (UV-Vis). Di seguito vengono brevemente descritte le principali caratteristiche di ciascuna delle tecniche elencate.

La risonanza magnetica nucleare è una tecnica che permette di caratterizzare in maniera non ambigua le molecole organiche, ottenendo segnali da vari isotopi degli elementi in esse presenti, ad esempio ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P , con spin $\neq 0$. Lo studio delle coerenze di spin permette di distinguere i nuclei non equivalenti chimicamente e, dalla posizione (chemical shift) e dalla forma (molteplicità) dei segnali, di ricavare informazioni sull'intorno chimico dei nuclei osservati e sugli spin vicini ad essi nello scheletro molecolare. Non sempre dagli spettri ^1H e del ^{13}C è possibile ricavare i chemical shift di tutti i nuclei magneticamente attivi presenti nella molecola, perché i segnali di interesse si sovrappongono ad altri, perché sono di bassa intensità o perché hanno dei tempi di rilassamento molto lunghi o molto brevi. Per questo spesso si ricorre a tecniche NMR bidimensionali (2D) omo o eterocorrelate. Le tecniche utilizzate per caratterizzare i comonomeri e i polimeri sono state ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, gHSQC, gHMBC, gTOCSY e gNOESY.

E' una tecnica cromatografica, nota anche col nome di Size Exclusion Chromatography (SEC), che sfruttando il volume idrodinamico come criterio di separazione degli analiti, permette di stimare il peso molecolare medio di un polimero. La fase fissa della colonna cromatografica è costituita da un materiale che può essere un gel semirigido (generalmente polimerico come: stirene-divinilbenzene) che ha la caratteristica di attuare una selezione sterica delle molecole escludendo quelle di dimensioni superiori a un certo volume limite che vengono eluite per prime. Le molecole di minori dimensioni riescono invece a penetrare nei pori del gel e vengono trattenute in misura maggiore quante più piccole sono le loro dimensioni e dunque i loro pesi molecolari. Dall'analisi GPC dei polimeri si ottengono i valori di Peso Molecolare Medio Numerale M_n cioè la media aritmetica dei pesi delle catene polimeriche ed il Peso Molecolare Medio Ponderale M_w ovvero la media ponderata calcolata rispetto alle quantità in peso di ciascuna catena polimerica (questa quantità risulta maggiormente influenzata dalle catene più lunghe). Interessante è il rapporto $D = M_w/M_n$ detto indice di polidispersività che rappresenta quanto ampio sia il range di pesi molecolari presenti nella miscela polimerica ($D=1$ rappresenta il caso ideale di un polimero formato da catene tutte della stessa lunghezza). Nelle analisi GPC effettuate sui campioni di politiofene si è utilizzata una colonna di polistirene e THF come eluente.

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

I modi fondamentali di vibrazione di una molecola sono:

-vibrazioni di stretching: corrispondono a stiramenti lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica

-vibrazioni di bending: corrispondono a deformazioni della molecola con variazione degli angoli di legame. Possono essere nel piano o fuori dal piano.

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

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

Tipicamente assorbono radiazioni UV-Vis molecole con doppi legami coniugati e la lunghezza d'onda del massimo di assorbimento è tanto più spostata verso il rosso tanto maggiore è la coniugazione. Nel caso dei polimeri coniugati lo studio dello spettro UV-Vis in solventi diversi, in miscele di solventi, su film sottile o a diverse temperature, permette di ricavare informazioni sulla conformazione adottata dal polimero in soluzione o allo stato solido.

A titolo d'esempio riportiamo la caratterizzazione del polimero PolyF sul quale sono state per ora effettuate l'analisi NMR, IR, UV-Vis in soluzione e GPC.

Dallo spettro ^1H NMR registrato in CDCl_3 (Figura 1) si osserva che il polimero dà una serie di segnali con una certa ampiezza, sintomo del moto molecolare piuttosto lento tipico dei polimeri. Nella zona aromatica sono distinguibili due segnali molto larghi e parzialmente sovrapposti 7.5 e 7.1 ppm generati dagli idrogeni dell'unità benzobitiofenica. Anche i segnali a 4.1 e 2.9 ppm

assegnabili al CH_2O della catena 2-etilesilica e al $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ della catena ottanoilica mostrano due componenti. Quelli presenti 2.2 a 0.9 ppm sono attribuibili alla sovrapposizione delle restanti porzioni delle catene alchiliche.

Lo spettro ^{13}C NMR ottenuto per acquisizione diretta mostra segnali molto deboli per cui è stato necessario eseguire un esperimento di correlazione 2D H,C, nello specifico, un gHSQC (Figura 2). In questo spettro è possibile evidenziare le correlazioni H,C degli H della parte alifatica e le loro sovrapposizioni, mentre risultano invece assenti le correlazioni relative ai segnali aromatici, che evidentemente hanno dei tempi di rilassamento trasversali così brevi da impedire un trasferimento di coerenza H,C di apprezzabile intensità. Per avere una conferma che i segnali delle catene siano dovuti a H della tipologia presente nel polimero, sono state eseguite anche misure gTOCSY (Figura 3) e gNOESY (Figura 4). Col primo spettro è possibile seguire le informazioni di spin all'interno del sistema di spin delle diverse catene. Col secondo spettro si indagano le relazioni spaziali tra i diversi tipi di idrogeni. E' soprattutto questo secondo esperimento che permette di affermare che entrambi i segnali della zona aromatica sono dovuti alle unità benzobitiofeniche, in quanto per entrambi è evidente la vicinanza spaziale con gli idrogeni dei gruppi CH_2O .

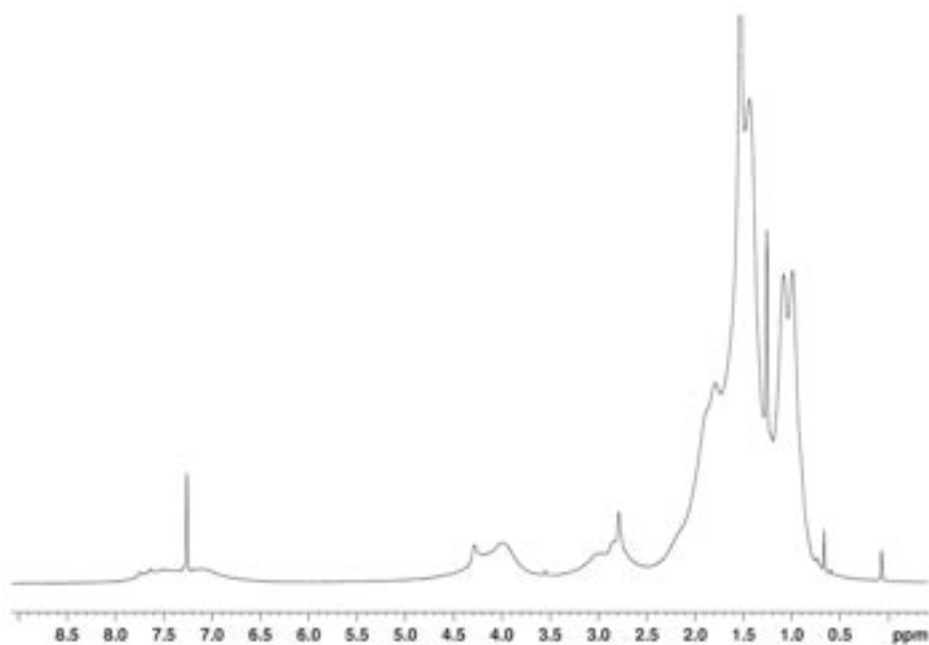


Figura 1. Spettro ^1H NMR di PolyF in CDCl_3 .

