

Unibas – Università degli Studi della Basilicata - Dipartimento di Scienze - Potenza
CNR-IMIP – Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi - Potenza

OLIGOTIOFENI

Con oligomero del tiofene si intende una struttura molecolare costituita dall'unione nelle posizioni "α" di più anelli di **tiofene** (Figura 1). Questa struttura, detta anche **oligotiofene**, è indicata con T_n , con "n" non molto elevato (max 10 unità); se il numero n di unità di tiofene nella catena è infinito (in pratica molto alto), la struttura prende il nome di **politiofene** (Figura 2).

L'importanza degli oligotiofeni, o degli oligomeri in generale, sta nel fatto che, a differenza dei politiofeni, la loro lunghezza, cioè la loro struttura chimica, è ben definita ed è quindi possibile studiare le possibili correlazioni tra la struttura molecolare e le proprietà di emissione. Gli oligotiofeni sono molecole coniugate poiché gli atomi di Carbonio sono legati tra di loro tramite legami alternativamente doppi e singoli (**sistema π-coniugato**) che, come tutti i sistemi di molecole organiche con evidenti proprietà di trasporto di carica, vengono detti **semiconduttori organici di tipo "p"**. Gli elettroni sono delocalizzati lungo tutta la catena oligomerica e la delocalizzazione aumenta all'aumentare della lunghezza della catena e quindi del numero di anelli di tiofene da cui è costituita.

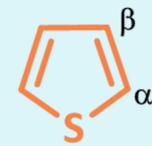


Figura 1 – Formula di struttura del TIOFENE (T_1) e posizioni α e β.

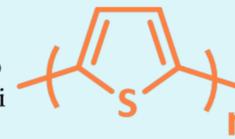


Figura 2 – Formula di struttura di:
 $1 < n < 10 \rightarrow$ OLIGOTIOFENI
 $n > 10 \rightarrow$ POLITIOFENI

SINTESI CHIMICA



1° - ADDIZIONE NUCLEOFILA
 Reattivo di Grignard

2° - REAZIONE DI OSSIDAZIONE
 PCC= piridinio clorocromato

3° - TIONAZIONE+CICLIZZAZIONE
 LR= reattivo di Lawesson

SPETTROSCOPIA LASER: STUDIO DELLA STRUTTURA ELETTRONICA

Gli oligotiofeni sono dotati di proprietà elettriche simili a quelle dei **semiconduttori inorganici** tradizionali. Mentre in questi ultimi la semiconducibilità è legata all'esistenza di un gap energetico tra banda di valenza e banda di conduzione di entità tale da poter essere superato dall'eccitazione termica degli elettroni o mediante l'introduzione di sostanze droganti; nei **semiconduttori organici** essa è da ricondursi al **gap energetico** tra l'orbitale molecolare occupato di più alta energia (**HOMO**, *Highest occupied molecular orbital*) e quello vuoto di più bassa energia (**LUMO**, *Lowest unoccupied molecular orbital*) (Figura 3). Negli oligotiofeni, tali orbitali sono energeticamente separati da valori di energia tipicamente compresi tra **3 eV e 5 eV**, ma la loro distanza varia da molecola a molecola e può essere modificata con opportune sostituzioni. A favorire la presenza di un gap di adeguata entità è la presenza di doppi legami coniugati all'interno della molecola (Figura 4). Tra i vantaggi dei semiconduttori organici rispetto a quelli inorganici vi sono le più semplici condizioni di sintesi, le proprietà meccaniche, l'economicità, la possibilità di controllare in modo agevole le proprietà funzionali del materiale intervenendo sulla struttura molecolare.

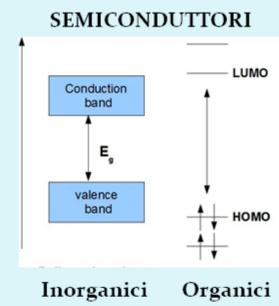


Figura 3 – Gap energetico.

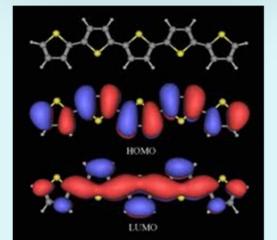


Figura 4 – HOMO-LUMO (con sistema π-coniugato in rosso) tipico degli oligotiofeni.

