



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas**

*“Síntesis y caracterización de copolímeros con alta conductividad iónica para su aplicación como membranas de intercambio aniónico en dispositivos de generación, conversión y almacenamiento de energía”.*

**TESIS**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

**ERNESTO SÁNCHEZ CHACÓN**

TUTOR: Dra. Lilian Iraís Olvera Garza  
Instituto de Investigación en Materiales. UNAM

Ciudad Universitaria, CD. MX, enero 2024.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

### TEMA DE TESIS

*“Síntesis y caracterización de copolímeros con alta conductividad iónica para su aplicación como membranas de intercambio aniónico en dispositivos de generación, conversión y almacenamiento de energía”.*

**T E S I S**  
**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**Q. Ernesto Sánchez Chacón**



Ciudad de México, enero de 2024.

## AGRADECIMIENTOS

*Al CONAHCyT por el apoyo económico en beca durante los estudios de maestría CVU: 1180622*

*Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma Nacional de México (UNAM).*

*Al financiamiento del proyecto DGAPA PAPIIT-IA102223 y CONAHCYT CB-2017-2018 A1-S-17967*

*A la Dra. Lilian I. Olvera Garza por la estancia en el IIM y todo las orientaciones y observaciones durante el desarrollo experimental.*

*A los técnicos Académicos: Mc. Gerardo Cedillo y QFB Karla Eriseth Morales por los análisis de RMN y TGA respectivamente.*

*Al Dr. Emilio Bucio Carrillo por los experimentos TGA realizados en el ICN.*

*Al Dr. Víctor H. Lara de la UAM-Iztapalapa por las mediciones SAXS.*

*Al Dr. Mikhail Zolotukhin y al Dr. Enoc Centilla por sus sugerencias y observaciones experimentales, así como las determinaciones de los espectros IR.*

*A los doctores Jorge Cárdenas y Rubén Gavillo por los espectros RMN-<sup>13</sup>C y las observaciones realizadas en las asignaciones de las señales.*

*A los profesores de las materias cursadas durante los estudios de Maestría que complementaron mis conocimientos en el Área de los Polímeros y en especial al Dr. Ernesto Rivera García.*

*A mis compañeros de laboratorio por el apoyo. Dr. Bryan Corzo y Dr. Hugo Hernández y las ingenieras Samanta Alemán, Diana Carreola, Mayte Aguilar y Abigail Hernández.*

*A Q. Selena Diaz Rodríguez por su apoyo y comprensión.*

*Al tribunal académico compuestos por los sinodales:*

### **Presidente**

Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

**Vocal:** Dra. Patricia Guadarrama Acosta Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM.

**Vocal:** Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar Facultad de Química, UNAM.

**Vocal:** Dr. Josué David Mota Morales CFATA, UNAM

**Secretario:** Dra. Selena Gutiérrez Flores Facultad de Química, UNAM.

---

*Este Proyecto de investigación se realizó en el laboratorio LC-105 perteneciente al Departamento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM.*

*Eventos y Congresos:*

*2° Congreso Estatal de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CEECIM 2023) 8 de junio de 2023. UNAM. CDMX. Categoría póster*

*International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2022. Huatulco. Mexico. Categoría póster*

*Synthesis and characterization of novel ether-bond-free aryl backbone polymers for application as anion exchange membranes”*

*Ernesto Sánchez, Lilian I. Olvera*

## ***Abreviaturas y símbolos empleados.***

***AEMs:*** Membranas de intercambio aniónica. (siglas en inglés Anionic exchange membrane )

***FT-IR:*** Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

***RMN:*** Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

***TGA:*** Análisis termogravimétrico. (siglas en inglés Thermogravimetric analysis).

***SR:*** Grado de hinchamiento. (siglas en inglés Sweling ratio).

***WU:*** Absorción de agua. (siglas en inglés Water uptake).

***SAXS:*** Dispersión de rayos X de ángulo pequeño. (siglas en inglés Small angle X-rays scattering).

***IEC:*** Capacidad de intercambio iónico. (siglas en inglés Ionic exchange capacity)

***TFSA:*** Ácido trifluorometanosulfónico

***TFA:*** Ácido trifluoroacético.

**$\eta_{inh}$**  : viscosidad inherente o relativa.

***NMP:*** n-metilpirrolidona.

***THF:*** tetrahidrofurano.

***TFE:*** trifluoroetanol.

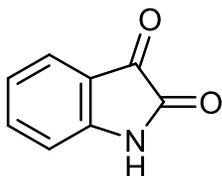
***DMF:*** dimetilformamida.

***Py:*** piridina.

***DMAAc:*** dimetilacetamida.

***DMSO:*** dimetilsulfóxido.

## Estructuras de los monómeros, reactivos, copolímeros y polielectrolitos sintetizados.



**1: isatina**

Masa Molar: 147.13 g/mol



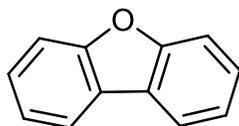
Masa molar: 343.14 g/mol

**Q1: bromuro de 1-(6-bromohexil)-1 metilpiperidinamonio.**



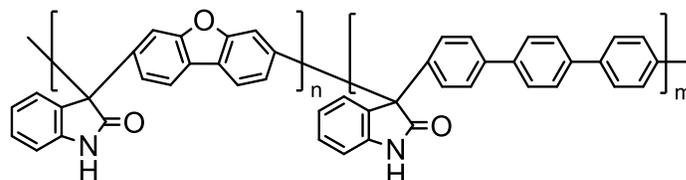
Masa molar: 303.31 g/mol

**Q2 : bromuro de 6-bromo-N,N,N-trimetil-1-hexilamonio.**



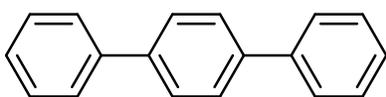
**A: dibenzofurano**

Masa molar: 168.20 g/mol



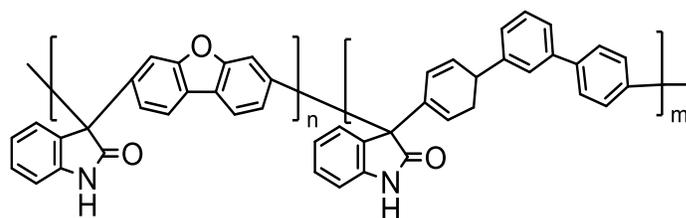
**2A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3



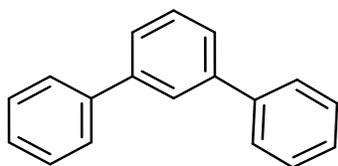
**B: p-terfenil**

Masa molar: 230.31 g/mol



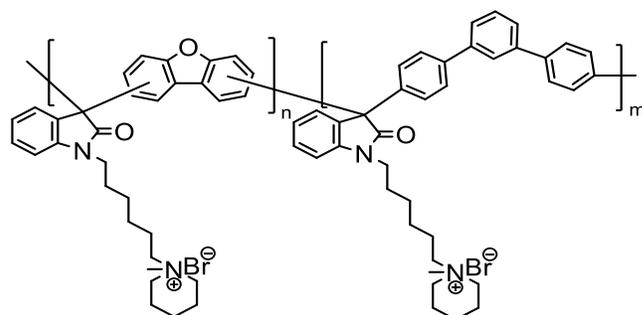
**2A<sub>n</sub>C<sub>m</sub>**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3



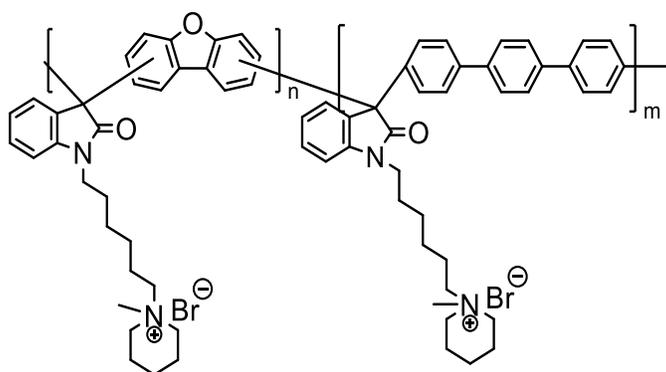
**C: *m*-terfenil**

Masa molar: 230.31 g/mol



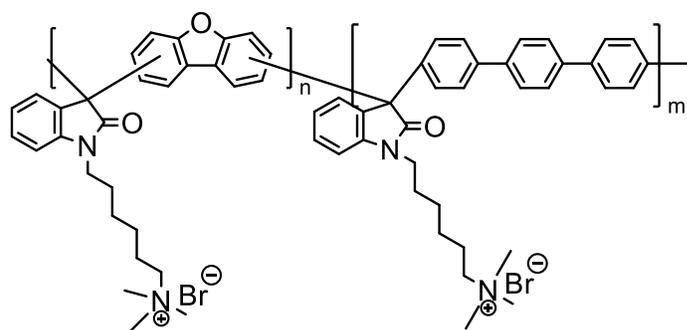
polielectrolito **2A<sub>n</sub>C<sub>m</sub>-Q1**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3



