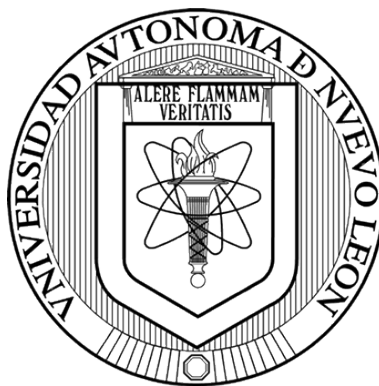


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES DERIVADOS DE  
HETEROCICLOS Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES  
OPTOELECTRÓNICAS**

**POR**

**BRANDON JAZIÉL PARGA ALVAREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA  
DE LOS MATERIALES**

**Diciembre, 2018**

**SÍNTESIS DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES DERIVADOS DE  
HETEROCICLOS Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES  
OPTOELECTRÓNICAS**

Los miembros del comité de tesis aprobamos la tesis realizada por el alumno Brandon Jaziél Parga Alvarez con matrícula 1533414 como requisito para obtención del grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

---

**Dra. Thelma E. Serrano Quezada  
PRESIDENTE (A)**

---

**Dr. Israel López Hernández  
SECRETARIO**

---

**Dr. Eugenio Hernández Fernández  
VOCAL**

---

**Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez  
SUBDIRECTORA DE POSGRADO**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi Directora de tesis, la Dra. Thelma Serrano, por apoyarme y darme su confianza para poder desarrollar este proyecto y así como permitirme ser una vez más su alumno y ayudarme a crecer profesionalmente.

También, quisiera agradecer a mi Co-Directora la Dra. Susana López, por proporcionarme conocimientos adicionales y de gran ayuda en el proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca ofrecida con la cual se sustentó este proyecto de investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas, por contribuir con material, equipo y laboratorios para el proyecto, así como con mi formación profesional.

A los miembros de mi comité, el Dr. Israel López, el Dr. Rodrigo Chan y el Dr. Eugenio Hernández por todas sus recomendaciones y consejos a lo largo de este proyecto.

A mis compañeros de LSO, Lic. Edgar P., Lic. Juany N. y M.C. Betsabe O. por su continua ayuda. A mis compañeros de laboratorio y de Maestría, M.C. Cesar M. Oliva, M.C. Fernanda R., Lic. Pedro Barbosa, Lic. Edgar Ferreira, Ing. Guty Cárdenas., M.C. Arturo Caballero, Dr. Alejandro Vázquez, Lic. Alejandra Fernández, Lic. Carlos Puente, M.C. Mario E. y M.C. Francisco Acosta, por su apoyo y amistad estos dos años.

A mis amigos, Lic. Sergio Lara, Lic. Karla Proa, M.C. Juany Nava y mi mejor amiga M.C. Gaby Amor de Jesús, por su incondicional amistad, consejos y por permitirme crecer y madurar junto a ustedes, quienes se convirtieron en parte de mi familia con el tiempo.

Por último, quisiera agradecerles a las personas más importantes de mi vida que son mi familia, mis hermanos Eliud y Sharon, y a mi madre, Laura Senia Álvarez, por brindarme su amor y su apoyo. A mi madre es a quien dedico con todo mi amor este trabajo, gracias por nunca dejarme solo.

*“Espero que la gente tenga suficiente felicidad para ser dulce, suficientes problemas para hacerse fuerte, suficiente dolor para mantenerse humano y suficiente esperanza para ser feliz...”*

## TABLA DE CONTENIDO

Sección	Página
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	ii
<b>TABLA DE CONTENIDO</b> .....	iii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vi
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	ix
<b>ABREVIATURAS Y NOMECLATURA</b> .....	x
<b>RESUMEN</b> .....	xiii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Energía y necesidad de fuentes alternas .....	1
1.2. Energía renovable en México .....	2
1.3. Celdas solares .....	3
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES</b> .....	6
2.1. Polímeros y sus propiedades .....	6
2.2. Polímeros conductores .....	9
2.3. Métodos de polímeros de polímeros conductores .....	15
2.4. Aplicaciones de polímeros semiconductores .....	20
2.5. Antecedentes .....	21
2.6. Aportación científica .....	34
2.7. Hipótesis .....	34
2.8. Objetivos y metas .....	34
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	36
3.1. Síntesis de 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1, Esquema 8): .....	37
3.2. Síntesis de 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2, Esquema 9): .....	37
3.3. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la acetona (PT1, Esquema 10): .....	38
3.4. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona (PT1H, Esquema 11): .....	39

3.5. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona (PT2, Esquema 12): .....	40
3.6. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona (PT2H, Esquema 13): .....	41
3.7. Elaboración de películas por de serigrafía.....	41
3.8. Caracterización estructural de S1, S2, PT1, PT1H, PT2 y PT2H. ....	43
3.9. Caracterización optoelectrónica de S1, S2, PT1, PT1H, PT2 y PT2H. ....	45
3.10. Caracterización térmica de PT1, PT1H, PT2 y PT2H.....	48
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>49</b>
4.1. Síntesis del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído .....	49
4.1.1. Caracterización estructural del 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1) y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2) por CCF, FT-IR y RMN-H <sup>1</sup> .....	49
4.1.2. Caracterización óptica del 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1) y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2) por UV-Vis.....	57
4.2. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la acetona (PT1). ....	58
4.2.1. Caracterización estructural y térmica de PT1 por FT-IR, GPC y DTA-TG. ....	59
4.2.2. Caracterización optoelectrónica de PT1 por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.....	63
4.3. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona (PT1H). ....	68
4.3.1. Caracterización estructural y térmica de PT1H por FT-IR, GPC y DTA-TG. ....	69
4.3.2. Caracterización optoelectrónica de PT1H por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.....	72
4.4. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona (PT2). ....	78
4.4.1. Caracterización estructural y térmica de PT2 por FT-IR, GPC y DTA-TG. ....	79
4.4.2. Caracterización optoelectrónica de PT2 por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.....	82

<b>4.5. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona (PT2H).....</b>	<b>88</b>
<b>4.5.1. Caracterización estructural y térmica de PT2H por FT-IR, GPC y DTA-TG. ....</b>	<b>88</b>
<b>4.5.2. Caracterización optoelectrónica de PT2H por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.....</b>	<b>93</b>
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>102</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>105</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Ejemplo de homopolímero polietileno.....	7
Figura 2. Ejemplo de copolímero caucho estireno butadieno. ....	7
Figura 3. Estructura polimérica de forma lineal.....	7
Figura 4. Estructura polimérica de forma ramificada.....	8
Figura 5. Estructura de un sistema conjugado de orbitales moleculares $\pi$ .....	10
Figura 6. Ejemplos de Polímeros conductores más representativos. ....	11
Figura 7. Representación de teoría de bandas para polímeros conjugados.....	13
Figura 8. Polímeros conjugados representativos con heteroátomos. ....	14
Figura 9. Estructuras de politiofeno (1.9 eV) sintetizado vía vapor químico oxidativo. ....	23
Figura 10. Copolímero compuesto por los monómeros bitiofeno bifluorado (ff2T-donador) y el benzoditiofeno-4,8-diona (BDD-aceptor); PBDD-ff4T.	24
Figura 11. Estructuras los polímeros derivados del tiofeno (P1) y furano (P2).	26
Figura 12. Estructura del poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). ....	27
Figura 13. Películas de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H. ....	42
Figura 14. Espectros FT-IR de EDOT y S1.....	51
Figura 15. Espectro RMN- <sup>1</sup> H de S1. ....	52
Figura 16. Espectros FT-IR de S1 y S2. ....	54
Figura 17. Espectro RMN- <sup>1</sup> H de S2. ....	56
Figura 18. Espectros UV-Vis de EDOT, S1, S2. ....	58
Figura 19. Espectro FT-IR de PT1.....	60
Figura 20. Termograma DTA-TG de PT1. ....	62
Figura 21. Espectro UV-Vis de PT1.....	64
Figura 22. Voltamperometría cíclica de PT1-Ciclo 5.....	66
Figura 23. Esquema de ensayo de conductividad. ....	67
Figura 24. Curva I-V de PT1. ....	68
Figura 25. Espectro FT-IR de PTH1. ....	70
Figura 26. Termograma DTA-TG de PT1H.....	72

Figura 27. Espectro UV-Vis de PT1H. ....	74
Figura 28. Espectro PL de PT1H. ....	75
Figura 29. Voltamperometría cíclica de PT1H- Ciclo 5. ....	76
Figura 30. Curva I-V de PT1H.....	78
Figura 31. Espectro FT-IR de PT2. ....	80
Figura 32. Termograma DTA-TG de PT2. ....	82
Figura 33. Espectro UV-Vis de PT2.....	84
Figura 34. Espectro PL de PT2.....	84
Figura 35. Voltamperometría cíclica de PT2- Ciclo 5.....	86
Figura 36. Curva I-V de PT2. ....	87
Figura 37. Espectro FT-IR de PT2H. ....	90
Figura 38. Termograma TG de PT2H. ....	92
Figura 39. Termograma DSC de PT2H.....	92
Figura 40. Espectro UV-Vis de PT2H. ....	94
Figura 41. Espectro PL de PT2H. ....	94
Figura 42. Voltamperometría cíclica de PT2H. ....	96
Figura 43. Curva I-V de PT2H.....	97
Figura 44. Diagrama energético HOMO-LUMO de PT1, PT1H, PT2 y PT2H. ....	101



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema	Página
Esquema 1. Ejemplo de reacción de condensación entre el cloruro de tereftaloilo y el etilenglicol en medio básico. ....	17
Esquema 2. Mecanismo de una autocondensación aldólica. ....	18
Esquema 3. Ejemplo de una reacción Vilsmeier Haack entre DMF y el N,N-dimetilanilina. ....	19
Esquema 4. Mecanismo de reacción Vilsmeier Haack entre DMF y el N,N-dimetilanilina. ....	20
Esquema 5. Polímero producto de la condensación aldólica entre tereftaldehído y butaona.....	28
Esquema 6. Esquema general de la síntesis vía condensación aldólica de los polímeros semiconductores derivados de los monómeros bis-isatin y bis-oxindol. Donde PP son las unidades repetitivas para los homofenil, NN unidades repetitivas para los homonaftaleno y TN para las unidades repetitivas de naftaleno-Thieno[3,2-b]tiofeno. ....	30
Esquema 7. Condensación aldólica entre derivados de tiofenos y 2-deciloxi-4,6-dimetilpiridina. ....	32
Esquema 8. Síntesis de S1.....	37
Esquema 9. Síntesis de S2.....	38
Esquema 10. Síntesis de PT1.....	39
Esquema 11. Síntesis de PT1H.....	40
Esquema 12. Síntesis de PT2.....	40
Esquema 13. Síntesis de PT2H.....	41

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT1. ....	61
Tabla 2. Parámetros de ensayo de conductividad de PT1.....	67
Tabla 3. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT1H.....	71
Tabla 4. Parámetros de ensayo de conductividad de PT1H.....	77
Tabla 5. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT2. ....	81
Tabla 6. Parámetros de ensayo de conductividad de PT2.....	87
Tabla 7. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT2H.....	91
Tabla 8. Parámetros de ensayo de conductividad de PT2H. ....	97
Tabla 9. Comparación de propiedades de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H. ....	101

## ABREVIATURAS Y NOMECLATURA

eV	<i>electrón Volt</i>
h	<i>hora</i>
s	<i>segundo</i>
°C	<i>Celsius</i>
pH	<i>Potencial de hidrógeno</i>
S	<i>Siemen</i>
$\Omega$	<i>Ohm</i>
A	<i>Amperio</i>
V	<i>Volt</i>
cm	<i>Centímetro</i>
mL	<i>mililitro</i>
g	<i>gramo</i>
nm	<i>nanómetro</i>
mmol	<i>milimol</i>
Eg	<i>bandgap</i>
s	<i>Singulete</i>

d	<i>Doblete</i>
$\delta$	<i>Desplazamiento químico</i>
Hz	<i>Hertz</i>
$\mu\text{V}$	<i>microvolt</i>
Eq	<i>Equivalente</i>
$\lambda$	<i>Longitud de onda</i>
$E_{g\text{opt.}}$	<i>Energía de banda prohibida óptica</i>
HOMO	<i>Orbital molecular ocupado de mayor energía</i>
LUMO	<i>Orbital molecular ocupado de menor energía</i>
DMF	<i>N,N-dimetilformamida</i>
TBAPF <sub>6</sub>	<i>Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio</i>
ITO	<i>Óxido de indio y estaño</i>
PTSA	<i>Ácido p-toluensulfónico</i>
EDOT	<i>3,4-etilendioxitiofeno</i>
S1	<i>3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído</i>
S2	<i>3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído</i>
PT1	<i>Producto de polimerización entre S2 y la acetona</i>
PT1H	<i>Producto de polimerización entre S2 y la hexanona</i>

PT2	<i>Producto de polimerización entre 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona</i>
PT2H	<i>Producto de polimerización entre 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona</i>

## RESUMEN

**Brandon Jaziél Parga Álvarez**

**Fecha graduación: Diciembre, 2018**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio:** Síntesis de polímeros semiconductores derivados de heterociclos y evaluación de sus propiedades optoelectrónicas.

**Número de Páginas:** 111, Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

**Área de estudio:** Química de los Materiales

**Propósito y Método del Estudio:** En el presente trabajo se aborda la síntesis de un nuevo derivado de EDOT y su análogo de tiofeno, sus respectivas polimerizaciones para generar materiales semiconductores, para su potencial aplicación en celdas solares híbridas. Para la síntesis del nuevo derivado de EDOT se sintetizó por dos reacciones Vilsmeier-Hack. La síntesis de polímeros conjugados se llevó a cabo mediante la condensación aldólica variando la acetona y la hexanona. Este tipo de síntesis permiten obtener polímeros conjugados a través de un método amigable con el ambiente.

**Contribuciones y Conclusiones:** Los resultados permiten confirmar la obtención de los polímeros semiconductores vía condensación aldólica partiendo de derivados de EDOT y tiofeno con acetonas del tipo propanona y hexanona. Los polímeros conjugados exhiben actividad en la región visible con estimados de  $E_{gop} = 2.1-2.87$  eV, conductividades en el rango de  $6.5 \times 10^{-5} - 1.2 \times 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup> y una excelente estabilidad térmica por debajo de los 220 °C. Por tanto, este material es una opción interesante para usarlo como capa fotoactiva en las celdas solares híbridas.

FIRMA DEL DIRECTOR: \_\_\_\_\_

## **CAPITULO 1**

### **1. INTRODUCCIÓN**

#### **1.1. Energía y necesidad de fuentes alternas**

El ser humano requiere de energía para cualquier tipo de actividad que realiza, por ejemplo, en la industria, el transporte, la preparación de alimentos, la calefacción de viviendas, e incluso, dentro de nuestro cuerpo se lleva a cabo un flujo de energía. La historia del hombre se ha visto determinada por el descubrimiento y la utilización de la energía. Desde que el primer pozo de petróleo se perforó en 1859, comenzó a producirse una gran cantidad de inventos que utilizan este tipo de fuente de energía: el generador eléctrico, el motor de combustión interna, la luz eléctrica y el automóvil. A principios del siglo XX la producción de carbón comenzó a descender mientras que la del petróleo aumento y justo para después de la Segunda Guerra Mundial ya la había superado. Por otro lado, el hombre descubrió la energía nuclear, construyéndose el primer reactor nuclear en EE. UU. en 1942, pero a pesar de las esperanzas puestas en esta fuente de energía, a mitad de los años 70, ésta sólo ocupó una pequeña parte de la producción mundial. En 1973, ya se consumían más de 6,000 toneladas de petróleo en el mundo, en ese momento comenzó la llamada "crisis energética" [1]. Actualmente, en su mayoría los procesos industriales que nos facilitan la vida destacan por requerir de fuentes de energía no renovable,

como el petróleo, gas natural y carbón. Las cuales representan el 80% de energía producida en el mundo [2-3].

Lamentablemente, con el uso de este tipo de energía las consecuencias son inevitables, y de gran preocupación, pues la acumulación de gases de efecto invernadero, contaminación del aire, contaminación del agua y daño de las capas troposféricas superficiales; son algunos de los tantos problemas causados por la liberación de contaminantes que están presentes en la estructura de los combustibles fósiles. [4-5]. Todo esto exige optar por nuevas fuentes de energía que permita satisfacer una parte de la demanda energética y que no tengan un impacto negativo en el ambiente.

## **1.2. Energía renovable en México**

La contramedida para disminuir el uso de petróleo son las energías renovables, estas fuentes radican en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por el ser humano, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua o periódica, y que al ser generadas no liberan emisiones contaminantes.

Actualmente, en México se reporta que la generación de energía por parte de fuentes renovables asciende a un 24.5% del total de energía producida en el año, además se estima que para el 2028 este porcentaje ascienda a un 30% [6]. Entre las fuentes renovables utilizadas en México se encuentran:



1. El viento.
2. Energía hidráulica.
3. El calor de los yacimientos geotérmicos.
4. Los Bioenergéticos.
5. La radiación solar, en todas sus formas.

### **1.3. Celdas solares**

Una de las fuentes renovables más prometedoras es la energía solar. Los dispositivos que captan la energía de la radiación solar para su aprovechamiento se les conoce como paneles solares. Dentro de los paneles solares se encuentran dos tipos: los colectores solares, los cuales están diseñados para recoger la energía radiada por el sol y convertirla en energía térmica; y por otro lado las celdas solares fotovoltaicas, la cuales se caracterizan por transformar energía solar en electricidad por medio del efecto fotovoltaico. Hoy en día las celdas solares basadas en materiales inorgánicos son las más eficientes, entre ellas se encuentran las de silicio monocristalino [7], policristalino [8], amorfo [9] y de películas delgadas [10]. Actualmente las celdas solares basadas en silicio monocristalino son las tecnologías fotovoltaicas más eficientes con alrededor del 15% de la energía solar transformada en electricidad, pero el proceso de fabricación requerido para producir este tipo de silicio es complicado, lo que resulta costoso comparado con otras tecnologías. Por otro lado, las celdas solares multicristalinas tienen un proceso de fabricación más simple que las de

silicio monocristalino pero sus eficiencias promedio son de alrededor del 12%. También existen las celdas solares de silicio amorfo que dentro de las celdas solares ya mencionadas son las que requieren menos costos y son ligeramente flexibles lo cual destaca para diferentes aplicaciones, pero presenta la desventaja de que son las que tienen menores eficiencias (6%). Por último, dentro de las celdas solares de películas delgadas resaltan los materiales de CdTe (eficiencia 10%) y de diseleniuro cobre indio (CSI) (eficiencia 8%) que ofrecen mayores eficiencias que las de silicio amorfo y además, esta tecnología tiene la ventaja que pueden fabricarse mediante procesos industriales relativamente económicos comparados con las celdas de silicio, pero presentan la desventaja del uso de metales altamente tóxicos como el cadmio y la necesidad de una fabricación controlada.

De manera general estas tecnologías, basadas en semiconductores inorgánicos, requieren condiciones de fabricación que implican un costo elevado, no se puede producir en masa, y además durante la fabricación se generan contaminantes como el CO<sub>2</sub>. Debido a estas desventajas, han surgido diferentes propuestas, como las celdas solares nanoestructuradas [11], orgánicas [12] e híbridas [13], siendo las últimas de mayor impacto en el campo de investigación, por tener las mismas ventajas de los materiales inorgánicos-orgánicos en un solo dispositivo.

Dentro de los materiales orgánicos semiconductores con los que se ha trabajado en las celdas solares híbridas se encuentran los polímeros derivados de anilina [14], pirrol [15], polifluoreno [16], tiofeno [17] y selenofeno [18-19]. Adicionalmente, se ha descubierto que a este último tipo de polímeros se les

puede disminuir la energía de banda prohibida (por tanto, aumentar su eficiencia en la potencial aplicación de celdas solares) por medio de la adición de grupos funcionales [20], como por ejemplo el poli(3-aquiltiofeno) [21], el poli(3-hexiltiofeno) [22] y el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) [23]. Todos ellos son polímeros que presentan propiedades semiconductoras, debido a la deslocalización de electrones  $\pi$  en su cadena polimérica [24].

Existen diferentes métodos de síntesis, para preparar polímeros semiconductores, entre ellos se encuentran la electroquímica, la reacción de Stille y recientemente la condensación aldólica; esta última se desarrolla bajo condiciones suaves de reacción, con tiempos cortos y temperaturas no tan altas, además, no hace uso de reactivos tóxicos y produce la formación de dobles enlaces C=C, produciendo conjugación en la cadena polimérica [25].

Por tal motivo, en el presente trabajo se propone la síntesis de polímeros semiconductores vía condensación aldólica partiendo de derivados de tiofeno, para la evaluación de sus propiedades optoelectrónicas con potencial aplicación como materiales semiconductores orgánicos en la capa fotoactiva de celdas solares híbridas.

## **CAPITULO 2**

### **2. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES**

#### **2.1. Polímeros y sus propiedades**

Los polímeros son uno de los materiales más importantes dentro de la vida del ser humano, ya que están presentes de manera natural en su organismo (proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos, etc.) así como también hay polímeros que son utilizados como herramientas en la mayoría de sus actividades (polietileno, poliestireno, policloruro de vinilo, etc.). Este tipo de materiales son macromoléculas formadas por unidades repetitivas llamadas monómeros. Existen diversas maneras de clasificar a los polímeros, la primera es de acuerdo con el tipo de monómero que lo componen, si proviene de un único tipo de monómero se denomina homopolímero (Figura 1) y si proviene de diferente tipo de monómeros se conoce como copolímeros o heteropolímeros (Figura 2). La segunda manera de clasificarlos es de acuerdo con su origen como naturales o sintéticos.

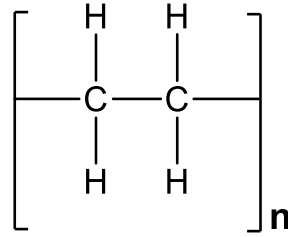


Figura 1. Ejemplo de homopolímero polietileno.

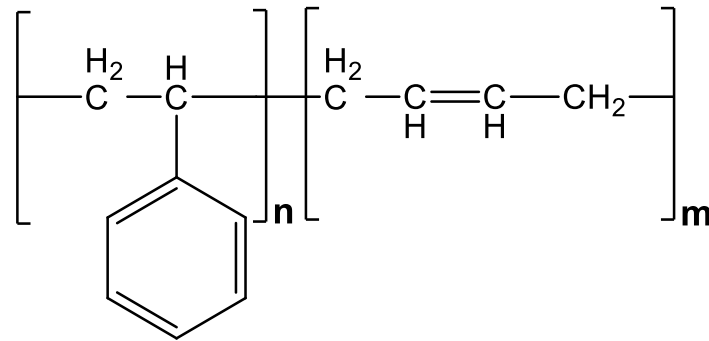


Figura 2. Ejemplo de copolímero caucho estireno butadieno.

Por último, se les puede clasificar de acuerdo con su estructura, los polímeros pueden existir de forma lineal (Figura 3) formando una única cadena de monómeros, o bien esta cadena puede presentar ramificaciones (Figura 4) de mayor o menor tamaño [26].

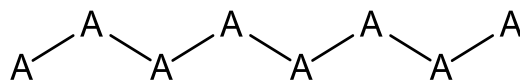


Figura 3. Estructura polimérica de forma lineal.

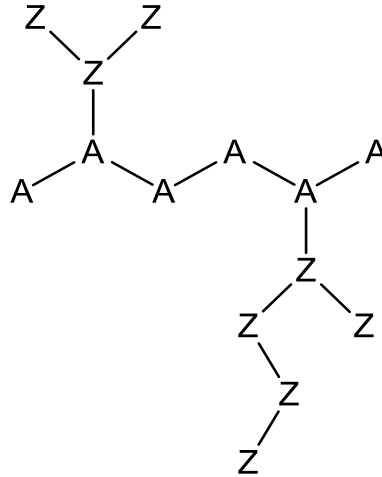


Figura 4. Estructura polimérica de forma ramificada.

La longitud de la cadena del polímero está determinada por el número de monómeros que se repiten en la cadena, lo que se conoce como grado de polimerización (representado con la letra  $n$ ) y su peso molecular está determinado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de polimerización. La utilidad y las propiedades mecánicas, asociadas a los materiales poliméricos, son consecuencia de su peso molecular.

El peso molecular promedio se indica con la siguiente expresión (Ecuación 1):

$$M = \sum n_i M_i \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $n_i$  es el número de monómeros totales y  $M_i$  es el peso molecular correspondiente a dicha fracción. Este peso molecular promedio se puede emplear de dos maneras: con la fracción en número ( $M_n \times$  peso molecular en número) o con la fracción en peso ( $M_w \times$  peso molecular en peso).

La polidispersidad también es otro concepto que impacta en las propiedades de un polímero. Un polímero se compone de fracciones poliméricas homogéneas cada una con distinta longitud de cadena y por tanto peso molecular diferente, lo que los hace diferentes a los compuestos formados por moléculas pequeñas [27].

## **2.2. Polímeros conductores**

Los materiales optoelectrónicos son aquellos cuyo funcionamiento está directamente relacionado con la luz. Algunos ejemplos de estos materiales son los fotodetectores, fotoemisores, dispositivos de acoplo, etc. Los materiales orgánicos optoelectrónicos han sido de gran interés desde los descubrimientos de los polímeros semiconductores en la década de los 70's, este último descubrimiento, merecedor del Premio Nobel de Química 2000, por Hideki Shirakawa, Alan Heeger y Alan G. MacDiarmid cuando demostraron que dopando una película de poliacetileno su conductividad eléctrica aumentaba y las propiedades ópticas del material también eran modificadas emitiendo luz [28].

Dentro de las principales ventajas de este tipo de polímeros se encuentran su ligereza (fácil portabilidad), facilidad de producción y ensamblaje, que además combinan la flexibilidad, la resistencia y elasticidad de los polímeros con propiedades semiconductoras.

Las propiedades eléctricas de polímeros semiconductores se deben a la estructura química de la cadena principal, que a lo largo de ella alternan enlaces

simples y dobles creando un sistema conjugado de orbitales moleculares  $\pi$  (Figura 5), lo que conduce a una mayor deslocalización electrónica. La elevada deslocalización a lo largo de la cadena produce relativamente fuertes interacciones entre cadenas (superposición de orbitales  $\pi$ ) a pesar de que estas están empaquetadas de manera laminar por fuerzas de Van der Waals (fuerzas no covalentes generalmente débiles), le permite al polímero una mayor rigidez. El efecto de las instauraciones se observa en la poca solubilidad de la mayoría de los polímeros conjugados y a sus propiedades termoestables al ser una estructura altamente reticulada [29].

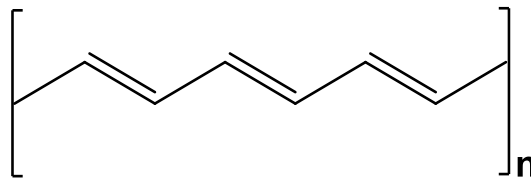


Figura 5. Estructura de un sistema conjugado de orbitales moleculares  $\pi$ .

Las propiedades de los polímeros semiconductores varían debido a la estructura de la cadena polimérica, los grupos funcionales, la morfología, el tipo de dopaje, y rutas de síntesis por las que fueron obtenidos, algunos de los polímeros más comunes se representan en la figura 6.

Por lo regular un polímero conjugado que es considerado semiconductor tiene ciertas características las cuales se mencionan a continuación:

a) Para que el polímero pueda conducir electricidad, los portadores de carga (electrones-tipo  $n$  o huecos-tipo  $p$ ) deben tener un largo camino libre de



interferencias en la cadena polimérica para que pueda viajar libremente. Los portadores de carga influyen en las distorsiones geométricas locales de la cadena conjugada principal. Estos efectos de relación carga/deformación se conocen como solitones, polarones y bipolarones, dependiendo del material y el nivel de dopaje.

b) Aunque la naturaleza planar de polímeros conjugados proporciona un relativo camino ininterrumpido para el transporte de portadores de carga a lo largo de la cadena principal del polímero y por lo tanto una alta movilidad de carga, el principal obstáculo para la conductividad es cuando los portadores de carga llegan al final de la cadena del polímero y se ven obligados a saltar a las cadenas más cercanas, es por ello que la conductividad en polímeros conjugados es generalmente descrita por un mecanismo de salto. Por lo que, un polímero con cadenas más largas y menos interrumpidas proporciona una mayor conducción [30].

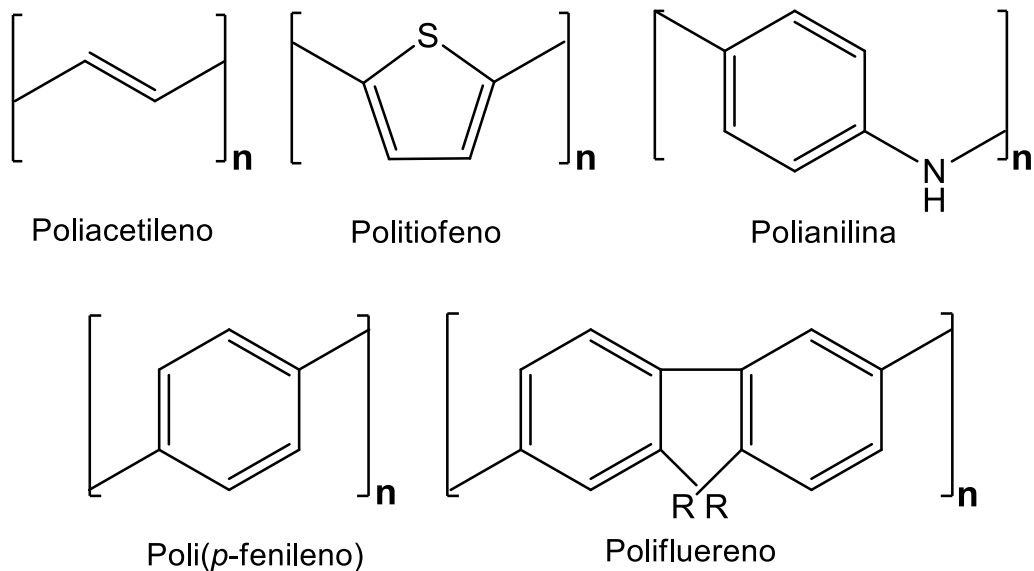


Figura 6. Ejemplos de Polímeros conductores más representativos.

Generalmente los polímeros son aislantes pero como ya se mencionó en los polímeros semiconductores la interacción entre enlaces sencillos y dobles les concede la propiedad de conducción y esta misma interacción es la que les permite crear un espacio entre el HOMO (Orbital Molecular Ocupado más Alto) y el LUMO (Orbital Molecular Desocupado más Bajo) dando lugar al intervalo de energía de banda prohibida ( $E_g$ ), siendo el intervalo de  $E_g$  para polímeros conjugados de 0.3 hasta 4.0 eV, que comprende a un semiconductor.