Obiettivo - Studio del meccanismo di conduzione e del suo controllo nei semiconduttori organici oligotiofenici.

Problema - I processi di assorbimento ed emissione per le molecole organiche (Figura 5) sono estremamente rapidi e il loro studio in funzione della lunghezza d'onda di eccitazione è di estremo interesse soprattutto per le potenziali applicazioni in campo tecnologico. Le scale temporali entro le quali avvengono tali processi fotoindotti vanno infatti da alcuni ps (10^{-12} s) a poche decine di fs (10^{-15} s). È necessario quindi utilizzare una tecnica di indagine sufficientemente rapida che consenta di calcolare i tempi di vita di tali transizioni per lo studio della struttura elettronica delle molecole e dei meccanismi di rilassamento.

Soluzione - **Spettroscopia Laser** (risolta in tempo e lunghezza d'onda) per lo studio di processi fotoindotti di durata dell'ordine del ps (Figura 6).

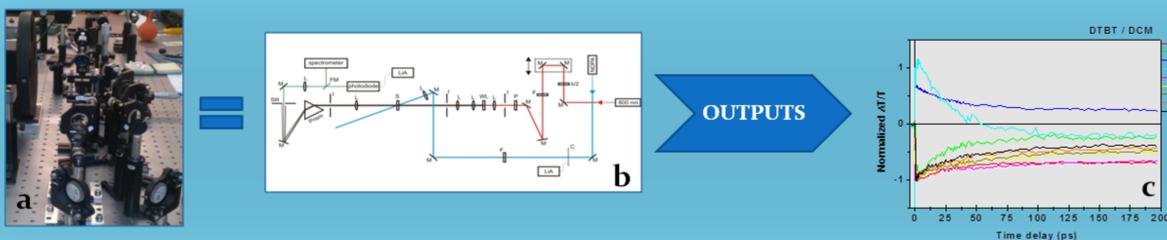


Figura 6 – (a) Immagine e (b) schema del setup sperimentale utilizzato e (c) risultati ottenuti.

APPLICAZIONI TECNOLOGICHE



Gli oligotiofeni sono alla base di un gran numero di **dispositivi opto-elettronici** di nuova concezione, basati in tutto o in parte su materiali organici, che si affiancano a quelli basati sui semiconduttori tradizionali di natura inorganica (silicio, arseniuro di gallio, ossidi di metalli di transizione). Sono già molto diffusi su scala commerciale i **LED** (*Light emitting diode*) basati su oligotiofeni polimerici (**OLED**, *Organic LED*, e **PLED**, *Polymer LED*) (Figura 7) e **celle solari** che, per quanto promettenti, sono ancora in fase di sviluppo.

Figura 7 – Esempio di applicazione di un LED organico (OLED).

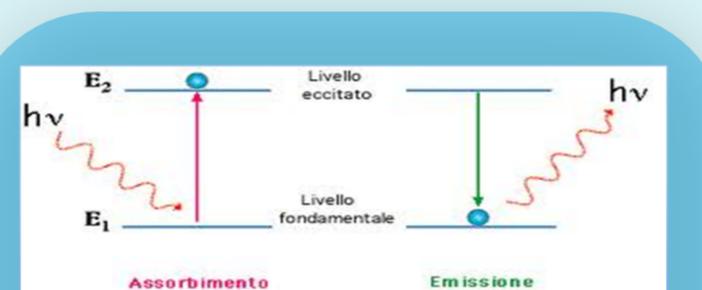
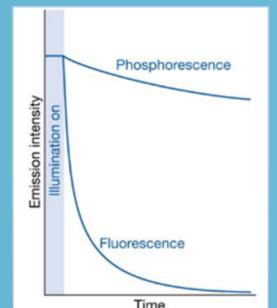
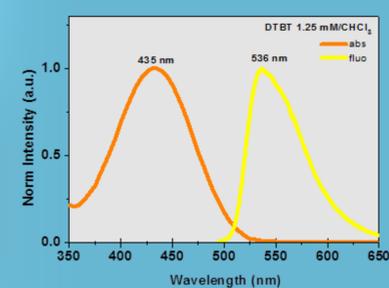


Figura 5 – Processi di assorbimento ed emissione fotoindotti.



FLUORESCENZA
 10^{-9} s (ns)
FOSFORESCENZA
 10^{-6} - 10^{-3} s (μs-ms)