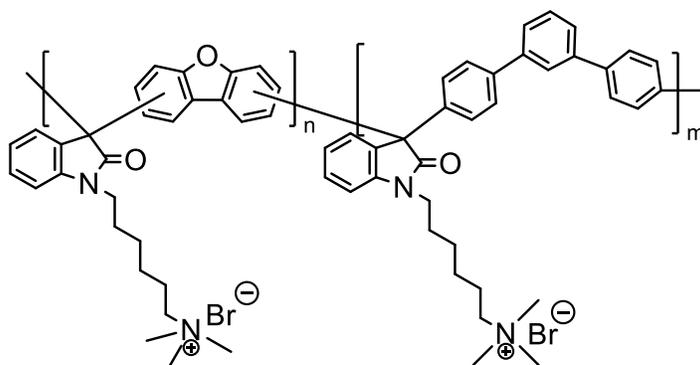
polielectrolito **2A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>-Q1**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3



polielectrolito **2A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>-Q2**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3



polielectrolito **2A<sub>n</sub>C<sub>m</sub>-Q2**

donde n y m: 0.5, 0.7 o 0.3

# ÍNDICE

Resumen.....	11
Abstract .....	12
Introducción.....	14
2. Antecedentes.....	17
2.1. Polímeros.....	17
2.2. Métodos de polimerización .....	19
2.2.1. Reacción de hidroxialquilación.....	20
2.2.2. Hidroxialquilación catalizada por superácidos.....	21
2.2.3. Superácidos.....	21
2.2.4. Reacciones de polihidroxialquilación catalizada por superácidos .....	23
2.3. Membranas de intercambio aniónico (AEMs).....	28
3. Estrategia experimental.....	30
Objetivo General. ....	33
Objetivos particulares. ....	33
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	35
4.1. Monómeros, superácidos y disolventes.....	35
4.2. Síntesis de copolímeros al azar. ....	36
4.2.1. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/ <i>p</i> -terfenilo/ <i>m</i> -terfenilo en condiciones estequiométricas. ....	36
4.2.2. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/ <i>p</i> -terfenilo en condiciones no estequiométricas. ....	38
4.2.3. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/ <i>m</i> -terfenilo en condiciones no estequiométricas. ....	38
4.3. Modificaciones post-síntesis mediante reacciones de sustitución nucleofílica. .....	39
4.4. Técnicas de caracterización.....	41

4.4.1. Solubilidad. ....	41
4.4.2. Viscosidad inherente. ....	41
4.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier ( <i>FT-IR</i> ).....	42
4.4.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). ....	43
4.4.5. Análisis termogravimétrico ( <i>TGA</i> ). ....	43
4.5. Obtención de membranas. ....	43
4.6 Caracterización de membranas.....	44
4.6.1 Capacidad de intercambio iónico.....	44
4.6.2 Grado de hinchamiento ( <i>Swelling Ratio</i> ) y absorción de agua ( <i>Water uptake</i> ).....	45
4.6.3. Conductividad iónica o de iones OH <sup>-</sup> . ....	45
4.6.4. Dispersión de rayos X de ángulo pequeño SAXS.....	46
5. Resultados y Discusión. ....	47
5.1 Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/ <i>p</i> -terfenilo/ <i>m</i> -terfenilo en condiciones estequiométricas.....	47
5.2 Síntesis de los copolímeros al azar basados en isatina -dibenzofurano/ <i>p</i> -terfenilo .....	53
5.3 Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/ <i>m</i> -terfenilo en condiciones no estequiométricas.....	61
5.4 Modificaciones pos-síntesis mediante reacciones de sustitución nucleofílica. ....	66
5.5. Propiedades de los polímeros. ....	78
5.5.1. Pruebas de solubilidad. ....	78
5.5.2. Análisis termogravimétrico.....	80
5.6 Obtención de membranas. ....	84
5.6.1. Caracterización de las membranas. ....	84
5.6.1.1. Capacidad de intercambio iónico ( <i>IEC</i> ). ....	84
5.6.1.2 Grado de hinchamiento ( <i>Swelling Ratio</i> ) y absorción de agua ( <i>Water uptake</i> ). ....	86
5.6.1.3 Conductividad iónica o de iones OH <sup>-</sup> .....	88
5.6.1.4. Influencia del disolvente y espesor sobre las conductividades de las membranas. ....	93

---

5.6.1.5 Dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS).....	96
5.6.1.6. Cálculos computacionales.....	98
6. Conclusiones.....	101
Referencias bibliográficas .....	103
Anexos .....	109

## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos copolímeros lineales sin grupos éteres flexibles en la cadena principal con propiedades conductora de iones, llevada a cabo en un solo paso y sin el empleo de catalizadores metálicos, mediante polihidroxialquilación en medio superácido, con buenos rendimientos, empleando monómeros comerciales como dibenzofurano, *p*-terfenilo, *m*-terfenilo e isatina, en diferentes relaciones de monómeros aromáticos utilizando condiciones no estequiométricas y estequiométricas.

Los copolímeros obtenidos se modificaron posteriormente mediante reacción de sustitución nucleofílica con sales bromadas que presentaban grupos aminocuaternarios. Tanto los copolímeros base como los modificados fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas: *FT-IR*, RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, a su vez, se determinaron las temperaturas de descomposición (Td) mediante el análisis termogravimétrico (*TGA*) y se caracterizaron mediante viscosimetría.

Los copolímeros obtenidos y sus modificaciones presentaron temperaturas de descomposición por encima de 200 °C y 490 °C; respectivamente y las pruebas de solubilidad demostraron que los productos sintetizados se disuelven en disolventes orgánicos comunes de baja polaridad como NMP (N-metilpirrolidona), CHCl<sub>3</sub> (cloroformo), DMSO (dimetilsulfóxido) y Py (piridina), mientras que los compuestos modificados en TFE (trifluoroetanol) preferentemente.

Con el empleo del método *casting* (disolución- evaporación) se obtuvieron membranas con variedad de espesores que se encontraron en el intervalo de 48 a 106 μm. Se determinaron los parámetros de grado de hinchamiento (*SR*), absorción de agua (*WU*) y capacidad de intercambio de iones (*IEC*), donde las membranas obtenidas a base de los polielectrolitos con unidades monoméricas de *m*-terfenilo arrojaron los mayores valores. Además, se determinó las conductividades de las membranas, valores que se encontraron entre 76 y 221 mS/cm a 80 °C. Comparando estos resultados con las membranas comerciales de *Nafion* y

*FUMASEP*, las reportadas en este trabajo presentan mayores valores de conductividades.

Los resultados anteriores demostraron la idoneidad de las membranas obtenidas a base de copolímeros, modificados con grupos aminocuaternarios, como excelentes candidatos a emplear en la elaboración de membranas de intercambio aniónico para utilizar en dispositivos capaces de generar, convertir y almacenar energía.

### **Abstract**

We present the synthesis and characterization of new linear free-ether-bon backbone copolymers, with conductivity properties; in a single step without using metal catalysts, by super-acid catalyzed polyhydroxyalkylation. In this work, we used commercial monomers such as dibenzofuran, *p*-terphenyl and *m*-terphenyl with isatin, in different ratios of aromatic monomers under nonstoichiometric and stoichiometric conditions.

The obtained copolymers were subsequently modified by nucleophilic substitution reaction with bromide salts containing aminocuaternary groups. The base and modified copolymers were characterized by spectroscopic techniques: *FT-IR*, NMR-<sup>1</sup>H and NMR-<sup>13</sup>C, and the decomposition temperatures (*T<sub>d</sub>*) were determined by *TGA* (thermogravimetric analysis) and characterized by viscosimetry.