Los valores de  $E_g$  de polímeros conjugados se pueden determinar mediante espectroscopía de absorción por medio de su longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) (Ecuación 2):

$$E_{g_{op.}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda_{abs.}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $E_g$  es la energía de banda prohibida en eV,  $\lambda_{\text{abs}}$  es la longitud de absorción por parte del polímero en nm y 1240 es la constante resultante de combinar la constante de Planck ( $h$ ) en eV.s y la constante de la velocidad de la luz ( $c$ ) en nm/s.

El HOMO es a los semiconductores orgánicos lo que la banda de valencia es a los semiconductores inorgánicos y LUMO es a los semiconductores orgánicos lo que la banda de conducción es a los semiconductores inorgánicos, por lo cual también sigue la teoría de bandas, la cual describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas de energía. En el estado básico de

los polímeros conjugados todas las  $\pi$ -bandas de valencia (HOMO) están ocupadas de electrones y todas las bandas  $\pi$ -bandas de conducción (LUMO) están vacías de electrones (Figura 7). Cuando el polímero conjugado es excitado por los fotones de la luz, los electrones en HOMO son promovidos a LUMO [31].

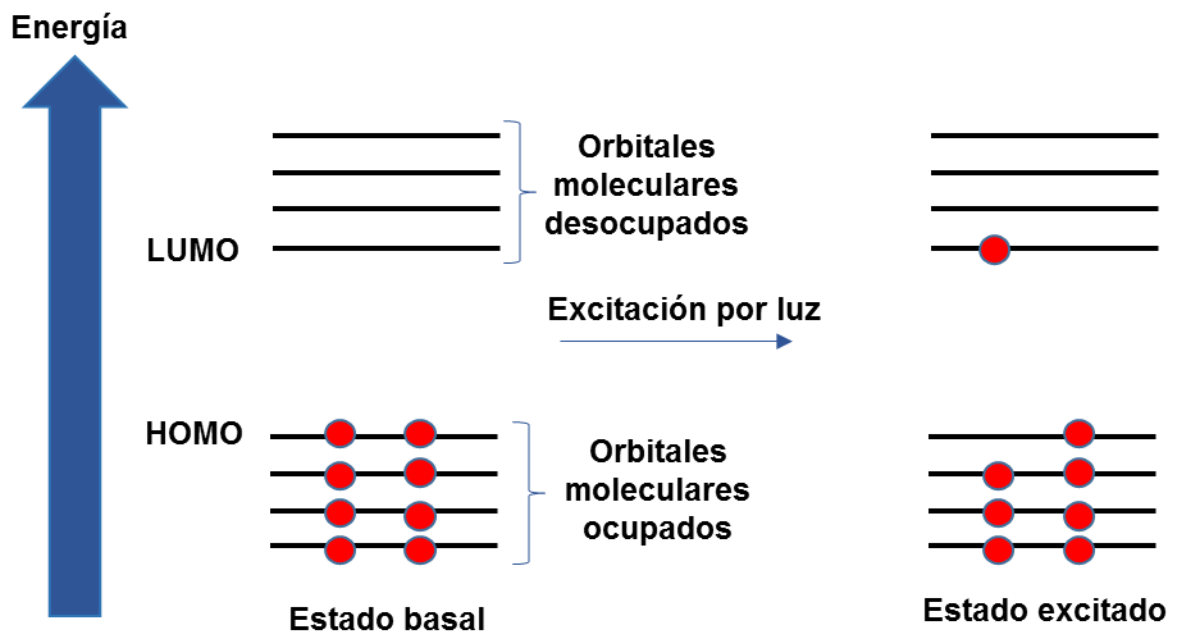


Figura 7. Representación de teoría de bandas para polímeros conjugados.

Se ha demostrado que la introducción de átomos más electronegativos en la cadena polimérica mejora la conductividad eléctrica, además de que este tipo de átomos, como el oxígeno, nitrógeno o el azufre, les dan estabilidad atmosférica frente a los polímeros conductores comunes que son inestables al contacto con el aire. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son los polipirroles, polifuranos, polianilinas politiofenos, (Figura 8) con sus correspondientes derivados y análogos con otros heteroátomos electronegativos. Estos

heteroátomos pueden interactuar con el sistema conjugado debido a su par de electrones libres en el orbital  $\pi$ , y en vista a su marcada electronegatividad, aumentar la estabilización de la cadena polimérica. La presencia de este tipo de heteroátomos dota al polímero de carácter básico lo que facilita un posterior dopaje con ácidos de Lewis [32].

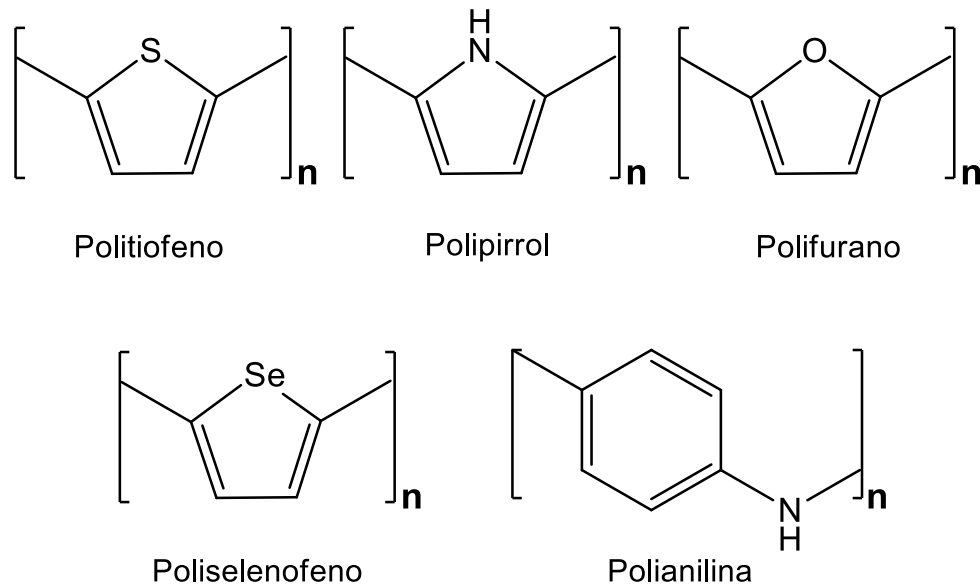


Figura 8. Polímeros conjugados representativos con heteroátomos.

Los tiofenos destacan entre los heterociclos más estudiados para formar polímeros conductores y presentan ventajas atractivas para este campo de estudio, entre las cuales se encuentra:

- Estrechos de banda prohibida más cortos por parte del politiófeno y sus derivados frente a los heterociclos con heteroátomos de N y O, lo cual es una ventaja para posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

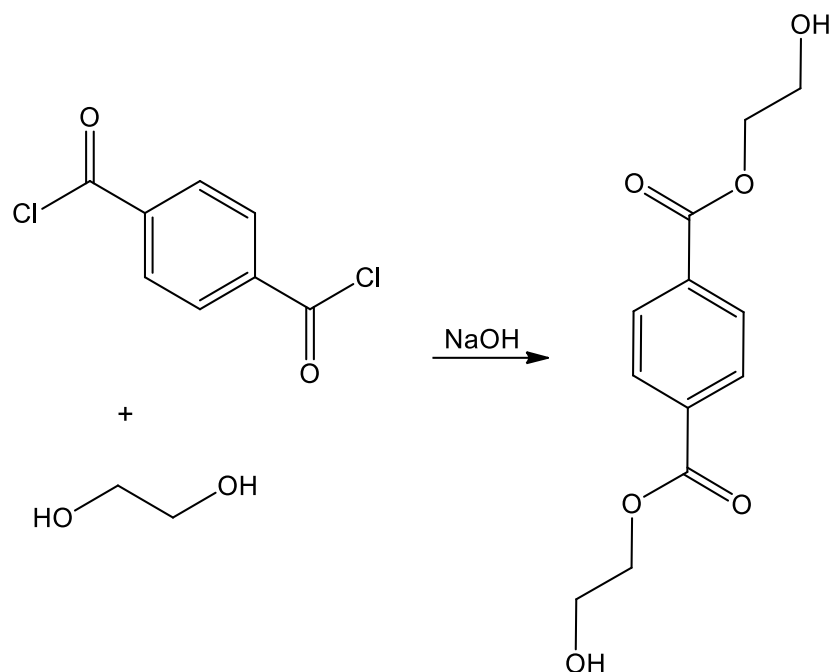
- El heteroátomo de S le confiere más polarizabilidad al polímero que un heteroátomo de N ó O (mayor distribución de cargas frente a un campo eléctrico).
- Facilidad de movilidad de carga en la cadena polimérica debido a un mayor tamaño de átomo por parte del S comparado con el N ó O.

### **2.3. Métodos de polímeros de polímeros conductores**

Dentro de los diversos tipos de procedimientos para preparar polímeros conductores se encuentran los realizados vía síntesis química y vía electroquímica. Esta última tiene la ventaja de que se pueden depositar directamente en el sustrato, pero las desventajas son que a diferencia de los métodos químicos no se pueden plantear diferentes rutas de síntesis y que actualmente no se pueden llegar a producir en gran escala [33]. Los polímeros conductores como el polipirrol, politiofeno y polianilina se han sintetizado a partir de su monómero y un agente oxidante común como el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{CuCl}_2$ , estos agentes atrapan electrones que inician una reacción en cadena en el monómero provocando una polimerización por radicales. Estos tipos de polimerización fueron ejemplos para preparar homopolímeros, pero también existen formas de sintetizar polímeros nanoestructurados por electrospinning, plantillas duras, plantillas suaves, así como copolímeros sintetizados por reacciones orgánicas

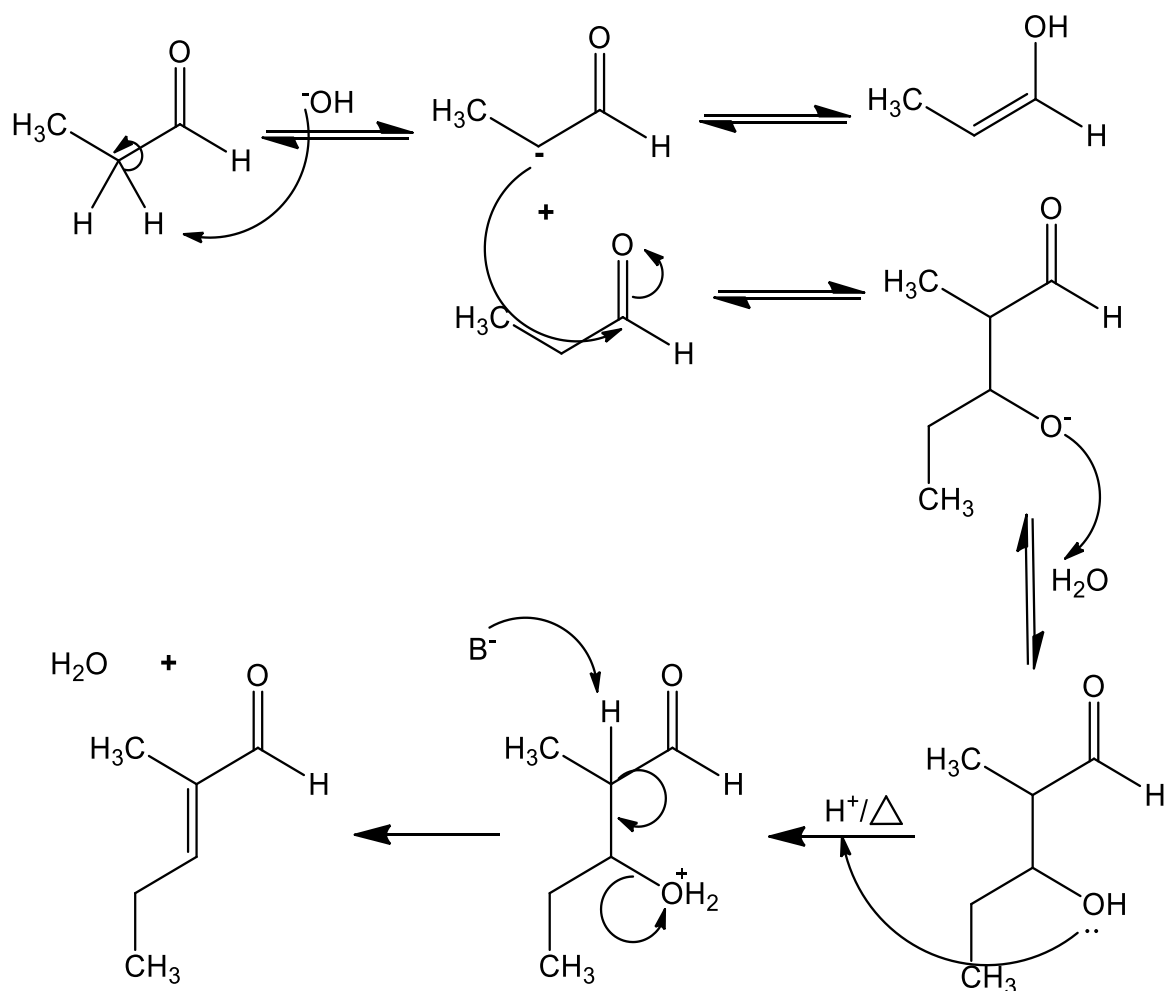
dentro de la cual se encuentran: a) la adición carbono-carbono (acoplamientos de Stille, Suzuki, Ullman, etc.) y b) las condensaciones.

Las polimerizaciones por condensación son procesos donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros que se unirán entre sí sucesivamente para formar un polímero. Teniendo como subproductos agua o alcohol (Esquema 1). La funcionalidad hace referencia a los grupos funcionales de una especie disponibles para hacer una condensación, es decir, si nosotros hablamos de que un monómero tiene una funcionalidad de 0, no puede haber condensación mientras que un monómero con funcionalidad de 1 indica que tiene un grupo funcional para reaccionar con otra especie. Un ejemplo de este tipo de funcionalidad es la condensación de una acetona simple como la butanona con un aldehído simple como el benzaldehído donde solo se formaría un solo tipo de molécula, en este caso el (*E*)-3-metil-4-fenilbut-3-en-2-ona. Para que una policondensación pueda llevarse a cabo, la funcionalidad ideal es de 2 ya que, al tener dos grupos funcionales, uno reaccionara mientras que el otro siempre estará disponible para un segundo ataque con otros monómeros hasta el final de la polimerización. Aunque una funcionalidad tres, permitirá tener más puntos para formar monómeros y por lo tanto una mayor polimerización, ésta sería ramificada, y este último tipo de condensación será conveniente o no dependiendo de las propiedades que se esté buscando.



Esquema 1. Ejemplo de reacción de condensación entre el cloruro de tereftaloilo y el etilenglicol en medio básico.

Las policondensaciones aldólicas son características de los grupos cetonas y aldehídos donde en medio básico un ión enolato (vía enol si el medio es ácido) (Esquema 2), reacciona con un grupo carbonilo para dar lugar a un  $\beta$ -hidroxialdehído (aldol) o una  $\beta$ -hidroxicetona, posteriormente a esto, se obtiene un sistema conjugado  $\alpha,\beta$ -insaturado a través de la deshidratación y con ello se forman múltiples enlaces sencillos-dobles a lo largo de la cadena polimérica [34].

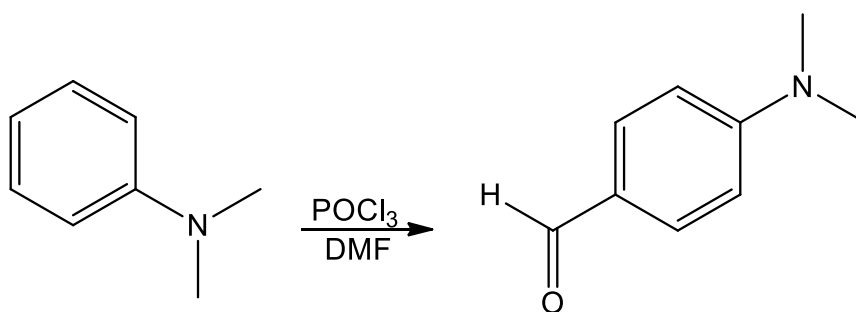


Esquema 2. Mecanismo de una autocondensación aldólica.

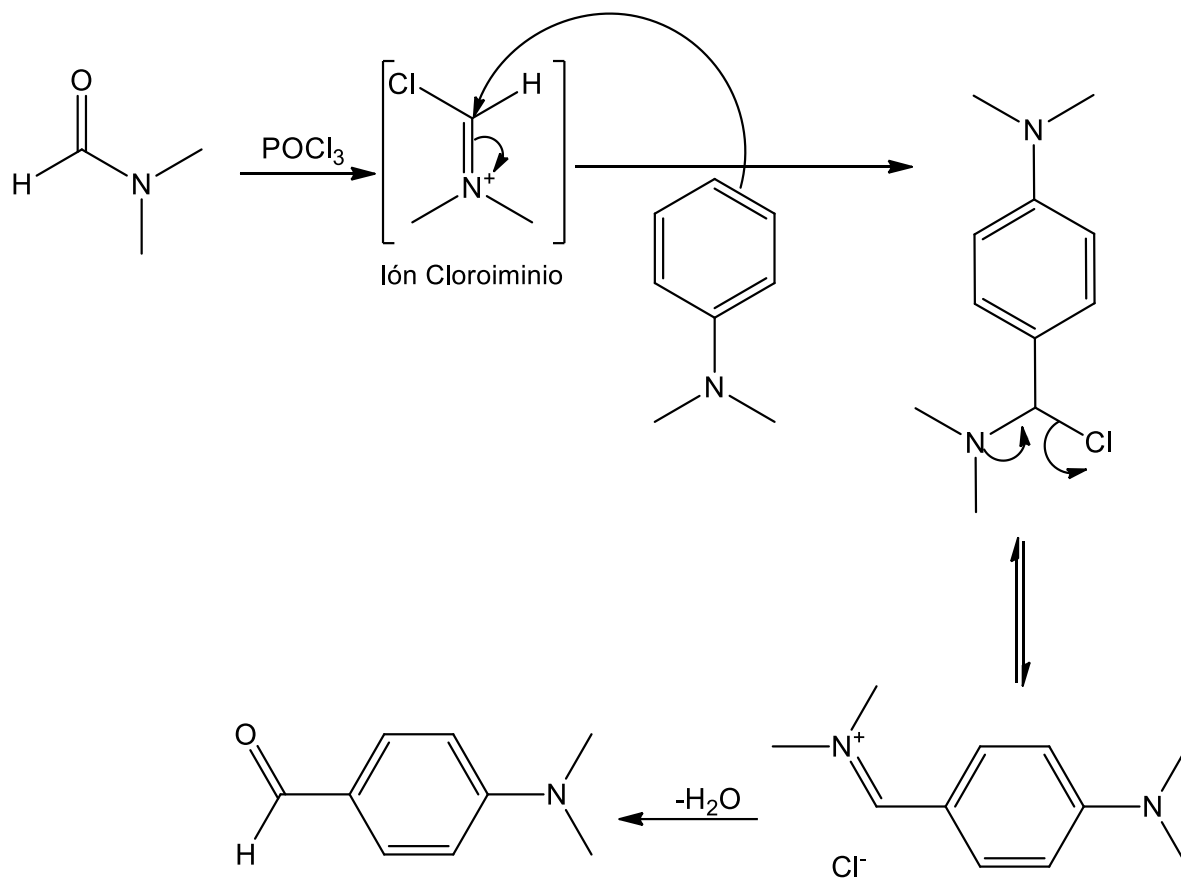
Como se mencionó anteriormente, un requisito de las policondensaciones aldólicas es la existencia de grupos aldehídos, es decir que si se quisiera realizar una polimerización partiendo de un heterociclo como lo es el politiofeno, por sus diversas ventajas, se debe partir del 2,5-tiofendicarboxaldehído, y para llegar a esto se hace uso de la reacción de Vilsmeier-Haack, de manera general es una reacción característica de una amida sustituida con tricloruro de fosforilo y un areno activado para dar un aril aldehído (Esquema 3). El mecanismo describe



que la amida con el tricloruro de fosforilo produce un catión cloroiminio electrófilo, lo que conduce a sustitución electrofílica aromática con un grupo areno que produce un subsecuente ion iminio intermedio, que posteriormente se hidroliza para dar la aril cetona o aril aldehído (Esquema 4) [35].



Esquema 3. Ejemplo de una reacción Vilsmeier Haack entre DMF y el *N,N*-dimetilanilina.



Esquema 4. Mecanismo de reacción Vilsmeier Haack entre DMF y el *N,N*-dimetilanilina.

## 2.4. Aplicaciones de polímeros semiconductores

Debido a las propiedades de los polímeros conductores existe una diversidad de aplicaciones entre las cuales están los recubrimientos antiestáticos, protección contra la corrosión, imágenes de bioingeniería, baterías, diodos emisores de luz, transistores, celdas solares entre otras.

Dado los altos niveles de contaminación en el planeta, como aplicación en celdas solares, los polímeros conductores están recibiendo la atención considerable en

la ciencia de los materiales, por su facilidad de producción además de ser ligeros y flexibles.

Las celdas solares de manera general funcionan a través del efecto fotovoltaico donde el material que se encuentra en la capa fotoactiva realiza la transformación directa de la luz del sol en electricidad. Los polímeros conductores son los materiales que actúan en la capa fotoactiva dentro de una celda solar y a este tipo celda se le conoce como celdas Orgánicas Fotovoltaicas (OVPs) [36]. A pesar de esto los polímeros conductores continúan en investigación debido a sus bajas eficiencias, por ello se ha optado por dopar a los polímeros y/o formar heteromateriales con compuestos inorgánicos semiconductores (puntos cuánticos, nanosemiconductores, semiconductores intrínsecos) con el fin de generar un material con las ventajas de los polímeros conductores así como de los semiconductores inorgánicos que sirva como capa fotoactiva en una celda solar, a este tipo de celdas solares se les conoce como celdas solares híbridas [37].

## **2.5. Antecedentes**

Debido a las desventajas que presentan el uso de celdas solares basadas en silicio, se han desarrollado alternativas como las celdas basadas en materiales nanoestructurados, que aumentan las propiedades optoelectrónicas por tener mayor área de contacto en el material, por otro lado también se encuentran las

celdas basadas en materiales orgánicos, las cuales presentan propiedades de flexibilidad en el material y son fáciles de producir, y por último, las celdas que combinan materiales nanoestructurados-orgánicos o también llamadas celdas híbridas, que presentan las ventajas de ambos materiales. Las celdas solares híbridas están compuestas por un ánodo, un cátodo y la capa fotoactiva; la cual se compone por un material orgánico y uno inorgánico. En la capa fotoactiva cuando el electrón recorre la distancia entre la capa de valencia (HOMO) y la capa de conducción (LUMO), conocida como energía de banda prohibida  $E_g$ , se presenta fenómeno generación de excitones (par electrón-hueco), este tipo de energía es de gran importancia porque indicará si el material es semiconductor ( $E_g=0.5-2.5$  eV para semiconductores [38]) y en que rango del espectro electromagnético se puede activar. De manera general este fenómeno es descrito por el efecto fotoeléctrico el cual consiste en la emisión de electrones por un material al incidir sobre él una radiación electromagnética.

El uso de heterociclos y sus derivados como polímeros semiconductores es una alternativa reciente para los dispositivos solares híbridos. En el 2011, Nejati *et al.* reportaron la polimerización del tiofeno vía deposición química de vapor. El material sintetizado presentó una  $E_g$  de 1.9 eV, conductividad de  $0.02 \text{ Scm}^{-1}$  por debajo de la conductividad de politiofenos dopados ( $0.7-200 \text{ Scm}^{-1}$ ), pero contenían impurezas de  $\text{VOCl}_3$ , que se utilizó como iniciador oxidativo, lo cual interfiere en la conductividad individual del politiofeno (Figura 9) [39]. Análogamente a este trabajo en el 2018, Lee *et al.* Estudiaron la termoestabilidad de este polímero, el cual alcanza una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  [40].

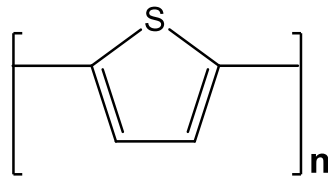


Figura 9. Estructuras de politiofeno (1.9 eV) sintetizado vía vapor químico oxidativo.

Para obtener una banda de energía más estrecha en los polímeros derivados de heterociclos se ha planteado la adición de grupos transportadores de carga, Fan *et al.*, en el 2016, presentan la síntesis y caracterización un copolímero compuesto por los monómeros de bitiofeno/bifluorado (ff2T-donador) y el benzoditiofeno-4,8-diona (BDD-aceptor). El PBDD-ff2T (Figura 10) presentó un  $M_n = 56,900$  g/mol, una termoestabilidad por debajo de  $235$  °C y una  $E_{g_{opt}} = 1.74$  eV, lo anterior se comparó con el PBDD (sin el donador de  $e^-$ ), el cual presentó un  $M_n = 38,000$  g/mol, una termoestabilidad por debajo de  $228$  °C y una  $E_{g_{opt}} = 1.77$  eV. El proceso de degradación requiere más temperatura para el caso del copolímero debido a que la introducción del compuesto Fluorado proporciona interacciones moleculares más fuertes y por otro lado el  $E_g$  más estrecho lo atribuyen a la aportación de electrones que proporciono el ff2T, el cual lo corroboraron por voltamperometría cíclica donde aumento el HOMO de  $-5.42$  eV a  $-5.13$  eV. Además, se encontraron que la adición de grupos alquílicos a la molécula ayudó a mejorar la solubilidad. A pesar de que la adición de estos grupos funcionales a la molécula del tiofeno mejora las propiedades ópticas y

térmicas, durante la síntesis se presentaron las desventajas de trabajar con reactivos tóxicos como tolueno y tiempos largos de 24 horas [41].

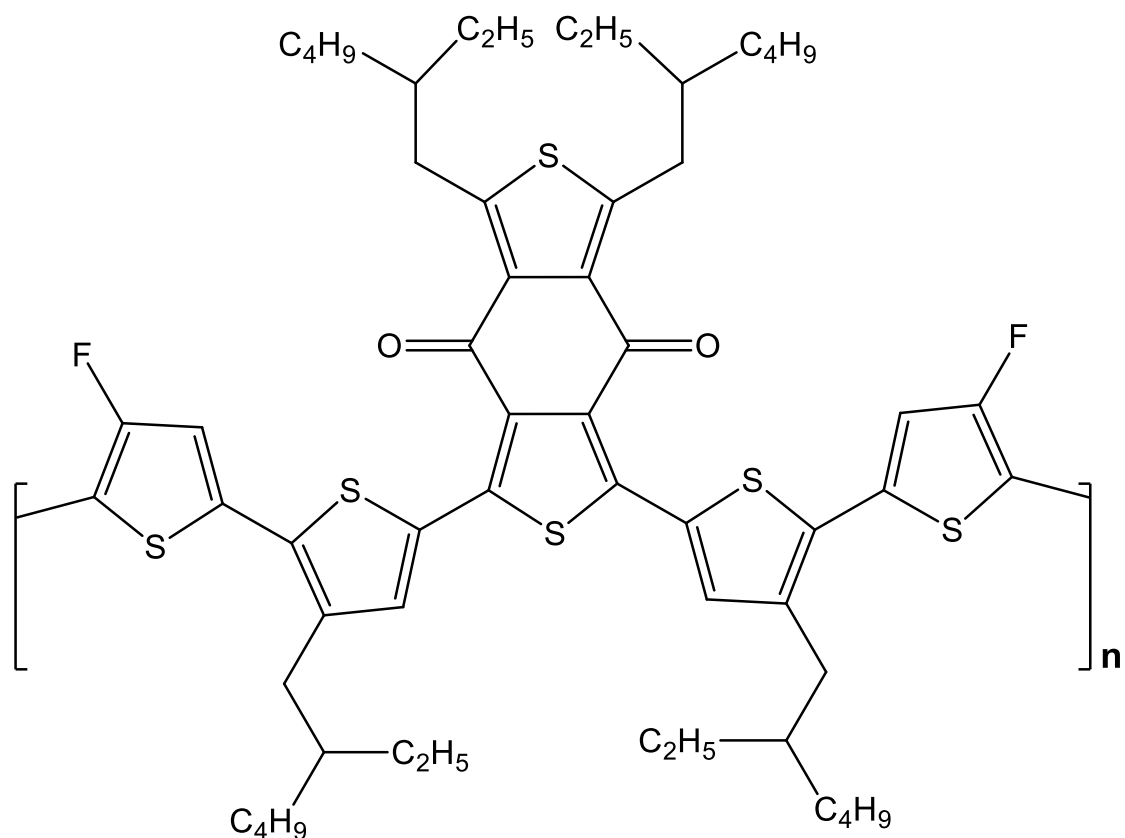


Figura 10. Copolímero compuesto por los monómeros bitiofeno bifluorado (ff2T-donador) y el benzoditiofeno-4,8-diona (BDD-aceptor); PBDD-ff4T.

De manera similar y para continuar justificando el uso de polímeros con grupos funcionales adicionados al heterociclo, en el 2017, Unlu *et al.* sintetizaron copolímeros derivados del tiofeno (P1) y furano (P2) (Figura 11) y estudiaron el efecto del heteroátomo sobre sus propiedades optoelectrónicas, encontrando que estas propiedades para este tipo de polímeros mejoran con base al heteroátomo de S cuando sustituye al O, con energías de banda prohibida de

1.93 y 2.05 eV respectivamente. Estas propiedades mejoran debido al tamaño del átomo de S y su polarizabilidad. También se destaca el uso de cadenas alquílicas para mejorar la solubilidad en los polímeros. Por otro lado, ambos polímeros mostraron una termoestabilidad por debajo de los 300 °C sin diferencia significativa entre ellos. Los autores llevaron a cabo la polimerización por acoplamiento de Stille, lo cual implica una desventaja por el uso de reactivos tóxicos, como lo son los compuestos de organoestaño,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{P}(o\text{-Tol})$  y tolueno. Además, otra desventaja que presentó su método fue el uso de temperaturas altas a 105 °C en tiempos largos de 60 h [42].