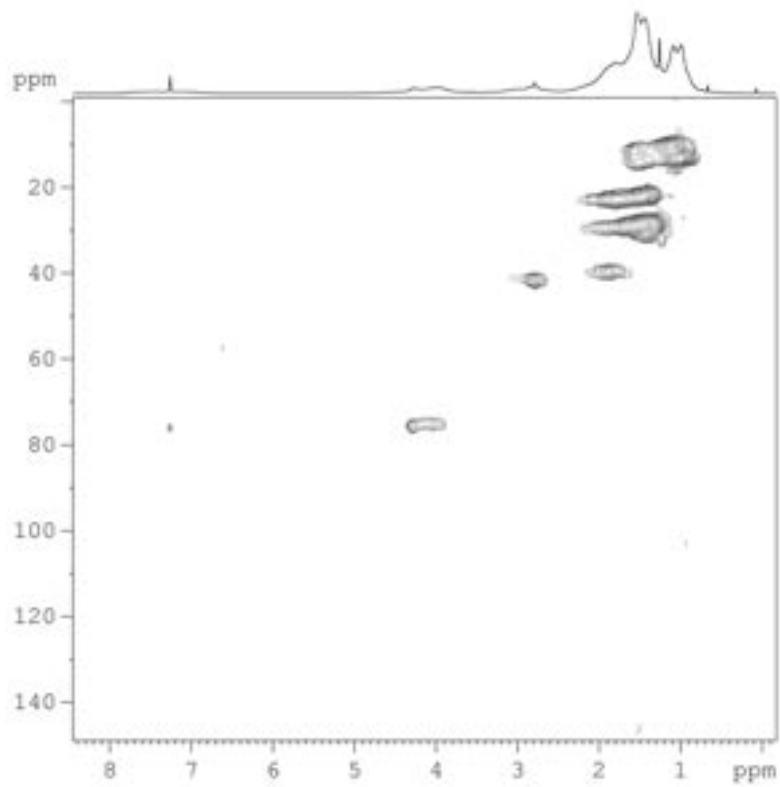


Figura 3. Spettro gHSQC di PolyF in CDCl_3 .

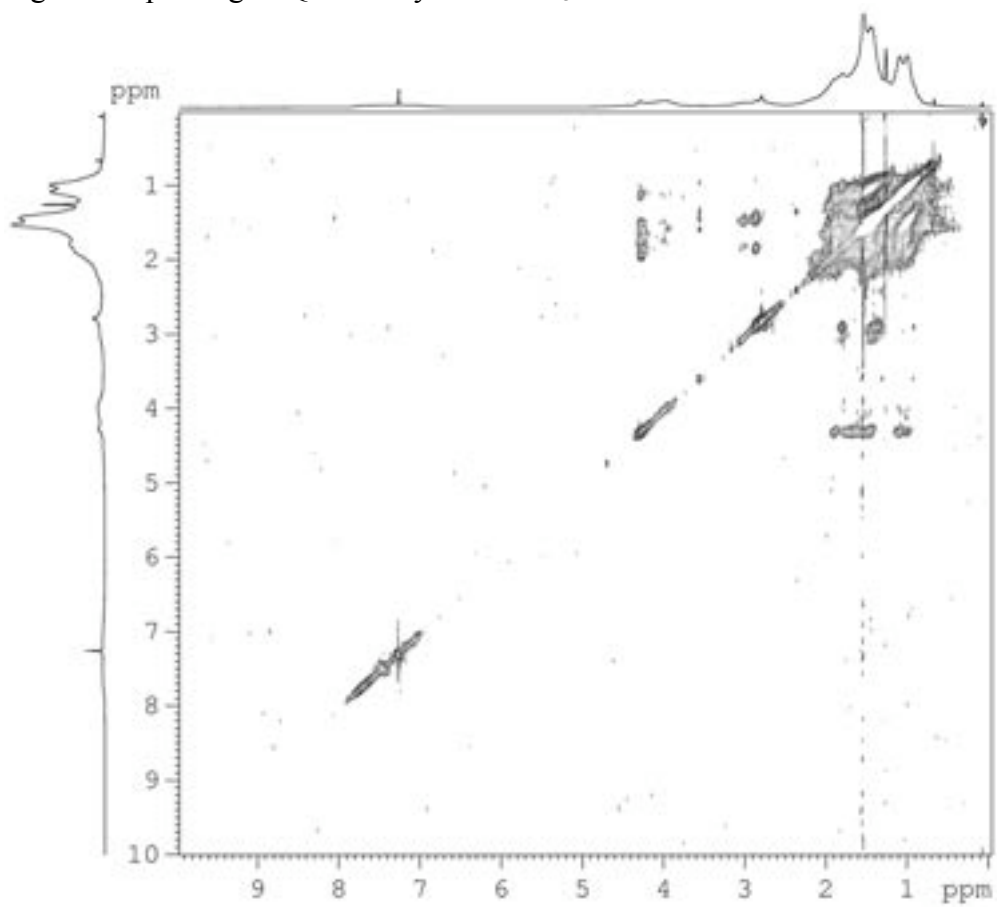


Figura 4. Spettro gTOCSY di PolyF in CDCl_3 .

