

## Síntesis de polímeros semiconductores derivados de tiofeno por condensación aldólica

Arturo Caballero<sup>a</sup>, Perla Elizondo<sup>b</sup>, Idalia Gómez<sup>a</sup>, Susana López-Cortina<sup>b</sup> y Thelma Serrano<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Materiales I, Av. Universidad S/N, Cuidad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, MEXICO.

<sup>b</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Química Industrial, Av. Universidad S/N, Cuidad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, MEXICO.

\*thelma.serranoqzd@uanl.edu.mx.

Recibido XX XXXXX 20XX, Aceptado XX XXXXX 20XX

### Resumen

Los monómeros tiofen-2,5-dicarboxaldehído y 3-hexiltiofen-2,5-dicarboxaldehído fueron sintetizados a partir de los precursores tiofeno y 3-hexiltiofeno mediante la reacción Vilsmeier-Haack. Dos polímeros con propiedades semiconductor tipo P, el Poli-T y el Poli-HT, fueron sintetizados vía condensación aldólica partiendo de los monómeros referidos. La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier y la resonancia magnética nuclear de protón fueron usadas para confirmar la obtención del monómero y sólo la primera para caracterizar al polímero. La espectroscopía UV-Vis mostró que el Poli-HT absorbe a mayores longitudes de onda que el Poli-T y que ambos materiales son candidatos prometedores para su uso en la conversión de energía.

**Palabras clave:** polímero, semiconductor, condensación aldólica.

### 1. Introducción

Los polímeros se han utilizado como materiales aislantes, sin embargo, en los últimos años se han sintetizado polímeros con propiedades semiconductoras<sup>1</sup> que han hecho de gran interés el estudio de estos materiales. A la fecha los polímeros conductores se pueden clasificar en 4 categorías: conjugados, de transferencia de carga, iónicamente conductores y de relleno conductivo<sup>2</sup>. Sin embargo, los polímeros conjugados son los que presentan mejores propiedades y han sido ampliamente estudiados. En ellos, la estructura conjugada, o incluso aquella que combina también átomos que proveen orbitales p para un traslape continuo del orbital (como N, S), es necesaria para que los polímeros sean intrínsecamente conductores, pues así se permite el paso de los portadores de carga<sup>3-5</sup>.

Gracias a la deslocalización electrónica en el continuo traslape de orbitales a lo largo de la cadena, ciertos polímeros conjugados exhiben interesantes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. Adicional a esto, los polímeros conductores son flexibles, ligeros, baratos y se pueden sintetizar con métodos en solución, que los hace sencillos de obtener y con alta reproducibilidad<sup>6</sup>. Estas cualidades les permiten ser usados en un gran número de aplicaciones, como protectores anticorrosión para metales<sup>7</sup>, músculos artificiales<sup>8</sup>, dispositivos sensores<sup>9</sup>, transistores completamente plásticos<sup>10</sup>, celdas solares<sup>11-13</sup> y displays de emisión de luz<sup>14</sup>.

De entre los polímeros conductores, los politiofenos y sus derivados han adquirido alta relevancia por su amplio rango de longitud de onda de absorción, buena conductividad, alta movilidad de portadores de carga y buena estabilidad química<sup>6</sup>. Entre ellos, destaca el poli(3-hexiltiofeno), P3HT, por su valor de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) baja (~1.9 eV), y buena conductividad (~1 S·cm<sup>-1</sup>)<sup>15</sup>.

Los esfuerzos por disminuir la  $E_g$  en estos materiales han llevado a los investigadores a modificar la estructura del P3HT usando cadenas más ramificadas o bien anillos complejos como bitiofenos y benzotiofenos<sup>16,17</sup>.

Existen diferentes métodos de síntesis para preparar polímeros semiconductores, entre ellos se encuentran la vía electroquímica<sup>18</sup>, reacción de Stille<sup>5</sup> y recientemente la condensación aldólica<sup>19</sup>; esta última presenta la ventaja de condiciones suaves de reacción con tiempos cortos y temperaturas moderadas; además hace uso de reactivos de menor toxicidad en comparación de los otros métodos. La condensación aldólica logra la formación de dobles enlaces C=C y C=O, produciendo la conjugación necesaria en la cadena polimérica<sup>20</sup>, y sólo es aplicable a moléculas que contengan el grupo funcional carbonilo.

En el presente proyecto se plantea que la condensación aldólica puede generar un polímero basado en P3HT pero con una unidad adicional entre los anillos del heterociclo, manteniendo una alta conjugación de la cadena. Por lo anterior, se contempla la reacción de Vilsmeier-Haack



para lograr la adición de grupos carbonilo al heterociclo<sup>21</sup>.