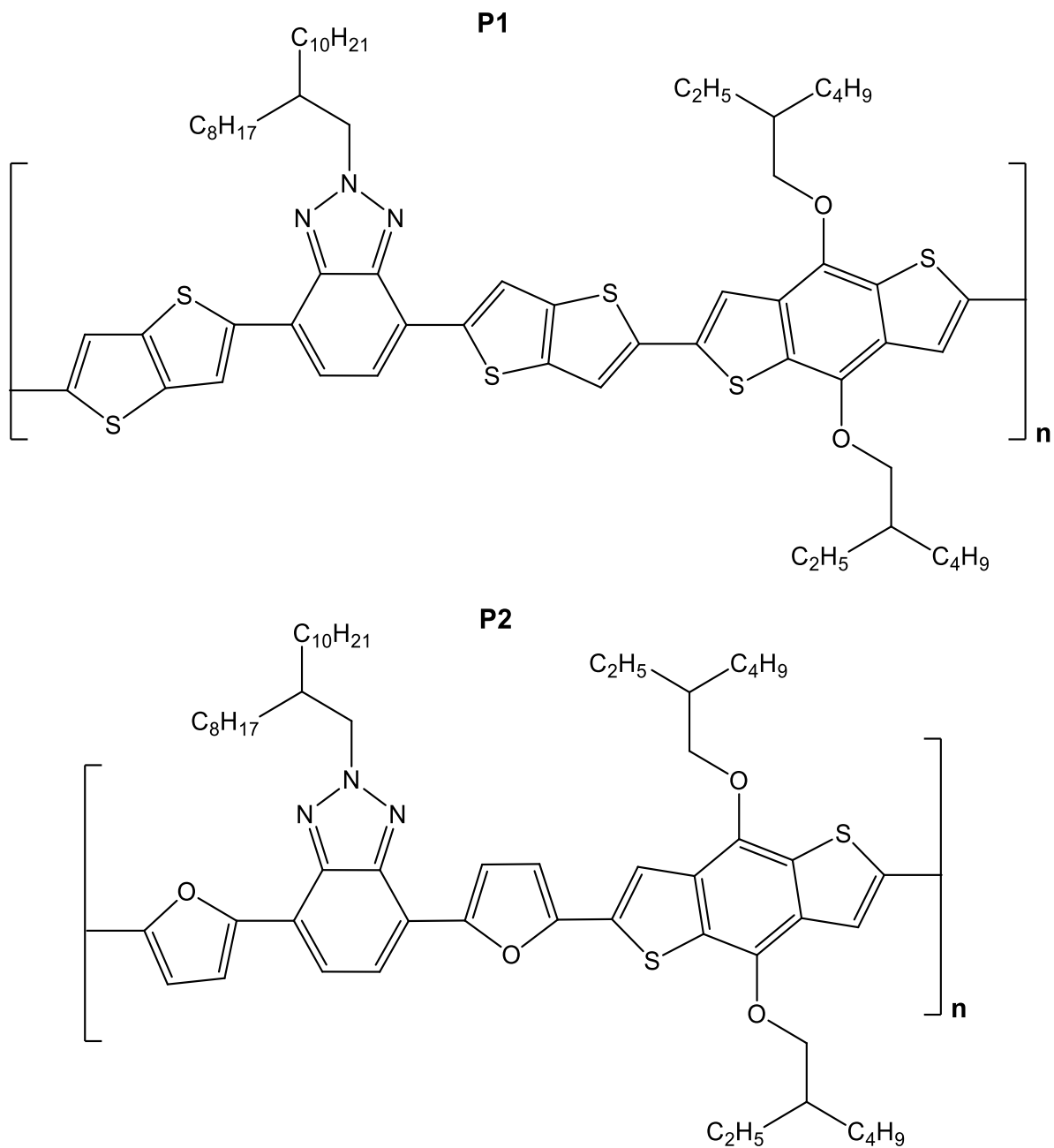


Figura 11. Estructuras los polímeros derivados del tiofeno (P1) y furano (P2).

Los trabajos previamente presentados muestran grupos funcionales complejos los cuales también implican una serie de reacciones y con cada una de ellas gastos energéticos. Se ha demostrado que anillos del tipo etilendioxi- en la



posición 3' y 4' de los heterociclos como uno de los mejores grupos funcionales para disminuir el  $E_g$  en polímeros derivados del politiofeno, además presentan la ventaja de ser moléculas sencillas. Existen diferentes tipos de síntesis para la obtención del poli(3,4-etilendioxitiofeno), entre ellos se encuentran: la química oxidativa (que implica impurezas del iniciador), electroquímica, y catalizadas por compuestos organometálicos (compuestos tóxicos) con  $E_{g_{opt}}$  de 1.6-1.9 eV como lo menciona Agbaoye *et al.* en el 2017 [43]. Por otro lado, Patra *et al.*, en el 2014, mencionan la obtención del poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Figura 12), por estado sólido, pero presenta la desventaja que requiere tiempos muy largos de 72 h. En esta investigación mencionan que la  $E_{g_{opt}}$  del PEDOT se encuentra alrededor de 1.83 eV y con conductividades de hasta  $3 \text{ Scm}^{-1}$ . Actualmente este polímero es uno de los más utilizados en la construcción de dispositivos fotovoltaicos [44].

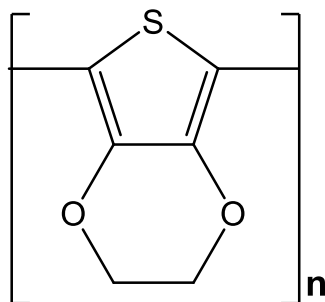
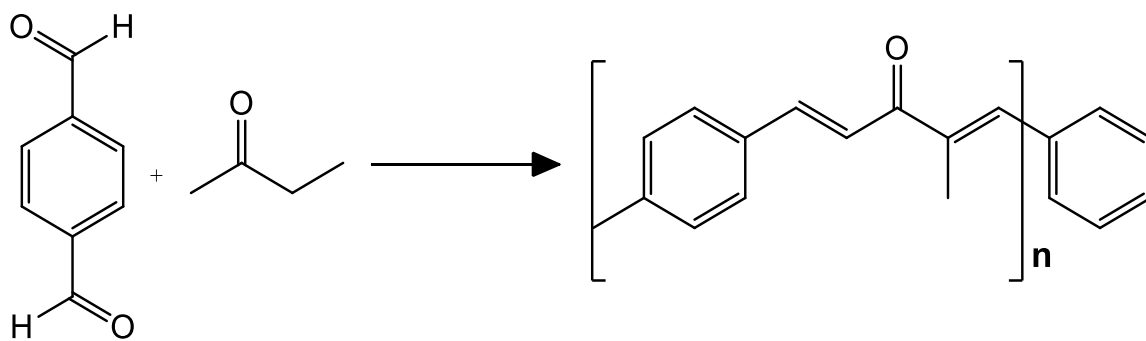


Figura 12. Estructura del poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

Una ruta de síntesis no estudiada para la obtención de polímeros derivados del PEDOT son las condensaciones aldólicas. Este tipo de polimerizaciones ya ha

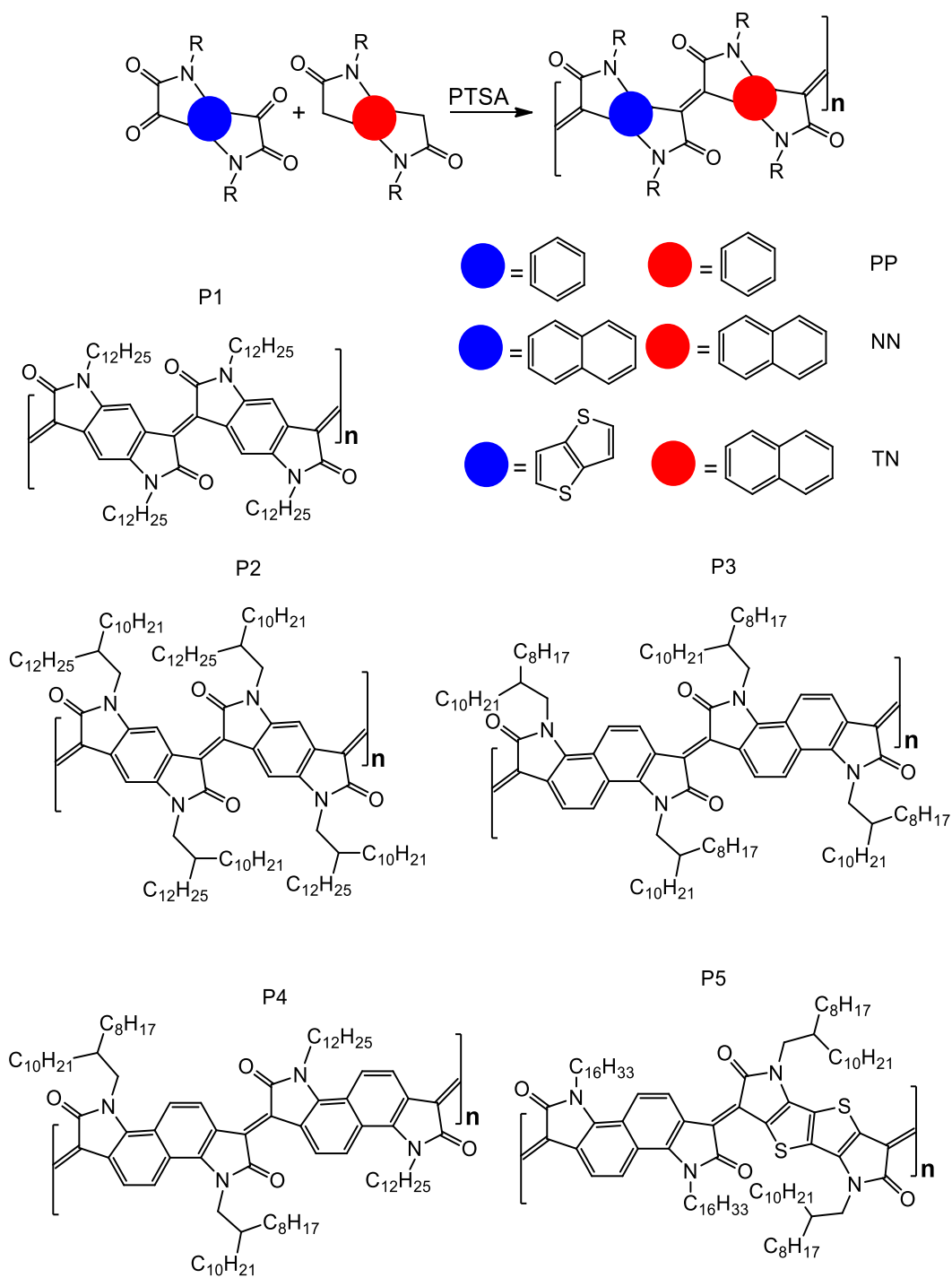
sido estudiado para la obtención de otro tipo de polímeros semiconductores, como lo reportan Gómez *et al.*, en el 2011, con la síntesis y caracterización de nanocompositos de óxido de hierro en un polímero conductor preparado vía condensación aldólica, al hacer reaccionar el tereftaldehído con butanona (Esquema 5). El polímero presentó una conductividad del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y anchos de banda prohibida de entre 2.21–2.39 eV [45]. Las ventajas de este método de polimerización es que no requiere de temperaturas altas debido a que la reacción ocurre en condiciones suaves en un rango de temperaturas de 25-60 °C, los tiempos de polimerización son cortos encontrándose en un rango de 15-60 min. y el variar el tipo de acetona se puede mejorar la solubilidad del polímero resultante.



Esquema 5. Polímero producto de la condensación aldólica entre tereftaldehído y butaona.

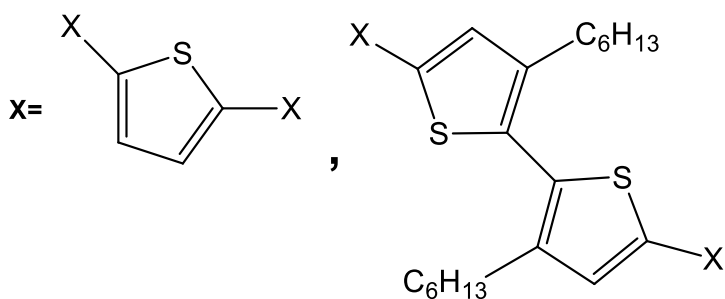
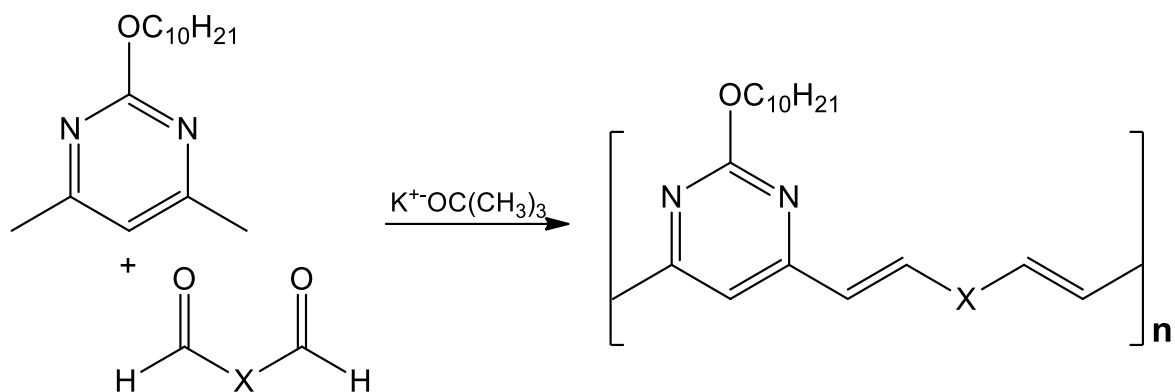
Recientemente, Onwubiko *et al.* 2018, polimerizaron vía condensación aldólica monómeros del tipo *bis-oxindol* and *bis-isatin*, que son compuestos carbonílicos que a su vez pueden formar nucleófilos (Esquema 6). Los grupos monoméricos

que variaron fueron: el benceno, naftaleno y el Tieno[3,2-*b*]tiofeno ( $M_n = 8,400-14,000$  g/mol), ellos mencionan en su trabajo que la condensación aldólica destaca entre otros métodos de síntesis de polimerización como Susuki-Miyaura, Stille o Kumada, porque no utiliza metales de transición para la catálisis de reacción, estas reacciones no tienen como subproductos compuestos organometálicos que son peligrosos y se no requiere de una cuidadosa purificación para la eliminación estos compuestos, teniendo como único subproducto el agua, independientemente si es una condensación ácida o básica, lo cual hace de este método económico y amigable con el ambiente. Las energías de banda prohibida reportadas en este trabajo se encuentran en el rango de 0.84-1.1 eV, las cuales son más estrechas en comparación a trabajos anteriores por tener estructuras altamente conjugadas, incluso con potencial aplicación como semiconductor tipo *n* en una celda solar híbrida. La desventaja que presentan los polímeros semiconductores de este trabajo es atribuida a la compleja elaboración de las estructuras altamente conjugadas, la cual requiere de 14 pasos de síntesis para cada precursor carbonílico de los polímeros P1, P2, P3 y P4 y 5 pasos para el precursor carbonílico de polímero P5 [46].



Esquema 6. Esquema general de la síntesis vía condensación aldólica de los polímeros semiconductores derivados de los monómeros *bis-isatin* y *bis-oxindol*. Donde PP son las unidades repetitivas para los homofenil, NN unidades repetitivas para los homonafaleno y TN para las unidades repetitivas de naftaleno-Thieno[3,2-b]tiofeno.

Por otro lado, la ruta de síntesis del tipo condensación aldólica en una molécula del tipo EDOT, la cual es una molécula sencilla, requeriría de adición de grupos aldehídos. En el 2013, Gunathilake, *et al.*, a través de su artículo de revisión reportan la sustitución con grupos aldehídos en las posiciones 2' y 5' en heterociclos para posteriormente sintetizar vía condensación aldólica polímeros semiconductores de derivados de tiofeno y pirimidina. La preparación de los monómeros dicarbonílicos se llevó a cabo mediante dos rutas, una que hace uso de DMF/*n*-BuLi y otra con dos reacciones seguidas de Vilsmeier-Haack. Entre los monómeros sintetizados reportaron el 2,5-tiofendicarboxaldehído y el 3,3'-dihexil-2,2'-bitiofen-5,5'-dicarboxaldehído. Los polímeros sintetizados a partir de los monómeros antes mencionados fueron el poli[2-(deciloxi)-4-vinil-6-(2-(5-viniltiofen-2-il)vinil)-pirimidina] (PA), poli[2-(deciloxi)-4-(2-(3,3'-dihexil-5'-vinil-2,2'-bitiofen-5-il)vinil)-6-vinilpirimidina] (PB) (Esquema 7) y presentaron una  $E_g$  en un rango de 1.64-2.35 eV [47].



Esquema 7. Condensación aldólica entre derivados de tiofenos y 2-deciloxi-4,6-dimetilpiridina.

### Análisis crítico

De manera general, en los trabajos mencionados anteriormente, se sintetizaron y caracterizaron polímeros derivados de heterociclos con una  $E_g$  característica de semiconductores, que permite la absorción en el espectro visible. También, se demuestra en los polímeros reportados, que la sustitución del azufre por oxígeno, en los análogos de tiofeno con furanos, permite una mayor movilidad de cargas debido al tamaño de átomo, polarizabilidad en la matriz polimérica de derivados de tiofeno y menor estrechos de  $E_g$ .

Por otro lado, la adición de grupos funcionales también disminuye la  $E_g$  y proporcionan estabilidad estructural, destacando principalmente el grupo etilendioxi como adición a los heterociclos, el cual mejora las propiedades optoelectrónicas. Sin embargo, los métodos de síntesis utilizados para obtener polímeros derivados de tiofeno con diferentes grupos funcionales implican en su mayoría de catalizadores organometálicos, lo cuales presentan las desventajas de ser peligrosos [48], difíciles de purificar, el uso de solventes tóxicos como el tolueno y THF y tiempos largos de reacción [46].

Se reporta el método de condensación aldólica para obtener polímeros conjugados, donde por lo general se necesita un grupo aldehído y una cetona para dar paso a esta reacción, sin embargo, este tipo de método de polimerización no ha sido utilizado para formar polímeros derivados heterocíclicos del tipo poli(3,4-etilendioxitiofeno). Las principales ventajas de este método de polimerización son las condiciones suaves de reacción (temperaturas 25-60 °C y tiempos de 15-60 minutos), la formación de estructuras conjugadas (formación enlaces  $\alpha,\beta$ -insaturados C=C) y la potencial mejora en la propiedad de solubilidad variando el tipo de acetona que se adiciona.

Por último, se reporta la adición selectiva de grupos aldehído en los carbonos  $\alpha$  al azufre a una molécula heterocíclica por medio dos reacciones consecutivas de Vilsmeier-Hack, de modo que sea susceptible a una reacción de condensación aldólica, en ambos grupos carbonilos.

Analizando los antecedentes se propone la condensación aldólica de derivados 3,4-etilendioxitiofeno y tiofeno; variando la acetona con hexanona para la

preparación de polímeros conjugados con fotoactividad en la región visible, conductividad superior a  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y estabilidad térmica superior a los 200 °C.

## **2.6. Aportación científica**

Obtención de derivados de EDOT y tiofeno; y su polimerización para la generación de materiales semiconductores con  $E_{g_{opt}} \leq 2.5 \text{ eV}$  y una conductividad superior a los  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ .

## **2.7. Hipótesis**

Los derivados de 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y su análogo de tiofeno; polimerizados con acetona y hexanona, presentan  $E_{g_{opt}} \leq 2.5 \text{ eV}$  y una conductividad superior a los  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ .

## **2.8. Objetivos y metas**

### *Objetivo general*

Sintetizar el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y su análogo de tiofeno, polimerizarlos con la acetona y la hexanona y evaluar sus propiedades optoelectrónicas.



### *Objetivos específicos*

1. Sintetizar el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-carboxaldehído y caracterizarlo por medio de FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H, UV-Vis.
2. Sintetizar y caracterizar estructural y térmicamente el polímero derivado del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-carboxaldehído y la acetona (PT1), mediante FT-IR, GPC, DTA-TG.
3. Caracterizar el polímero PT1 por UV-Vis, VC y ensayo de conductividad.
4. Sintetizar y caracterizar estructural y térmicamente el polímero derivado del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona (PT1H), mediante FT-IR, GPC, DTA-TG.
5. Caracterizar el polímero PT1H por UV-Vis, PL, VC y ensayo de conductividad.
6. Sintetizar y caracterizar estructural y térmicamente el polímero derivado del 2,5-tiofencarboxaldehído y la acetona (PT2), mediante FT-IR, GPC, DTA-TG.
7. Caracterizar el polímero PT2 por UV-Vis, PL, VC y ensayo de conductividad.
8. Sintetizar y caracterizar estructural y térmicamente el polímero derivado del 2,5-tiofencarboxaldehído y la hexanona (PT2H), mediante FT-IR, GPC, DSC y TG.
9. Caracterizar el polímero PT2H por UV-Vis, PL, VC y ensayo de conductividad.

## CAPITULO 3

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

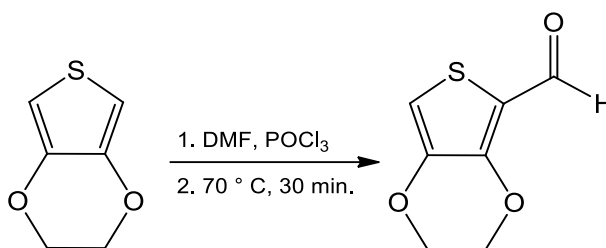
De manera general se propuso la condensación aldólica de derivados tiofeno, y 3,4-etilendioxitiofeno; con acetona y hexanona para la generación de polímeros conjugados con fotoactividad en la región visible, conductividad superior a  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y estabilidad térmica superior a los 200 °C.

Síntesis de 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído: 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ , Sigma Aldrich, 97 %), *N,N*-Dimetilformamida (DMF) ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , Sigma Aldrich, 99.8 %), cloruro de fosforilo ( $\text{POCl}_3$ , Sigma Aldrich, 97 %), carbonato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Sigma Aldrich, 99.5 %), diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Sigma Aldrich, 99.8 %), acetato de etilo ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , Sigma Aldrich, 99.8 %), hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , Sigma Aldrich, 99 %) y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , CTR Scientific 99.95 %).

Polimerizaciones de los monómeros disustituídos derivados del EDOT y tiofeno con la acetona y hexanona: acetona ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ , CTR Scientific 99.97 %), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , CTR Scientific, 97 %), hexanona ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , Sigma Aldrich, 98 %) y 2,5-tiofendicarboxaldehído ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ , Sigma Aldrich, 99 %).

Elaboración de películas: propilenglicol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ , J.T. Baker 99 %), etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ , J.T. Baker 99 %), terpineol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , Sigma Aldrich 99.9 %).

**3.1. Síntesis de 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1, Esquema 8):** La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Lygaitis *et al.* [49-50]. Para llevar cabo una doble sustitución de grupos aldehídos se realizó una doble reacción Vilsmeier-Haack, así que primero se planteó la síntesis del compuesto monosustituido. En un matraz bajo atmósfera de nitrógeno, se agregó EDOT (1 mol, 0.5 g), y *N,N*-dimetilformamida (DMF) (0.7 mL). Luego se agregó el cloruro de fosforilo ( $\text{POCl}_3$ ) (1 mL) y se colocó en agitación, bajo calentamiento constante a 70 °C durante 30 min. Posteriormente se colocó la solución en un vaso con hielo (40 g), donde se neutralizó con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). El precipitado generado se recristalizó con metanol (MeOH), obteniéndose un producto color café, con un rendimiento del 79 % y un punto de fusión de 141 °C, la reacción se monitorizó por medio de CCF (utilizando como fase móvil diclorometano: hexano 1:1) mostrando un  $R_f = 0.20$ .

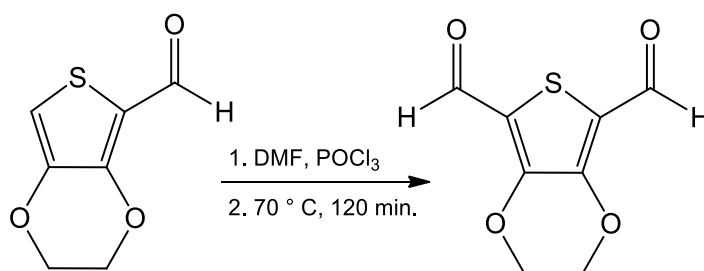


Esquema 8. Síntesis de S1.

**3.2. Síntesis de 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2, Esquema 9):**

Una vez que se obtuvo el compuesto monosustituido se sometió a una segunda reacción. La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Lygaitis *et al.*, bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó S1 (3,4-etilendioxitiofen-2-

carboxaldehído) (0.3210 g), DMF (2.2 mL) y  $\text{POCl}_3$  (2.7 mL) gota a gota a la solución y se colocó en agitación, bajo calentamiento constante a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 120 min. Posteriormente se colocó la disolución en un vaso con hielo (40 g), donde se neutralizó con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). El precipitado generado se recristalizó con metanol (MeOH), obteniéndose un producto color violeta, con un rendimiento del 75.4 % y un punto de fusión de  $129\text{ }^\circ\text{C}$ , la reacción se monitorizó por medio de CCF (utilizando como fase móvil hexano: acetato de etilo 3:7) mostrando un  $R_f=0.79$ .

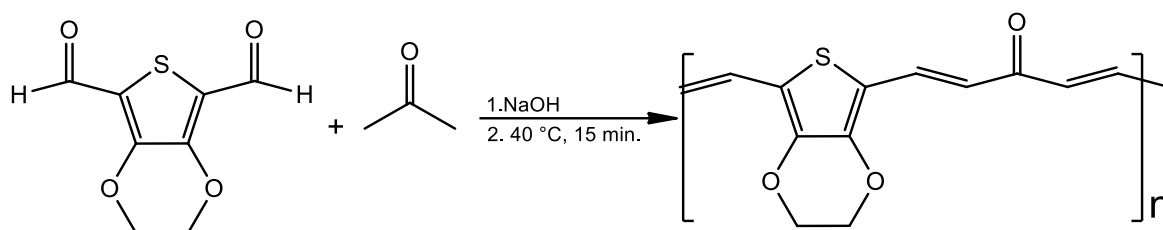


Esquema 9. Síntesis de S2.

### **3.3. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la acetona (PT1, Esquema 10):**

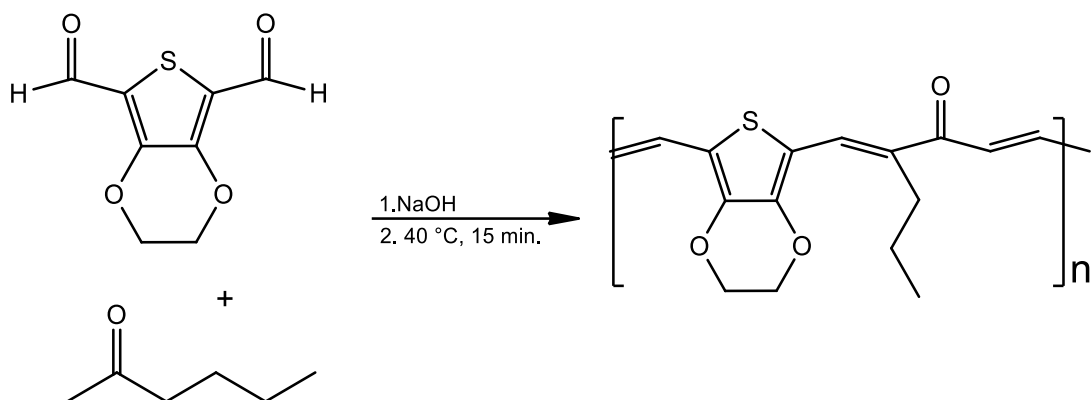
La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Cabriaes *et al.* [51]. Se colocaron 61 mg de NaOH en 1 mL de metanol se agitó durante 5 min. a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , después se adicionó el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (100 mg) disuelto en 2 mL de metanol y posteriormente se agregó gota a gota la acetona (88 mg) en 0.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo, durante 15 min. a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color rojizo café parcialmente soluble en etanol y parcialmente

en THF el producto se centrifugó, se lavó con agua y se secó en la estufa a 70 °C durante 6 h. El rendimiento final del producto fue del 89 %.



Esquema 10. Síntesis de PT1.

**3.4. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona (PT1H, Esquema 11):** La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Cabriales *et al.* Se colocaron, 61 mg de NaOH en 1 mL de metanol se agitó durante 5 min. a 40 °C, después se adicionó el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (100 mg) disuelto en 2 mL de metanol y posteriormente se agregó gota a gota hexanona (152 mg) en 0.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo, durante 15 min. a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color rojizo café parcialmente soluble en metanol, etanol, THF, diclorometano y hexano el producto se centrifugó, se lavó con agua y se secó en la estufa a 70 °C durante 6 h. El rendimiento final del producto fue del 88 %.



Esquema 11. Síntesis de PT1H.

### **3.5. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona (PT2,**

**Esquema 12):** La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Cabriaes

*et al.* Se colocaron 85 mg de NaOH en 1 mL de metanol se agitó durante 5 min.

a 40 °C, después se adicionó el 2,5-tiofendicarboxaldehído (100 mg) disuelto en

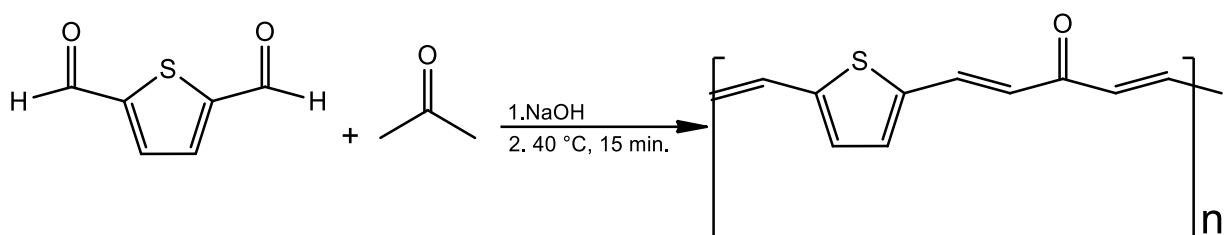
2 mL de metanol y posteriormente se agregó gota a gota la acetona (124 mg) en

0.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo, durante 15 min.

a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color café, poco soluble en etanol y

parcialmente en THF el producto se lavó con agua y se secó en la estufa a 70 °C

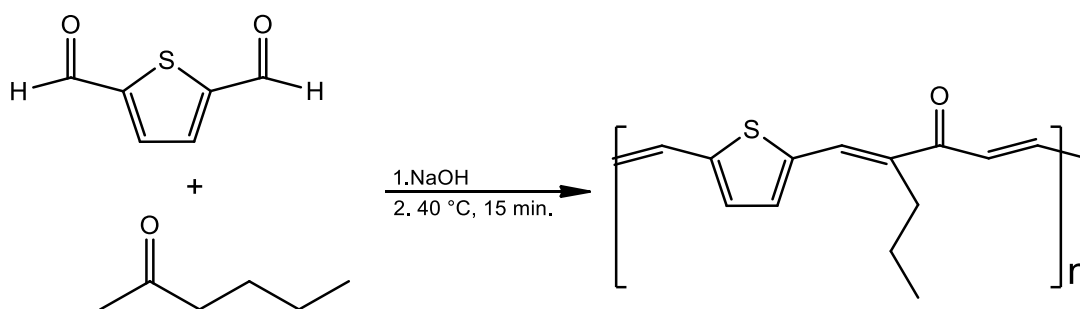
durante 6 h. El rendimiento final del producto fue del 93 %.



Esquema 12. Síntesis de PT2.