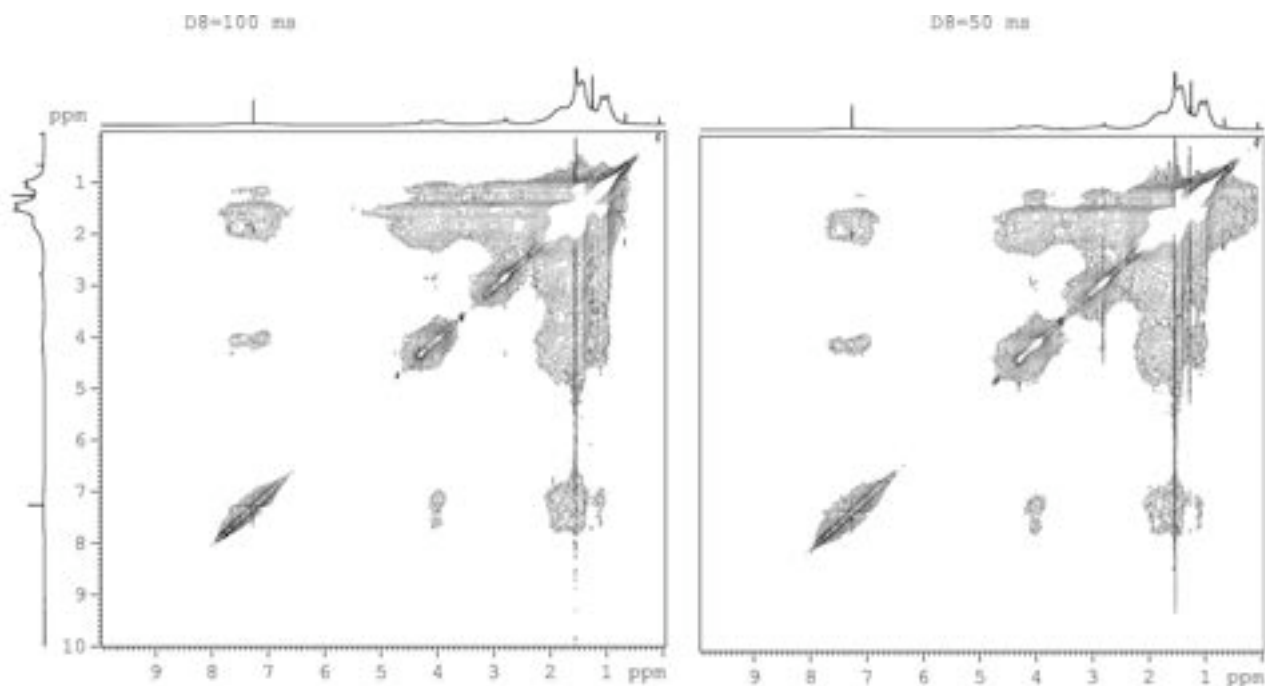


Figura 5. Spettro gNOESY di PolyF in CDCl_3 a due differenti mixing times.

Lo spettro IR di PolyF mostra 3100 cm^{-1} gli stretching dei CH delle unità tiofeni che, sotto i 3000 cm^{-1} gli stretching dei CH alifatici, a 1664 cm^{-1} lo stretching del C=O coniugato, a 1556 cm^{-1} un modo di vibrazione degli anelli aromatici tra 1460 e 1360 cm^{-1} le deformazioni dei gruppi alifatici. Lo stretching asimmetrico degli eteri aril alifatici che dovrebbe essere abbastanza evidente a 1250 cm^{-1} non ha un'intensità elevata. La banda più intensa nella zona a bassi numeri d'onda è a 1043 cm^{-1} è probabilmente lo stretching CF.

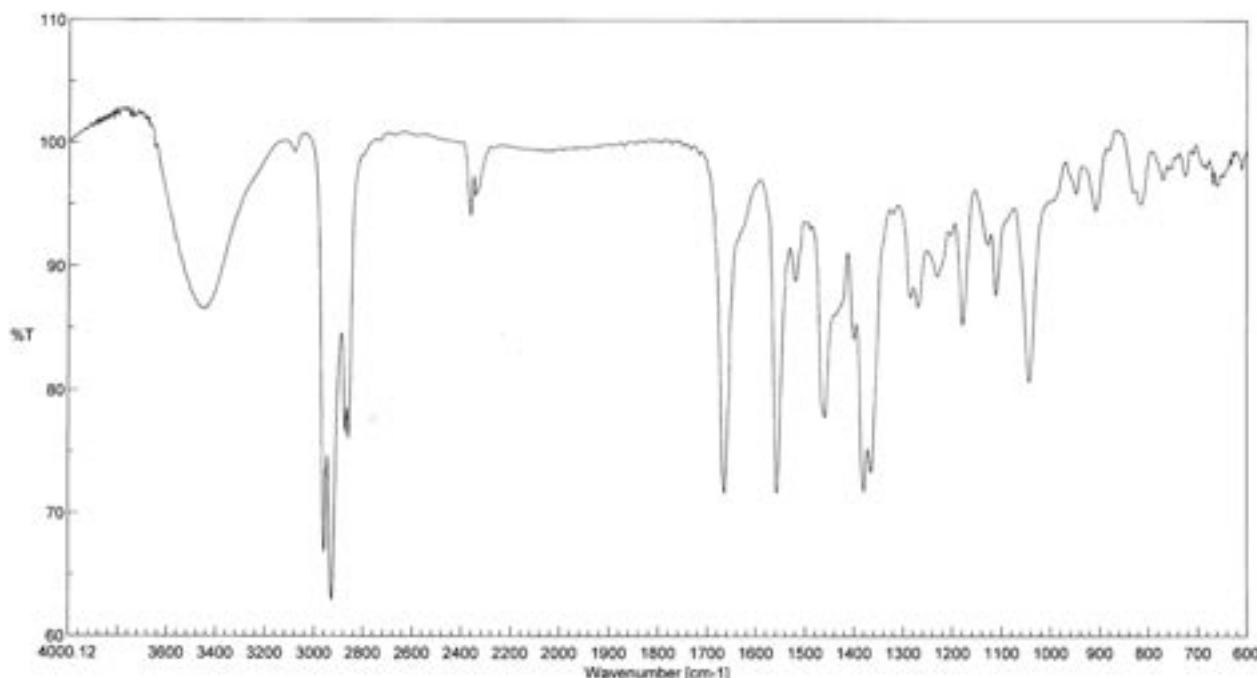


Figura 6. Spettro IR di PolyF come film depositato da CHCl_3 .

Lo spettro UV-Vis registrato in soluzione di CHCl_3 evidenzia un doppio massimo di assorbimento a alte lunghezze d'onda, 630 e 670 nm . Il polimero mostra un certo solvatocromismo per aggiunta di quantità consistenti di metanolo. In particolare la banda a 670 nm si sposta a 690 nm , mentre quella

a 630 nm resta praticamente invariata. Sono necessari ulteriori studi per attribuire le due bande, anche se probabilmente sono bande di coniugazione.