The polyelectrolytes and polyaromatic compounds presented decomposition temperatures above 200 °C and 490 °C. The solubility tests show that the synthesized copolymers dissolve in common organic solvents of low polarity such as NMP (N-methyl pyrrolidone), CHCl<sub>3</sub> (chloroform), DMSO (dimethyl sulfoxide) and *Py* (pyridine), while the polyelectrolytes in TFE (trifluoroethanol) preferentially.

Using the casting method (solution-evaporation), membranes with a variety of thicknesses in the range of 50 to 106 μm were obtained. The *SR* (swelling ratio), *WU* (water uptake) and *IEC* (ion exchange capacity) parameters of the membranes were determined, where those with *m*-terphenyl monomeric units showed the highest values. In addition, the conductivity of these membranes was determined, with

---

values ranging between 76 and 221 mS/cm at 80 °C, which compared to their counterpart the commercial *Nafion* and *FUMASEP* membranes showed higher conductivity values.

The above results demonstrate the suitability of the membranes obtained from copolymers modified with aminocuaternary groups as excellent candidates for use as anion exchange membranes in devices capable of generating, converting, and storing energy.

---

## Introducción

El consumo de energía y su aprovechamiento por la actividad humana demanda, en los últimos años, del desarrollo de mejores dispositivos eléctricos capaces de almacenar y transformar energía.<sup>1,2</sup> Por tanto, se han desarrollado varias tecnologías para este propósito, tales como celdas de combustible, baterías de flujo redox, electrodiálisis, compresores de hidrógeno entre otras.

En todos estos dispositivos, basados en medias celdas electroquímicas, una parte fundamental es la utilización de una membrana polimérica que separa ambas celdas, cuyo funcionamiento es el transporte iónico, así como ser aislante electrónico y barrera a gases. Por lo cual el desarrollo de dichos materiales poliméricos se mantiene en constante evolución, incrementando las investigaciones en el rubro.

En este sentido, la ciencia de los materiales se encuentra en la premisa de desarrollar nuevas estrategias y metodologías de síntesis de materiales poliméricos novedosos que cuenten con propiedades fisicoquímicas para su aplicación en el sector energético.<sup>3, 4</sup>

Específicamente, las membranas de intercambio aniónico (AEMs) han incrementado su desarrollo en los últimos años debido a su utilización en celdas de combustible aniónicas (AEMFCs) que, a diferencia de las celdas de combustible catiónicas, las condiciones alcalinas permiten obtener una reducción de oxígeno en el cátodo de una manera más rápida y eficiente, logrando la disminución del uso de catalizadores basados en platino; y, por tanto, un decremento en los costos de dicha tecnología.

Sin embargo, existen diferentes problemas y retos en el desarrollo de *AEMs* ya que se requieren materiales con una alta estabilidad química a niveles de pH alcalinos ( $\text{pH} > 7$ ), así como altas conductividades (mayores a 100 mS/cm). Una de las estrategias empleadas para lograr una alta conductividad iónica es incrementando la capacidad de intercambio iónico de la membrana (*IEC*); sin embargo, esto se

---

---

traduce en un exceso en la absorción de agua disminuyendo drásticamente las propiedades mecánicas.<sup>5</sup>

Actualmente existen diferentes tipos de AEMs siendo las más comunes aquellas basadas en polisulfonas, polietersulfonas y óxidos de polietileno, sin embargo, este tipo de materiales tienen una gran limitación ya que presentan enlaces éteres en la cadena principal que son susceptibles de degradación en medios alcalinos a elevadas temperaturas.<sup>5</sup>

Las rutas sintéticas convencionales empleadas en la obtención de polímeros plantean el empleo de catalizadores metálicos, en su mayoría costoso (Pt, Pd, Ru entre otros), para favorecer la formación de enlaces C-C (carbono-carbono) y el empleo de disolventes tóxicos. En estas metodologías la recuperación del catalizador se dificulta en cierta medida y su posible impacto negativo al medio ambiente, es otra desventaja en el empleo de estas metodologías.<sup>6</sup>

Por eso, como alternativa se plantea la síntesis de polímeros y copolímeros mediante polihidroalquilación catalizada por superácidos. Con esto se favorece la formación de polímeros y/o copolímeros con alto contenido de grupos aromáticos sin la presencia de grupos flexibles, como éteres; susceptibles de degradación en la cadena principal.<sup>6, 7</sup> Asimismo la utilización de esta metodología plantea una síntesis con aproximación a química “verde” debido a que no se emplean catalizadores de metales de transición y el único subproducto generado es agua.

Todo lo anterior provee de propiedades especiales a los polímeros o copolímeros sintetizados mediante esta técnica como son: altas temperaturas de descomposición, altos valores de temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos para lograr así su procesabilidad. Los valores de peso molecular de los compuestos poliméricos que se obtienen mediante la utilización del efecto no estequiométrico permitirán procesar de diferente manera los productos de síntesis. Con estos compuestos se podrán elaborar membranas flexibles y resistentes que, de acuerdo con las propiedades observadas, serán

---

excelentes candidatos para ser empleados en nuevas tecnologías, especialmente como membranas en diferentes sistemas electroquímicos.<sup>8, 9, 10, 11</sup>

Los materiales propuestos se centran en estructuras con cargas positivas provistas principalmente por grupos cuaternarios de amonio, que confieren altas conductividades iónicas, lo que se traduce en aplicaciones como membranas de intercambio aniónico en dispositivos de almacenamiento, generación y conversión de energía, específicamente, celdas de combustible, electrolizadores, compresores de hidrógeno, pilas de flujo redox, pilas de metal-aire y supercapacitores.<sup>12</sup> Existiendo siempre un compromiso entre los parámetros de permeabilidad de las membranas para que no afecte el rendimiento de estas, es decir, cuanto menor sea la permeabilidad de las membranas a diferentes gases, mejores rendimientos se esperan en los diferentes dispositivos electroquímicos.<sup>13, 53</sup>

En el siguiente proyecto de investigación se desarrollaron metodologías para la síntesis de copolímeros lineales con alto peso molecular, gran estabilidad térmica y química, con el empleo de monómeros comerciales. Los diferentes copolímeros se obtuvieron mediante reacciones de polihidroalquilación en medio superácido, bajo condiciones estequiométricas y no estequiométricas. Los materiales obtenidos fueron idóneos para la obtención de AEMs, las cuales arrojaron altos valores de conductividad iónica y se realizaron pruebas preliminares en celdas de combustible.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Polímeros.

Polímeros, según la etimología de la palabra, significa muchos miembros, así desde un punto de vista químico, los polímeros son macromoléculas formadas por la unión covalente de pequeñas moléculas, llamadas monómeros. Por ejemplo, el polietileno ( $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ ) es el polímero de estructura más sencilla. Este polímero se encuentra formado mediante la unión covalente de moléculas de etileno.<sup>12</sup>

Existen diferentes clasificaciones de los polímeros que van desde su composición, naturaleza y estructura hasta las diferentes aplicaciones que presentan estos materiales.

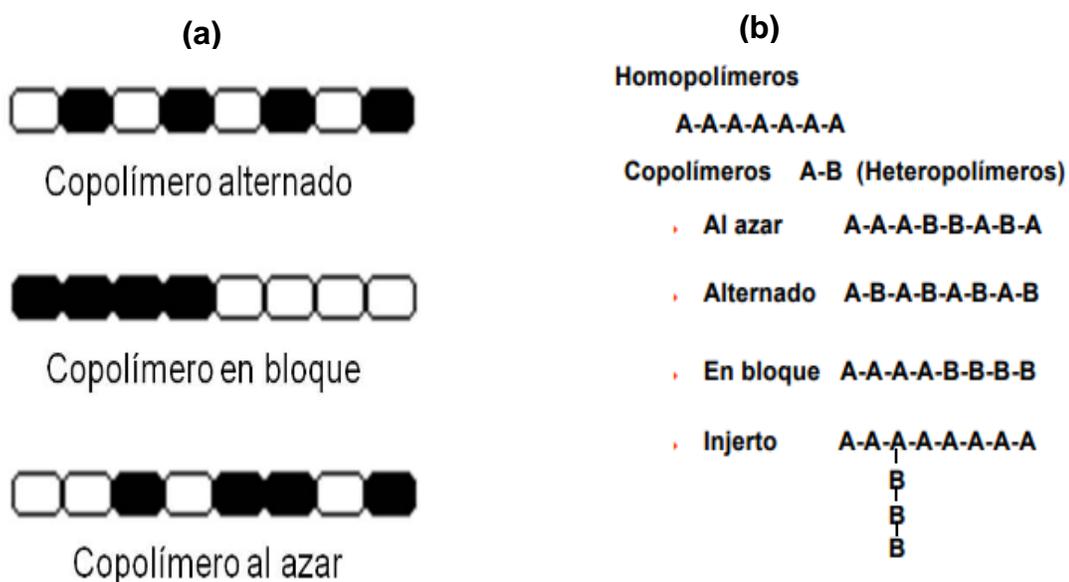
En cuanto a su composición (figura 1b), los polímeros se clasifican en homopolímeros y copolímeros. Para el primer caso, se hace referencia a una sola unidad monomérica en el esqueleto polimérico mientras que para el segundo caso el polímero presenta una repetición de varias unidades monoméricas diferentes.<sup>12</sup>