### **3.6. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona (PT2H,**

**Esquema 13):** La síntesis se llevó en base a la metodología reportada Cabriales *et al.* Se colocaron 85 mg de NaOH en 1 mL de metanol se agitó durante 5 min. a 40 °C, después se adicionó el 2,5-tiofendicarboxaldehído (100 mg) disuelto en 2 mL de metanol y posteriormente se agregó gota a gota hexanona (214 mg) en 0.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo, durante 15 min. a temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido color amarillo oscuro altamente soluble en metanol, etanol, THF, diclorometano, acetona y hexano el producto se centrifugó, se lavó con agua y se secó en la estufa a 70 °C durante 6 h. El rendimiento final del producto fue del 91%.



Esquema 13. Síntesis de PT2H.

### **3.7. Elaboración de películas por de serigrafía**

Se elaboraron películas de los 4 polímeros sintetizados (PT1, PT1H, PT2 y PT2H) por la técnica de impresión de serigrafía, con el fin de medir su conductividad y determinar los niveles energéticos HOMO y LUMO por voltamperometría cíclica (VC). Para la elaboración de cada una de las pastas, se pesó 0.05 g de polímero

y se disolvieron en 10 mL de etanol (para PT1 y PT2 que son pocos solubles en etanol se usó una dispersión por ultrasonido), se adicionaron 0.17 g de propilenglicol, 0.15 g de etilenglicol y 4 g de terpineol, después se llevó al ultrasonido por 15 min., por último, se calentó a 100 °C durante 24 h.

Por otro lado, tanto los sustratos de vidrio como los de ITO se les dio un tratamiento de lavado previo con isopropanol y acetona durante 10 min. en ultrasonido.

El sustrato se colocó en un soporte de serigrafía y por encima una pantalla de serigrafía (marco tensado mesh 90) con un diseño de negativo con serie de cuadrados de 1x1 cm, se colocó un exceso de pasta al borde del cuadrado y por medio un rasero se imprimió la pasta polimérica sobre el sustrato.

Por último, se les dio tratamiento térmico a 200 °C durante 24 h a las películas poliméricas (Figura 13).

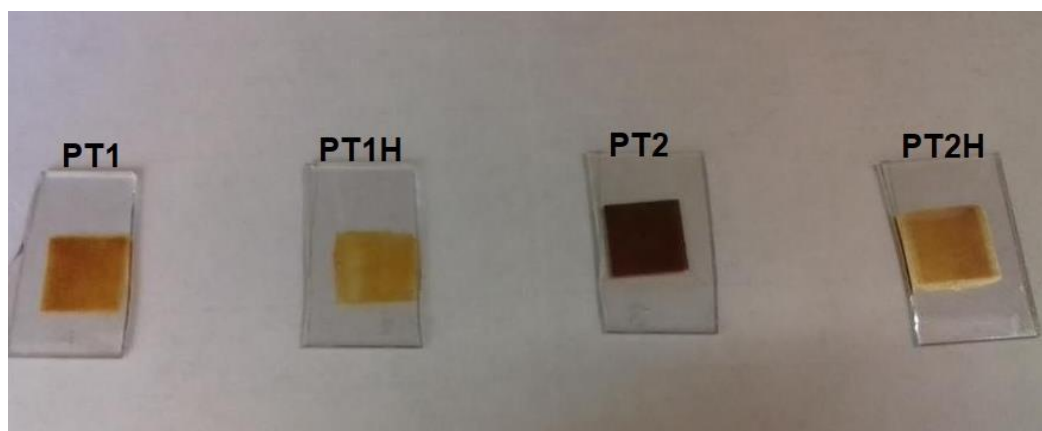


Figura 13. Películas de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H.



### 3.8. Caracterización estructural de S1, S2, PT1, PT1H, PT2 y PT2H.

Para la caracterización estructural del 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído se realizaron análisis de Cromatografía en Capa Fina (CCF), Espectrofotometría de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FT-IR) y Resonancia Magnética Nuclear para protón (RMN-<sup>1</sup>H) y para la caracterización estructural de los polímeros semiconductores se realizaron análisis FT-IR y Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

La cromatografía en capa fina (CCF) se utilizó con el fin de comparar los puntos de retención de la materia prima (EDOT) y el producto (3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído). Los factores de retención ( $R_f$ ) se calculan con la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{X_a}{Y} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $X_a$  es la distancia recorrida por la muestra,  $Y$  es la total fijada como referencia.

Además, se utilizó el equipo el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum one (FT-IR, espectrómetro infrarrojo), para caracterizar los grupos funcionales presentes en la molécula del monómero precursor y el polímero conjugado. El principio básico de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña

muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000  $\text{cm}^{-1}$  hasta 600  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto crea un espectro infrarrojo de la muestra en el cual se pueden identificar los grupos funcionales característicos.

Con el fin corroborar la estructura molecular del monómero precursor se realizó un RMN- $^1\text{H}$  en el espectrofotómetro Varian MERCURY 200, los monómeros generados en este proyecto fueron disueltos en DMSO. Este es un método espectral basado en las propiedades magnéticas de los núcleos del hidrogeno. Los electrones van a producir modificaciones, débiles pero observables, siendo esos efectos electrónicos los que darán lugar a los desplazamientos químicos (dependencia de los niveles de energía magnética del núcleo con el ambiente electrónico de la molécula) y a las constantes de acoplamiento (fuerza de interacción de protón a protón), permitiendo así el estudio detallado de la estructura electrónica de las moléculas [52].

Por último, como caracterización estructural de los polímeros y para determinar el peso molecular y grado de polimerización de los polímeros, se utilizó la técnica de GPC en el cromatógrafo marca Young-Lin Instruments modelo YL9100 HPLC. La permeación en gel es una técnica cromatográfica sólido-líquido que permite la separación de moléculas en función de su tamaño, en donde la fase estacionaria es un gel el cual está constituido por partículas esféricas que tienen

poros de un determinado tamaño. Las moléculas de menor tamaño se difunden a través de los poros y por ello son retardadas en su paso por la columna, en cambio las moléculas grandes no entran en los poros de las partículas del gel y por ello eluyen rápidamente en el volumen vacío de la columna, por tanto, son excluidos del gel, de esta manera las moléculas se separan en función de su tamaño, eluyendo en orden decreciente de peso molecular [53].

### **3.9. Caracterización optoelectrónica de S1, S2, PT1, PT1H, PT2 y PT2H.**

Para la caracterización óptica de los monómeros precursores y de los polímeros conjugados se realizaron análisis de espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) en el equipo espectrofotómetro SHIMADZU Uv-1800 y fotoluminiscencia (PL) en el equipo espectrofotoluminiscencia Perkin Elmer LS55. Para la caracterización eléctrica de los polímeros llevó a cabo la medición de la conductividad con el equipo Picoamperímetro Keithley 6400 y la determinación de los niveles energéticos HOMO y LUMO se llevó a cabo por voltamperometría cíclica en el equipo Potenciostato-Galvanostato Autolab PGSTAT302N.

Por medio de espectrofotometría UV-Vis se determinó el  $E_g$  óptico, esta técnica se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. También se estudiaron los procesos de emisión por análisis

fotoluminiscente (PL), debido al efecto de emisión fotoluminiscente que presenta una sustancia una vez que absorción de radiación electromagnética.

Los electrones en este tipo de efectos pueden regresar a su estado basal mediante tres caminos:

- Desactivación vibracional dentro del mismo nivel excitado, seguido de conversión interna y posterior relajación vibracional (emitiendo energía mediante calor).
- Desactivación vibracional y caída al estado basal, emitiendo energía electromagnética en forma de luz (fluorescencia).
- Después de la relajación vibracional pasa mediante una transferencia interna a la forma de triplete, donde ocurre una nueva relajación vibracional y por último la emisión de energía electromagnética (fosforescencia) [54].

La determinación de conductividad de las películas poliméricas se realizó con la medición de la resistividad ( $1/\sigma$ ). Las películas fueron sometidas a un rango voltaje con el cual se construye una curva I-V, donde la resistencia es calculada por medio de la pendiente (ley de Ohm), con ella podemos determinar la resistividad la cual es la resistencia del paso de corriente en una determinada área. Sustituyendo la Ecuación de resistividad (Ecuación 4) en la Ecuación de conductancia (Ecuación 5), podemos despejar la conductividad y así obtener su valor (Ecuación 6).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$G = \frac{e.a}{\rho.L}, \frac{1}{R} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{R}\right)\left(\frac{L}{e.a}\right) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad ( $\text{S.cm}^{-1}$ ),  $\rho$  es la resistividad ( $\Omega.\text{cm}$ ),  $G$  es la conductancia (S),  $R$  es la resistencia ( $\Omega$ ),  $e$  es el espesor de la película (cm),  $a$  es el ancho del contacto (cm) y  $L$  es la longitud entre contactos (cm).

Se utilizó la perfilometría de superficie para medir el espesor del polímero depositado sobre el sustrato, este análisis se llevó a cabo con el equipo perfilómetro KLA Tencor modelo D-100.

Por último, se analizó por voltamperometría cíclica los polímeros sintetizados con el fin de determinar los niveles de energía HOMO y LUMO. Esta es una técnica electroquímica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo. Cuando se quiere determinar la energía de banda prohibida de un semiconductor orgánico, HOMO representa la energía requerida para extraer un electrón de una molécula por tanto es un proceso de oxidación, mientras que el LUMO es la energía necesaria para inducir un electrón a una molécula, lo cual es un proceso de reducción. Estos procesos óxido-reducción pueden ser determinados por la técnica de voltamperometría cíclica midiendo los  $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$  y  $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ . El potencial del Ferroceno (-4.4 eV) es utilizado como referencia en los cálculos de  $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{LUMO}}$ , con estos últimos podemos determinar su  $E_g$  (Ecuación 9) [55].

$$E_{\text{HOMO}} = -e [E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 4.44] \text{ V} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e [E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 4.44] \text{ V} \quad \text{Ecuación 8}$$

$$E_g (\text{eV}) = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}} \quad \text{Ecuación 9}$$

### 3.10. Caracterización térmica de PT1, PT1H, PT2 y PT2H.

Para conocer las propiedades térmicas del polímero conjugado se realizó un análisis termogravimétrico y diferencial en el equipo LINSIC STA PT 1600 (de temperatura ambiente hasta 700 °C) partiendo de 10 mg de muestra con rampa de calentamiento de 10 °C/min en atmosfera de aire.

La aplicación en la que se pretende utilizar el polímero conjugado generado en este proyecto es como capa fotoactiva en celdas solares híbridas, las cuales al estar expuestas a altas temperaturas podrían llegar a degradar el polímero. Por esto mismo se realizó un análisis Térmico diferencial (DTA) para observar el comportamiento del polímero al someterlo a una variación de temperaturas y determinar la termoestabilidad del polímero conjugado.

La técnica de DTA mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.

En el caso de que ocurra un proceso endotérmico ( $\Delta H$  positivo), la temperatura de la muestra sufrirá un retraso respecto a la de la referencia, mientras continua el calentamiento. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra ( $\Delta H$  negativo) la respuesta será en sentido contrario [56].

## CAPITULO 4

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Síntesis del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarbaxaldehído

En la primera parte se discutirá la manera en la que se obtuvo el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarbaxaldehído, el cual es nuestro monómero precursor para la condensación aldólica en la generación del polímero conjugado PT1.

##### 4.1.1. Caracterización estructural del 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-etilendioxitiofen-2-carbaxaldehído (S1) y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarbaxaldehído (S2) por CCF, FT-IR y RMN-H<sup>1</sup>.

Para la síntesis de S1 (monómero monosustituido, sección 3.1. materiales y métodos), se obtuvo un sólido de color amarillo intenso, con un punto de fusión de 141°C y un rendimiento del 79% lo cual, esta reportado en la literatura [49,50]. La reacción fue monitoreada por medio CCF comparándolo con su materia prima, el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) con un Rf= 0.60, la *N,N*-dimetilformamida (DMF) con un Rf= 0.45 y S1 con un Rf= 0.20. En la cromatografía se utilizó como fase

móvil CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano (1:1). A partir de este análisis cualitativo se observó que S1 no muestra impurezas y el monómero monosustituido es diferente a sus materias primas.

Como parte de la caracterización estructural del 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído, se realizó un análisis, por FT-IR (Figura 14), en dicho análisis se observan las bandas características a los 910-1057 cm<sup>-1</sup>, 1360-1390 cm<sup>-1</sup>, 1485-1431 cm<sup>-1</sup> y 2840-2900 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a los grupos C-O (anillo etilendioxi en la posición 3' y 4', estiramiento), C-H (aldehído, torsión), C=C (heterociclo, estiramiento) y C-H (alifáticos, estiramiento) respectivamente. Se puede observar que las bandas a los 763 cm<sup>-1</sup> (flexión) y 3111 cm<sup>-1</sup> (estiramiento) correspondiente al enlace C=C-H (heterociclo) se ven disminuidas para el compuesto monosustituido (S1) debido a que la sustitución del grupo aldehído en esta posición elimina este enlace, también se observa la aparición de una banda en 2970 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace C-H del grupo aldehído (resonancia fermi) que se está adicionando y por último la banda característica del grupo carbonilo (C=O) la cual aparece en 1640 cm<sup>-1</sup>, se compararon estas bandas con lo reportado por Ligaitis *et al.* en el 2006 corroborando así la adición del grupo aldehído [49,57].



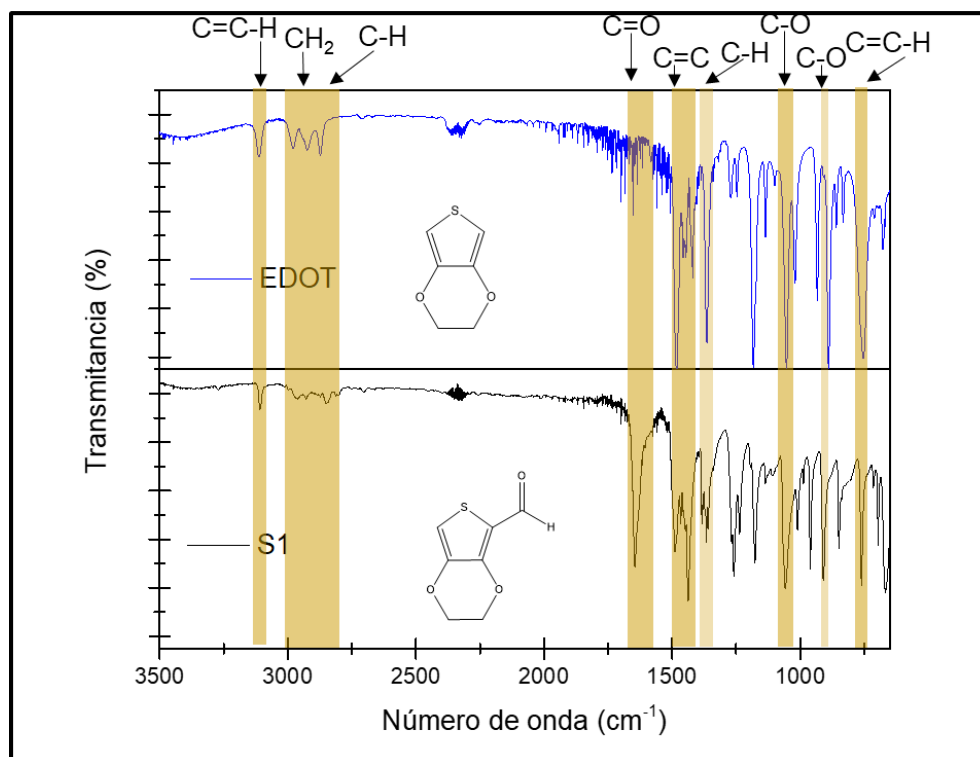


Figura 14. Espectros FT-IR de EDOT y S1.

Por último, como análisis estructural de S1, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) con el fin de confirmar la formación del compuesto monosustituido. El análisis se realizó en un equipo con una frecuencia de 60 Hz, utilizando DMSO deuterado como disolvente (señal con  $\delta=2.5$  ppm). En la figura 15, se presenta el espectro RMN-<sup>1</sup>H de S1, observando a frecuencias bajas una señal simple con un desplazamiento químico ( $\delta$ ) a 3.7 ppm que integra para cuatro protones asignada a los protones A, alrededor de 6.55 ppm se observa un *singlete* que integra para un protón y que fue asignado al protón B, y por ultimo un con un  $\delta$  de 9.2 ppm se observa un *singlete* que integra para un protón que es asignado como C. Se destaca que para los

protones A se puede observar un desdoblamiento y un ancho en la base en la señal, esto debido a que los protones de estos carbonos alifáticos no son totalmente simétricos por el grupo aldehído que se adiciono a la estructura y para este tipo de moléculas asimétricas las señales tienden a presentar este efecto, Ligaitis *et al.* mencionan este efecto en la síntesis del 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído, por otro lado, también las 3 señales características de este compuesto son corroboradas con este mismo trabajo, confirmando la obtención de nuestro monómero monosustituido [49].

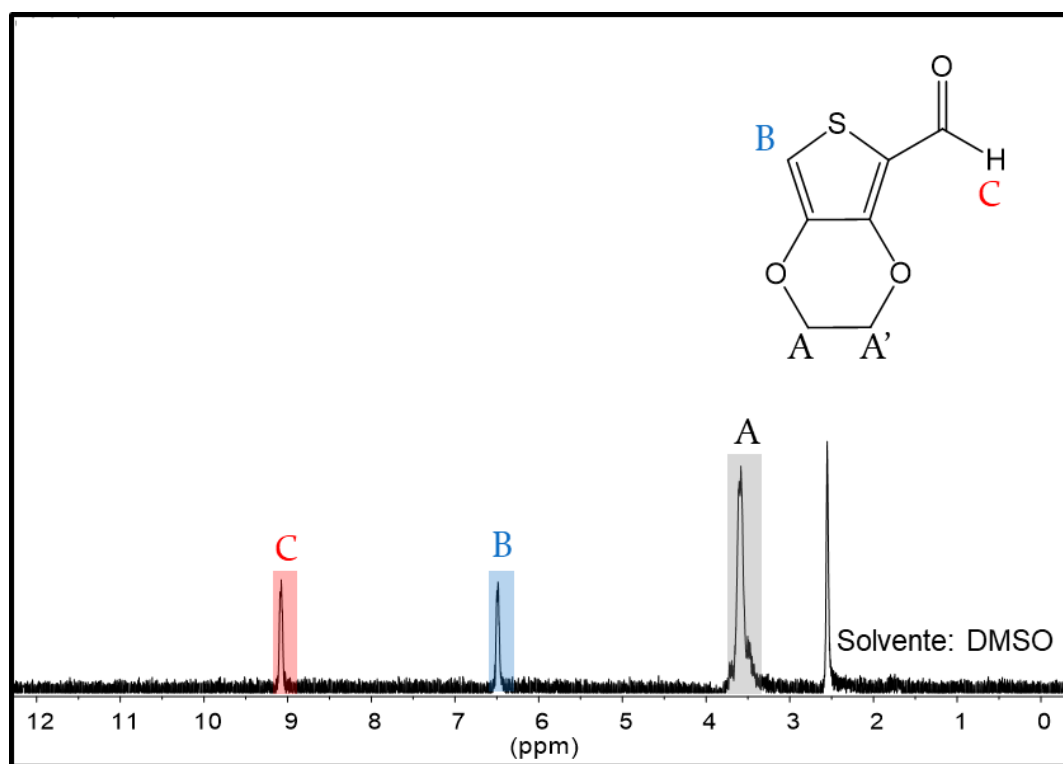


Figura 15. Espectro RMN-<sup>1</sup>H de S1.

De acuerdo con el punto de fusión que se encuentra dentro del rango reportado, un rendimiento que también concuerda con la literatura, además se encontraron

los grupos funcionales esperados para molécula y que el análisis de RMN-<sup>1</sup>H corroboró la estructura del monómero monosustituido se concluye la obtención del 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído.

La síntesis de S2 (monómero disustituido, sección 3.2. materiales y métodos) se obtuvo a partir de S1, obteniendo un sólido de color violeta, con un punto de fusión de 129°C, diferente de S1 con un punto de 141°C, lo cual indica la obtención de un compuesto diferente (el compuesto disustituido no está reportado hasta el momento), y un rendimiento alto de 75.4%.

La reacción se monitoreo por CCF comparándolo con precursor S1, el 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído tiene un Rf= 0.79, *N,N*-dimetilformamida un Rf= 0.38 y S2 un Rf= 0.58. En la cromatografía se utilizó como fase móvil acetato de etilo/Hexano (7:3). A partir de este análisis cualitativo se puede observó que S2 es diferente a sus materias primas debido a que el segundo grupo aldehído adicionado a la molécula modifico su polaridad.

Para el análisis estructural de los grupos funcionales de interés del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído, se realizó un análisis por medio de FT-IR y se comparó con la materia prima (el monómero monosustituido) (Figura 16). Se pueden observar las bandas características a los 932-1077 cm<sup>-1</sup>, 1360-1390 cm<sup>-1</sup>, 1452-1500 cm<sup>-1</sup> y 2850-2970 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a los grupos C-O (anillo etilendioxi en la posición 3' y 4', estiramiento), C-H (aldehído, torsión), C=C (heterociclo, estiramiento), C-H (alifáticos, estiramiento), respectivamente. Se puede observar que las bandas a los 763 cm<sup>-1</sup> (flexión) y 3111 cm<sup>-1</sup> (estiramiento) correspondiente al enlace C=C-H, desaparece

totalmente para el compuesto disustituido (S2) debido a que la sustitución del grupo aldehído en esta posición elimina este enlace, por otro lado, para S2, hay un aumento en intensidad de la banda a los  $2990\text{ cm}^{-1}$  que es correspondiente al enlace C-H (resonancia fermi) del segundo grupo aldehído. Por último, la banda característica del grupo carbonilo que se está adicionando la cual aparece en los  $1644\text{ cm}^{-1}$  para S1, se ve desplazada hasta los  $1659\text{ cm}^{-1}$  para S2 y presenta un desdoblamiento de la banda, esto es característico de la conjugación del compuesto disustituido, debido a que se traslapa con otra banda característica del grupo C=C que son las insaturaciones del heterociclo [57].

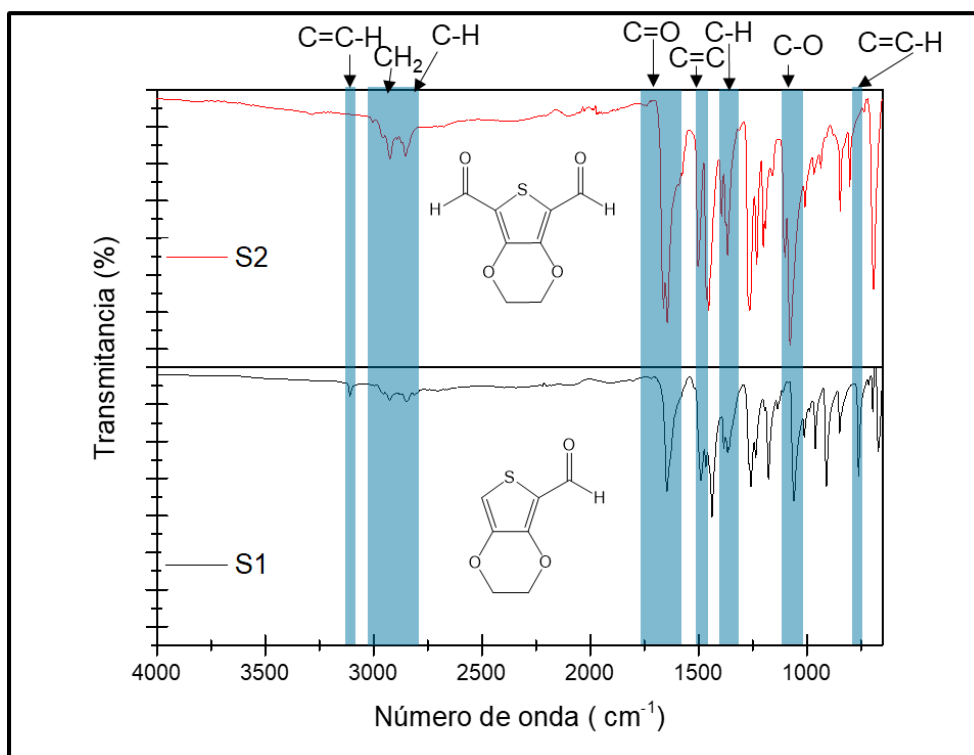


Figura 16. Espectros FT-IR de S1 y S2.

Por último, como análisis estructural se caracterizó S2 por RMN-<sup>1</sup>H con el fin de confirmar la formación del compuesto disustituido. El análisis se realizó en un equipo con una frecuencia de 60 Hz, utilizando DMSO deuterado como disolvente (señal con  $\delta=2.5$  ppm). En la figura 17, se presenta el espectro RMN-<sup>1</sup>H de S2, observando una señal del tipo *singulete* que integra para cuatro protones con un  $\delta$  a los 3.9 ppm asignado como A, también a un  $\delta$  de 9.31 ppm se observa una señal del tipo *singulete* que integra para un protón asignado como B. Se puede observar que la señal correspondiente a los 6.55 ppm que corresponde al protón del heterociclo (C=C-H) (Figura 15) desaparece esto debido a que hay una completa sustitución del segundo grupo aldehído en esta posición. También se puede observar que el desdoblamiento que ocurría en la señal de los protones de los carbonos alifáticos (efecto asimétrico que presentaba S1, Figura 15) desaparece para el espectro RMN-<sup>1</sup>H de S2, debido a que la segunda sustitución del grupo aldehído transformo la simetría de la molécula.

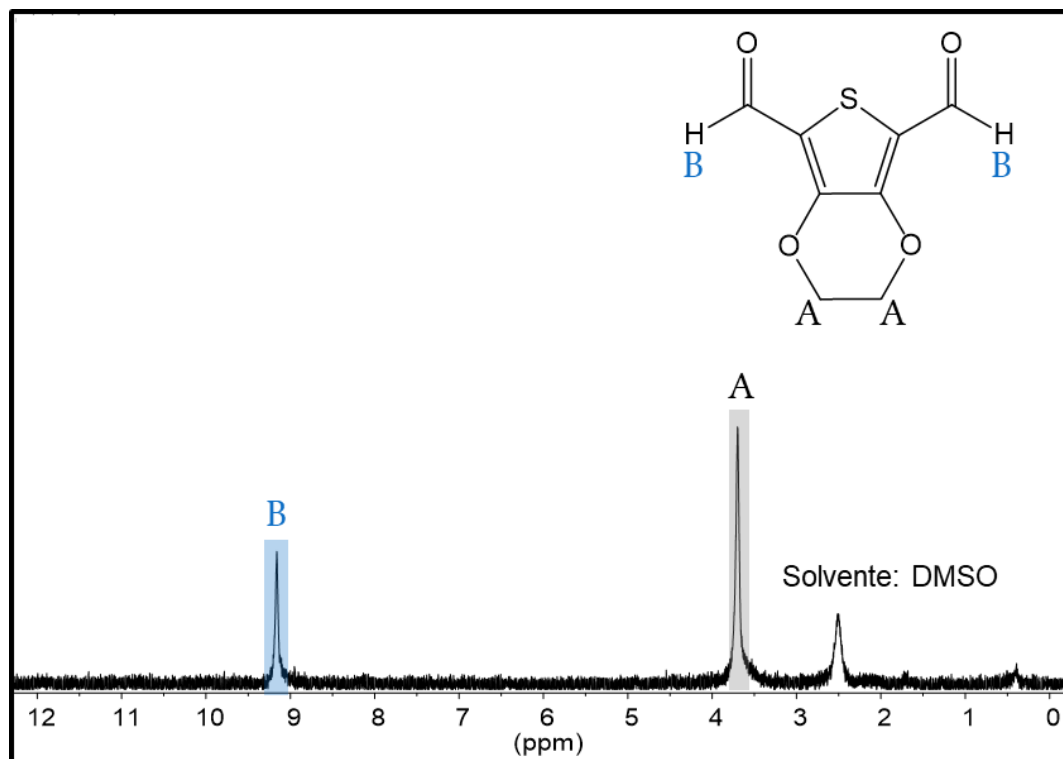


Figura 17. Espectro RMN-<sup>1</sup>H de S2.

En base a los resultados analizados, grupos funcionales en FT-IR, estructura RMN-<sup>1</sup>H, el punto de fusión que es diferente de la materia prima, la CCF que indica que el R<sub>f</sub> es diferente de la materia, se pudo concluir la obtención del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído.

#### **4.1.2. Caracterización óptica del 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1) y 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2) por UV-Vis.**

A fin de entender las características ópticas del monómero disustituido (3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído) en la posterior polimerización, se caracterizaron los compuestos previamente obtenidos por espectroscopía UV-Vis, utilizando como disolvente etanol. En la figura 18, se muestra el espectro UV-Vis para EDOT, S1 y S2, en él se observa para EDOT una  $\lambda_{\text{máx.}}=257$  nm correspondiente a la transición de  $\pi-\pi^*$  del doble enlace C=C, para S1 una  $\lambda_{\text{máx.}}=292$  nm correspondiente a la transición de  $\pi-\pi^*$  del doble enlace C=C y una  $\lambda_{\text{máx.}}=330$  nm correspondiente a la transición de  $n-\pi^*$  del grupo carbonilo C=O y por último, para S2 una  $\lambda_{\text{máx.}}=311$  nm correspondiente a la transición de  $\pi-\pi^*$  del doble enlace C=C y una  $\lambda_{\text{máx.}}=360$  nm correspondiente a la transición de  $n-\pi^*$  del grupo carbonilo C=O. El efecto de corrimiento hacia el rojo para el caso de las transiciones de S2 es característico de la conjugación por la doble sustitución de grupos carbonilos en la molécula, esto debido a que los oxígenos de estos grupos tienen electrones libres y cumplen la función de ser auxocromos. Los grupos auxocromos son sustituyentes con pares de electrones libres que resuenan con el cromóforo extendiendo la conjugación: disminuye la energía y aumenta la  $\lambda$  máxima absorbida. Los grupos cromóforos son la parte de la molécula responsable de su color, también se puede definir como una sustancia que tiene electrones capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de

onda, en química orgánica son característicos de los grupos insaturados, en el caso del compuesto S2, los dobles enlaces del heterociclo [58].