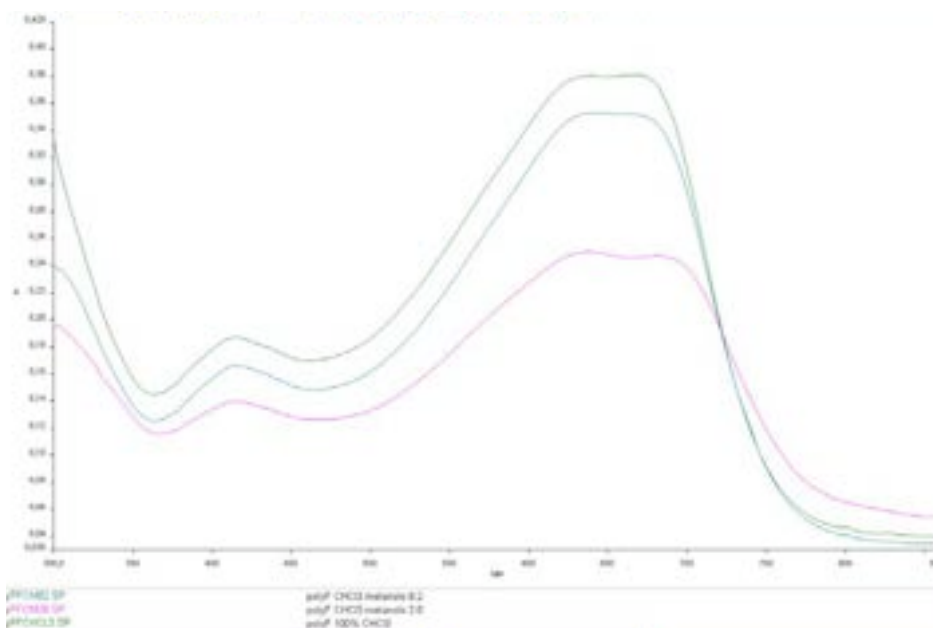


Figura 7. Spettro UV-Visibile di PolyF in soluzione di CHCl₃ e miscele CHCl₃/CH₃OH.

L'analisi GPC mostra che la distribuzione dei pesi molecolari è polimodale, con un peso molecolare medio numerale M_n di 48 kDa, un peso molecolare medio ponderale M_w di 75 kDa e una polidispersività di 1.55.

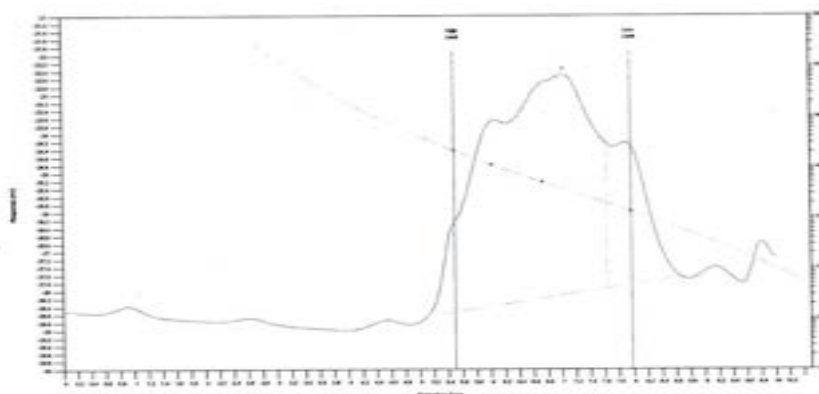


Figura 8. Cromatogramma GPC di PolyF in THF.

Parte sperimentale

Sintesi del copolimero poli[4,8-bis(2-etilesilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene-2,6-diil-*alt*-2-ottanoil-3-fluorotieno[3,4-b]tiofene-4,6-diil] (PolyF)

Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 1

***N,N*-Dimetil-3-tiofencarbossamide** - In un pallone da 1 L si introducono acido 3-tiofencarbossilico (10 g, 78 mmol) in DCM (600 mL) sotto agitazione. Successivamente si introducono nel seguente ordine DCC (16 g, 78 mmol), DMAP (9,52 g, 78 mmol) e dimetilammina*HCl (6,36 g, 78 mmol). Si lascia procedere la reazione per 2 h a temperatura ambiente. Si filtra una prima volta la miscela, lavandola con una soluzione satura di acido citrico. La fase organica viene anidrificata su MgSO₄. Si evapora il solvente a pressione ridotta e si esegue

una prima purificazione in Kugelrohr. Il prodotto ottenuto viene successivamente separato per cromatografia flash eluendo in gradiente da etere di petrolio (100) a etere di petrolio/acetato di etile (90:10). Si ottengono 6,95 g di prodotto, che si presenta come un solido bianco basso fondente. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.05 (6H, s), 7.21 (1H, dd, J= 1.3, 5.0 Hz), 7.31 (1H, dd, J= 2.9, 5.0 Hz), 7.52 (1H, dd, J= 1.3, 2.9 Hz).

Benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene-4,8-dione - In un pallone a 2 colli da 100 mL, munito di imbuto gorgogliatore e raccordo con rubinetto per l'ingresso dell'argon si aggiungono *N,N*-dimetil-3-tiofencarbossammide (6,95 g, 44,8 mmol) e THF anidro (35 mL), sotto agitazione. Si raffredda con un bagno di acqua e ghiaccio e si sgocciola lentamente butillitio (28 mL) impiegando circa 15'. Si lascia sotto agitazione per 30' a temperatura ambiente, si versa in acqua e ghiaccio e si lascia sotto agitazione per una notte. Il precipitato che si forma viene filtrato e lavato con acqua (2 x 20 mL), metanolo (2 x 20 mL) e *n*-esano (3 x 15 mL). Si ottengono 4,1 g di solido verde brillante (m.p. 269-271 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.64 (1H, d, J= 4.9 Hz), 7.68 (1H, d, J= 4.9 Hz).

1-Bromo-2-etilesano - In un pallone a 4 colli da 100 mL, munito di rubinetto per l'ingresso dell'argon, setto perforabile, termometro e imbuto gorgogliatore, si aggiungono 2-etil-1-esanolo (24,0 mL, 153,6 mmol) e piridina anidra (4,5 mL), sotto agitazione. Si raffredda in bagno di acqua e ghiaccio fino a 0°C e si sgocciola lentamente il tribromuro di fosforo (6,0 mL), impiegando circa 30'. Si lascia sotto agitazione per 2 h a 0 °C, a 10 °C per 30' e in frigo per una notte. Il precipitato che si forma viene eliminato per filtrazione dopo essere stato lavato con etere di petrolio (40 mL). La fase organica viene lavata con acqua (2 x 15 mL), NaOH 5% (2 x 15 mL), H₂SO₄ 10% (2 x 20 mL) e ancora acqua (2 x 25 mL). Si anidrifca su MgSO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto si purifica tramite Kugelrohr ottenendo 12,4 g di un liquido incolore dall'odore caratteristico. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.89 (3H, t, 7.6 Hz), 0.91 (3H, t, 6.4 Hz), 1.30 (2H, m), 1.37 (2H, m), 1.43 (2H, m), 1.54 (1H, m), 3.44 (1H, dd, J= 4.7, 10.0 Hz), 3.47 (1H, dd, J= 4.7, 10.0 Hz).