Los copolímeros se subdividen según su disposición (figura 1a), determinada por la manera en la que se repiten las unidades monoméricas en el esqueleto o cadena principal en:

- a) alternados, cuando solo existe una alternancia entre las unidades monoméricas;
- b) bloque, cuando carece de alternancia y dichas unidades monoméricas se encuentran de manera seguida y compacta.
- c) al azar, donde no encontramos ni alternancia ni repetición en bloque de las unidades monoméricas.
- d) injerto: constituido por una matriz ya establecida, a la cual se unen diferentes cadenas de diversos polímeros distribuidos de manera aleatoria sobre toda la superficie de la cadena principal

Entre las principales propiedades físicas que presentan los polímeros sean homo o copolímeros, tenemos su peso molecular (que depende del método de

polimerización empleado), grado de polimerización  $n$ , solubilidad en disolventes orgánicos, temperatura de descomposición, temperatura de transición vítrea y viscosidad, por mencionar algunas; que influirán en las aplicaciones finales de los materiales poliméricos que van desde elastómeros, adhesivos y plásticos.



**Figura 1.** Representación esquemática de los diferentes copolímeros: a) según la disposición de las unidades monoméricas en el esqueleto polimérico, b) según su composición.<sup>12</sup>

En algunos casos los homopolímeros presentan baja solubilidad y/o estabilidad química, térmica o mecánica. Como alternativa para mejorar esta propiedad, aumentar compatibilidad entre dos homopolímeros y lograr combinar propiedades se plantea la síntesis de copolímeros.

En el presente estudio se desarrolló la obtención de copolímeros con dos compuestos aromáticos diferentes; con la finalidad de obtener materiales con rigidez o robustez estructural, valores adecuados de hidratación e intercambio de iones, sobre todo, mejoras en la solubilidad de los compuestos en diferentes solventes orgánicos, con esto, se contribuye a su mejor procesado mediante diferentes técnicas de caracterización y , a su vez, se podrán determinar parámetros como la viscosidad, el peso molecular, entre otros.<sup>14</sup>

Las propiedades antes mencionadas son de vital importancia en la obtención de materiales adecuados denominados de alto rendimiento que, por lo regular, son polímeros poliaromáticos o con grupos heterocíclicos que se emplean en diferentes tecnologías, muchos de ellos en tecnología de membranas, específicamente en el ámbito energético, donde forman parte (las membranas poliméricas) de los dispositivos para la generación, conversión y almacenamiento de energía.<sup>14</sup>

La síntesis de polímeros y copolímeros poliaromáticos presenta grandes retos ya que la baja reactividad del sistema aromático es una desventaja porque no permite la fácil sustitución de las posiciones en su estructura, además que se requiere de condiciones de síntesis, en algunos casos, empleando catalizadores metálicos y disolventes de alta toxicidad en rutas o metodologías convencionales.<sup>11</sup>

A continuación, se describe los diferentes métodos de síntesis para la obtención de polímeros y copolímeros poliaromáticos.

## **2.2. Métodos de polimerización.**

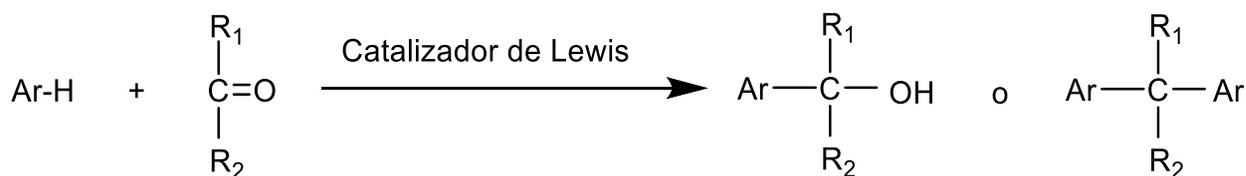
Los métodos de polimerización se agrupan según los distintos mecanismos en los cuales se desarrollan el crecimiento de la cadena polimérica en: polimerización por adición y polimerización en cadena (debido a que ocurre un crecimiento sucesivo de las cadenas poliméricas en diferentes pasos o etapas descrito en un mecanismo de reacción). El proceso de adición involucra iniciadores de diferente naturaleza encargados de formar especies reactivas o centros activos que sucesivamente se unen para formar los productos finales en las etapas de iniciación, propagación y terminación.<sup>15</sup>

Por otra parte, la policondensación, que se encuentra en el grupo de la polimerización en etapas, es un proceso donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros (o trímeros, o tetrámeros...) darán lugar a la formación de polímeros o copolímeros. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo: *agua*.<sup>15</sup>

Entre los diferentes monómeros que pueden reaccionar para la formación de polímeros o copolímeros mediante polimerización por condensación se encuentran los compuestos orgánicos con grupos carbonilos como aldehídos y cetonas y compuestos aromáticos. Cuando este tipo de reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido recibe el nombre de **polihidroxiálquilación**.<sup>16</sup>

### 2.2.1. Reacción de hidroxiálquilación.

La reacción de hidroxiálquilación no es más que una reacción que involucra compuestos aromáticos y aldehídos o cetonas, en presencia de un catalizador ácido.<sup>16</sup> Esta reacción puede ser comparada con la famosa reacción de Friedel-Crafts, donde los catalizadores son ácidos de Lewis. La reacción en cuestión ocurre en etapas vía formación de intermediarios electrofílicos formados gracias a la presencia del grupo carbonílico del aldehído o cetona; y las sucesivas etapas donde se produce la adición de las moléculas aromáticas (*nucleófilo*) para formar un carbinol o un compuesto diarílico.<sup>17</sup> (esquema 1)



donde  $\text{R}_1$  : H, alquilo o arilo y  $\text{R}_2$  = H, alquilo.

**Esquema 1.** Esquema general de la reacción de hidroxiálquilación.<sup>17</sup>

Las reacciones de hidroxiálquilación son de gran importancia en química orgánica debido a que favorece el acoplamiento y formación de nuevos enlaces entre átomos de carbono, por la introducción de grupos alquílicos en el anillo aromático<sup>18</sup> y a su

---

vez, permite la funcionalización de compuestos aromáticos. Esta ruta sintética favorece la obtención de una gran cantidad de compuestos con estructuras interesantes, que presentarán nuevas propiedades y aplicaciones.