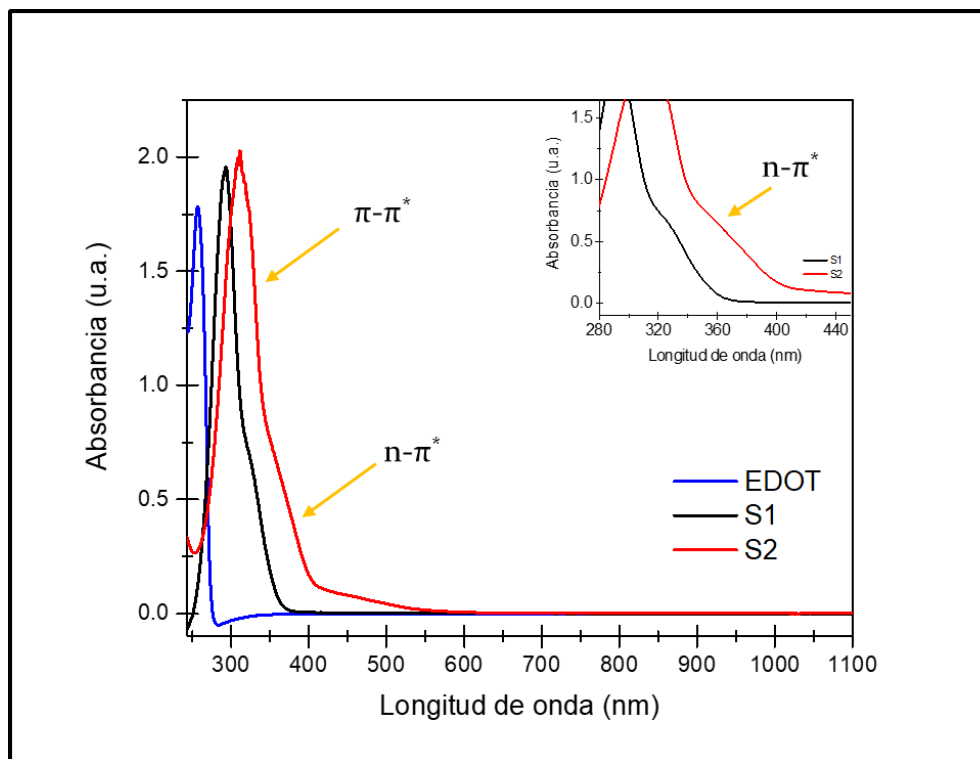


Figura 18. Espectros UV-Vis de EDOT, S1, S2.

#### 4.2. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la acetona (PT1).

En el siguiente punto se discutirá la caracterización estructural y óptica de polímero semiconductor generado por la condensación aldólica del



3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarbaxaldehído y la acetona. Este polímero es nombrado PT1.

#### **4.2.1. Caracterización estructural y térmica de PT1 por FT-IR, GPC y DTA-TG.**

Se realizó un análisis estructural de los grupos funcionales para el polímero semiconductor PT1, por medio de FT-IR (Figura 19), en dicho análisis se observan las bandas características a los  $968-1077\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462-1494\text{ cm}^{-1}$  y  $2784-3052\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los grupos C-O (anillo, etilendioxi en la posición 3' y 4', estiramiento), C-H (alifáticos, flexión), C=C (heterociclo, estiramiento) y C-H (alifáticos, estiramiento), respectivamente. La disminución de intensidad de la banda del carbonilo (C=O, estiramiento) a los  $1643\text{ cm}^{-1}$  y el aumento de intensidad de la banda correspondiente al doble enlace (C=C, estiramiento) a los  $1603\text{ cm}^{-1}$ , es un efecto producido por la resonancia electrónica que hay entre estos grupos funcionales y es mencionado por Tarabanko *et al.* en el 2017, este efecto corrobora la conjugación el polímero semiconductor [59]. La banda correspondiente al grupo -OH en los  $3450\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento) es atribuida a la impureza del agua el cual fue el disolvente con que se lavó el material [57].

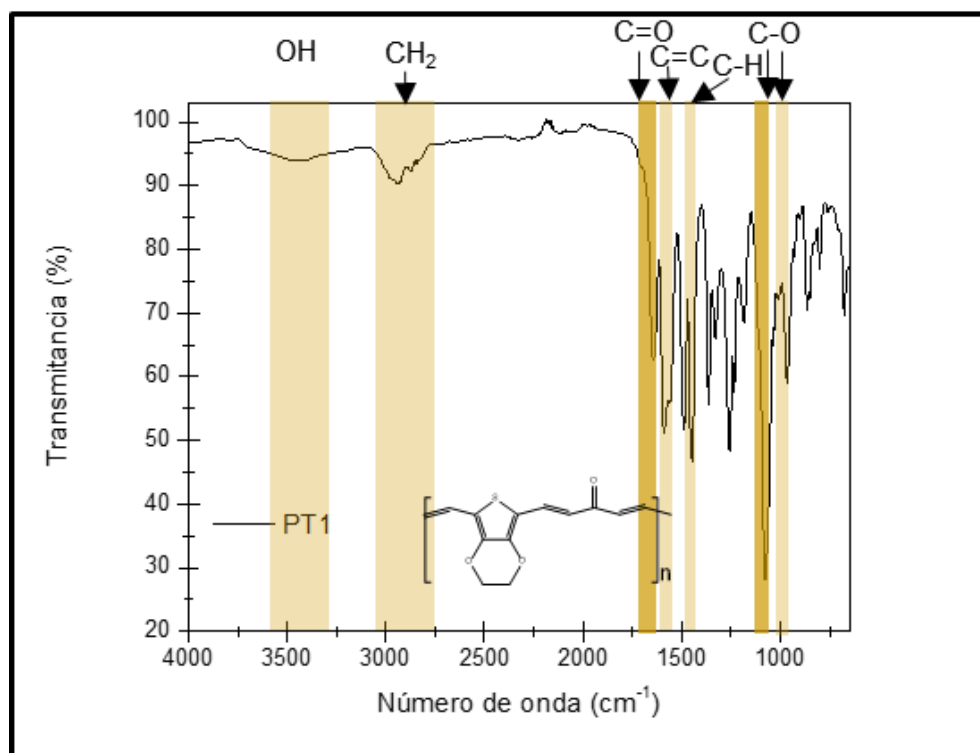
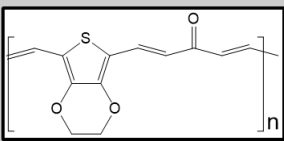


Figura 19. Espectro FT-IR de PT1.

Para determinar el peso molecular, se realizó un análisis por GPC, en el cual se utilizó como fase móvil THF con flujo de 1 mL/min. y como referencia poliestireno. Se determinó el  $M_n$  en 4073 g/mol, el  $M_w$  en 6737 g/mol y una polidispersidad de 1.6538 (Tabla 1), este valor de polidispersidad cercano a 1 nos dice que hay una buena homogeneidad en el tamaño de las cadenas. Con el  $M_n$  y el peso molecular de cada monómero evaluado en 220 g/mol se determinó el grado de polimerización (valor de  $n$ ) en 19, este número es importante porque con el grado de polimerización podemos comparar el número de repeticiones monoméricas, aunque los polímeros no tengan la misma unidad estructural repetitiva. Es importante mencionar que este grado de polimerización es bajo, comparado con polímeros industriales [60], pero comparado con la literatura de polímeros

semiconductores como en el de trabajo de Onwubiko *et al.* en el 2018 [46], donde el rango de grado de polimerización de sus polímeros es de 6 a 33 unidades, nuestro polímero cae dentro del promedio. Por otro lado, un polímero semiconductor con grado de polimerización bajo no necesariamente impacta de manera negativa en las propiedades optoelectrónicas debido a que las unidades de oligoméricas permiten un mayor empaquetamiento estructural y por tanto un mejor flujo de carga.

Tabla 1. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT1.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
<p><b>PT1</b></p>  <p>The chemical structure shows a polymer repeat unit enclosed in brackets with a subscript 'n'. The backbone consists of a thiophene ring connected to a furan ring, which is further linked to a chain containing a carbonyl group and a double bond.</p>	<b>4073</b>	<b>6737</b>	<b>1.6538</b>

Se realizó un análisis termogravimétrico-térmico diferencial para conocer las propiedades térmicas del polímero (Figura 20), en el TG se observa una pérdida de masa alrededor del 10 % que es atribuida al solvente con el que se lavó el material y este también se observa en los análisis de FT-IR, además se observó que la estabilidad térmica se pierde a los 250°C con una pérdida de masa del 70% y análogamente en el DTA se observa un aumento de energía de 17  $\mu$ V seguido de otro aumento de 10  $\mu$ V (procesos endotérmicos) a temperaturas de 335 °C y 443 °C, respectivamente. Estos resultados demuestran que el polímero

es termoestable por encima de los 200°C, lo cual es ideal para la potencial aplicación en celdas solares. La propiedad termoestable es atribuida aun entrecruzamiento elevado y a pesar de un grado polimerización de 19 para PT1, el entrecruzamiento es común en las condensaciones esto debido a una competición de ataque nucleofílico cuando tanto el monómero disustituido como la acetona tienen protones ácidos, por tanto, se tienen como resultado una estructura del tipo copolímero. Por otro lado, es importante mencionar que las estructuras no pierden conjugación en la estructura, pero sí tienen diferente ordenen monomérico [61].

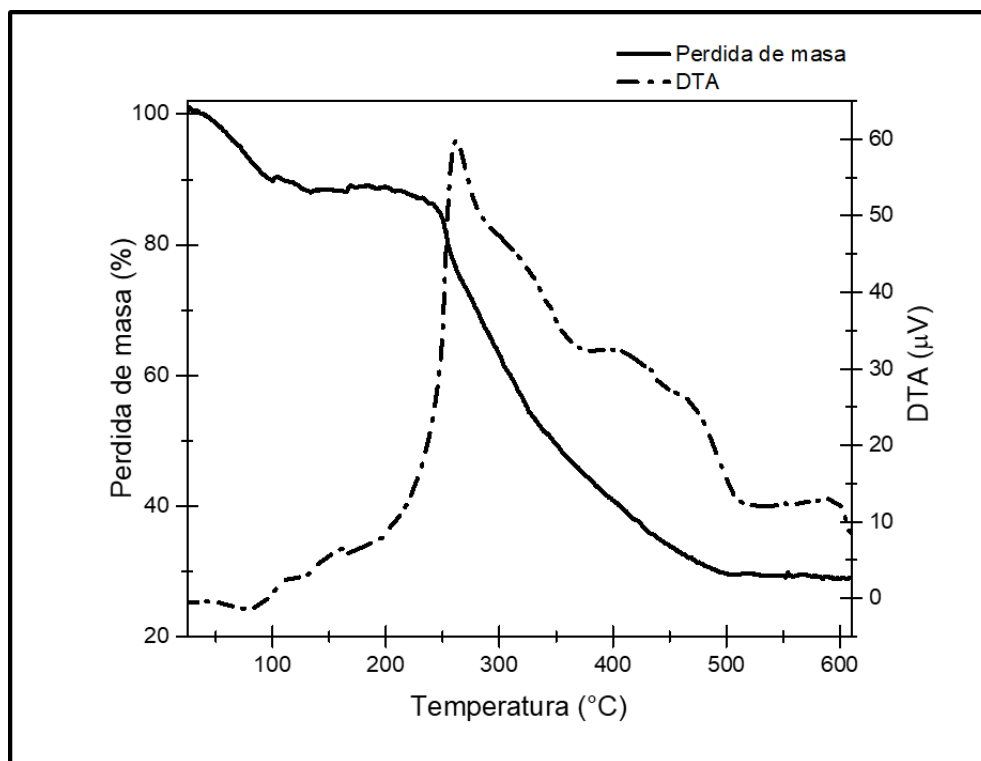


Figura 20. Termográmame DTA-TG de PT1.

#### 4.2.2. Caracterización optoelectrónica de PT1 por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.

Para conocer las características ópticas de absorción y emisión del polímero conjugado, se caracterizó PT1 por medio de UV-Vis y PL (solución de 0.1 mg/mL de polímero en etanol). En la figura 21, se presenta el espectro UV-Vis para el material generado PT1, donde se puede observar que el polímero PT1 presenta dos señales de  $\lambda_{\text{máx.}}$ , la primera a los 375 nm que es atribuida a la transición de  $\pi$ - $\pi^*$  de la conjugación y la segunda a los 475 nm es un bipolarón atribuido a el efecto de transferencia de carga intramolecular. En el 2006, Zheng *et al.* describe a los bipolarones como consecuentes del movimiento lento de excitones (par electrón-hueco), visto desde el punto estructural en una macromolécula, es la polarización de cargas en el sistema conjugado [62]. El efecto de transferencia de carga intramolecular es un proceso en el que cambia la carga global de la molécula y este es producido por un cambio de geometría o por grupos donadores de carga en un copolímero. El polímero PT1 entra en la clasificación de copolímero por los distintos monómeros que lo componen (EDOT-acetona) además que cuenta con dos centros de heteroátomos que polarizan la molécula, el primero es el azufre del heterociclo y el segundo es el oxígeno del grupo etilendioxi- que aporta carga al sistema, por tanto, era de esperarse este comportamiento [63]. A través de la tangente y línea base del bipolarón se determinó la  $\lambda_{\text{abs}}$  en los 600 nm, esta se utilizó en ecuación de Plank (Ecuación 3) y se determinó el estimado óptico de la  $E_g$  del polímero semiconductor en 2.1 eV. Esto indica que el polímero conjugado es

activo en la región visible, cumpliendo con una de las propiedades esperadas para el material [64-66]. Para el análisis fotoluminiscente se excitó la muestra a una longitud de onda de acuerdo con un barrido previo realizado por el equipo, correspondiente a 620 nm. En el espectro PL para el polímero PT1, solo logró observarse la señal de excitación debido a que la señal de emisión sobrepasó los 700 nm y el equipo no detecta por encima de esta longitud de onda.

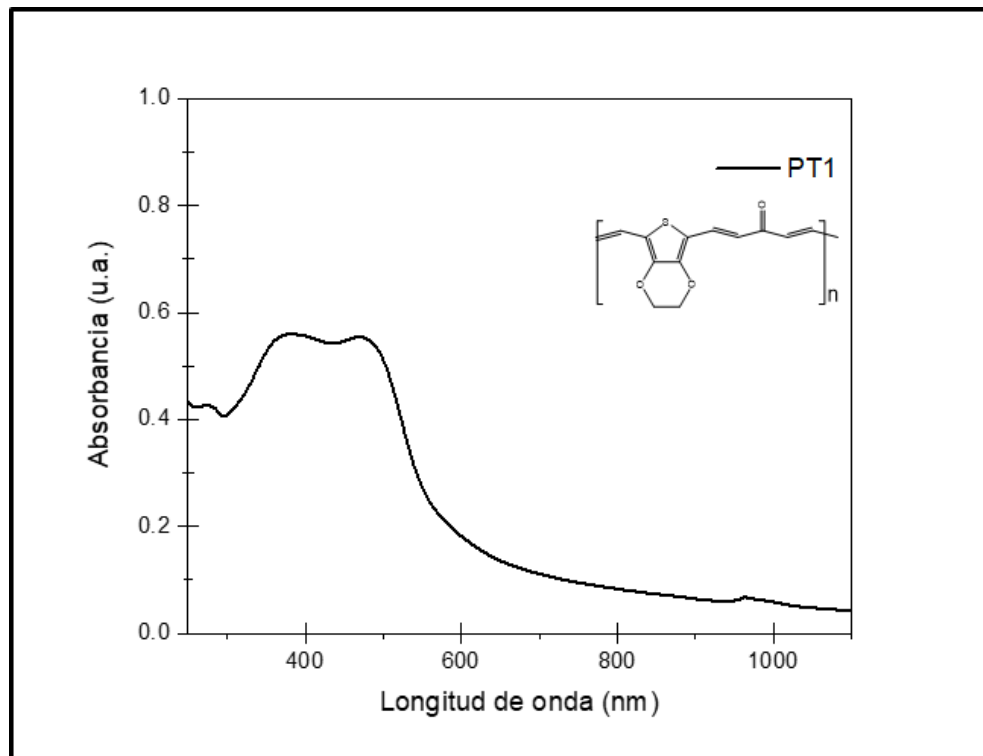


Figura 21. Espectro UV-Vis de PT1.

En el presente trabajo se busca que los polímeros tengan una potencial aplicación en celdas solares híbridas. Un correcto acoplo de semiconductores  $n$

y  $p$  conduce a mejores propiedades optoelectrónicas para la capa fotoactiva en una celda solar. Las combinaciones de acoplo dependen de los niveles energéticos tanto del material donador de  $e^-$  ( $n$ ) como el aceptor ( $p$ ), por tanto, es importante conocer los niveles energéticos HOMO y LUMO de nuestros polímeros semiconductores para en una posterior investigación acoplarlo en un sistema híbrido. Estos niveles energéticos se determinaron por la técnica de voltamperometría cíclica, para el polímero PT1 se determinaron bajo las siguientes condiciones: un sistema de 3 electrodos (electrodo de trabajo: PT1 película sobre ITO, electrodo de referencia: Ag/AgCl, contraelectrodo: Pt) en un electrolito de TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M en acetonitrilo, aplicando un rango de voltaje de -2 a 2 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s por 5 ciclos. En la figura 22, se muestra el voltamperograma de PT1, en el observa un pico catódico a los -1.74 V y un  $E_{Red. onset} = -1.06$  V, con este valor podemos calcular el nivel energético LUMO, siguiendo la Ecuación 8, obtenemos un  $E_{LUMO} = -3.38$  eV. Utilizando la  $E_{g óptica}$  de PT1 (2.3 eV) y despejando la ecuación 9, podemos determinar el nivel  $E_{HOMO}$  en -5.48 eV (Ecuación 11).

$$E_{HOMO} = E_g + E_{LUMO} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$E_{HOMO} = 2.1 \text{ eV} + 3.38 \text{ eV}$$

$$E_{HOMO} = 5.48 \text{ eV}$$

Tal como describe Chen *et al.*, en el 2009, en su estudio de polímeros semiconductores con potencial aplicación en celdas solares, el valor de  $E_g$  superior a 2 eV nos indica que el polímero conjugado puede acoplarse como semiconductor portador de huecos tipo  $p$  en un sistema híbrido y de acuerdo con

los niveles energéticos obtenidos del polímero PT1, se buscaría un material semiconductor tipo *n* con un LUMO superior a los -3.38 eV y HOMO superior a los -5.48 para un preferente acoplo en un sistema híbrido [67].

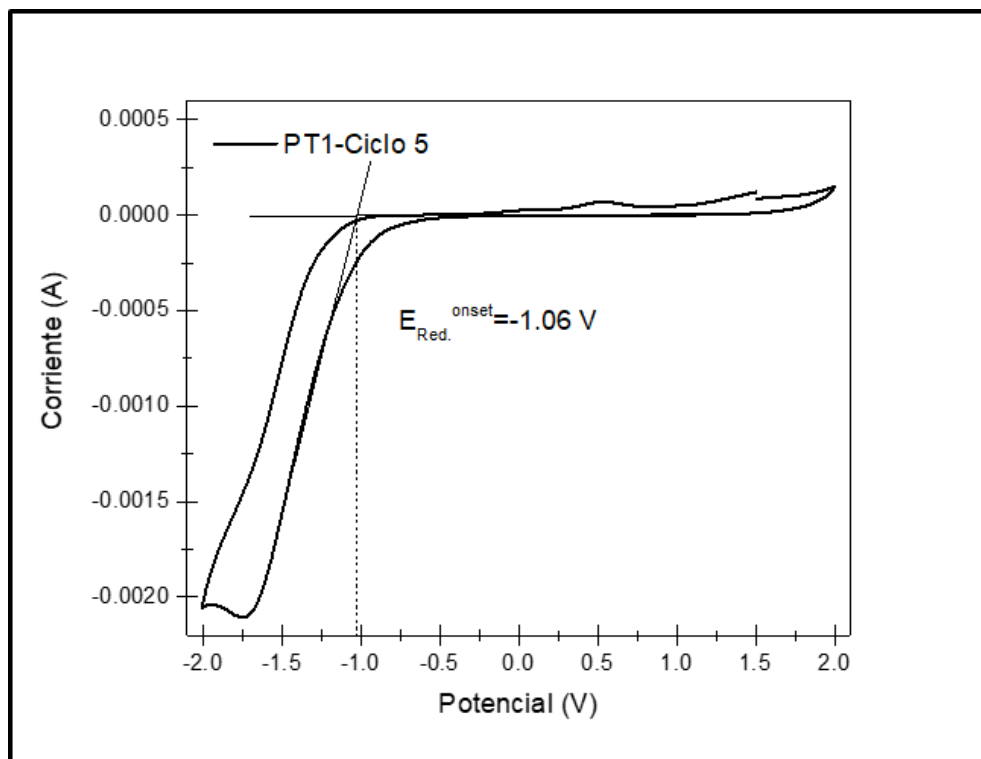


Figura 22. Voltamperometría cíclica de PT1-Ciclo 5.

Por último, se caracterizó eléctricamente el polímero PT1 con un ensayo de conductividad. Esta prueba se realizó en una película del polímero PT1 depositada sobre vidrio (espesor= 513 nm), en donde se pintaron dos contactos de carbono y sobre ellos se colocaron los electrodos del picoamperímetro (Figura 23). Para el ensayo se aplicó un voltaje de 0 a 5 V con intervalos de 0.5 V, alcanzando una corriente de  $1.69993 \times 10^{-7}$  A, donde la curva I-V obedece la



ley de ohm la cual se puede observar en la figura 24 donde se muestra la línea de tendencia. En la Tabla 2, se enlistan los parámetros del ensayo de conductividad del polímero PT1, con los cuales siguiendo la ecuación 6 se determina la conductividad en  $1.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , esta conductividad cae en el rango de materiales semiconductores  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ , además comparado con polímeros conjugados reportados en la literatura, también representa una buena conductividad para un polímero sin dopar ( $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [68].

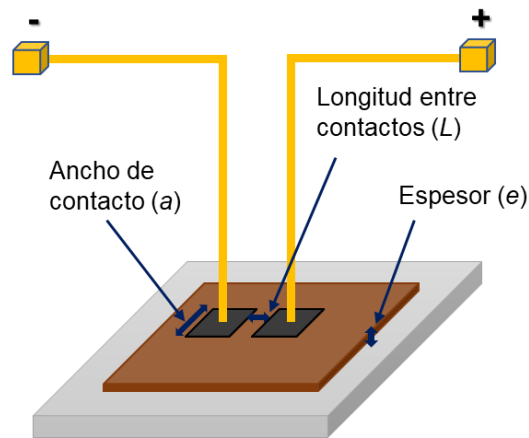


Figura 23. Esquema de ensayo de conductividad.

Tabla 2. Parámetros de ensayo de conductividad de PT1.

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>e (cm)</i>	<i>L (cm)</i>	<i>a (cm)</i>	<i><math>\sigma</math> (<math>\text{S.cm}^{-1}</math>)</i>
29316173.54	0.0000513	0.18	0.1	$1.2 \times 10^{-3}$

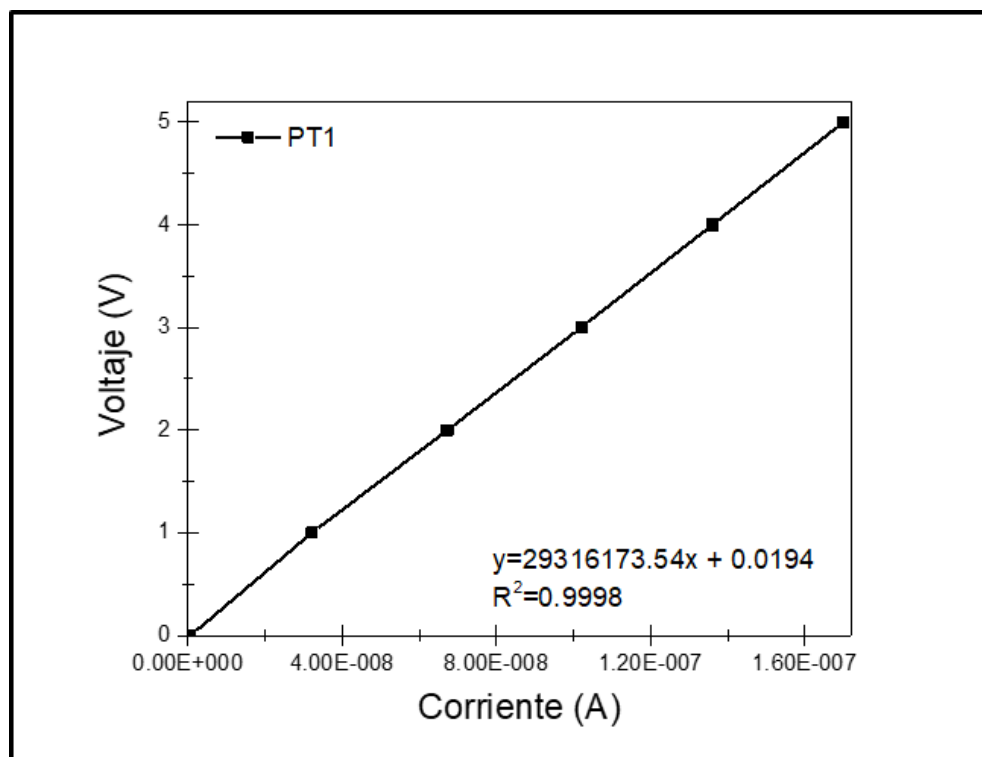


Figura 24. Curva I-V de PT1.

#### 4.3. Polimerización entre el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona (PT1H).

En el siguiente punto se discutirá la caracterización estructural y óptica de polímero semiconductor generado por la condensación aldólica del 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído y la hexanona. Este polímero es nombrado PT1H.

#### 4.3.1. Caracterización estructural y térmica de PT1H por FT-IR, GPC y DTA-TG.

De la misma manera que se analizó estructuralmente los grupos funcionales de PT1, para PT1H se realizó el estudio por FT-IR (Figura 25) donde las principales bandas características se observan a los  $1083\text{ cm}^{-1}$ ,  $1493\text{ cm}^{-1}$  y  $1578\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los grupos C-O (anillo etilendioxi posición 3' y 4', estiramiento), C-H (alifáticos, flexión), C=C (heterociclo, estiramiento) y C-H (alifáticos, estiramiento), respectivamente. Al igual que PT1 comparado con el monómero precursor S1 hay una disminución de intensidad de la banda del carbonilo (C=O, estiramiento) a los  $1714\text{ cm}^{-1}$  y el aumento de intensidad de la banda correspondiente al doble enlace de la cadena conjugada (C=C, estiramiento) a los  $1642\text{ cm}^{-1}$  en PTH1, característico de la conjugación que ahora existe en el polímero. La banda correspondiente a los  $3417\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la impureza del agua, el cual fue el disolvente que se utilizó para los lavados del material. Cabe destacar la principal diferencia con el polímero PT1 (Figura 19) es la cadena alquílica adicionada al carbono  $\alpha$  al carbonilo, por tanto, las bandas correspondientes a los carbonos alifáticos (C-H, estiramiento) a los  $2865\text{-}2955\text{ cm}^{-1}$  son más intensas y definidas en el polímero PTH1 (Figura 25) [57].

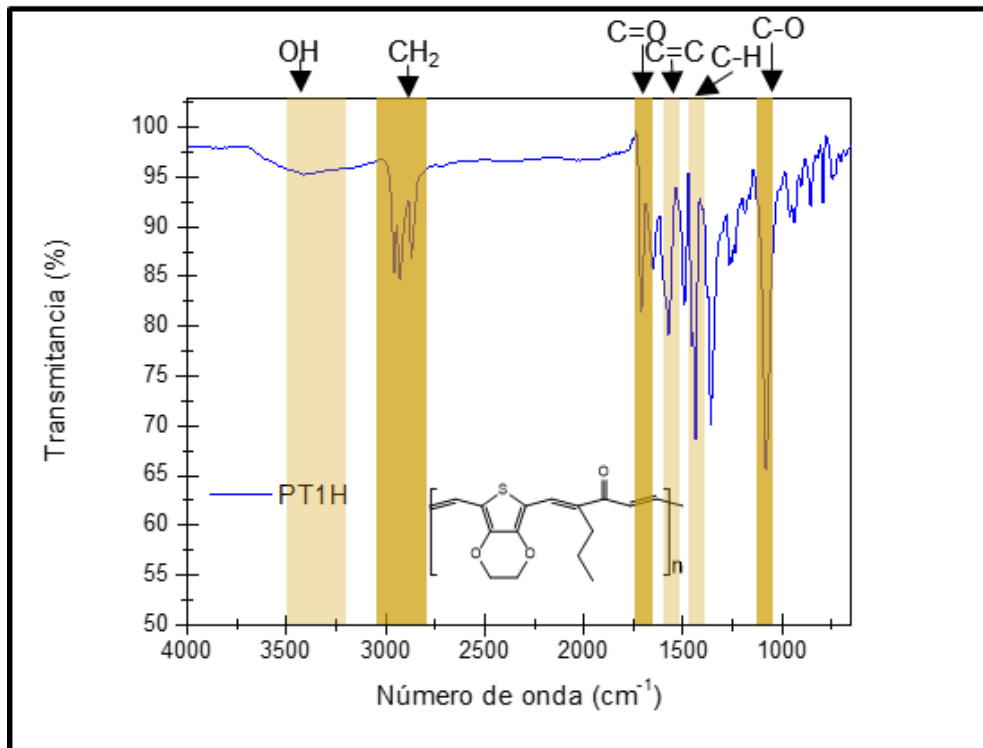
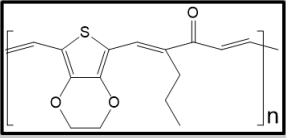


Figura 25. Espectro FT-IR de PTH1.

Para determinar el peso molecular, se realizó un análisis por GPC, en el cual se utilizó como fase móvil THF con flujo de 1 mL/min. y como referencia poliestireno. Se determinó el  $M_n$  en 1442 g/mol, el  $M_w$  en 3764 g/mol y un polidispersidad de 2.6114 (Tabla 3). Esta polidispersidad es mayor que la del polímero PT1 (1.6538), pero se encuentra dentro de los valores estándares para polímeros semiconductores (rango  $PDI \approx 0.5-3.5$ ) [69]. Con el  $M_n$  y el peso molecular de cada monómero evaluado en 262 g/mol, se determinó el grado de polimerización (valor de  $n$ ) en 5.6. Al igual que PT1, el grado de polimerización es bajo, comparado con polímeros industriales, pero comparado con la literatura de polímeros semiconductores como en el de trabajo de Cabriaes *et al.* en el 2004 [51], donde

el de grado de polimerización de sus polímeros es de 4 unidades, nuestro polímero cae dentro del promedio, aun así, PT1H recibe una clasificación polimérica de copolímero oligomérico.

Tabla 3. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT1H.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
<p style="text-align: center;"><b>PT1H</b></p> 	<b>1442</b>	<b>3764</b>	<b>2.6114</b>

Se realizó un análisis termogravimétrico-térmico diferencial para conocer las propiedades térmicas del polímero PT1H (Figura 26), en el TG se observa una pérdida de masa alrededor del 3 % que es atribuida al disolvente con el que se lavó el material y este también se podía observar en los análisis de FT-IR. Además, se observó que polímero cuenta con un estado térmico previo a su descomposición, siendo a los 266°C con una pérdida de masa del 34 %, el cual es atribuido a una oxidación polimérica, posterior a este evento viene una segunda pérdida de masa de 35 % a los 456 °C la cual es atribuida a la descomposición. Análogamente en el DTA se observan tres picos endotérmicos, uno de 100 μV y dos de 10 μV, a los 475 °C, 514 °C y 572 °C, respectivamente. Estos procesos endotérmicos son atribuidos al proceso de oxidación y degradación del polímero. El proceso de oxidación el cual sufre el polímero viene

acompañado de estados de transición como lo son la temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización y temperatura de fusión, los cuales se observan en el DTA a las temperaturas de 223 °C, 280 °C y 317 °C, respectivamente, con picos endotérmicos de 5  $\mu\text{V}$ . Estos procesos no son tan definidos debido al tamaño de cadena del polímero PT1H.