## 2. Parte experimental

En un matraz de 2 bocas con atmósfera de inerte ( $N_2$ ) se colocó dimetilformamida (DMF) y el anillo precursor (tiofeno o 3-hexiltiofeno), se agregó gota a gota  $POCl_3$ , lo anterior manteniendo la relación de equivalentes de los reactivos 1:1.5:1.5. Se dejó reaccionar a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación magnética durante 1 h. El crudo de reacción se extrajo con agua desionizada y se neutralizó con  $NaHCO_3$ . Se llevaron a cabo 3 extracciones secuenciales con 10 mL de  $CH_2Cl_2$  cada una. La fase orgánica se secó  $Na_2SO_4$  anhidro. Los productos se le etiquetaron como TCHO o 3HTCHO según sea el precursor del que se parte, tiofeno o 3-hexiltiofeno, respectivamente.

El producto obtenido se llevó a un segundo proceso de reacción bajo la misma metodología, pero variando los equivalentes de los reactivos (TCHO/3HTCHO :DMF: $POCl_3$ ) en proporción 1:4:4. Estos productos fueron etiquetados como  $T(CHO)_2$  y  $3HT(CHO)_2$ .

La polimerización de los monómeros se llevó a cabo por condensación aldólica. Se disolvió 1 mmol del  $[T(CHO)_2$  ó  $3HT(CHO)_2$ , 1 mmol] una mezcla de THF:EtOH en relación 1:4, y se colocó en un matraz bola que contenía 2 mmol NaOH disueltos en EtOH. Finalmente, se añadió 1 mmol de 2-propanona al 16.6 %v en EtOH. El sistema de reacción se mantuvo a reflujo a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 45 min. Al término de la reacción, se retiró el crudo con EtOH, se centrifugó la mezcla y se decantó el sobrenadante, conservando el polvo de polímero formado. Al polímero generado con el  $T(CHO)_2$  se le nombró Poli-T y al generado con el  $3HT(CHO)_2$  se le nombró Poli-HT.

## 3. Resultados

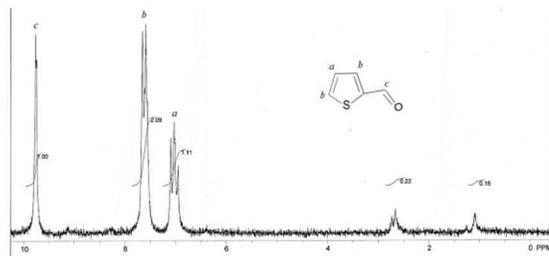


Figura 1. Espectro de RMN-H para el producto TCHO.

La Figura 1 muestra el espectro RMN de protón para el producto de la reacción Vilsmeier-Haack del tiofeno, TCHO. De las señales que se observan, la que está etiquetada como *c* es la que muestra la adición del grupo carbonilo al heterociclo, por el desplazamiento químico característico de hidrógenos del grupo carbonilo que se ubica alrededor de 10 ppm.

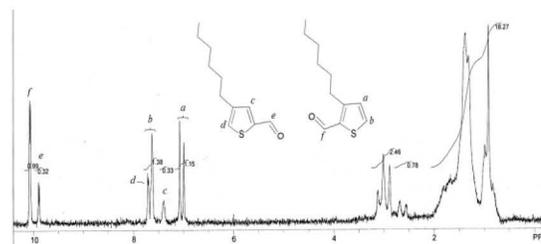


Figura 2. Espectro de RMN-H para el producto 3HTCHO

En la Figura 2 apreciamos que el espectro del producto 3HTCHO presenta la singularidad de evidenciar la presencia de sus dos isómeros estructurales, el 4-hexiltiofen-2-carboxaldehído y el 3-hexiltiofen-2-carboxaldehído. Esto se manifiesta al observar las señales *a* y *b* como dobletes integrando para un protón, aproximadamente, las cuales son las esperadas para los 2 protones del anillo aromático en el 3-hexiltiofen-2-carboxaldehído, mientras que los singuletes *c* y *d* que integran para 0.33 son los esperados en el 4-hexiltiofen-2-carboxaldehído. Los singuletes *e* y *f* aparecen

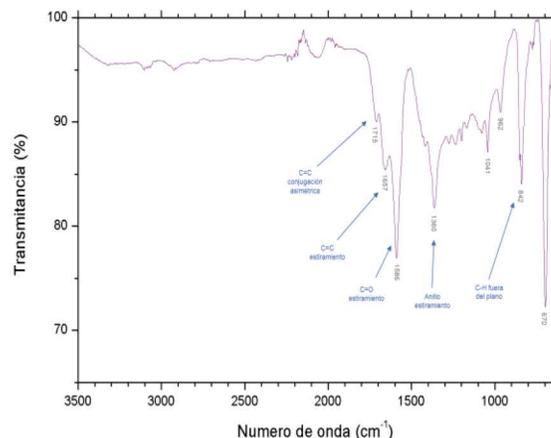


Figura 3. Espectro FTIR para el Poli-T

desplazados hasta 9.9 y 10.1 ppm, acorde a lo que se esperaría para un grupo carbonilo y revelan que éste se ha adicionado en ambos heterociclos. La presencia de ambos isómeros no representa un obstáculo para la síntesis del monómero, ya que al llevar a cabo la segunda