### **2.2.2. Hidroxialquilación catalizada por superácidos.**

Una de las cuestiones importantes en los mecanismos de reacción de hidroxialquilación es el estudio de los intermediarios de reacción, donde se amplía el campo de acción de la química orgánica en las reacciones de Friedel-Crafts. La formación de los intermediarios en estas síntesis se ha comprobado que involucra altas energías o reactividades inusuales de los reactivos, esto orienta la investigación en la búsqueda del incremento de la reactividad de estos.<sup>19</sup>

Los estudios en esta rama de la síntesis orgánica responden al nombre de G. Olah, (ganador en 1994 del Premio Nobel de Química), sobre la generación de especies superelectrofílicas en medios altamente superácidos. Los resultados de Olah contribuyen a un nuevo análisis y estudio de las reacciones del tipo Friedel-Crafts en condiciones superácidas.<sup>17</sup>

### **2.2.3. Superácidos.**

El término superácido fue enunciado por Hall y Conant en 1927, pero no fue hasta décadas posteriores; alrededor de los años sesenta; que fue aceptado gracias a G. Olah. Con posterioridad, Gillespie propuso una definición de superácido como: *cualquier sustancia o sistema ácido más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%*. Terminología que se emplea en la actualidad.<sup>20,21</sup>

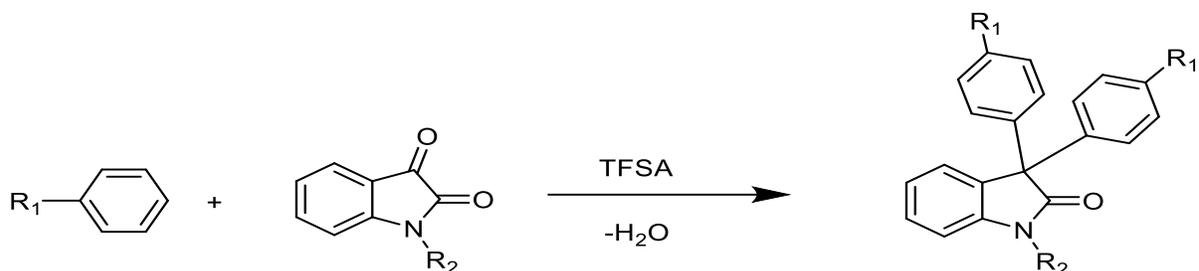
A raíz de esta definición Olah propone la existencia de los denominados superelectrófilos como los intermediarios presentes en las reacciones de hidroxialquilación donde el catalizador es la especie superácida y la reactividad de estos es mayor que la de los electrófilos usuales. En sus inicios, se definió a la especie superelectrófila como una sustancia dicatiónica producto de la protonación

de un electrófilo previamente existente. No obstante, la definición correcta en estos términos de la especie intermediaria (*superelectrófila*) radica en una especie doblemente deficiente de electrones que proviene de la solvatación del intermediario electrofílico existente en el medio.<sup>22,23,24</sup> Aunque los resultados de los estudios de Olah solo demostraron la presencia de las especies dicatiónicas, este concepto no se aplica a todos los sistemas, esto provocó, a su vez, una redefinición correcta del término superelectrófilo como *especies altamente reactivas generadas en medios superácidos*.<sup>23</sup>

Al ser estos intermediarios especies muy reactivas, es posible realizar reacciones de hidroxialquilación en medio superácido; satisfactoriamente; de tal manera que no se necesitará la presencia de grupos funcionales activantes en los compuestos aromáticos empleados.<sup>25</sup>

Uno de los superácidos usualmente más empleado en estas reacciones es el ácido trifluorometanosulfónico (*el cual definiremos como ácido tríflico y sus siglas serán TFSA*). Esta especie se encuentra en el grupo de las sustancias con propiedades altamente ácidas descrita en la escala de Hammett ( $H_0$ ), que se emplea para medir la fuerza de los sistemas superácidos a raíz del uso limitado de la escala de pH convencional donde se tiene un valor de  $H_0$  de -14.1 para el TFSA y su homólogo el ácido trifluoracético (*TFA*) de -2.5.<sup>26</sup>

Existen diferentes reacciones en las que el TFSA puede participar como catalizador superácido, pero las más conocidas son aquellas donde se emplean compuestos carbonílicos como aldehídos o cetonas y sustancias aromáticas para obtener altos rendimientos de síntesis. Tal es el caso del ejemplo que se muestra en el esquema 2:



donde R<sub>1</sub> = H, Cl, F, NO<sub>2</sub>  
 R<sub>2</sub> = H, alquilo, fenilo

**Esquema 2.** Síntesis de compuestos diariloxindoles derivados de la isatina mediante hidroxialquilación en medio superácido.<sup>27</sup>

Recientemente, se ha planteado la utilización de la reacción de hidroxialquilación para la obtención de polímeros (polihidroxialquilación) lo que en principio permitiría obtener polímeros lineales libres de grupos éteres flexibles con alto peso molecular empleando monómeros aromáticos en un solo paso, a temperatura ambiente, libre de catalizadores metálicos y amigable con el medio ambiente, ya que el único subproducto es agua. Una de las partes de este trabajo de investigación se centra en la obtención y caracterización de copolímeros empleando diferentes compuestos aromáticos comerciales como monómeros de partida.<sup>6,7</sup>

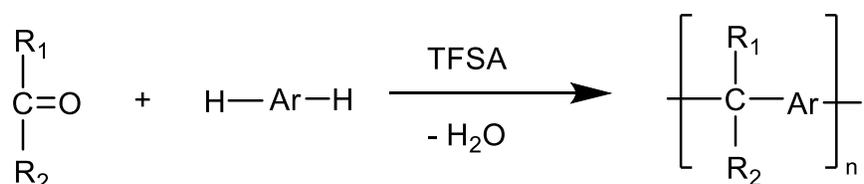
Con el desarrollo de esta nueva metodología de síntesis se logran obtener, primeramente, nuevos materiales con altos rendimientos y grados de conversión.

#### 2.2.4. Reacciones de polihidroxialquilación catalizada por superácidos.

Dentro del campo de síntesis de polímeros, se resaltan las reacciones clásicas de acoplamiento directo C-C, entre ellas se encuentran las reacciones de Sonogashira, Suzuki, Stille y Heck por mencionar las más conocidas<sup>28</sup>. El inconveniente principal que presentan estos métodos radica en el empleo de catalizadores metálicos dentro

de la ruta de síntesis donde se compromete la eficiencia de estos debido a reacciones colaterales y/o subproductos no deseados, así como su recuperación.

Una nueva variante se centra en las reacciones de Friedel-Crafts en medio superácido, donde no se emplean catalizadores metálicos y el método se desarrolla en un solo paso. El desarrollo de esta nueva metodología favorece la formación de polímeros lineales con altos pesos moleculares, donde el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM se encuentra avanzada en el desarrollo de investigaciones en este campo de la síntesis de materiales empleando estas condiciones.<sup>8,9,10</sup>



donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2 = \text{H}$ , alquilo o arilo.

**Esquema 3.** Síntesis de polímeros lineales con alto peso molecular mediante polihidroalquilación en medio superácido.<sup>25</sup>

Aunque parece un simple mecanismo de reacción de policondensación, la química que se esconde atrás de este método de polimerización carece de trivialidad. Esto se debe a que la reacción depende de diferentes factores que considerando cada uno por separado o en su conjunto influirán en las condiciones experimentales y a su vez, las propiedades de los nuevos productos obtenidos.

### ***Factores que influyen en la polihidroalquilación en medio superácido.***

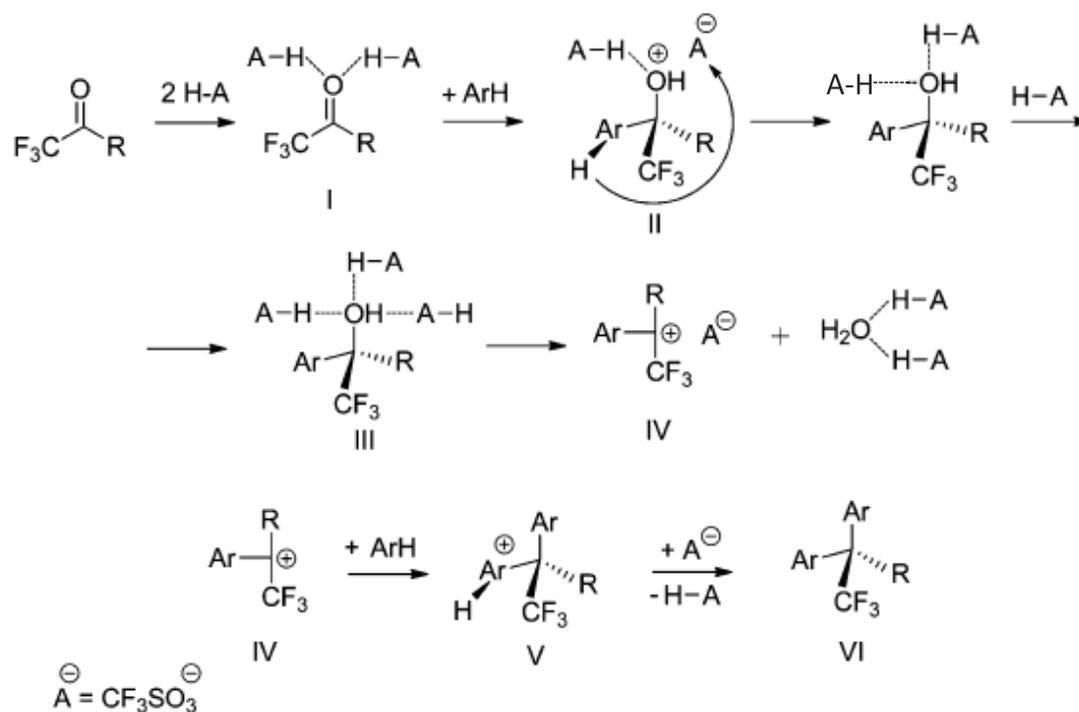
En una primera instancia un factor que influye en el método de síntesis será el medio altamente ácido. Por eso el empleo de superácidos, como los ya mencionados,

favorecerán la formación de especies intermediarias superelectrófilas con alta reactividad o mayor que los intermediarios electrófilos convencionales.<sup>29</sup>