4,8-Bis(2-etil-1-esilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene - In uno Schlenk da 25 mL, munito di rubinetto per l'ingresso dell'argon, tappo con setto perforabile e sonda termometrica, si aggiungono benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiofene-4,8-dione (0,34 g, 1,54 mmol), una prima porzione di zinco metallico in polvere (0,217 g, 3,39 mmol) e acqua (4,5 mL), sotto agitazione. Si aggiunge NaOH (0,93 g) e si scalda fino a circa 100 °C. La miscela viene lasciata a riflusso per 1 h. Mantenendo l'atmosfera inerte si aggiunge bromuro di tetrabuttilammonio (una punta di spatola), una seconda porzione di zinco (0,197g, 3,08 mmol) e 1-bromo-2-etilesano (0,89 g, 4,62 mmol). Si lascia la miscela a riflusso per 20 h, quindi si versa in acqua e ghiaccio e si estrae con DCM (3 x 10 mL). Le fasi organiche riunite vengono anidrifcate su MgSO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto si purifica con cromatografia flash eluendo con etere di petrolio/etere etilico 1:1. Si ottengono 0,21 g di un liquido giallo pallido. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.94 (3H, t, 7.1 Hz), 1.01 (3H, t, 7.1 Hz), 1.40 (2H, m), 1.51 (1H, m), 1.57 (1H, m), 1.61 (1H, m), 1.69 (1H, m), 1.79 (1H, m), 4.18 (2H, d, J= 5.7Hz), 7.36 (1H, d, J= 5.6 Hz), 7.48 (1H, d, J= 5.6 Hz).

2,6-Bis(trimetilstagno)-4,8-bis(2-etil-1-esilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene - In un pallone a 3 colli da 25 mL, munito di rubinetto per l'ingresso dell'argon, setto perforabile e termometro si aggiungono 4,8-bis(2-etil-1-esilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofene (0,2 g, 0,45 mmol) e THF anidro (5 mL), sotto agitazione. Si raffredda la miscela fino a -78 °C e si sgocciola lentamente butillitio (0,7 mL, 1,12 mmol). Si lascia sotto agitazione per 1 h a -78 °C. Successivamente si fa sgocciolare lentamente il trimetilstagno cloruro (1,03 mL, 1,03 mmol) e si lascia che il sistema raggiunga la temperatura ambiente. La miscela rimane sotto agitazione una notte, quindi si versa in acqua e ghiaccio e si estrae con etere etilico (3 x 15 mL). Le fasi organiche riunite vengono lavate con acqua (2 x 20 mL), anidrifcate su MgSO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta. Il prodotto ottenuto si purifica tramite ricristallizzazione da alcool isopropilico. Si ottengono 0,11 g (resa 55%) di un solido aghiforme bianco. Il prodotto va conservato sotto argon, a basse temperature e riparato da eventuali fonti di luce per prevenirne la degradazione. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.44 (9H, s, CH₃Sn), 0.94 (3H, t, 7.1 Hz), 1.03 (3H, t, 7.1 Hz), 1.40 (2H, m), 1.51 (1H, m), 1.58 (1H, m), 1.64 (1H, m), 1.71 (1H, m), 1.81 (1H, m), 4.19 (2H, d, J= 5.7Hz), 7.51 (1H, s).

Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 2

Metil 2-tiofencarbossilato – In un pallone a due colli da 1 L, viene aggiunto goccia a goccia cloruro di tionile (28.3 ml, 390 mmol) ad una soluzione di acido 2-tiofencarbossilico (25 g, 195 mmol) in 500 ml di metanolo. La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione e a riflusso per 19 h, quindi viene rimosso il solvente, si aggiunge DCM (200 ml) e si lava con una soluzione satura di NaHCO₃ (2 x 150 mL). Le fasi organiche riunite vengono anidrificate su MgSO₄ e si evapora il solvente a pressione ridotta; rimane un liquido giallo (25 g). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.89 (3H, s), 7.09 (1H, dd, J= 3.8, 5.0 Hz), 7.54 (1H, dd, J= 1.3, 5.0 Hz), 7.80 (1H, dd, J= 1.3, 3.8 Hz).

Metil 4,5-bis(clorometil)-2-tiofencarbossilato - In un pallone da 50 mL a tre colli munito di pala ed ingresso per l'argon, viene caricata una soluzione di metil 2-tiofencarbossilato (9.18 g, 64.6 mmol) in clorometilmetilene (25 g, 310 mmol) che viene e successivamente portata a 0 °C. Dopo aver bloccato il flusso di argon, viene aggiunta goccia a goccia una soluzione di TiCl₄ (10.6 mL, 97 mmol). Alla fine delle aggiunte la soluzione viene agitata ancora per 5 h a temperatura ambiente. Si versa in 100 mL di DCM e si lava con una soluzione satura di NaCl e poi con acqua. Si ottiene un precipitato bianco che ricristallizza da *n*-esano con qualche goccia di DCM e dopo leggero ricadere. Si ottengono 11.75 g di prodotto sottoforma di begli aghi bianchi. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.88 (3H, s), 4.59 (2H, s), 4.78 (2H, s), 7.71 (1H, s).

Metil 4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilato - In un pallone a due colli da 500 mL munito di ingresso per l'argon ed imbuto gocciolatore vengono caricati 5.0 g (21 mmol) di metil 4,5-bis(clorometil)-2-tiofencarbossilato in 250 mL di metanolo. La miscela viene portata a leggero ricadere poi si inizia a sgocciolare una soluzione di Na₂S (1.96 g, 25.2 mmol) in metanolo (180 mL). Terminata le aggiunte si raffredda e si filtra. Dopo rimozione del solvente si lava con acqua (2 x 250 mL) e si ottengono 2.6 g di un solido giallo chiaro. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.87 (3H, s), 4.05 (2H, t, J= 3.0 Hz), 4.19 (2H, t, J= 3.0 Hz), 7.48 (1H, s).

Acido 4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilico - In un pallone da 50 mL a singolo collo vengono caricati 1.25 g di metil 4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilato 12 mL di etanolo e 12 mL di KOH 2M. La soluzione viene agitata a 25 °C per 14 h. Si diluisce con acqua e si lava con acetato di etile (2 x 15 mL), si acidifica fino a pH=1.6 con HCl 4M, si riestrae con acetato di etile (2 x 20 mL), quindi si anidrifica su MgSO₄, si filtra e si elimina il solvente a pressione ridotta. Si ottengono 1.1 g di un solido beige che si scurisce all'aria e va conservato sotto argon e in frigorifero. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 3.99 (2H, t, J= 3.0 Hz), 4.15 (2H, t, J= 3.0 Hz), 7.42 (1H, s), 13.0 (1H, bs).