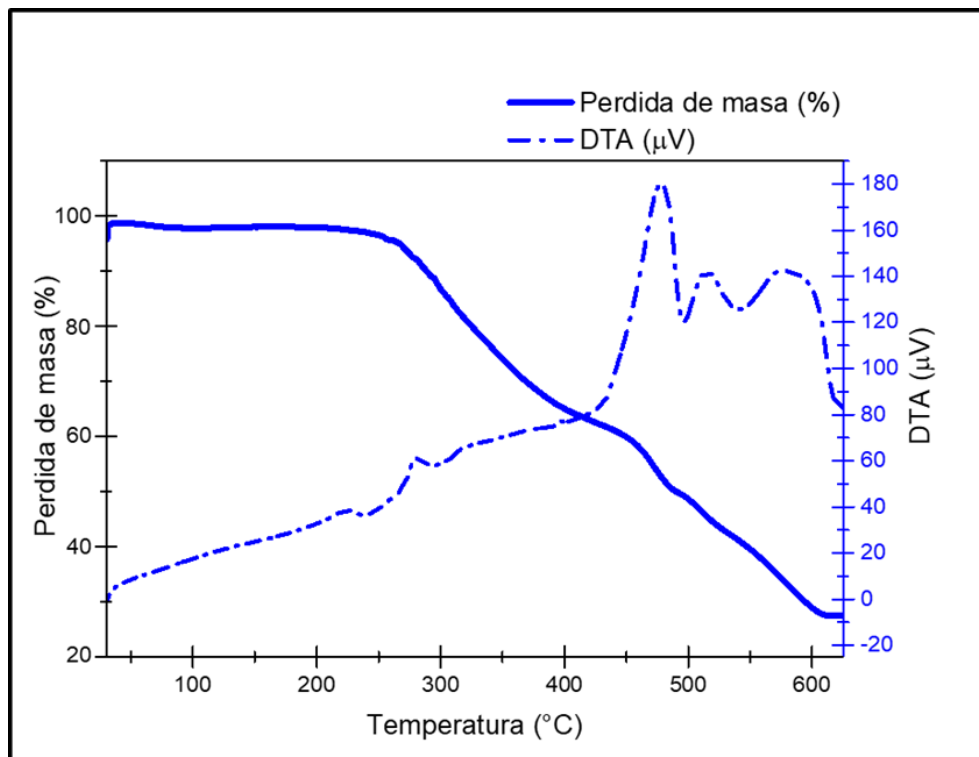


Figura 26. Termograma DTA-TG de PT1H.

#### 4.3.2. Caracterización optoelectrónica de PT1H por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.

Además, para conocer las características ópticas de absorción y emisión del polímero semiconductor, se caracterizó PT1H por medio de UV-Vis y PL (solución

de 0.1 mg/mL de polímero en etanol). En la figura 27, se muestra el espectro UV-Vis para el polímero PT1H, en él se puede observar las bandas del tipo bipolarón al igual que en el espectro de PT1 (Figura 21). La primera  $\lambda_{\text{máx}}$  a los 270 nm es atribuida a la transición de  $\pi\text{-}\pi^*$  y la segunda  $\lambda_{\text{máx}}$  a los 357 nm es atribuida a el efecto de transferencia de carga intramolecular y de la misma manera que PT1, PT1H presenta este efecto por el heteroátomo de oxígeno del grupo etilendioxi. A través de la tangente y la línea base del segundo bipolarón se determinó la  $\lambda_{\text{abs}}=430$  nm, y con esta última se evaluó la  $E_{\text{g}\text{óptica}}$  en 2.3 eV correspondiente al polímero conjugado. Este aumento en  $E_{\text{g}\text{óptica}}$  de PTH1 comparado con PT1 es atribuido a la pérdida de conjugación por el cambio estructural en copolímero debido a que la hexanona al no ser simétrica como la acetona podría estar variando la alternación de bloques monoméricos. Los diferentes protones ácidos en la hexanona aumentan el número de nucleófilos posibles y por tanto las combinaciones a formar de monómeros en la condensación aldólica. La alternación de los bloques monoméricos A (derivado de EDOT) y B (hexanona) conforman un sistema conjugado donador-aceptor lo cual se demuestra con la formación de bipolarones mencionados, donde el derivado del EDOT es el donador de  $e^-$  y la parte cetónica es el aceptor. La conjugación heterociclo-heterociclo es la que aporta mayor conjugación por los heteroátomos por tanto al estar más separados en distancia por las alternaciones cetónicas la energía de banda prohibida se esperaría que aumente. De acuerdo con la literatura como presenta Gonzales *et al.* en el 2007, las  $E_{\text{g}\text{óptica}}$  para polímeros tipo *p* sintetizados por condensación aldólica están en el rango de 2-3 eV, lo cual no

necesariamente es una desventaja debido a que amplía el rango de acoplo con un semiconductor tipo  $n$  en un sistema híbrido para una celda solar y por otro lado cuenta con potencial aplicación como material de estudio para OLEDs [70]. Para el análisis fotoluminiscente, se excitó la muestra a una longitud de onda de 460 nm. En la figura 28, se muestra el espectro PL para PT1H, en él se observa una señal de emisión a una  $\lambda_{\text{máx.}} = 555$  nm y es atribuida a la conjugación  $\pi$ - $\pi^*$ , con un desplazamiento de Stokes de 95 nm. También, el polímero PT1H presenta la ventaja sobre PT1 en la solubilidad que aporta la cadena alquílica la cual se vio mejorada y es una propiedad importante para una potencial fabricación de películas y la aplicación en celdas solares [47,71-72].

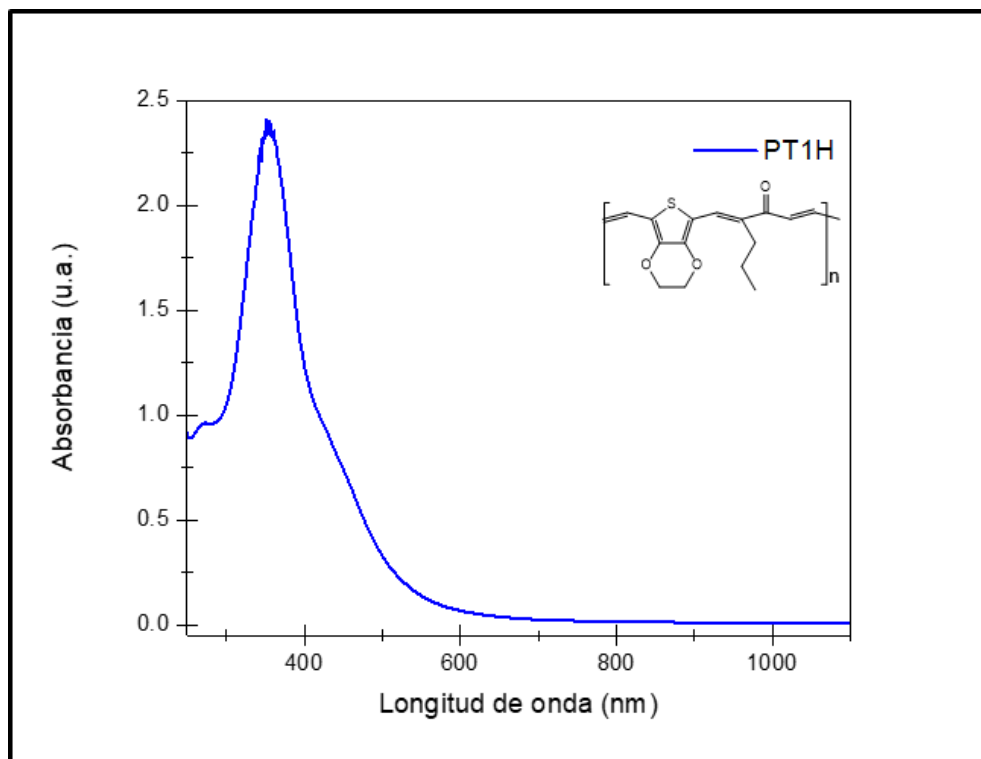


Figura 27. Espectro UV-Vis de PT1H.



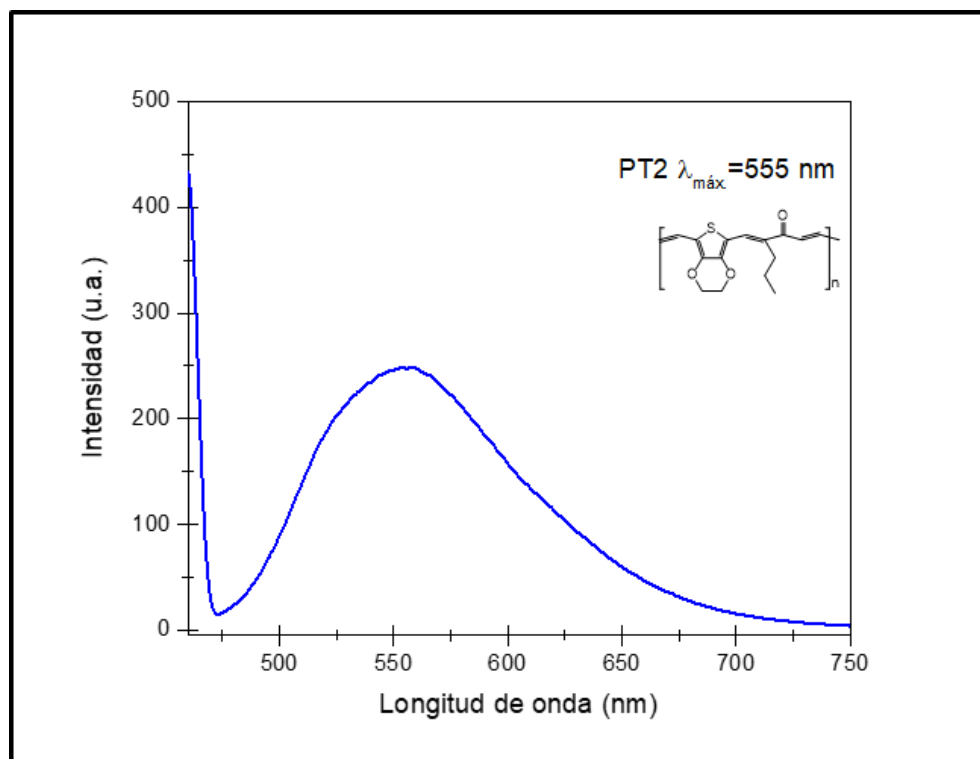


Figura 28. Espectro PL de PT1H.

Con el fin de conocer los niveles energéticos del polímero PT1H se determinaron por la técnica de voltamperometría cíclica, bajo las mismas condiciones del sistema de PT1, variando solo el electrodo de trabajo por uno de película de PT1H depositada sobre ITO. En la figura 29, se muestra el voltamperograma de PT1H, en el observa un pico catódico a los -1.74 V y un  $E_{\text{Red.}}^{\text{onset}} = -0.94$  V, con este valor podemos calcular el nivel energético LUMO, siguiendo la ecuación 8, obteniendo un  $E_{\text{LUMO}} = -3.5$  eV. Utilizando la  $E_{\text{g}^{\text{óptica}}}$  de PT1H (2.3 eV) y la ecuación 11, podemos determinar el nivel  $E_{\text{HOMO}}$  en -5.8 eV. Al igual que el polímero PT1, la energía de banda prohibida de PT1H superior a 2 eV, nos indica que el polímero conjugado puede acoplarse como semiconductor portador de

huecos tipo  $p$  en un sistema híbrido y de acuerdo con los niveles energéticos obtenidos del polímero PT1H, se buscaría un material semiconductor tipo  $n$  con un LUMO superior a los -3.5 eV y HOMO superior a los -5.8 eV para un preferente acoplo en un sistema híbrido.

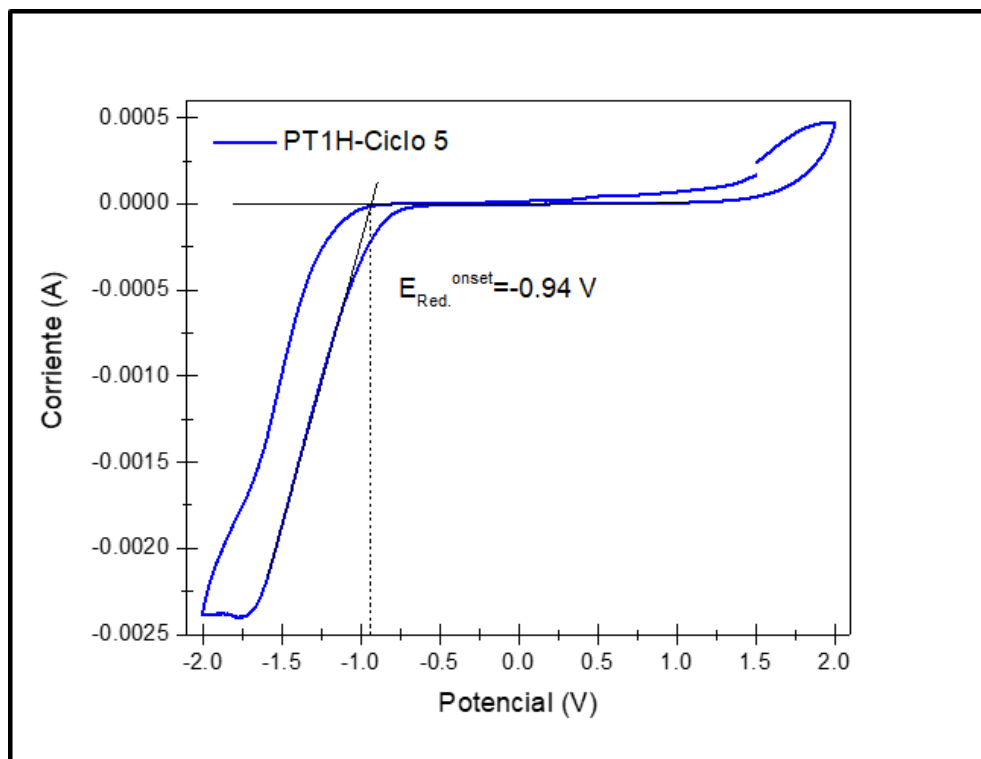


Figura 29. Voltamperometría cíclica de PT1H- Ciclo 5.

También se caracterizó eléctricamente el polímero PT1H a través de un ensayo de conductividad. Esta prueba se realizó en una película del polímero PT1H depositada sobre vidrio (espesor= 188 nm), en donde se pintaron dos contactos de carbono y sobre ellos se colocaron los electrodos del picoamperímetro. Para el ensayo se aplicó un voltaje de 0 a 5 V con intervalos de 0.5 V, alcanzando una

corriente de  $7.74486 \times 10^{-9}$  A. En la figura 30 está representado este ensayo por medio de su curva I-V, la cual muestra la línea de tendencia, lo que nos dice que sigue la ley de Ohm. En la Tabla 4 se enlistan los parámetros del ensayo de conductividad del polímero PT1H, con los cuales siguiendo la ecuación 6 se determina la conductividad en  $1.3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , esta conductividad se encuentra en el rango de materiales semiconductores  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ . Comparado con polímeros conjugados reportados en la literatura, también representa una conductividad promedio para un polímero sin dopar ( $1 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ), además la conductividad de PT1H es inferior que PT1, lo cual tiene congruencia con los resultados ópticos previos en los cuales PT1 presenta una menor  $E_g$  y por lo cual se esperaría una mayor fotoconductividad.

Tabla 4. Parámetros de ensayo de conductividad de PT1H.

<i>Resistencia (<math>\Omega</math>)</i>	<i>e (cm)</i>	<i>L (cm)</i>	<i>a (cm)</i>	<i><math>\sigma</math> (<math>\text{S.cm}^{-1}</math>)</i>
636218167.8	0.0000188	0.15	0.1	$1.3 \times 10^{-4}$

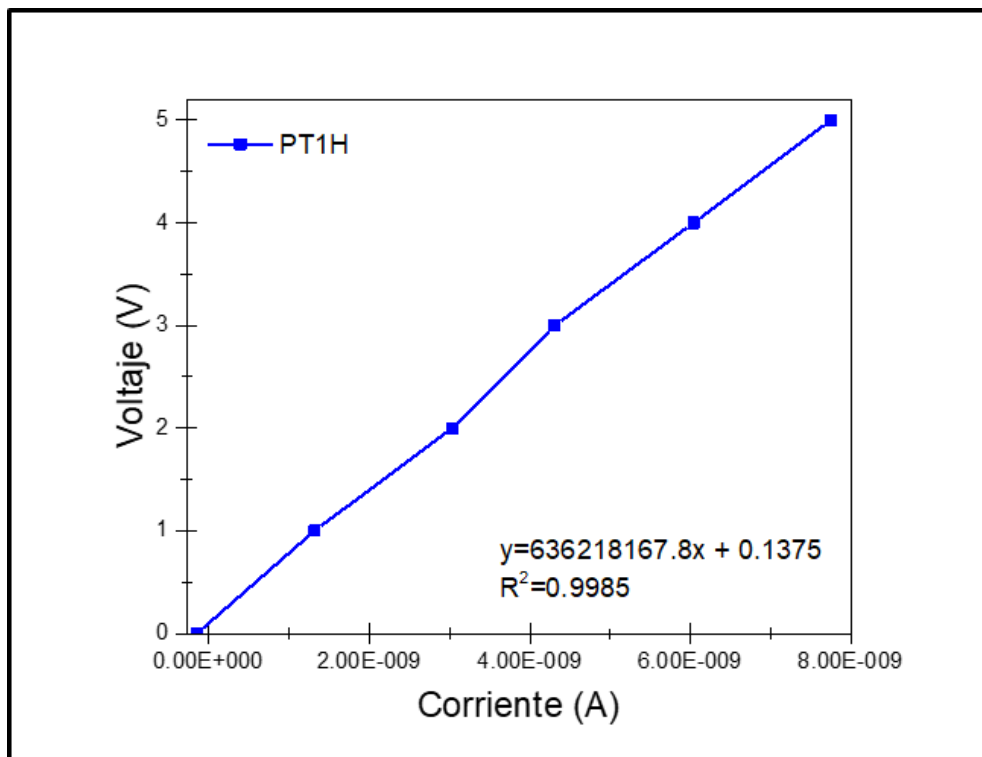


Figura 30. Curva I-V de PT1H.

#### 4.4. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona (PT2).

En el siguiente punto se discutirá la caracterización estructural y óptica del polímero semiconductor generado por la condensación aldólica del 2,5-tiofendicarboxaldehído y la acetona. Este polímero es nombrado PT2.

#### 4.4.1. Caracterización estructural y térmica de PT2 por FT-IR, GPC y DTA-TG.

También se realizó un análisis estructural de los grupos funcionales para el polímero semiconductor PT2, por medio de FT-IR (Figura 31), las principales bandas características se observan a los  $1428\text{ cm}^{-1}$ ,  $1539\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1662\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponde a los grupos C-H (alifáticos, flexión), C=C (heterociclo, estiramiento), C=C (cadena conjugada, estiramiento) y C=O (carbonilo, estiramiento), respectivamente. Comparando PT2 con PT1 difiere principalmente que no tiene el grupo anillo etilendioxi en la posición 3' y 4' del heterociclo, el cual se ve reflejado en el espectro de PT2 (la Figura 32) donde no se presenta la banda alrededor de los  $1100\text{ cm}^{-1}$  a diferencia de PT1 (Figura 19) que la presenta intensamente a los  $1077\text{ cm}^{-1}$ . Otra diferencia apreciable de un espectro a otro es la aparición de la banda intensa a los  $694\text{ cm}^{-1}$  del grupo correspondiente a la insaturación *cis* del heterociclo (H-C=C-H, flexión) en PT2 al no tener el grupo etilendioxi en la posición 3' y 4'. Cabe destacar que las bandas de baja intensidad en el rango  $2852\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$  en PT2 no son atribuidas a carbonos alifáticos como en el polímero PT1 (mayor intensidad), en el espectro de PT2 son atribuidas al grupo C=C-H (alquenos aromáticos, estiramiento), ya que en muchas ocasiones este tipo de bandas son traslapadas si la molécula presenta carbonos alifáticos como en PT1, pero se pueden diferenciar en este caso por su intensidad. Por último, al igual que en los otros polímeros presentados anteriormente se presenta una banda correspondiente a los

3391  $\text{cm}^{-1}$  (-OH, estiramiento), esta es atribuida a la impureza del agua, el cual fue el disolvente con el que se lavó el material [57].

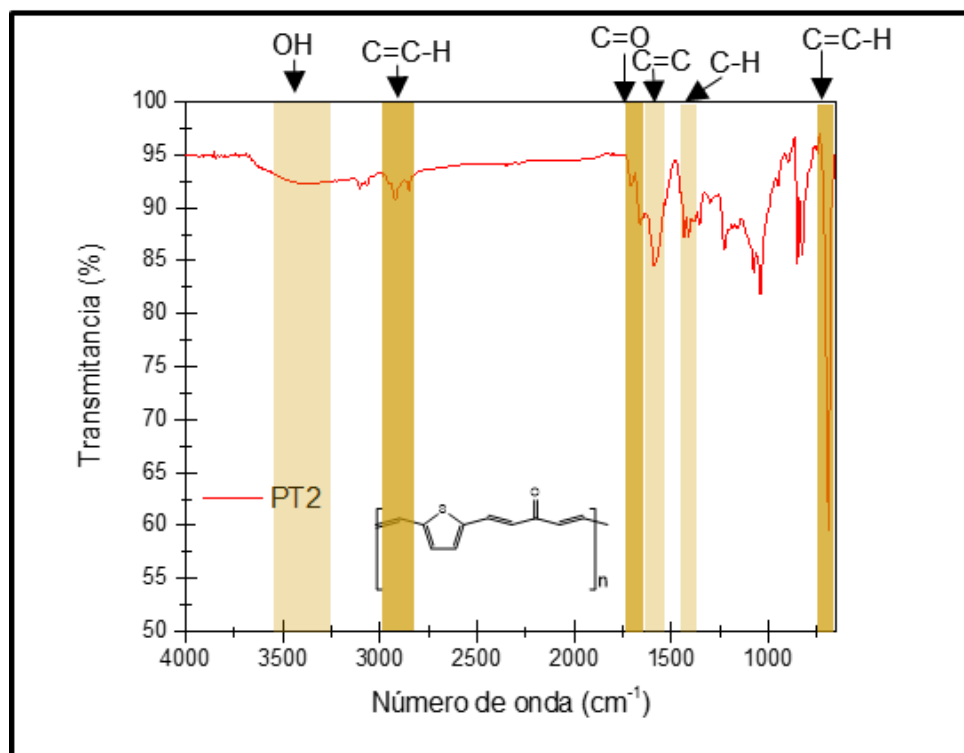
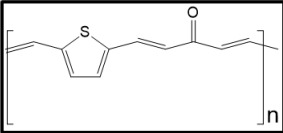


Figura 31. Espectro FT-IR de PT2.

Con el fin de determinar el peso molecular, se realizó un análisis por GPC, en el cual se utilizó como fase móvil THF con flujo de 1 mL/min. y como referencia poliestireno. Se determinó el  $M_n$  en 882 g/mol, el  $M_w$  en 1895 g/mol y una polidispersidad de 2.1501 (Tabla 5). Esta polidispersidad es mayor que la de PT1 (1.6538), pero se encuentra en el rango de PDI para polímeros semiconductores (rango  $\text{PDI} \approx 0.5-3.5$ ). También con el  $M_n$  y el peso molecular de cada monómero evaluado en 162 g/mol, se determinó el grado de polimerización (valor de  $n$ ) en

5.43. Este valor comparado con la literatura de polímeros semiconductores como en el de trabajo de Gunathilake *et al.* en el 2013 [47], donde el de grado de polimerización de sus polímeros es de 6.9-22 unidades, nuestro polímero se encuentra alrededor del promedio, pero al igual que PT1H, el polímero PT2 recibe la clasificación una clasificación polimérica de oligómero.

Tabla 5. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT2.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
<p style="text-align: center;"><b>PT2</b></p> 	<b>882</b>	<b>1895</b>	<b>2.1501</b>

Se realizó un análisis termogravimétrico-térmico diferencial con el fin de conocer las propiedades térmicas del polímero PT2 (Figura 32), en el TG se observa una pérdida de masa alrededor del 6 % que es atribuida al disolvente con el que se lavó el material y este también se podía observar en los análisis de FT-IR. Además, se observó que polímero cuenta con un estado térmico previo a su descomposición, siendo a los 221 °C con una pérdida de masa del 10 %, el cual es atribuido a una oxidación polimérica, posterior a este evento viene una segunda pérdida de masa de 48 % a los 340 °C la cual es atribuida a la descomposición. Análogamente en el DTA se observan cuatro picos endotérmicos, dos de 150 μV y dos de 50 μV (alternados), a los 248 °C, 300 °C,

358 °C y 415 °C, respectivamente. Estos procesos endotérmicos son atribuidos los procesos de oxidación y degradación del polímero.

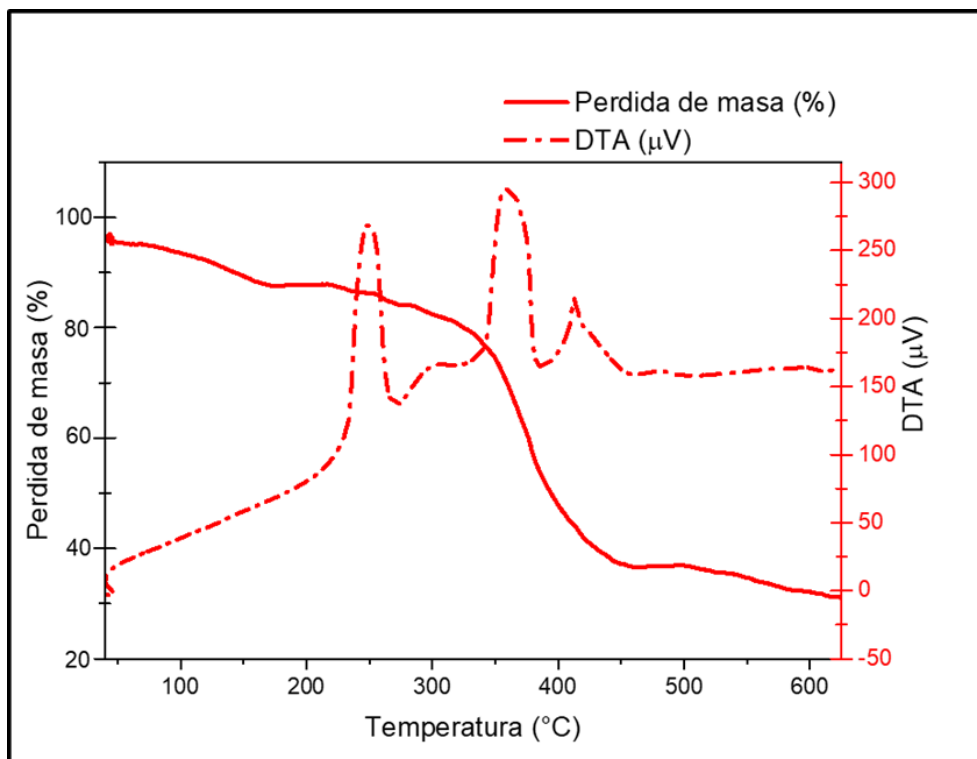


Figura 32. Termograma DTA-TG de PT2.

#### 4.4.2. Caracterización optoelectrónica de PT2 por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.

Para conocer las características ópticas de absorción y emisión del polímero semiconductor, se caracterizó PT2 por medio de UV-Vis y PL (solución de 0.1 mg/mL de polímero en etanol). En la figura 33, se muestra el espectro UV-Vis para el polímero PT2, en él se puede observar una sola banda del tipo polarón



atribuida a la transición de  $\pi$ - $\pi^*$  a los 322 nm con la cual a través de su tangente y la línea base, se determinó la  $\lambda_{\text{abs}}$  a los 498 nm, y con esta última se evaluó la  $E_{\text{g}^{\text{óptica}}}$  en 2.49 eV correspondiente al polímero conjugado. Al igual que la literatura el polímero PT1 derivado del EDOT presenta una menor  $E_{\text{g}^{\text{óptica}}}$  que el polímero derivado del tiofeno PT2. En la figura 33 el efecto de bipolarones no se observa por la falta del heteroátomo de oxígeno del grupo etilendioxi, por tanto, el efecto de transferencia de carga intramolecular no es apreciable en el polímero. Para el análisis fotoluminiscente, se excitó la muestra a una longitud de onda de 380 nm. En la figura 34, se muestra el espectro PL para PT2, en él se observa una señal de emisión a una  $\lambda_{\text{máx.}} = 530$  nm y es atribuida a la conjugación  $\pi$ - $\pi^*$ , con un desplazamiento de Stokes de 150 nm.

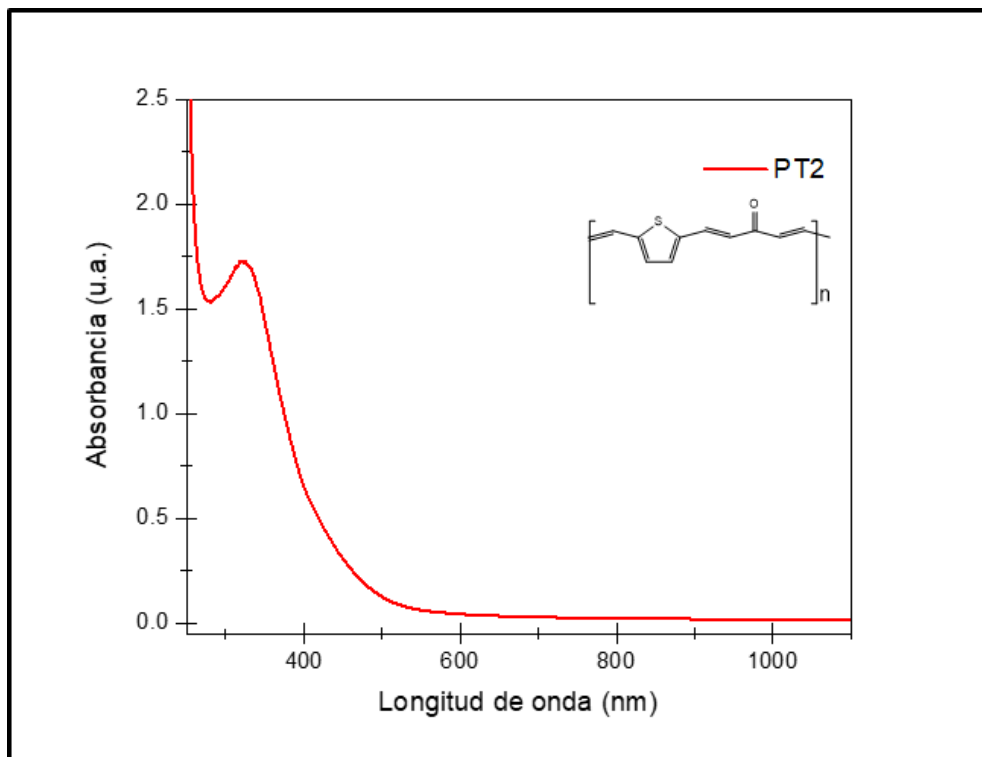


Figura 33. Espectro UV-Vis de PT2.