Otra cuestión para tener en cuenta radica en la electrofilicidad del compuesto carbonilo empleado. Estudios, tanto experimentales como teóricos, demuestran que la presencia de grupos con características electroattractoras (efectos inductivos  $-I$ ) en un medio superácido, favorece la formación de especies superelectrófilas. Esta hipótesis es sustentada por los resultados computacionales que proponen un mecanismo de reacción en dos etapas, de las cuales ocurren intrínsecamente reacciones consecutivas para la formación de las especies intermediarias principales que rigen la cinética del proceso.<sup>9, 30</sup>

El mecanismo global de la reacción de polihidroxialquilación está regido por un conjunto de reacciones consecutivas que se dividen principalmente en dos etapas. En una primera etapa ocurre la formación de la especie II (**esquema 4**) denominado complejo sigma  $\sigma$ . Los cálculos computacionales afirman que la formación de esta especie es el paso determinante en el mecanismo de reacción global, por eso la cinética del proceso se encontrará regida por la generación de esta especie. Posteriormente, en una segunda reacción consecutiva, se da lugar la formación del carbinol III producto de la pérdida de moléculas de agua genera el carbocatión IV, segunda especie intermediaria relevante en el mecanismo de reacción.

El esquema 4 resume el mecanismo de reacción donde se observa todas las especies intermediarias involucradas empleando un derivado carbonílico, pero con la presencia de fluor como heteroátomo sustituyente que tiene un efecto importante (efecto inductivo  $-I$ ) en la reactividad del compuesto en cuestión.

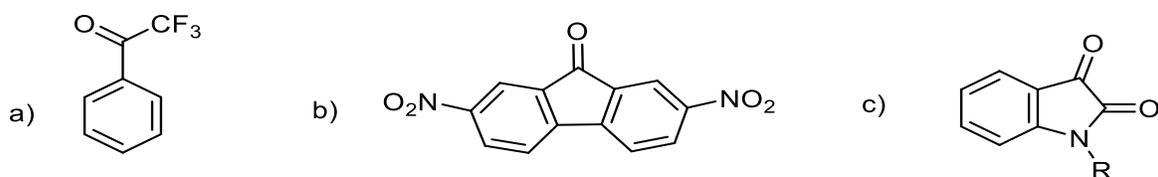


**Esquema 4** Mecanismo de hidroxialquilación catalizada en medio superácido empleando trifluoroacetofenona como especie carbonílica.<sup>9</sup>

En una segunda etapa, el carbocatión generado (especie IV) reacciona con otra molécula del compuesto aromático y como producto final se obtiene el compuesto diarilado.

Por ende, la presencia de grupos electroattractores favorecen la estabilidad de este intermediario  $\sigma$ , disminuyendo la energía de activación de esta reacción en la primera etapa del mecanismo global.<sup>29</sup>

En la literatura existen moléculas que cumplen con estas condiciones y son altas candidatas para su empleo en las reacciones de polihidroxialquilación, tales son los ejemplos que se muestran a continuación:

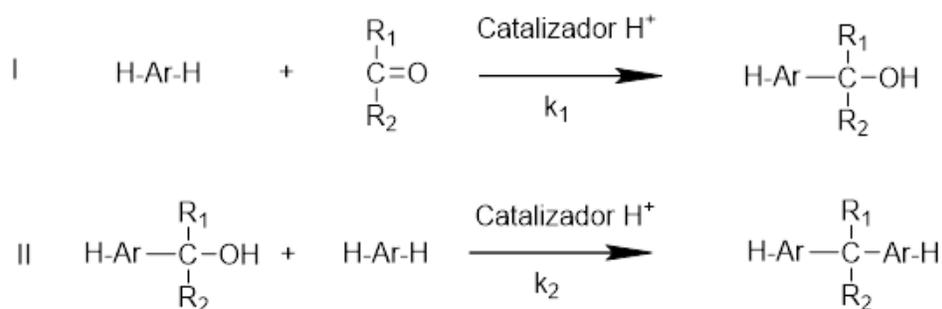


donde R = H, alquilo o arilo

**Figura 2.** Diferentes moléculas con grupos carbonílicos y sustituyentes electroattractores empleadas en reacciones de polihidroalquilación, a) 2,2,2-trifluoroacetofenona, b) 2,7-dinitrofluoren-9-ona y c) derivados de la isatina.<sup>29</sup>

Otro parámetro que influye en estas reacciones en medio superácido es la estequiometría de la reacción. Pero para profundizar en esta cuestión es necesario analizar, primeramente, el fundamento de la teoría clásica de la policondensación. La teoría en cuestión se rige bajo dos conceptos fundamentales. El primero asume que la reactividad de los diferentes grupos funcionales en un reactivo bifuncional es igual, además de asumir la igualdad en cuanto a reactividad de cada reactivo o monómero durante cualquier etapa de la polimerización. El segundo concepto se basa en el grado de polimerización, bajo condiciones no estequiométricas este decrece sustancialmente.<sup>31</sup>

Sin embargo, los resultados experimentales mostraron que cuando la reacción de polihidroalquilación se llevaba a cabo empleando un exceso estequiométrico se aumentaba el grado de polimerización y se favorecía la sustitución regioselectiva en la obtención de polímeros, evidencia contradictoria a los resultados esperados según la teoría clásica de la policondensación.<sup>25, 31</sup> Este aumento (del grado de polimerización) se atribuye a un aumento de la velocidad de la primera reacción en la primera etapa, donde aparece el paso determinante en el mecanismo de reacción global, en este paso se genera el complejo  $\sigma$ , ya mencionado con anterioridad, que da paso en una segunda reacción, en la etapa dos, a la formación del carbocatión encargado de reaccionar con el compuesto aromático. El esquema 5 resume las reacciones regidas por las constantes de velocidad global en cada etapa:



**Esquema 5.** Mecanismo de reacción de la polihidroalquilación bajo condiciones no estequiométricas  $k_2 \gg k_1$ .<sup>31</sup>

El efecto no estequiométrico contribuye a acelerar el primer paso en el mecanismo de reacción y con esto, se favorece la obtención de polímeros mediante policondensación con un alto peso molecular, sobre todo empleando monómeros aromáticos que, en reacciones de sustitución electrofílica aromática, son poco reactivos.<sup>31</sup>

### 2.3. Membranas de intercambio aniónico (AEMs).

La búsqueda de nuevos materiales capaces de generar, almacenar y convertir energía se encuentra entre los principales objetivos de la *Ciencia de Materiales*. Las membranas de intercambio aniónico (AEMs por sus siglas en inglés) son materiales que, gracias a sus estructuras y propiedades, las ubican en una posición preferencial para emplearlas en diferentes sectores de la industria energética como celdas de combustibles, baterías de flujo redox y electrodiálisis, así como en otros campos de aplicación, tal es el caso de la separación de gases.<sup>32, 33.</sup>

Las membranas de intercambio iónico suelen clasificarse según el grupo funcional; capaz de intercambiar protones (membranas de intercambio protónico PEMs por sus siglas en inglés) y los intercambiadores de aniones AEMs (siglas en inglés). Las primeras presentan grupos con cargas negativas como:  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{SO}_3^{2-}$ , entre otros, las cuales trabajan bajo condiciones de pH ácidos. Entre las membranas

comerciales que operan bajo estas características se encuentra el *Nafion*® o N-117.<sup>34</sup> Aunque este tipo de membranas presentan gran estabilidad química y buenas propiedades mecánicas, se ha demostrado que presentan una cinética de reacción lenta para la reducción del oxígeno en el cátodo en los dispositivos o celdas empleadas, por lo que se requiere el empleo de catalizadores metálicos, en algunos casos, metales caros como el platino (Pt).<sup>35</sup>

Por otra parte, las AEMs presentan grupos amino cuaternarios cargados positivamente como:  $-NR_3^+$ ,  $-NH_3^+$  y  $-RNH^+$  por mencionar los más comunes.<sup>34</sup> En este caso, se mejora la cinética de reacción en la reducción del  $O_2$  para el desempeño de la celda, además del empleo de otro tipo de metales que no sean Pd o Pt y en algunos casos no son necesarios el empleo de catalizadores metálicos.