Acido 3-fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilico – In un pallone a due colli da 250 mL, viene sciolto acido 4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilico (1.46 g, 7.85 mmol) in 60 ml di THF e si raffredda a -78 °C sotto argon. Quindi si sgocciola una soluzione di butillitio (1.6 M, 6.9 mL, 17.3 mmol) e la miscela viene lasciata sotto agitazione a -78 °C per 1 h. Si aggiunge goccia a goccia una soluzione di *N*-fluorobenzensulfonimmide (3.22 g, 10.2 mmol) in 20 mL di THF, mantenendo sotto agitazione tutta la notte e lasciando andare a temperatura ambiente. Si lava con 50 mL di acqua e il solvente organico viene rimosso per evaporazione a pressione ridotta. Il solido residuo viene filtrato e purificato attraverso cromatografia con acetato d'etile. Si ottiene una miscela di 1.3 g contenente prodotto fluorurato e non fluorurato in rapporto 1/4. ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 3.94 (2H, t, J=3.1 Hz), 4.10 (2H, t, J=3.1 Hz), 13.3 (1H, bs).

3-Fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofene – In un pallone a un collo da 10 mL munito di refrigerante, viene riscaldata sotto agitazione a 200 °C per 1 h una miscela contenente acido 3-fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-carbossilico (2.0 g, 0.01 mol), rame in polvere (0.5 g) e 5 mL di chinolina. Dopo aver raffreddato si filtra, il residuo sul filtro viene lavato con *n*-esano parecchie volte ed il filtrato viene raccolto e lavato con HCl 5 N (3 x 30 mL). Dopo rimozione dei componenti volatili in vuoto, l'olio residuo viene purificato utilizzando etere di petrolio come eluente. Il composto ottenuto si presenta come un olio incolore (0.7 g). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.06 (2H, t, J=3.0 Hz), 4.21 (2H, t, J=3.0 Hz), 6.51 (1H, s).

1-(3-Fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one - In un pallone da 10 mL a un collo vengono caricati 3-fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofene (0.7 g, 4 mmol) e ottanoil cloruro (0.8 g, 5 mmol) in 5 mL di DCM. Si aggiunge alluminio cloruro in polvere (0.67 g, 5 mmol) in piccole porzioni. Durante l'aggiunta la miscela di reazione viene tenuta al di sotto degli 0 °C, quindi viene versata in 10 g di ghiaccio. La miscela viene poi estratta con etere etilico (3 x 10 mL), gli estratti organici vengono riuniti e il solvente viene eliminato a pressione ridotta. L'olio residuo viene purificato attraverso cromatografia utilizzando etere di petrolio/acetato di etile 30:1 come miscela eluente ottenendo 0.51 g di olio incolore. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (3H, t, J=6.3 Hz), 1.29 (8H, m), 1.71 (2H, m), 2.81 (2H, t, J=7.2 Hz), 4.09 (2H, t, J=3.0 Hz), 4.22 (2H, t, J=3.0 Hz),

1-(3-Fluorotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one - In un pallone da 50 mL a un collo 0.51 g (1.8 mmol) di 1-(3-Fluoro-4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one vengono solubilizzati in 14 mL di acetato di etile e la soluzione viene portata a -40 °C quindi si sgocciola una soluzione di MCPBA (0.31 g, 1.8 mmol) in 8 mL di acetato di etile, sempre a -40 °C. Dopo l'addizione la miscela viene agitata a temperatura ambiente per 8 h. Successivamente si rimuove l'acetato di etile a pressione ridotta e si aggiungono 8 mL di anidride acetica, quindi si lascia a riflusso per 1 h. Dopo rimozione dell'anidride acetica in eccesso a pressione ridotta, il residuo viene purificato attraverso cromatografia usando come eluente *n*-esano/DCM 1:1. Si ottengono 0.25 g di un olio giallo. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.89 (3H, t, J=6.3 Hz), 1.29 (8H, m), 1.72 (2H, m), 2.95 (2H, m), 7.70 (1H, t, J=2.6 Hz), 8.15 (1H, d, J=2.6 Hz).

1-(4,6-Dibromo-3-fluorotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one - In un pallone da 10 mL a due colli ad una soluzione di 1-(3-fluorotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one (0.25 g, 0.9 mmol) in 3 mL di DMF sotto argon viene aggiunta NBS (0.32 g, 1.8 mmol) in un'unica porzione. Dopo 20 min di agitazione la miscela viene versata in una soluzione fredda di sodio tiosolfato e lasciata sotto agitazione per diversi minuti. Successivamente viene estratta con etere etilico (3 x 5 mL) e purificata attraverso cromatografia utilizzando *n*-esano come eluente, ottenendo 0.28 g di prodotto oleoso arancio chiaro. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.89 (3H, t, J=6.3 Hz), 1.28 (8H, m), 1.72 (2H, m), 2.96 (2H, m).

Descrizione della procedura di polimerizzazione

In uno Schlenk da 50 mL ed in atmosfera di argon vengono caricati 2,6-bis(trimetilstagno)-4,8-bis(2-etil-1-esilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufene (0.78 g, 1 mmol) e 1-(4,6-dibromo-3-fluorotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one (0.44 g, 1 mmol) in 20 mL di toluene e 2 mL di DMF. La soluzione viene lasciata a riflusso per 10 min quindi si aggiungono 30 mg di Pd(PPh₃)₄. La soluzione viene lasciata a riflusso ancora per 20 min quindi la temperatura viene portata lentamente a 110 °C e la miscela viene agitata a questa temperatura ancora per 16 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, il polimero viene fatto precipitare per aggiunta di 100 mL di metanolo, filtrato attraverso un ditale Soxhlet ed estratto con metanolo, esano e cloroformio. Per evaporazione della soluzione cloroformica si ottiene un solido che viene seccato in vuoto per 1 giorno fornendo 0.50 g di prodotto.

Sintesi del copolimero poli[2-ottanoil-3-fluorotieno[3,4-b]tiofene-4,6-diil-*alt*-4,4'-(bisottilsulfanil)-2,2'-bitiofene] (PolyH)

Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 3

2-Ottanoiltiofene- in un pallone a un collo da 250 mL vengono caricati 15 g (178 mmoli) di tiofene e 29 g (178 mmol) in 180 mL di DCM. Mantenendo la temperatura al di sotto dei 10°C si aggiunge AlCl₃ in piccole porzioni sotto agitazione. La miscela di reazione viene agitata per 1 h a temperatura ambiente quindi viene versata in 200 g di ghiaccio acidificato con 50 mL di HCl concentrato. Si lava con acqua (4x250 mL), con NaHCO₃ 1M (2 x 100 mL) si anidrifca la fase organica e si elimina in vuoto il solvente. Dopo purificazione in Kughelrohr rimangono 30.1 g di un olio bruno. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.70 (1H,dd, J= 1.1, 3.8 Hz), 7.61 (H, dd, J = 1.1, 4.9 Hz), 7.12

(1H, dd, J = 3.8, 4.9 Hz), 2.89 (2H, t, J=7.3Hz), 1.74 (2H, qn, J = 7.3 Hz), 1.35 (2H, m), 1.29 (6H, m), 0.88 (3H, t, 6.9 Hz).