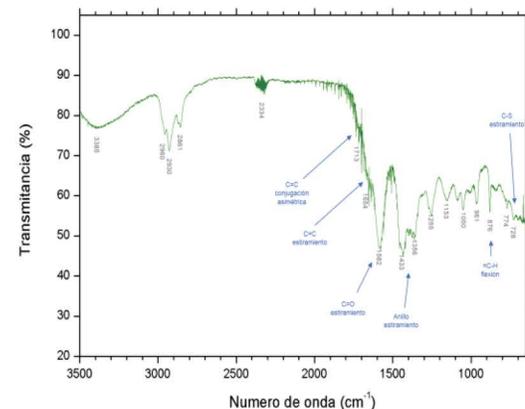


Figura 4. Espectro FTIR para el Poli-HT

reacción de acilación, se obtendrá el monómero deseado independientemente del camino que haya seguido el reactivo de partida para la acilación del anillo.

El espectro de infrarrojo de la Figura 3 compara las bandas del 3HTCHO con las del 3HT(CHO)<sub>2</sub> en donde podemos observar la obtención del heterociclo disustituído ya que se muestran dos bandas de carbonilo en 1654 y 1595 cm<sup>-1</sup> debido al diferente ambiente químico que presentan ambos radicales por la presencia del grupo hexil acoplado unido al anillo de tiofeno. En el caso del 3HTCHO, se observaba solo la banda de 1654, ya que dicho compuesto es simétrico y no se observa el desdoblamiento de la banda del carbonilo.

Además, la señal en 832 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la torsión fuera del plano del enlace C-H se reduce debido a que el anillo pierde un hidrógeno al ser sustituido por el segundo grupo carbonilo. Por último, la señal en 744 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento del enlace C-S se ve reducida porque el anillo al ser más sustituido pierde la oportunidad de estirar su enlace C-S, además se ve desplazada a menor número de onda debido al efecto mesomérico que trae consigo la presencia de grupos carbonilo.

Los polímeros Poli-T y Poli-HT fueron analizados por FTIR y el espectro muestra los grupos funcionales característicos cetona y alqueno que la condensación aldólica les confiere. La Figura 4 muestra el espectro del Poli-T en donde se aprecia la banda en 1586 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo C=O, además el grupo C=C presenta señal en 1657 cm<sup>-1</sup> y por la alta conjugación del polímero también muestra la pequeña banda en 1715 cm<sup>-1</sup>. La presencia de estas señales confirma que la condensación aldólica ocurrió completa hasta su deshidratación. Entre las bandas del anillo se aprecian el estiramiento de los enlaces típicos de un aromático en 1360 cm<sup>-1</sup> y la torsión fuera del plano de los enlaces C-H en 842 cm<sup>-1</sup>.

Para el Poli-HT, se observan en la Figura 4 las mismas bandas de los grupos alqueno (1713 y 1654 cm<sup>-1</sup>) y cetona (1582 cm<sup>-1</sup>) prácticamente en las mismas posiciones que en el Poli-T. Las bandas en 1433 y 1356 son las bandas características del estiramiento de los enlaces en el anillo de tiofeno. También se advierte que la cadena lateral hexil que tiene el heterociclo desde un inicio no se ve afectada y permanece presente después todo el proceso de síntesis, de acuerdo a lo que muestran las bandas entre 2960 y 2861 cm<sup>-1</sup> que corresponden a estiramiento C-H de radicales lineales.

Se disolvieron los polímeros en THF para medir en solución su espectro de absorción en el UV-Vis, y los resultados muestran que mientras el Poli-T absorbe primordialmente en el UV, el Poli-HT se extiende del UV al visible, como se muestra en la Figura 5. Lo anterior nos indica que dichos compuestos tiene