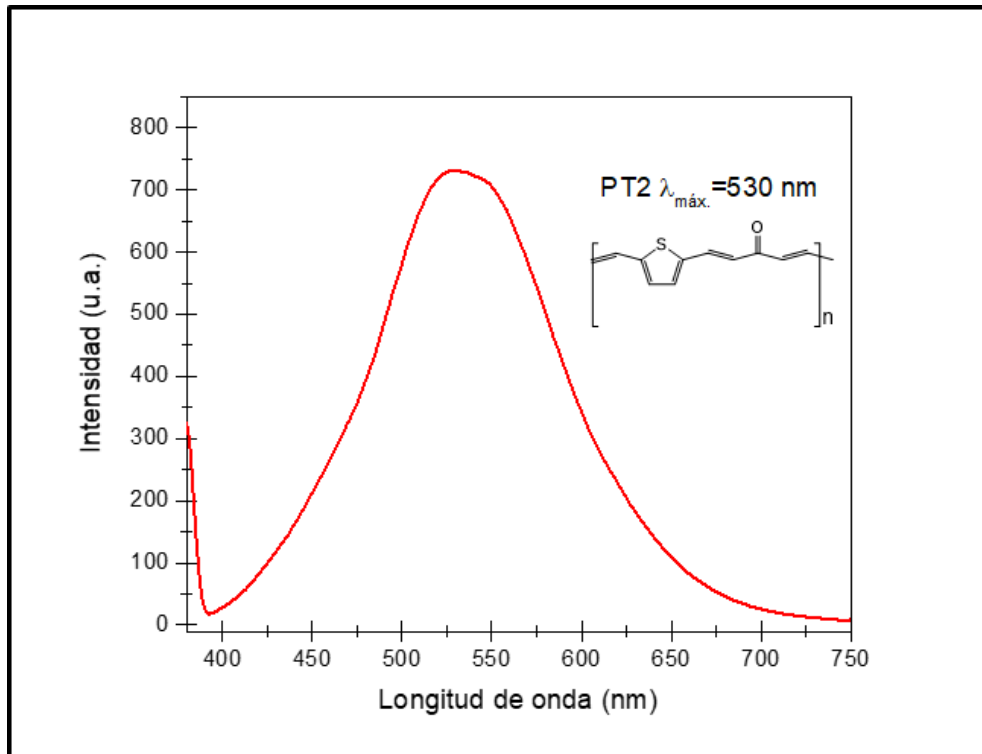


Figura 34. Espectro PL de PT2.

Para determinar los niveles energéticos del polímero PT1H se analizó por la técnica de voltamperometría cíclica, bajo las siguientes condiciones: un sistema de 3 electrodos (electrodo de trabajo: PT1H sobre ITO, electrodo de referencia: Ag/AgCl, contraelectrodo: Pt) en un electrolito de TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M en acetonitrilo, aplicando un rango de voltaje de -2 a 2 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s por 5 ciclos. En la figura 35, se muestra el voltamperograma de PT2, en el que se observa un pico catódico a los -1.81 V y un  $E_{\text{Red. onset}} = -0.83$  V, con este valor podemos calcular el nivel energético LUMO, siguiendo la ecuación 8 obtenemos un  $E_{\text{LUMO}} = -3.61$  eV. Utilizando la  $E_{\text{g óptica}}$  de PT2 (2.48 eV) y la ecuación 11, podemos determinar el nivel  $E_{\text{HOMO}}$  en -6.09 eV. También como los polímeros anteriores, PT2 tiene una energía de banda prohibida superior a 2 eV, esto nos indica que el polímero conjugado puede acoplarse como semiconductor portador de huecos tipo *p* en un sistema híbrido y de acuerdo con los niveles energéticos obtenidos del polímero PT1H, se buscaría un material semiconductor tipo *n* con un LUMO superior a los -3.61 eV y HOMO superior a los -6.09 eV para un acople en un sistema híbrido.

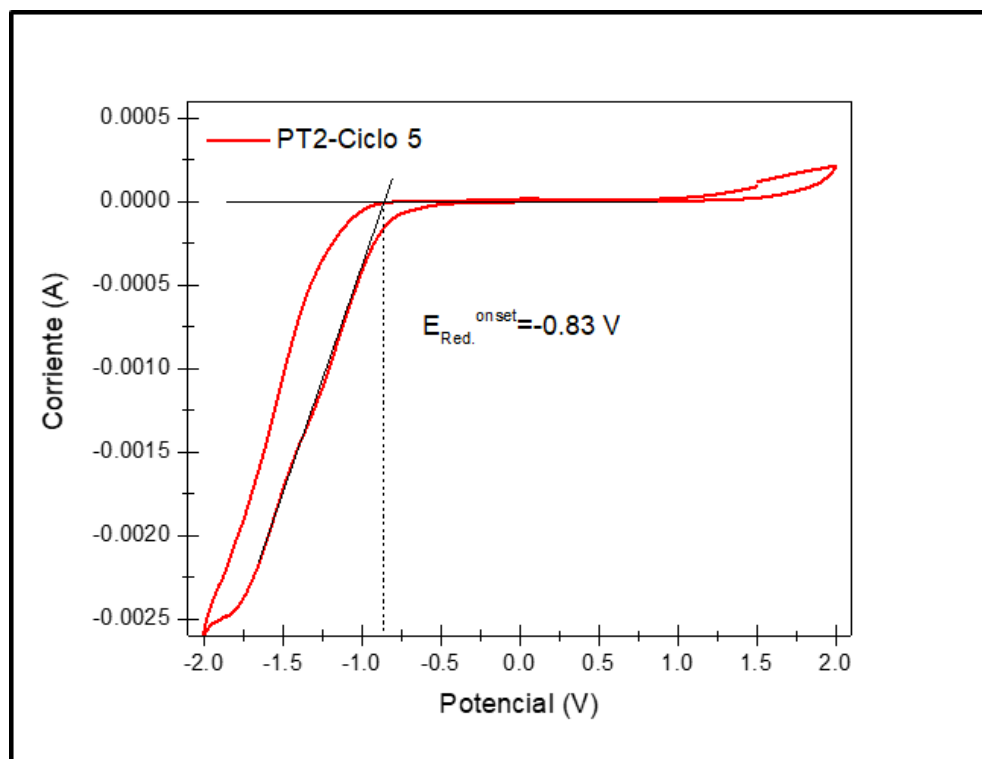


Figura 35. Voltamperometría cíclica de PT2- Ciclo 5.

Por otro lado, se caracterizó eléctricamente el polímero PT2 a través de un ensayo de conductividad. Esta prueba se realizó en una película del polímero PT2 depositada sobre vidrio (espesor= 2444 nm), en donde se pintaron dos contactos de carbono y sobre ellos se colocaron los electrodos del picoamperímetro. Para el ensayo se aplicó un voltaje de 0 a 5 V con intervalos de 0.5 V, alcanzando una corriente de  $1.32074 \times 10^{-7}$  A. En la figura 36 se muestra este ensayo por medio de su curva I-V, la cual muestra la línea de tendencia, lo que nos dice que sigue la ley de Ohm. En la Tabla 6 se enlistan los parámetros del ensayo de conductividad del polímero PT2, con los cuales siguiendo la Ecuación 6 se determina la conductividad en  $9.8 \times 10^{-5} S.cm^{-1}$ . Comparado con

polímeros conjugados reportados en la literatura, también representa una conductividad dentro del promedio para un polímero sin dopar ( $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>), además la conductividad de PT2 es inferior que PT1, lo cual tiene congruencia con los resultados ópticos previos en los cuales PT1 presenta una menor  $E_g$ , por tanto, también demostrando que el grupo etilendioxi unido al polímero favorece las propiedades eléctricas al mejorar el sistema conjugado.

Tabla 6. Parámetros de ensayo de conductividad de PT2.

Resistencia ( $\Omega$ )	$e$ (cm)	$L$ (cm)	$a$ (cm)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
37900572.14	0.0002444	0.18	0.2	$9.8 \times 10^{-5}$

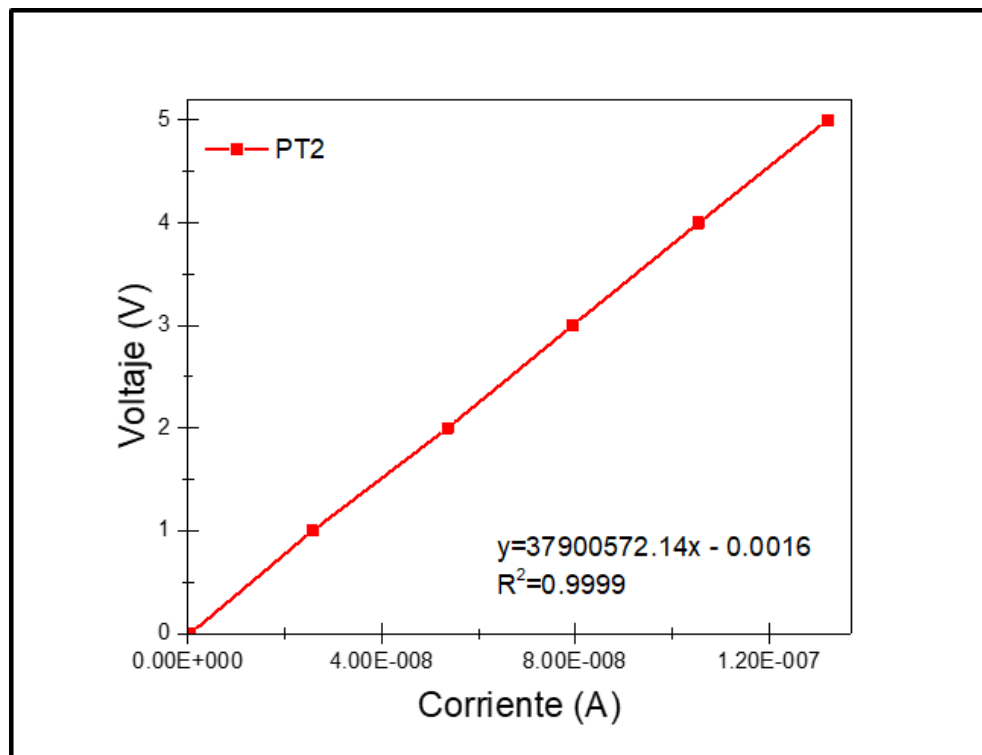


Figura 36. Curva I-V de PT2.

#### **4.5. Polimerización entre el 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona (PT2H).**

En el siguiente punto se discutirá la caracterización estructural y óptica de polímero semiconductor generado por la condensación aldólica del 2,5-tiofendicarboxaldehído y la hexanona. Este polímero es nombrado PT2H.

##### **4.5.1. Caracterización estructural y térmica de PT2H por FT-IR, GPC y DTA-TG.**

Para identificar los principales grupos funcionales y como análisis estructural se realizó un análisis FT-IR del polímero semiconductor PT2H (Figura 37), las principales bandas características se observan a los  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1649\text{ cm}^{-1}$  y  $1707\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los grupos C-H (alifáticos, flexión), C=C (heterociclo, estiramiento), C=C (cadena conjugada, estiramiento) y C=O (carbonilo, estiramiento), respectivamente. Realizando un análisis comparativo entre PT2H con PT1H difiere principalmente que no tiene el grupo etilendioxi en la posición 3' y 4' del heterociclo adicionado el cual se ve reflejado en el espectro de PT2H (la Figura 37) donde no se presenta banda alrededor de los  $1100\text{ cm}^{-1}$  a diferencia de PT1H (Figura 25) que la presenta intensamente a

los  $1083\text{ cm}^{-1}$ . También se pueden diferenciar por la aparición de la banda intensa a los  $694\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la insaturación *cis* del heterociclo (H-C=C-H, flexión) en el espectro de PT2H, al no tener el anillo del grupo etilendioxi (igual que cuando se comparó los polímeros PT1 con PT2). Por otro lado, comparando PT2H con PT2, se destaca que las bandas a los  $2865\text{-}2955\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los carbonos alifáticos (C-H, estiramiento) son más intensas y definidas debido a la cadena alquílica que se adiciona al carbono  $\alpha$  al carbonilo cuando se varió la acetona por la hexanona. Por último, también se presenta una banda a los  $3410\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo -OH, (estiramiento) que es atribuido a la impureza del agua, el cual fue el disolvente con el que se lavó el material [57].

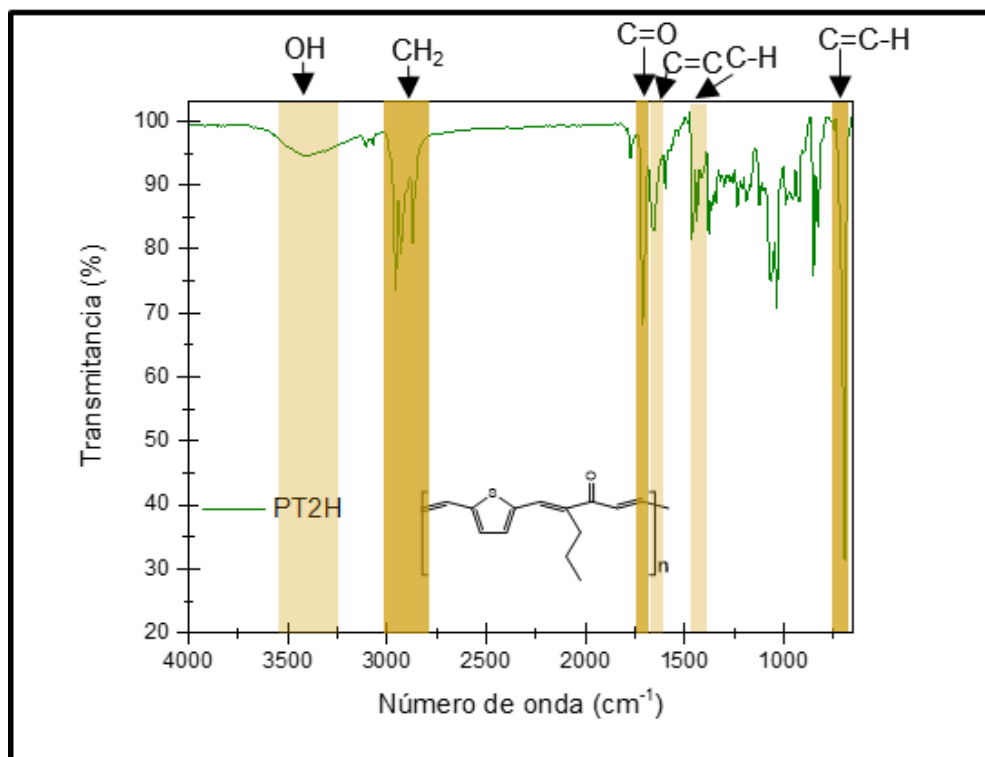


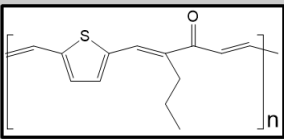
Figura 37. Espectro FT-IR de PT2H.

Por otro lado, con el fin de determinar el peso molecular, se realizó un análisis por GPC, en el cual se utilizó como fase móvil THF con flujo de 1 mL/min. y como referencia poliestireno. Se determinó el  $M_n$  en 1370 g/mol, el  $M_w$  en 4866 g/mol y un polidispersidad de 3.5518 (Tabla 7). Esta polidispersidad es la mayor de los cuatro polímeros y aunque se encuentra alrededor del rango de PDI para polímeros semiconductores (rango  $PDI \approx 0.5-3.5$ ), hay poca homogeneidad en sus cadenas poliméricas. Por otro lado, con el  $M_n$  y el peso molecular de cada monómero evaluado en 204 g/mol, se determinó el grado de polimerización (valor de  $n$ ) en 6.71. Este valor también es poco homogéneo por la alta polidispersidad, y se encuentra alrededor de los grados de polimerización de PT1H y PT2, por



tanto, el polímero PT2H recibe la clasificación una clasificación polimérica de oligómero.

Tabla 7. Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y polidispersidad (PDI) de PT2H.

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
<p><b>PT2H</b></p> 	<b>1370</b>	<b>4866</b>	<b>3.5518</b>

Con el fin de conocer las propiedades térmicas de polímero PT2H, se realizó un análisis termogravimétrico (Figura 38) y un análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC) (Figura 39). En el termograma Tg de PT1H, se observa una pérdida de masa alrededor del 1 % que es atribuida al disolvente con el que se lavó el material y este también se podía observar en los análisis de FT-IR. Además, se observó que polímero se descompone a partir de los 227 °C con una pérdida de masa del 68 %. Por otro lado, en la figura 39, se observa que el proceso endotérmico en el rango de -12 a -15 mW decrece y por tanto se asigna la Tg (temperatura de transición vítrea) en el rango de temperatura correspondiente de 96 a 150 °C, físicamente el polímero en este rango de temperatura se comportaba de manera viscosa, esto característico de un polímero termoplástico.

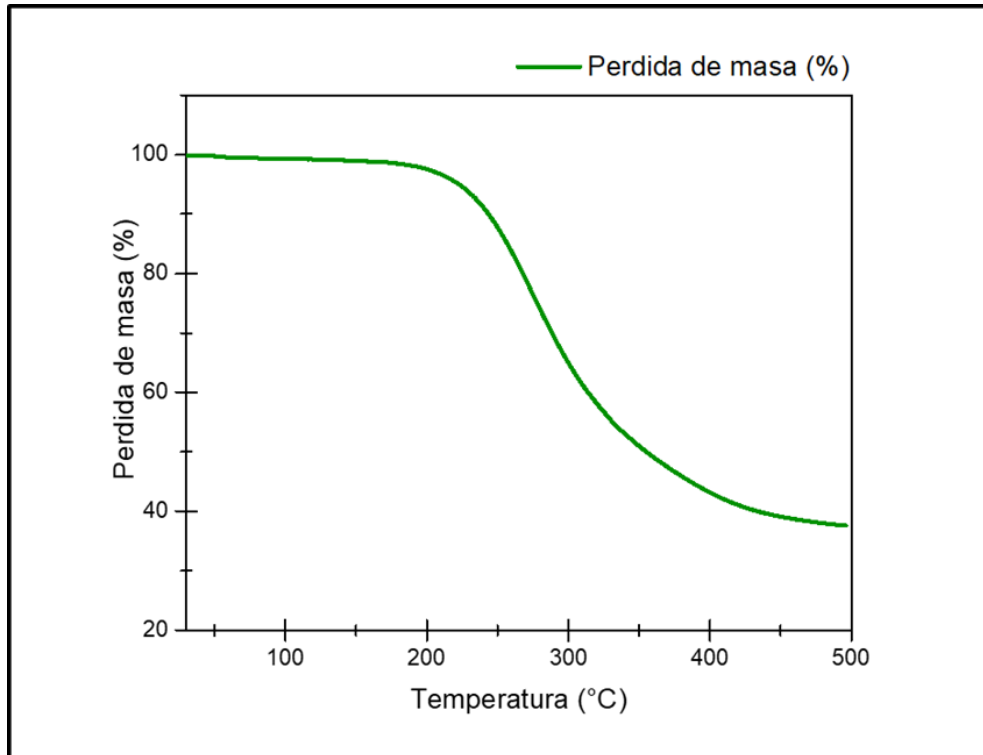


Figura 38. Termograma TG de PT2H.

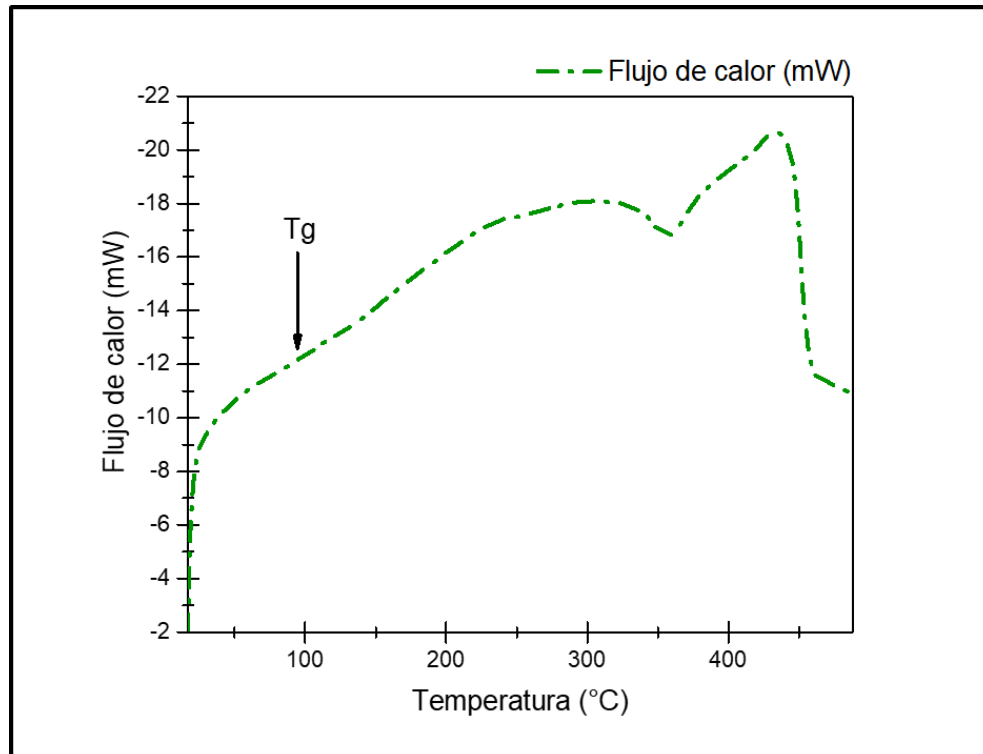


Figura 39. Termograma DSC de PT2H.

#### 4.5.2. Caracterización optoelectrónica de PT2H por UV-Vis, PL, ensayo de conductividad y voltamperometría cíclica.

Por otro lado, para conocer las características ópticas de absorción y emisión del polímero conjugado, se caracterizó PT2H por medio de UV-Vis y PL (solución de 0.1 mg/mL de polímero en etanol). En la figura 40, se muestra el espectro UV-Vis para el polímero PT2H, en él se puede observar la banda del tipo polarón al igual que en el espectro de PT2 (Figura 33). Para PT2H se observa una  $\lambda_{\text{máx}} = 333$  nm atribuida a la transición de  $\pi-\pi^*$ , con la cual se determinó por medio de su tangente y la línea base, la  $\lambda_{\text{abs}}$  a los 432 nm y con esta se evaluó la  $E_{\text{g}\text{óptica}}$  en 2.87 eV correspondiente al polímero semiconductor. Aunque su  $E_{\text{g}\text{óptica}}$  es superior a 2.5 eV, este se encuentra dentro de la región visible (superior a los 400 nm) por tanto tiene potencial aplicación en una celda solar híbrida acoplándolo con un material inorgánico semiconductor. Además, el polímero PT2H presenta la ventaja sobre PT2 en la solubilidad que aporta la cadena alquílica, la cual también se vio mejorada y es una propiedad importante para la potencial fabricación de películas y la aplicación en celdas solares.

Para el análisis fotoluminiscente, se excitó la muestra a una longitud de onda de 390 nm. En la figura 41, se muestra el espectro PL para PT2H, en él se observa una señal de emisión a una  $\lambda_{\text{máx.}} = 487$  nm y es atribuida a la conjugación  $\pi-\pi^*$ , con un desplazamiento de Stokes de 97 nm.

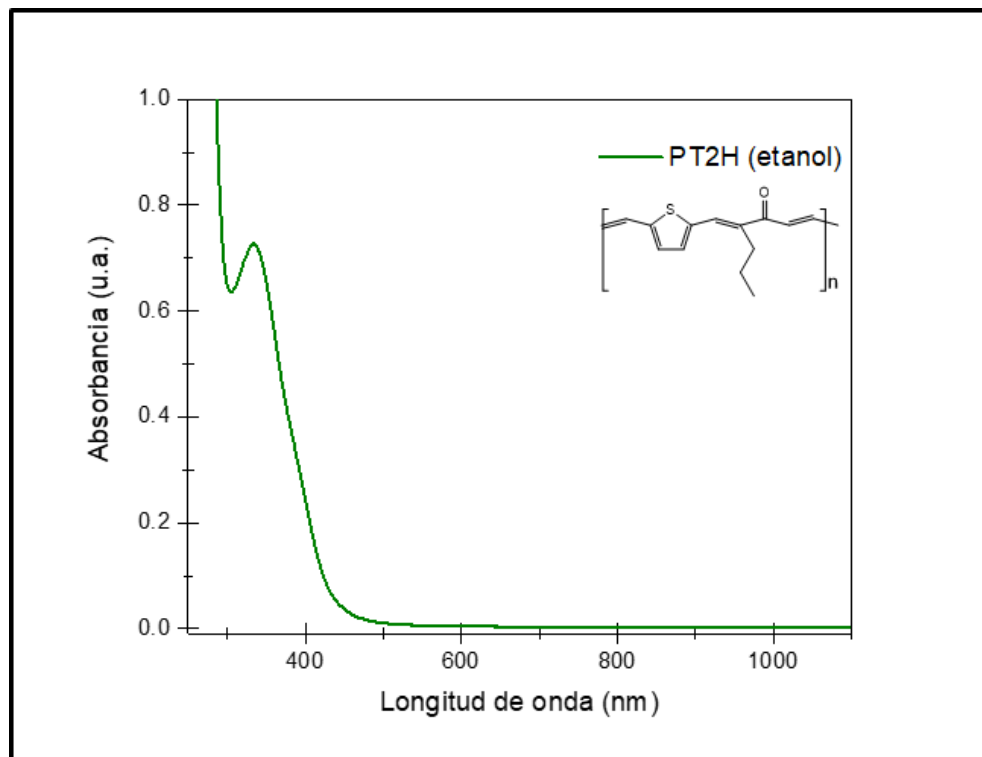


Figura 40. Espectro UV-Vis de PT2H.

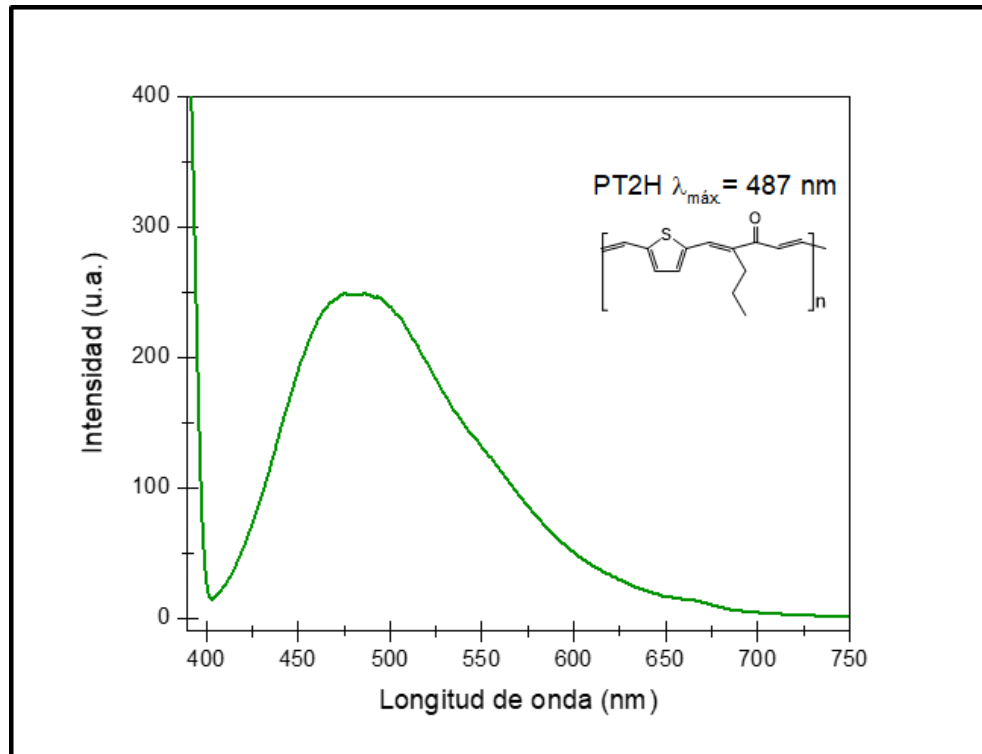


Figura 41. Espectro PL de PT2H.

Con el fin de determinar los niveles energéticos del polímero PT2H, se analizó por la técnica de voltamperometría cíclica, bajo las mismas condiciones del sistema de PT2, variando solo el electrodo de trabajo por uno de película de PT2H depositada sobre ITO. En la figura 42, se muestra el voltamperograma de PT1, en el observa un pico catódico a los -1.82 V y un  $E_{\text{Red. onset}} = -0.94$  V, con este valor podemos calcular el nivel energético LUMO, siguiendo la ecuación 8, obteniendo un  $E_{\text{LUMO}} = -3.5$  eV. Utilizando la  $E_{\text{g óptica}}$  de PT2H (2.87eV) y la ecuación 11, podemos determinar el nivel  $E_{\text{HOMO}}$  en -6.37 eV. También como los polímeros anteriores, PT2H tiene una energía de banda prohibida superior a 2 eV, esto nos indica que el polímero conjugado puede acoplarse como semiconductor portador de huecos tipo *p* en un sistema híbrido y de acuerdo con los niveles energéticos obtenidos del polímero PT1H, se buscaría un material semiconductor tipo *n* con un HOMO superior a los -3.5 eV y LUMO superior a los -6.37 eV para un preferente acoplo en un sistema híbrido.