1-(4,5-Bis-(clorometil)tiofen-2-il)-1-ottanone- In un pallone a tre colli da 100 munito di ingresso per l'argon, pala di agitazione e setto perforabile vengono caricati 2-ottanoiltiofene (10 g, 47.6 mmol) e clorometilmetiletere (18 mL, 238 mmol). Dopo aver raffreddato la soluzione con un bagno di ghiaccio si inizia a gocciolare lentamente stagno tetracloruro (8.5 mL, 72.8 mmol) tramite syringe-pump. La miscela di reazione viene agitata a 0 °C per 2 h, versata in acqua e ghiaccio ed estratta con etere etilico (3 x 50 mL). il prodotto ottenuto viene purificato attraverso cromatografia flash in gradiente con eluente esano 100 -esano/acetato di etile 88:12. Ottenuti 2.02 g. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.61 (1H,s), 4.78 (2H, bs), 4.61 (2H, bs), 2.85 (2H, t, J=7.4Hz), 1.73 (2H, qn, J = 7.3 Hz), 1.35 (2H, m), 1.29 (6H, m), 0.88 (3H, t, 7.1 Hz).

1-(4,6-Diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-il)-1-ottanone- in un pallone a due colli da 50 mL con ingresso per l'argon viene caricato 1-(4,5-Bis-(clorometil)tiofen-2-il)-1-ottanone (1.35 g, 4.4 mmol) in 20 mL di metanolo. La soluzione viene portata a leggero ricadere (circa 60 °C) quindi si sgocciola lentamente una soluzione di sodio solfuro (0.34 g, 4.4 mmol) in 5 mL di metanolo. La soluzione viene lasciata sotto agitazione a 60 °C per 1h quindi si evapora il metanolo ed il residuo viene purificato tramite cromatografia flash con eluente etere di petrolio/acetato di etile 100:3. Si recuperano 1.01 g di un olio giallo. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.38 (1H,s), 4.19 (2H, t, J = 3.1 Hz), 4.06 (2H, t, J = 3.1 Hz), 2.81 (2H, t, J=7.5Hz), 1.72 (2H, qn, J = 7.2 Hz), 1.35 (2H, m), 1.29 (6H, m), 0.88 (3H, t, 7.2 Hz).

1-(Tieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one - In un pallone da 50 mL a un collo 1.01 g (3.6 mmol) di 1-(4,6-diidrotieno[3,4-b]tiofen-2-il)-1-ottanone vengono solubilizzati, in 30 mL di cloroformio e la soluzione viene portata a -40 °C quindi si sgocciola una soluzione di MCPBA (0.62 g, 3.6 mmol) in 16 mL di cloroformio, sempre a -40 °C. Dopo l'addizione la miscela viene agitata a temperatura ambiente per 30'. Successivamente si rimuove il solvente a pressione ridotta e si aggiungono 16 mL di anidride acetica, quindi si lascia a riflusso per 20'. Dopo rimozione dell'anidride acetica in eccesso a pressione ridotta, il residuo viene purificato attraverso cromatografia usando come eluente *n*-esano/etile acetato 20:1. Si ottengono 0.50 g di un solido bianco. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.62 (1H, d, J=2.8 Hz), 7.58 (1H, s), 7.26 (1H, d, J=2.8 Hz), 2.85 (2H, t, J=7.3 Hz), 1.74 (2H, m), 1.30 (8H, m), 0.88 (3H, t, J=6.9 Hz)

1-(4,6-Dibromotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one – In un pallone da 25 mL a due colli ad una soluzione di 1-(3-fluorotieno[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one (0.50 g, 1.8 mmol) in 6 mL di DMF sotto argon viene aggiunta NBS (0.64 g, 3.6 mmol) in un'unica porzione. Dopo 20 min di agitazione la miscela viene versata in una soluzione fredda di sodio tiosolfato e lasciata sotto agitazione per diversi minuti. Successivamente viene estratta con etere etilico (3 x 5 mL) e purificata attraverso cromatografia utilizzando *n*-esano come eluente, ottenendo 0.56 g di prodotto oleoso arancio chiaro. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 7.55 (s, 1H), 2.95 (2H, t, J=7.2 Hz), 1.72 (2H, m), 1.26 (2H, m), 1.18 (6H, m), 0.90 (t, 3H, J=7.0 Hz).

Descrizione delle procedure di sintesi per l'ottenimento del comonomero 4

3-Ottilsulfaniltiofene In un pallone a tre colli da 250 ml munito di refrigerante, ingresso per Ar e gorgogliatore, si caricano 12.8 g (0.11 moli) di 3-metossitiofene commerciale (Aldrich), 100 ml di toluene anidro, 0.95 g (5.0 10⁻³ moli) di acido p-toluensolfonico, 20.9 g (0.14 moli) di ottantiolo. La miscela viene agitata per 18 ore a 90°C, poi viene raffreddata e diluita con 100 ml di etere dietilico e successivamente lavata con NaOH 1N (2x50ml) e poi con acqua. Dalle fasi organiche riunite e anidrificate su MgSO₄, dopo rimozione del solvente e distillazione dell'eccesso di ottantiolo, si ottiene un olio giallo paglierino che viene distillato in vuoto (120°C, 0.5 mmHg) fornendo 17.7 g di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**). B.p. 115°C/0.5 mmHg, ¹H NMR (200.13 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.33 (1H, dd, J=3.0, 5.0 Hz), 7.13 (1H, dd, J= 1.3, 3.0 Hz), 7.04 (1H, dd, J= 1.3, 5.0 Hz), 2.86 (2H, t, J = 7.3 Hz), 1.64 (2H, m), 1.41 (2H, m), 1.29 (8H, m), 0.90 (3H, t, J= 6.9 Hz).

2-Bromo-3-ottilsulfaniltiofene In un pallone da 250 ml a 2 colli munito di termometro, viene caricata una soluzione di 3-ottilsulfaniltiofene (**2**) (19.9 g, 1 moli) in CH₃COOH glaciale (170 ml). Dopo aver raffreddato la miscela con un bagno di ghiaccio, si inizia ad aggiungere a piccole porzioni e sotto agitazione, N-bromosuccinimide (NBS) (15.2 g, 1.1 mmoli), controllando che la temperatura della miscela non superi i 17 °C. Si lascia reagire per 4 h e poi si diluisce con H₂O (150 ml) e si estrae con Et₂O (3 x 60ml). L'estratto etereo viene più volte lavato con una soluzione satura di NaHCO₃ fino a cessazione dell'effervescenza, poi con H₂O e successivamente anidrificato su MgSO₄. Dopo eliminazione del solvente, si ottiene un olio bruno che viene distillato fornendo 20.0 g (83%) di un olio giallo paglierino. B. p. 123 °C/0.05 mmHg, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm): 7.27 (1H, d, J= 5.4 Hz) 6.94 (1H, d, J= 5.4 Hz), 2.86 (2H, t, J= 7.2 Hz), 1.60 (2H, m), 1.41 (2H, m), 1.29 (8H, m), 0.89 (3H, t, J= 6.9 Hz).