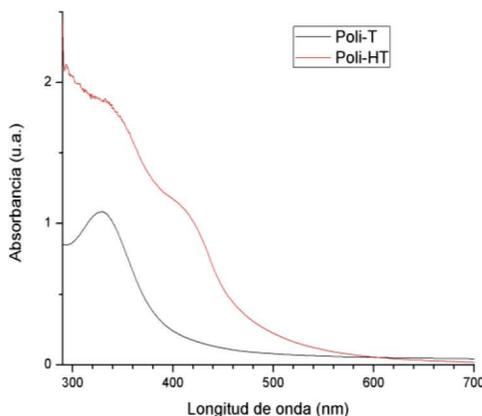


Figura 5 Espectros UV-Vis para el Poli-T y el Poli-HT propiedades ópticas para su uso potencial como sistemas de conversión de energía, sin embargo, caracterización adicional debe de ser efectuada a fin de comprobar su factibilidad de uso para dicho fin. El cálculo de la  $E_g$  óptica para los dos polímeros en solución, se realizó graficando el cuadrado de la absorbancia (que es proporcional al coeficiente de extinción) contra la longitud de onda expresada en unidades de energía. Los valores encontrados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de  $E_g$  óptico de los polímeros

Muestra	$E_g$ óptico (eV)
Poli-T	3.3
Poli-HT	2.7

#### 4. Conclusiones

Se sintetizó el tiofeno-2-carboxaldehído a través de la reacción de Vilsmeier-Haack. De igual manera se sintetizó el 3-hexiltiofeno-2-carboxaldehído, del cual no había sido reportada su síntesis por esta vía. A este producto lo acompaña en el crudo de reacción su isómero estructural 4-hexiltiofeno-2-carboxaldehído, presente en menor proporción. Se sintetizó el tiofeno-2,5-dicarboxaldehído mediante una segunda reacción de Vilsmeier-Haack. De igual manera se sintetizó el 3-hexiltiofeno-2,5-dicarboxaldehído. Se sintetizaron los polímeros conjugados Poli-T y Poli-HT por condensación aldólica de los monómeros T(CHO)<sub>2</sub> y 3HT(CHO)<sub>2</sub> con propanona. El espectro de FTIR muestra las bandas esperadas de los grupos funcionales característicos de un producto de condensación aldólica. Los polímeros Poli-T y Poli-HT presentan espectros de absorción primordialmente en el UV y sólo el Poli-HT se extiende hasta una parte del visible. Las energías de banda prohibida calculadas colocan a los polímeros en el segmento de semiconductores.

#### 5. Agradecimientos

Se agradece el financiamiento recibido por el programa

PAICYT de la UANL para el desarrollo del trabajo experimental. Además se agradece a CONACYT por las facilidades para el estudio del programa de maestría de Arturo Caballero.

## 6. Referencias

1. Cabriales, G. & González, G. Nuevo material luminiscente para dispositivos optoelectrónicos. *Ingenierías*. 2004, VII(24), 6–11.
2. Dai, L. *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications*; Springer; 2004; pp 41-43.
3. Spanggaard, H. & Krebs, F.C. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2004, 83, 125–146.
4. Reiss, P., *et al.* *Nanoscale*. 2011, 3, 446–489.
5. Cordovilla, C., *et al.* *ACS Catal*. 2015, 5 (5), 3040–3053
6. Pourjafari, D.; Vazquez, A.; Cavazos, J.; Gomez, I. *Soft Materials*. 2014, 12, 380–386.
7. Baskar, R., *et al.* *RSC Advances*. 2013, 3, 17039-17047
8. Manouras, T. & Vamvakaki, M. *Polymer Chemistry*. 2017, 8, 74-96
9. Huang, X., *et al.* *J. Mater. Chem*. 2012, 22, 22488-22495
10. Bao, Z., *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69(26), 4108–4110
11. Boucle, J., *et al.* *J. Mater. Chem*. 2007, 17, 3141–3153
12. Xu, T. & Qiao, Q. *Energy & Environmental Science*. 2011, 4, 2700–2720
13. Mohd-Nasir, S. N. F., *et al.* *International Journal of Photoenergy*. 2014, 370160.
14. Liu, M.S., *et al.* *J. Mater. Chem*. 1999, 9, 2201–2204
15. Xu, T. & Qiao, Q. *Energy Environ. Sci*. 2011, 4, 2700–2721.
16. Han, S., *et al.* *The Solid Films*. 2015, 576, 38-41.
17. Zhang, S., *et al.* *Polymer Chemistry*. 2015, 6, 2752-2760.
18. Roncali, J. *Chem. Rev*. 1997, 97, 173–206
19. Gunathilake, S. *Polym. Chem.*, 2013, 4, 5216–5219
20. González, V., Arias, E. y Esquivel, E. Relación estructura–luminiscencia en aductos de condensación aldólica, *Ingenierías*. 2007, X(34), 69–75.
21. Ando, W., *et al.* *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations*, Vol. 9: Fully Unsaturated Small-Ring Heterocycles and Monocyclic Five-Membered Heteroarenes with One Heteroatom. Editor Georg Thieme Verlag, 2014; pp 351.
22. Feast, W.J., *et al.* *Polymer*. 1996, 37(22), 5017–5047.