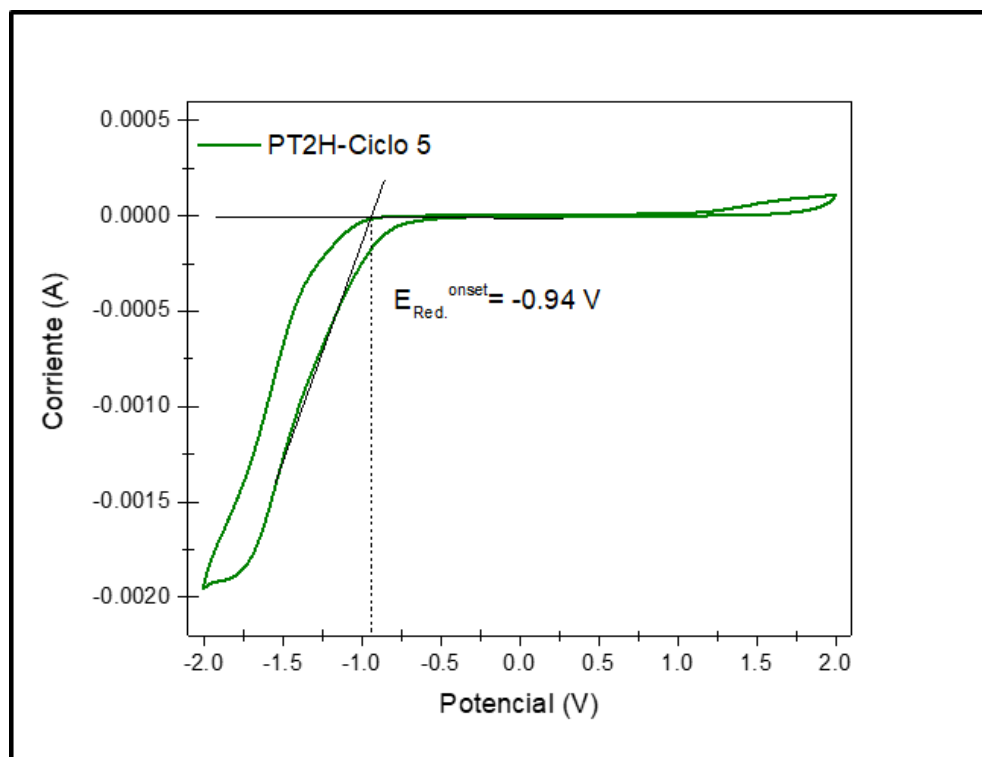


Figura 42. Voltamperometría cíclica de PT2H.

Por último, se caracterizó eléctricamente el polímero PT2H con un ensayo de conductividad. Esta prueba se realizó en una película del polímero PT2H depositada sobre vidrio (espesor= 2499 nm), en donde se pintaron dos contactos de carbono y sobre ellos se colocaron los electrodos del picoamperímetro. Para el ensayo se aplicó un voltaje de 0 a 5 V con intervalos de 0.5 V, alcanzando una corriente de  $4.33914 \times 10^{-8}$  A. En la figura 43 está representado este ensayo por medio de su curva I-V la cual sigue la ley de Ohm. En la Tabla 8 se enlistan los parámetros del ensayo de conductividad del polímero PT2H, con los cuales siguiendo la ecuación 6 se determina la conductividad en  $6.5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , esta

conductividad, aunque baja se encuentra dentro del rango de materiales semiconductores  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^6$  S.cm<sup>-1</sup>.

Tabla 8. Parámetros de ensayo de conductividad de PT2H.

Resistencia ( $\Omega$ )	$e$ (cm)	$L$ (cm)	$a$ (cm)	$\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )
112380156.8	0.0002499	0.2	0.1	$6.5 \times 10^{-5}$

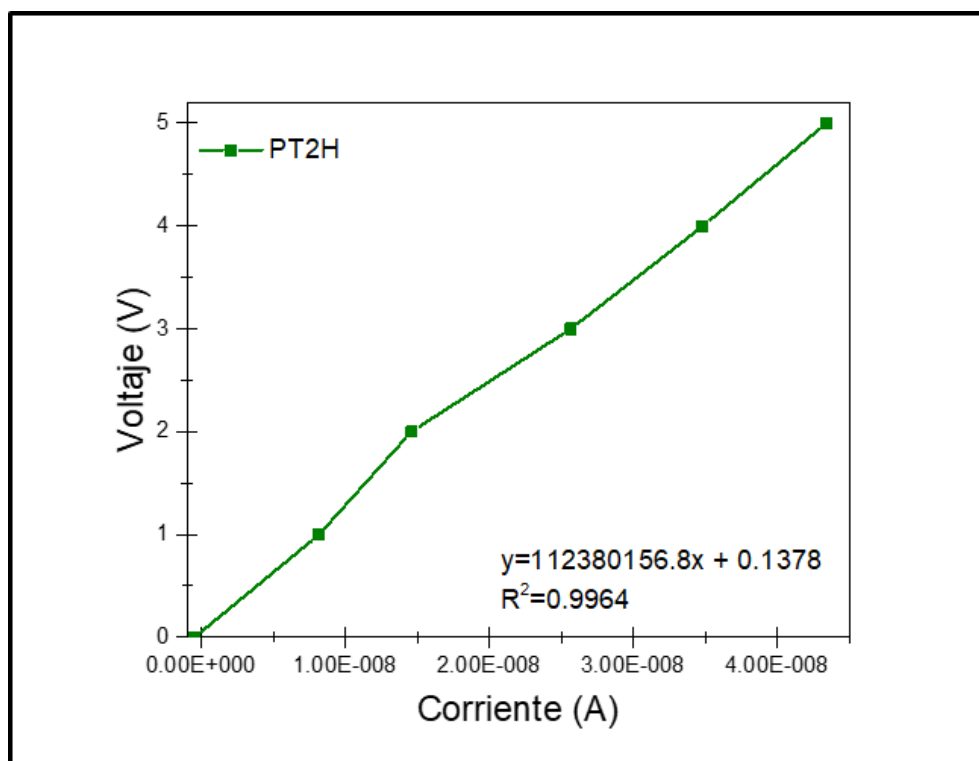


Figura 43. Curva I-V de PT2H.

#### 4.6. Análisis comparativo de propiedades de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H.

Analizando los cuatro espectros UV-Vis de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H, figuras 21, 27, 33 y 40 respectivamente, podemos destacar que la principal

diferencia de bipolarones característicos para los polímeros con el grupo etilendioxi, lo cual corrobora que la deformación de geometría y aporte de carga por los heteroátomos de oxígeno producen el efecto de transferencia de carga intramolecular en estos polímeros y por tanto disminuye su  $E_{g\text{óptica}}$  comparando los polímeros derivados de EDOT (PT1 y PT1H) con respecto a los derivados de tiofeno (PT2 y PT2H). Comparando directamente PT2H con PT2 al igual que cuando se compara PT1H con PT1, las energías de banda prohibida se ven incrementadas y son atribuidas a la modificación estructural producidas por monómero cetónico el cual para la hexanona al no ser simétrica produce menor regio-regularidad, Ying *et al.*, en el 2017, explican en su estudio sobre la regio-regularidad de polímeros semiconductores, que esta impacta directamente en las propiedades optoelectrónicas, modificando el sistema conjugado [73].

De acuerdo con la Tabla 9 podemos observar que la energía de banda prohibida de los cuatro polímeros sintetizados en el presente trabajo se encuentra dentro del rango de polímeros sintetizados vía condensación aldólica (2 a 3 eV). Estos valores presentan congruencia con del grado de polimerización debido a que PT1 con mayor grado de polimerización ( $n=19$ ) presenta la menor  $E_{g\text{óptica}}$  (2.1 eV) y por tanto se pierde menor conjugación. También la polidispersidad nos da una idea la regio-regularidad en el polímero, debido a que una mayor homogeneidad nos permite un mejor empaquetamiento, siendo PT1 quien presenta una mejor polidispersidad cercana a 1 teniendo como resultado un mejor sistema conjugado de los cuatro polímeros, por otro lado, el polímero PT2H, el cual presento la polidispersidad más alta de 3.5 tiene la  $E_{g\text{óptica}}$  menos estrecha (2.87 eV). Como



resumen de los niveles energéticos HOMO-LUMO se muestra el diagrama de los cuatro polímeros semiconductores en la figura 44. De manera general para los cuatro polímeros se tiene un amplio rango de trabajo para un potencial acoplamiento con un semiconductor tipo *n* en una celda solar híbrida y sus niveles HOMO-LUMO se encuentran dentro del promedio para materiales orgánicos semiconductores (-2 eV a 7 eV) [74].

Por otro lado, analizando los espectros PL de los 3 polímeros (Figuras 28, 34 y 41) se observa que el polímero PT1H tiene una mayor longitud de onda (555 nm) esto por el portador de carga del grupo etilendioxi-, lo cual tiene congruencia con los análisis ópticos de absorción, también comparando los 3 espectros PL se observa que tanto PT1H y PT2H tienen un desplazamiento Stokes alrededor de los 96 nm mientras que PT2 un desplazamiento de 150 nm, esto se le puede atribuir al mismo efecto de la regio-regularidad que está siendo afectada por el monómero cetónico y lo cual hace que se pierda mayor conjugación para los polímeros alquílicos, esto también daría una posible explicación de por qué no se observa la señal de emisión del polímero PT1, ya que en un análisis análogo se esperaría la señal de emisión 150 nm por encima de los 620 nm (770 nm). Estos análisis corroboran la actividad en la región visible de los polímeros semiconductores.

Analizando las conductividades de los cuatro polímeros siguen la tendencia de las propiedades ópticas, siendo el polímero PT1 quien tiene mejor conductividad (menor  $E_g$ ) y el polímero PT2H quien tiene más baja conductividad (mayor  $E_g$ ), esto relacionado al efecto de fotoconductividad [75]. Además, el polímero PT2H

y PT1H tienen menor conductividad que sus análogos de heterociclos sin hexanona como precursor, pero presentan mejor solubilidad frente a solventes como THF, metanol, etanol, diclorometano, acetona y hexano, esto atribuido a la cadena alquilada unida al polímero, lo cual lo hace ventajoso en la potencial fabricación de películas.

Por último, comparando las termoestabilidades de los cuatro polímeros se destaca que sus temperaturas de descomposición son más altas para los polímeros alquilados PT1H y PT2H comparados con sus análogos PT1 y PT2, respectivamente. Siendo los polímeros alquilados quienes mostraron el estado de temperatura de transición vítrea, observados en los análisis de DTA y DSC, estos estados son los responsables de prolongar la descomposición alrededor de 10 °C, comparados con sus análogos. Todos los polímeros superan los 200 °C por lo cual son buenos para la potencial aplicación en celdas solares híbridas.

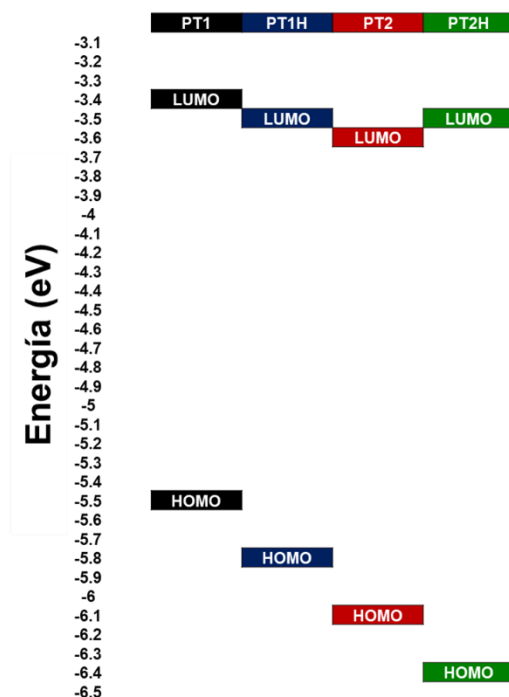


Figura 44. Diagrama energético HOMO-LUMO de PT1, PT1H, PT2 y PT2H.

Tabla 9. Comparación de propiedades de los polímeros PT1, PT1H, PT2 y PT2H.

Propiedad	Polímero			
	PT1	PT1H	PT2	PT2H
Solubilidad	Poca solubilidad en etanol y THF.	Metanol, etanol, THF, diclorometano, acetona y hexano.	Poca solubilidad en etanol y THF.	Metanol, etanol, THF, diclorometano, acetona y hexano.
Grupo alquílico $\text{CH}_2\text{CH}_3$ (FT-IR)	x	2700-3000 $\text{cm}^{-1}$ (intenso y definido).	x	2700-3000 $\text{cm}^{-1}$ (intenso y definido).
Grupo etilendioxo $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (FT-IR)	$\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$	x	x
Grupo carbonílico $\text{C}=\text{O}$ y doble enlace conjugado $\text{C}=\text{C}$ conjugado (FT-IR)	1590-1750 $\text{cm}^{-1}$	1590-1750 $\text{cm}^{-1}$	1590-1750 $\text{cm}^{-1}$	1590-1750 $\text{cm}^{-1}$
Grado de polimerización (n)	19	5.6	5.43	6.71
Termoestabilidad	250 °C	266 °C	221 °C	227 °C
Polidispersidad (PDI)	1.6538	2.6114	2.1501	3.5518
$E_{g\text{óptica}}$	2.1 eV	2.3 eV	2.49 eV	2.87 eV
Conductividad	$1.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$	$9.8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$	$6.5 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$
Desplazamiento de Stokes (PL)	-	$\approx 96 \text{ nm}$	$\approx 150 \text{ nm}$	$\approx 96 \text{ nm}$
Rendimiento	89 %	88 %	93 %	91 %

## CAPITULO 5

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realizó la síntesis de un nuevo compuesto, el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2) (p.f. 129 °C) a partir de EDOT. La síntesis se realizó a través de dos reacciones consecutivas de Vilsmeier-Hack, primero se obtuvo el 3,4-etilendioxitiofen-2-carboxaldehído (S1) y posteriormente el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído (S2).

El análisis por FT-IR, permitió corroborar la presencia de los grupos funcionales presentes en la estructura de la molécula disustituida con grupos aldehídos, presentando la señal característica de los carbonilos C=O  $1650\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición del grupo C-H ( $3100\text{ cm}^{-1}$ ), cuando se sustituye en esta posición por el aldehído.

El análisis por RMN- $^1\text{H}$ , permitió corroborar la caracterización estructural de la molécula con la presencia de las señales de los protones de los aldehídos ( $\delta= 9.31\text{ ppm}$ ,  $J= 2\text{ H}$ ) y los protones de los grupos alifáticos ( $\delta= 3.9\text{ ppm}$ ,  $J= 4\text{ H}$ ). El análisis por UV-Vis indica que las moléculas sintetizadas son activas en la región visible y que presentan un aumento en la  $\lambda_{\text{máx.}}$  a medida que la molécula es sustituida por grupos aldehído.

Se sintetizaron polímeros conjugados PT1, PT1H, PT2, y PT2H vía condensación aldólica variando los heterociclos disustituídos 2,5-tiofendicarboxaldehído y el 3,4-etilendioxitiofen-2,5-dicarboxaldehído, y las acetonas propanona y hexanona.

Por medio de un análisis FT-IR permitió corroborar la caracterización estructural de los grupos funcionales presentes en los polímeros semiconductores, presentando la señal característica de los carbonilos C=O aproximadamente a los  $1700\text{ cm}^{-1}$  y el doble enlace C=C  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Además, los resultados de GPC nos indican que los compuestos sintetizados son oligómeros, siendo PT1 quien presenta mayor grado de polimerización ( $n=19$ ) y una mayor homogeneidad de acuerdo con su polidispersidad, lo cual impacta favorablemente en las propiedades optoelectrónicas.

Los análisis térmicos indican que los polímeros tienen una estabilidad térmica por debajo de los  $220\text{ °C}$ , siendo valores térmicamente aceptables para una potencial celda solar.

Los análisis por UV-Vis y PL indican que los polímeros semiconductores sintetizados presentan actividad en la región visible (mayor a  $400\text{ nm}$ ) siendo el polímero PT1 (derivado del EDOT) quien obtuvo un estimado de  $E_{g\text{óptica}}$  más estrecho de  $2.1\text{ eV}$  frente al polímero PT2 (derivado del tiofeno), esto atribuido al grupo etilendioxi quien aporta  $e^-$ , para la conjugación del polímero. También se determinaron los niveles energéticos HOMO y LUMO en rangos de  $-6.4\text{ eV}$  a  $-3.4\text{ eV}$ , lo cual es una ventana amplia para un posterior acoplamiento con semiconductores tipo  $n$  en una celda solar híbrida.

Por último, se hicieron mediciones de conductividad, las cuales siguen el mismo patrón de comportamiento favorable que las mediciones ópticas, siendo la del polímero PT1 quien presento mejor conductividad de  $1.2 \times 10^{-3}\text{ S.cm}^{-1}$ , mientras que la más baja fue la del polímero PT2H. Por otro lado, PT1 presenta menor

solubilidad en solventes como etanol, THF, diclorometano y hexano, lo cual es una ventaja de los polímeros alquilados PT1H y PT2H que son completamente solubles en dichos solventes, y esto representa una ventaja para la potencial fabricación de películas híbridas.

## REFERENCIAS

- [1] Creus, S. A. (2004). *Energías Renovables*. Barcelona, España. Editorial: Ceysa.
- [2] Fossil Fuels <http://www.energy.ox.ac.uk/fossil-fuels/> Consultado el 30/08/2016 a las 22:17
- [3] Fossil Fuels <http://www.lenntech.com/greenhouse-effect/fossil-fuels.htm> Consultado el 30/08/2016 a las 23:03
- [4] Fossil fuel energy consumption in México <http://www.tradingeconomics.com/mexico/fossil-fuel-energy-consumption-percent-of-total-wb-data.html> Consultado 13/09/2016 a las 21:34
- [5] Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S., y Tiffany, D. (2006). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(30), 11206–10. <http://doi.org/10.1073/pnas.0604600103>
- [6] Sector de energías renovables en México [http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias\\_perfil\\_del\\_sector](http://mim.promexico.gob.mx/wb/mim/energias_perfil_del_sector) Consultado 13/09/2016 a las 21:26
- [7] Al Abdullah, K., Al Alloush, F., y Salame, C. (2014). Investigation of the monocrystalline silicon solar cell physical behavior after thermal stress by AC Impedance Spectra. *Energy Procedia*, 50, 30–40.
- [8] Dore, J., Evans, R., Schubert, U., Eggleston, B. D., Ong, D., Kim, y K., Green, (2012). Thin film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallisation. *Prog. Photovolt.*, 1-6.
- [9] Fang, J., Chen, Z., Wang, N., Bai, L., y Hou, G. (2014). Improvement in performance of hydrogenated amorphous silicon solar cells with hydrogenated intrinsic amorphous silicon oxide p/i buffer layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 394–398.
- [10] Raugei, M., Bargigli, S., y Ulgiati, S. (2007). Life cycle assessment and energy pay-back time of advanced photovoltaic modules: CdTe and CIS compared to poly-Si. *Energy*, 32, 1310–1318.
- [11] Ananthakumar, S., Ramkumar, J., y Babu, S. M. (2016). Semiconductor nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotubes for high efficiency solar cell devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1307–1321.
- [12] Barbosa García, O., Maldonado, J. L., Ramos Ortíz, G., Rodríguez, M., Pérez Gutiérrez, E., Meneses Nava, M. y López de Alba, P. L. (2012). Celdas solares

orgánicas como fuente de energía sustentable. *Organic Solar Cells as a Renewable Energy Source*, 22, 36–48.

[13] Liu, Z., Sun, Y., Yuan, J., Wei, H., Huang, X., Han, L. y Ma, W. (2013). High-efficiency hybrid solar cells based on polymer/PbSx Se<sub>1-x</sub> nanocrystals benefiting from vertical phase segregation. *Advanced Materials*, 25, 5772–5778.

[14] Molapo, K. M., Ndangili, P. M., Ajayi, R. F., Mbambisa, G., Mailu, S. M., Njomo, N. y Iwuoha, E. I. (2012). Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 11859–11875.

[15] He, B., Tang, Q., Luo, J., Li, Q., Chen, X., y Cai, H. (2014). Rapid charge-transfer in polypyrrole-single wall carbon nanotube complex counter electrodes: Improved photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 256, 170–177.

[16] Xie, L. H., Yin, C. R., Lai, W. Y., Fan, Q. L., y Huang, W. (2012). Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 37(9), 1192–1264..

[17] Yan, W., Li, Y., Li, Y., Ye, S., Liu, Z., Wang, S. y Huang, C. (2015). Stable high-performance hybrid perovskite solar cells with ultrathin polythiophene as hole-transporting layer. *Nano Research*, 8(8), 2474–2480.

[18] Poverenov, E.; Sheynin, Y.; Zamoshchik, N.; Patra, A.; Leitus, G.; Perepichka, I., Bendikov y M. Flat. Conjugated polymers combining a relatively low HOMO energy level and band gap: polyselenophenes versus polythiophenes. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 14645–14655.

[19] Saadeh, H. a, Lu, L., He, F., Bullock, J. E., Wang, W., Carsten, B., y Yu, L. (2012). Polyselenopheno 3,4-b selenophene for Highly Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells. *Acs Macro Letters*, 1, 361–365.

[20] Joule, J. A. (2015). *Thiophenes*. Berlín, Heidelberg. Editorial: Springer.

[21] Namvar, M., Ghorashi, S. M. B., Behjat, A., y Zare, H. R. (2013). Investigation of optical and chemical properties of poly(3-methylthiophene) and polypyrrole for solar cell fabrication. *Optik*, 124(17), 2701–2708.

[22] Cheval, N., Kampars, V., Fowkes, C., Shirtcliffe, N., y Fahmi, A. (2013). Assembly of poly-3-hexylthiophene nano-crystallites into low dimensional structures using indandione derivatives. *Nanomaterials*, 3(1), 107–116.

[23] Jiang, Y., Li, C., Liu, H., Qin, R., y Ma, H. (2016). Oxide composite films as hole conductors for efficient planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*, 4, 9958–9966.

[24] Tress, W. (2014). *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*. Switzerland: Springer



- [25] González, V., Arias, E. y Esquivel, E. (2007). Relación estructura–luminiscencia en aductos de condensación aldólica, *Ingenierías X*(34), 69–75.
- [26] Krevelen, D.W, y Nijenhuis, K. (2012). *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contribution*, Países bajos, Editorial: Elsevier.
- [27] Cowie, J.M.G. y Arrighi, V. (2007). *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. 3° Edición, Boca Raton, Florida, E.U. A. Editorail: CRC Press.
- [28] Müllen, K. y Scherf, U. (2006). *Organic light emitting devices: Synthesis, properties and applications*. Maguncia, Alemania. Editorial: WILEY-VCH.
- [29] Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L. y Teasdale P. (2009) *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*, 3° Edición., Boca Raton, Florida, E.U.A, CRC Press.
- [30] P. Farrell, T. y B. Kaner, R. Conducting polymers. *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*. (2013) 405-412.
- [31] Yongfang, L. (2015). *Organic optoelectronic materials*. Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Editorial: Springer.
- [32] Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A. y Radic, D. (1999). Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic metals*. 100, 187–193.
- [33] Nguyen, D. N., y Yoon, H. (2016). Recent advances in nanostructured conducting polymers: from synthesis to practical applications. *Polymers*, 8, 118, 1-38.
- [34] Carraher, J., Charles, E. y Graham, G. (2002). *Functional Condensation Polymers*, 1° Edición, E.U.A.Editorial: Springer.
- [35] Cinar, M. E., y Ozturk, T. (2014). Thienothiophenes, dithienothiophenes, and thienoacenes: syntheses, oligomers, polymers, and properties. *Chem Rev*, 1-105.
- [36] Shaheen, S., Brabec, C., Sariciftci, S., Padinger, F., Fromherz, T., y Hummelen, J. (2001) 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Phys. Lett.*, 78, 841.
- [37] Hyuck, J., Hyuk S., Hong, J., Mandal, T., Lim, C.S., Chang, Chang, A., Lee, T., Sakar, A., Nazeerudiin, K., Grätzel, M. y Seok, S. (2013). Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 7, 486-491.

- [38] Munday, J. N. (2012). The effect of photonic bandgap materials on the Shockley-Queisser limit. *Journal of Applied Physics*, 112(6).
- [39] Nejati, S., y Lau, K. K. S. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of tunable unsubstituted polythiophene. *Langmuir*, 27(24), 15223–15229.
- [40] Lee, S., Borrelli, D. C., Jo, W. J., Reed, A. S., y Gleason, K. K. (2018). Nanostructured unsubstituted polythiophene films deposited using oxidative chemical vapor deposition: hopping conduction and thermal stability, *Adv. Mater. Interfaces*, 1701513, 1–8.
- [41] Fan, Q., Su, W., Guo, X., Guo, B., Li, W., Zhang, Y., y Wang, K. (2016). A new polythiophene derivative for high efficiency polymer solar cells with PCE over 9 %. *Adv. Energy Mater.* 1600430-1600437
- [42] Unlu, N. A., Hacıoglu, S. O., Hizalan, G., Yildiz, D. E., Toppare, L., y Cirpan, A. (2017). Benzodithiophene and benzotriazole bearing conjugated polymers for electrochromic and organic solar cell applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(6), G71–G76.
- [43] Agbaoye, R. O., Adebambo, P. O., Akinlami, J. O., Afolabi, T. A., Karazhanov, S. Z., Ceresoli, D., y Adebayo, G. A. (2017). Elastic constants and mechanical properties of PEDOT from first principles calculations. *Computational Materials Science*, 139, 234–242.
- [44] Patra, A., Bendikov, M., y Chand, S. (2014). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Novel organic electronic materials. *Accounts of Chemical Research*, 47(5), 1465–1474.
- [45] Gómez, P., González, V., Garza, M. y Esquivel, R. (2011) Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxido de hierro en un polímero semiconductor. *Ingenierías*, XIV, 50, 9-16.
- [46] Onwubiko, A., Yue, W., Jellett, C., Xiao, M., Chen, H.-Y., Ravva, M. K. y McCulloch, I. (2018). Fused electron deficient semiconducting polymers for air stable electron transport. *Nature Communications*, 9, 1-7.
- [47] Gunathilake, S. S., Magurudeniya, H. D., Huang, P., Nguyen, H., Rainbolt, E. A., Stefan, M. C., y Biewer, M. C. (2013). Synthesis and characterization of novel semiconducting polymers containing pyrimidine. *Polymer Chemistry*, 4(20), 5216–5219.
- [48] Kimbrough, R.D. (1976). Toxicity and health effects of selected organotin compounds: A review. *Environmental Health Perspectives*. 14, 51-56.
- [49] Lygaitis, R., Grazulevicius, J., Van, F. T., Chevrot, C., Jankauskas, V., y Jankunaite, D. (2006). Hole transporting 3,4-ethylenedioxythiophene-based

hydrazones, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 67–72.

[50] Jessing, M., Brandt, M., Jensen, K. J., y Christensen, J. B. (2006). Thiophene backbone amide linkers, a new class of easily prepared and highly acid-labile linkers for solid-phase synthesis, *J. Org. Chem.*, 71, 6734–6741.

[51] Cabriales, G., Carlos, R., y González, V. G. (2004). Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos, *VII (24)*, 6–11.

[52] Verdun, F. y Marshall, A. (2013). *Fourier transforms en NMR, optical, and mass spectrometry*. Ohio State University, Columbus, E.U.A, Editorial: Elsevier.

[53] Gutiérrez, B., Burdó, A. y Cegarra, J. (2009). La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. *Boletín Intexter*, 135, 33-40.

[54] Gribkovskii, V.P. y Vij, D.R. (1998). *Luminescence of solids*. 1<sup>o</sup> Edición, Boston, MA, Editorial: Springer.

[55] Shafiee, A., Salleh, M. M., y Yahaya, M. (2011) Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-octylthiophene-2,5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana*, 40(2), 173-176.

[56] Gabbott, P. (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. 1<sup>o</sup> Edición, Oxford, Reino Unido, Editorial: Blackwell.

[57] Silverstein, R., Webster, F. y Kiemle, D. (2014) *Spectrometric indentification of organic compounds*. 8va Edición. Nueva York, EUA. Editorial: John Wiley & Sons.

[58] Tarabanko, N.V., Tarabanko, V.E., Chernyak, M.Y., Kaygorodov, K.L., Kondrasenko, A.A., Maksimov, N.G., Lutoshkin, M.A. y Pavlenko, N.I. (2017). Synthesis of a polyconjugated polymer by aldol condensation of 2,5-diformylfurn and acetone. *Journal of Siberian Federal University*. 4(10), 452-464.

[59] D. Pavia, y Lapman, G. K. (2009). *Introduction to Spectroscopy*. 4ta Edición, California, EUA. Editorial: Brooks/Cole.

[60] Azapagic, A., Emsley, A. y Hamerton, I. (2003). *Polymers, the enviroment and sustainable development*, 1<sup>er</sup> Edición, Guildford, UK. Editorial: Wiley.

[61] Sauer, J. A., Pae K. P. y Kaufman, H. S. (1997) *Introduction to polymer science and technology*, 1<sup>er</sup> Edición, New York, EUA, Editorial: Wiley.

[62] Zheng, S., Barlow, S., Risko, C., Kinnibrugh, T.L., Khrustalev, V.N., Jones, S.C., Antipin, M.Y., Tucker, N.M., Timofeeva, T.V., Coropceanu, V., Brédas, J.L., y Marder, S.R. (2006). "Isolation and Crystal Structures of Two Singlet Bis(Triarylamine) Dications with Nonquinoidal Geometries". *Journal of the American Chemical Society*, 128 (6), 1812–7.

- [63] Vázquez, R. J., Kim, H., Kobilka, B. M., Hale, B. J., Jeffries-EL, M., Zimmerman, P., y Goodson, T. (2017). Evaluating the effect of heteroatoms on the photophysical properties of donor-acceptor conjugated polymers based on 2,6-Di(thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran: two-photon cross-section and ultrafast time-resolved spectroscopy. *The journal of physical chemistry C*, 121(27), 14382–14392.
- [64] Lim, J. A., Liu, F., Ferdous, S., Muthukumar, M., y Briseno, A. L. (2010). Polymer semiconductor crystals. *Materials Today*, 13(5), 14–24.
- [65] Coropceanu, V., Demetrio, A., Filho, S., Olivier, Y., Silbey, R., y Bre, J. (2007). Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.*, 107, 926-952.
- [66] Huang, X., Han, S., Huang, W. y Liu, X. (2013) Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 173-201.
- [67] Cheng, Y.J., Yang, S.H., y Hsu, C.S. (2009). Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical Reviews*, 109(11), 5868–5923.
- [68] Brédas, J.L. y Silbey, R. (1991). *Conjugated polymers: the novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials*. 1<sup>era</sup> Edición, Massachusetts, EU. Editorial: Springer.
- [69] Klauk, H. (2012). *Organic Electronics more materials and applications*. 2<sup>da</sup> Edición, Weinheim, Alemania, Editorial Wiley.
- [70] González, V.A., Cabriales R.C., Moggio, I. y Arias, E. (2007).  $\beta$ -Aldol condensation as a new synthetic approach for preparation of luminescent oligomers. *Polymer bulletin*, 58, 627-634.
- [71] Al-ibrahim, M., Roth, H., Schroedner, M., Konkin, A., Zhokhavets, U., Gobsch, G. y Sensfuss, S. (2005). The influence of the optoelectronic properties of poly (3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells. *Organic Electronics*, 6, 65–77.
- [72] Chochos, C. L., y Choulis, S. A. (2011). Progress in Polymer Science How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. *Progress in Polymer Science*, 36(10), 1326–1414.
- [73] Ying, L., Huang, F., y Bazan, G. C. (2017). Regioregular narrow-bandgap-conjugated polymers for plastic electronics. *Nature Communications*, 8, 14047.
- [74] Choy, W.C. (2013). *Organic solar cells, materials and device physics*. 1<sup>er</sup> Edición, Hong Kong, Editorial: Springer.

[75] Wang, L., Jenatsch, S., Ruhstaller, B., Hinderling, C., Gesevičius, D., Hany, R., y Nüesch, F. (2018). Organic salt semiconductor with high photoconductivity and long carrier lifetime. *Advanced Functional Materials*, 28(16), 1705724 (1-8).