5,5'-Dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene

Una soluzione di 2-bromo-3-ottilsulfaniltiofene (**4**) (10.0 g, 32.5 mmoli) in 130 ml DMSO viene posta in un pallone a 2 colli da 250 ml munito di ingresso per Ar e gorgogliatore. Dopo aver effettuato sulla miscela 3 cicli di congelamento/scongelo sotto vuoto in modo da eliminare completamente l'ossigeno disciolto, si aggiungono 3.77 g (65 mmoli) di KF e 0.12 g (0.32 mmoli) di catalizzatore PdCl₂(PhCN)₂. La miscela viene scaldata per 1 ora a 60°C sotto agitazione, poi si aggiunge una prima aliquota di AgNO₃ (2.75 g, 16.18 mmoli) e si lascia reagire 1h alla medesima temperatura. Si aggiungono nello stesso modo, lasciando reagire per 1 ora tra un'aggiunta e l'altra, ancora tre aliquote di AgNO₃ identiche alla prima, quindi si lascia sotto agitazione a 60°C per 17 ore. Dopo aver lasciato raffreddare a temperatura ambiente, si filtra su celite lavando bene con diclorometano. Quindi si trasferisce il tutto in imbuto separatore e si lava bene con acqua (2x200ml) riprendendo con diclorometano. La fase organica, anidrificata e concentrata al rotavapor, fornisce un solido marrone che viene estratto in soxhlet con etere dietilico. L'estratto viene rotavaporato e ricristallizzato da acetone, filtrato, asciugato e nuovamente disciolto in diclorometano (150 ml) e messo sotto agitazione per 2 o 3 ore con una soluzione acquosa 6 N di ammoniaca (150ml). Nuovamente si trasferisce il tutto in imbuto separatore, si elimina la fase ammoniacale, si lava bene con acqua (2x100ml) e si rotavapora la fase organica. Dopo ricristallizzazione da acetone si ottengono 3.8 g (38%) di un solido beige scuro. M.p 77°C, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): (δ, ppm) 6.91 (2H, s), 2.86 (4H, t, J = 7.3 Hz), 1.61 (4H, m), 1.41 (4H, m), 1.28 (16H, m), 0.88 (6H, t, J=7.0 Hz).

5,5'-Bis(trimetilstannil)-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene

Una soluzione di n-BuLi (2.5 M in esano; 1.4 mL, 3.54 mmol) viene aggiunta goccia a goccia ad una soluzione di 5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (1.00 g, 1.61 mmol) in 40 mL THF a -78 °C. Dopo le aggiunte la soluzione viene agitata a -78 °C per 30' e a temperatura ambiente per 1 h. Quindi la miscela viene raffreddata a -78 °C e una soluzione 1.0 M di trimetilstagnocloruro in THF (4.0 mL, 4.0 mmol) viene aggiunta in un'unica porzione. Il bagno freddo viene quindi rimosso e la soluzione agitata per 1 h a temperatura ambiente. Successivamente la reazione viene spenta con 40 mL di H₂O ed estratta con etile acetato (3 x 50 mL). Gli estratti organici ricombinati vengono lavati con H₂O (2 x 50mL), una soluzione satura di NaCl (50 mL) e anidrificati su MgSO₄. Dopo filtrazione il solvente viene rimosso per evaporazione per dare 1.01 g di olio giallo. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.13 (s, 2H), 2.85 (4H, t, J = 7.3 Hz), 1.60 (4H, m), 1.39 (4H, m), 1.28(16H, m), 0.89 (6H, t, J=7.0 Hz), 0.38 (18H, s).

Descrizione della procedura di polimerizzazione

In uno Schlenk da 50 mL ed in atmosfera di argon vengono caricati 5,5'-bis(trimetilstannil)-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'bitiofene (0.75 g, 0.96 mmol) e 1-(4,6-dibromotien[3,4-b]tiofen-2-il)ottan-1-one (0.42 g, 0.96 mmol) in 20 mL di toluene e 2 mL di DMF. La soluzione viene lasciata a riflusso per 10 min quindi si aggiungono 30 mg di Pd(PPh₃)₄. La soluzione viene lasciata a riflusso ancora per 20 min quindi la temperatura viene portata lentamente a 110 °C e la miscela viene agitata a questa temperatura ancora per 16 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, il polimero

viene fatto precipitare per aggiunta di 100 mL di metanolo, filtrato attraverso un ditale Soxhlet ed estratto con metanolo, esano e cloroformio. Per evaporazione della soluzione cloroformica si ottiene un solido che viene seccato in vuoto per 1 giorno fornendo 0.61 g di prodotto.

Sintesi del copolimero poli[4,8-bis(2-etilesilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene-2,6-diil-*alt*-4,4'-(bisottilsulfanil)-2,2'-bitiolfene] (PolyS)

Descrizione della procedura di polimerizzazione

In uno Schlenk da 50 mL ed in atmosfera di argon vengono caricati 5,5'-dibromo-4,4'-bis(ottilsulfanil)-2,2'-bitiolfene (0.50 g, 0.82 mmol) e 2,6-bis(trimetilstagno)-4,8-bis(2-etil-1-esilossi)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiolfene (0.63 g, 0.82 mmol) in 15 mL di toluene e 2 mL di DMF. La soluzione viene lasciata a riflusso per 10 min quindi si aggiungono 30 mg di Pd(PPh₃)₄. La soluzione viene lasciata a riflusso ancora per 20 min quindi la temperatura viene portata lentamente a 110 °C e la miscela viene agitata a questa temperatura ancora per 16 h. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, il polimero viene fatto precipitare per aggiunta di 100 mL di metanolo, filtrato attraverso un ditale Soxhlet ed estratto con metanolo, esano e cloroformio. Per evaporazione della soluzione cloroformica si ottiene un solido che viene seccato in vuoto per 1 giorno fornendo 0.45 g di prodotto.

Riferimenti

1. Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7792–7799.
2. H. Y. Chen, Y. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li *Nature Photon.* 2009, 3, 649-653.
3. S. Wakim, S. Alem, Z. Li, Y. Zhang, S. Tse, J. Lu, J. Ding, Y. Tao *J. Mater. Chem* 2011, 21, 10920-10928.
4. F. Parenti, P. Morvillo, E. Bobeico, R. Diana, M. Lanzi, C. Fontanesi, F. Tassinari, L. Schenetti, A. Mucci *Eur. J. Org. Chem.* 2011, DOI: 10.1002/ejoc.201100738.