Uno de los principales inconvenientes que presentan las membranas de intercambio protónico es su baja estabilidad en medios donde el pH es elevado, además, estas se encuentran diseñadas para trabajar a temperaturas inferiores a los 100 °C. Caso contrario de las membranas de intercambio aniónico, en las cuales la principal problemática radica en lograr un compromiso entre la capacidad de intercambio iónico, hidratación y propiedades mecánicas, para que su desempeño no se vea afectado.<sup>36</sup>

En sus comienzos se obtuvieron membranas con grupos éteres flexibles en su estructura y esto provocaba una posible degradación y en algunos casos un excesivo hinchamiento o absorción de agua. Por eso, una de las novedosas alternativas fue el empleo de monómeros aromáticos que conferían rigidez estructural y poca hidratación afectando a su vez, la capacidad de intercambio de iones y la conductividad.<sup>36</sup>

Por eso las AEMs abren un nuevo campo de investigación: la tecnología de membranas con el objetivo de favorecer sus propiedades y lograr un balance entre

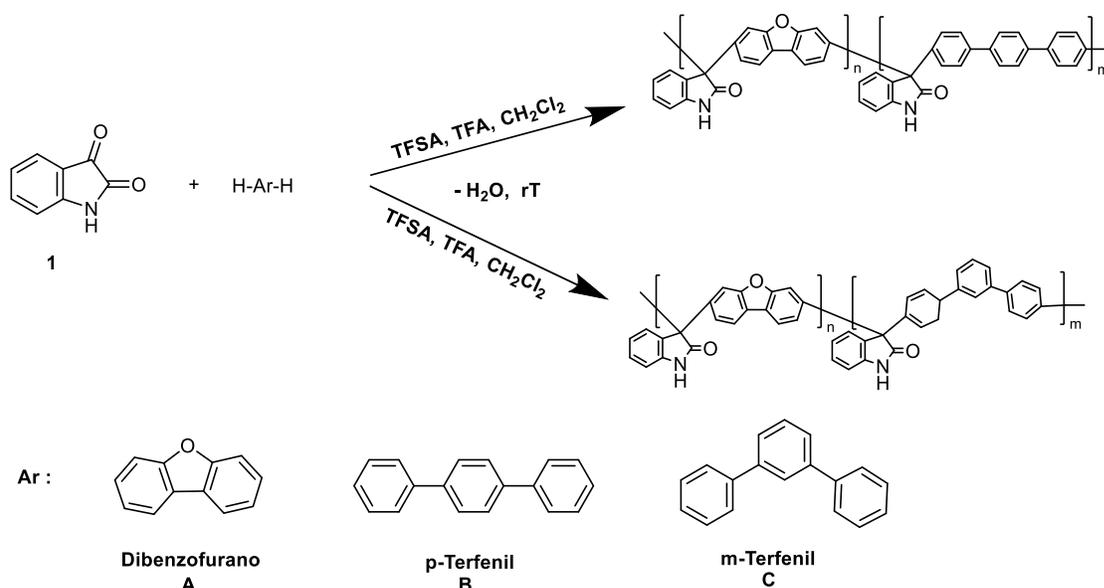
---

los parámetros de hidratación, estabilidad mecánica y con estas propiedades, que sean aplicables en diferentes sectores industriales.<sup>36</sup>

La estabilidad de las diferentes AEMs es de crucial importancia para el empleo de ellas en condiciones extremas de pH alcalinos, elevadas temperaturas, entre otras. Por lo anterior, el desarrollo de materiales poliméricos con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas es crucial. El presente trabajo se centra en el desarrollo de materiales poliméricos que presenten excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas que puedan ser usados en la obtención de membranas de intercambio aniónico donde se ha observado que la ausencia de grupos éteres flexibles en la cadena principal favorece dichas propiedades.<sup>34, 37, 38,</sup>  
<sup>39</sup> Las nuevas AEMs serán excelentes candidatos para emplear en dispositivos que generen, almacenen y conviertan energía.<sup>40, 41</sup>

### **3. Estrategia experimental.**

De esta manera; el presente proyecto propone la obtención de nuevos copolímeros mediante polihidroalquilación catalizada en medio superácidos en condiciones estequiométricas y no estequiométricas, es decir, un exceso de especie carbonílica (encargada de generar los intermediarios de reacción que rigen la cinética de la hidroalquilación), para favorecer la obtención de copolímeros con elevados pesos moleculares empleando monómeros aromáticos comerciales, que en otras condiciones de síntesis no serían capaces de formar compuestos poliaromáticos. Con el empleo esta metodología sintética se favorece altos grados de conversión.



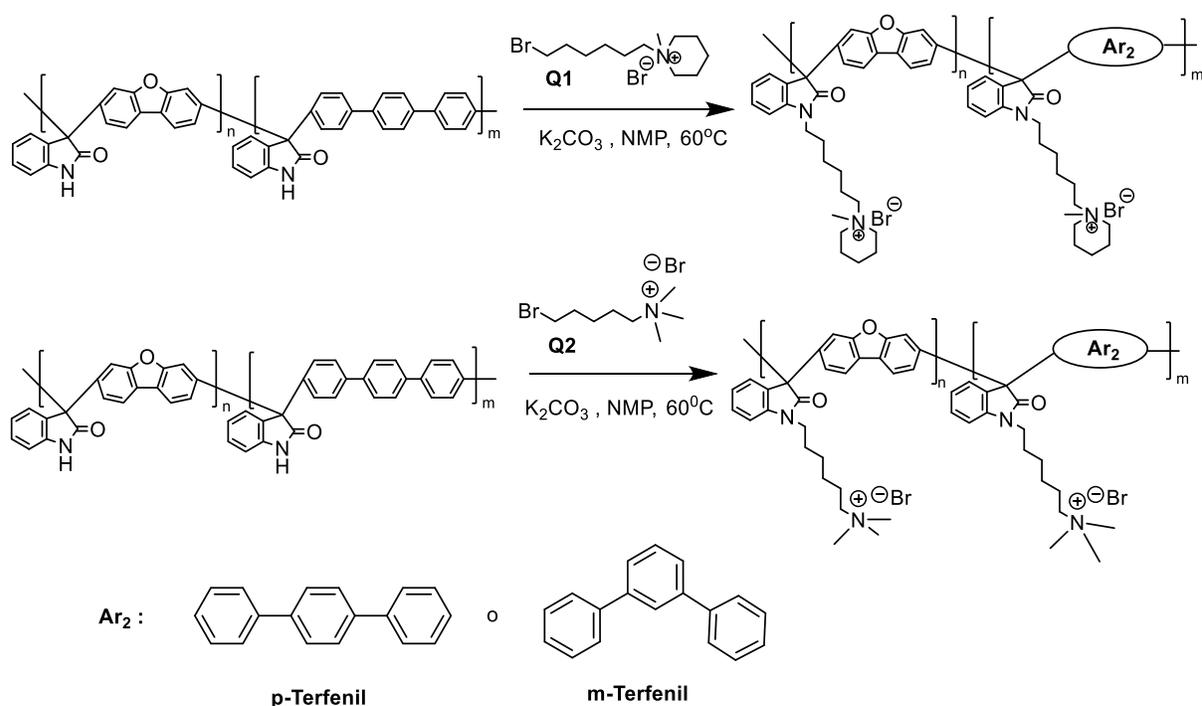
**Esquema 6.** Síntesis de copolímeros al azar mediante polihidroalquilación catalizada en medio superácido empleando isatina-dibenzofurano/*p*-terfenilo/*m*-terfenilo.

Se seleccionaron monómeros comerciales como el dibenzofurano, *p*-terfenilo y *m*-terfenilo, de los cuales se espera que presenten alta estabilidad térmica y química. La obtención de copolímeros con estas características ayudará a el manejo entre hidratación, hinchamiento y conductividad requerida para una buena membrana.

Por otra parte, en la literatura se proponen el empleo de nuevos monómeros como el dibenzofurano capaz de formar estructura rígidas y a la vez distorsionadas en el espacio.<sup>49</sup> Según los resultados otros trabajos reportan, además, la influencia del esqueleto polimérico en la conductividad iónica empleando diversos monómeros como *p*-terfenilo y *m*-terfenilo.<sup>41</sup>

A su vez, en un paso posterior se plantea la modificación post-síntesis de los copolímeros mediante sustitución nucleofílica aromática empleando una relación equimolar 1:3 copolímero-sal bromada , para favorecer la sustitución en su totalidad y con esto obtener polielectrolitos, donde las cargas positivas se encuentren los más alejada del esqueleto polimérico y con esto no comprometer ni la capacidad de

intercambio iónico, ni los valores de conductividad iónica. El esquema 7 plantea las rutas de síntesis para la obtención de los polielectrolitos:



**Esquema 7.** Modificación post-síntesis mediante sustitución nucleofílica para obtener polielectrolitos.

Con todo lo anterior; este trabajo propone la síntesis de nuevos copolímeros con grupos laterales conductores de iones, empleando diferentes monómeros comerciales de fácil adquisición, con el objetivo de lograr una conjugación entre las propiedades idóneas de las membranas, gran estabilidad térmica y química. A su vez, estos materiales presentaran potenciales aplicaciones en dispositivos electroquímicos donde se genere, transforme y almacene energía.

## Objetivo General.

- ✓ Sintetizar y caracterizar copolímeros, libres de grupos éteres flexibles en su esqueleto, que presenten alta conductividad iónica y gran estabilidad térmica, mecánica y química para su aplicación como membranas de intercambio aniónico en sistemas electroquímicos de generación, conversión y almacenamiento de energía, mediante la reacción de polihidroalquilación catalizada por superácidos en condiciones estequiométricas y no estequiométricas.

## Objetivos particulares.

- ✓ Establecer las condiciones de reacción óptimas como son: concentración temperatura, catalizador y tiempo de reacción, para la obtención de nuevos copolímeros mediante polihidroalquilación catalizada en medio superácido.
- ✓ Dilucidar condiciones experimentales óptimas que llevan hacia la formación de copolímeros de muy alto peso molecular cuando se parte de concentraciones no-equimolares en polihidroalquilación por catálisis ácida, entre compuestos carbonílicos como la isatina y compuestos aromáticos.
- ✓ Síntezar copolímeros con sustituyentes laterales con grupos cuaternarios de amonio separados del esqueleto mediante espaciadores alifáticos.
- ✓ Obtener membranas empleando los copolímeros sintetizados mediante la técnica de disolución-evaporación (*casting*).
- ✓ Caracterizar los materiales poliméricos mediante espectroscopia *FT-IR*, RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, dispersión de rayos X de ángulo pequeño (*SAXS*), viscosidad,

---

análisis termogravimétrico (*TGA*) y espectroscopia de impedancia electroquímica.

- ✓ Determinar las propiedades de las membranas de intercambio aniónico: relación de hinchamiento (*Swelling Ratio SR*), absorción de agua (*water uptake WU*), capacidad de intercambio iónico (*IEC*) y conductividad iónica en el plano a diferentes temperaturas.

---

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Monómeros, superácidos y disolventes.

Los reactivos, disolventes y catalizadores se encuentran disponibles comercialmente por el proveedor Sigma Aldrich. Los disolventes son de grado técnico y fueron suministrados también por Sigma Aldrich a excepción del metanol, acetato de etilo, *n*-hexano y acetona. Los superácidos (catalizadores de la reacción de polihidroalquilación) empleados como el ácido trifluoroacético (TFA) y el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA o triflico) se destilan previamente para garantizar una elevada pureza en la síntesis de los copolímeros.

En la tabla 1 se muestran la relación de reactivos y disolventes utilizados, así como algunas de sus propiedades y método de purificación.

Tabla 1. Reactivos y disolventes empleados, así como sus principales propiedades físicas.

Sustancia	Fórmula	Pureza (%)	Método de Purificación <sup>a</sup>	Propiedades Físicas		
				Peso Molecular (g/mol)	$\rho$ (g/mL)	T <sub>eb</sub> (°C)
TFSA	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	98-99	D. a vacío	150.08	1.69	167.00
TFA	CF <sub>3</sub> COOH	99	D. a vacío. Atm. inerte	114.02	1.49	72.40
Nitrobencono	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	99	---	123.11	1.19	210.00
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	≥ 99.5	D. simple	84.9	1.36	40.00
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	≥ 98	---	32.04	0.79	64.07
Acetato de etilo	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99.5	D. a vacío			
1-metil-2-pirrolidona	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	≥ 99	D. a vacío	99.13	1.03	202.00
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	≥ 99.8	D. simple	119.38	1.44	61.00
Dimetilsulfóxido	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS	≥ 99.9	D. a vacío	78.13	1.10	189.00
2,2,2-Trifluoroetanol	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> O	≥ 99	---	100,04	1,39	78.00
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	≥ 99	D. simple	58.04	0.79	56.30
THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99	---	72.11	0.88	66.00
N,N-Dimetilacetamida	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	99	---	87,12	0.94	165.00
N,N-Dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99.8	---	73,09	0.944	153.00

a) Destilaciones para eliminar el contenido de agua presente en los disolventes.

## 4.2. Síntesis de copolímeros al azar.

### 4.2.1. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/*p*-terfenilo/*m*-terfenilo en condiciones estequiométricas.

A continuación, se describe la metodología general que se utilizó en la síntesis de los copolímeros mediante polihidroalquilación.

Se colocó en un matraz con agitador magnético, isatina, como compuesto carbonílico, además de dibenzofurano y *p*-terfenilo o *m*-terfenilo como monómeros aromáticos, en condiciones estequiométricas. Posteriormente, se adicionó diclorometano como disolvente y se pone a agitar en baño de hielo. Por último, se adicionan los superácidos comenzando por el TFA, luego, el TFSA en adición lenta y en un solo paso, para un volumen total de 15 mL. La reacción se deja transcurrir

bajo el monitoreo constante de la viscosidad del medio. Una vez que se aprecia una elevada viscosidad (evidencia experimental de la formación paulatina de un polímero con alto peso molecular que se puede detectar visualmente cuando la barra magnética comienza a agitar con dificultad) y antes de que cese por completo la agitación se precipita la reacción en metanol. Se obtuvieron fibras poliméricas que se dejan reposar durante 24 h en el beaker con la mezcla de metanol. Después se lavan con metanol caliente a reflujo 8 h y se secan a temperatura ambiente. Una vez secado los polímeros se pesan y se disuelven en NMP utilizando un determinado volumen de disolvente para una relación 10% m/v. Disueltos, se repite el procedimiento de precipitación en metanol y se lavan nuevamente con metanol caliente a reflujo durante 48 h. Para finalizar el copolímero se deja secando a temperatura ambiente para su posterior pesado y caracterización.

El experimento 1 consistió en colocar en un matraz con barra magnética 0.6307 g de dibenzofurano y 0.8636 g de *m*-terfenilo con 1.1034 g de isatina. La adición de los disolventes siguió el siguiente orden: 7.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> , 1.9 mL de TFA y, por último; lentamente, 5.6 mL de TFSA. Se obtuvo el copolímero (50/50 % dibenzofurano/*m*-terfenilo) **1A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>** (2.2824 g, 99.3 %) (Masa molar: 310.39 g/mol).

En el experimento 2 se colocaron 0.6311 g de dibenzofurano, 0.8636 g de *p*-terfenilo y 1.1033 g de isatina en 8.5 mL de diclorometano. Posteriormente se adicionan 1.6 mL de TFA y 4.9 mL de TFSA. El peso final del copolímero **1A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** con relación monomérica 50/50 % dibenzofurano/*p*-terfenilo fue de 2.3247 g (93.5 %)(Masa molar: 310.39 g/mol).

Un tercer experimento se realizó colocando en el medio de reacción 0.8829 g de dibenzofurano, 0.5186 g de *p*-Terfenilo y 1.1034 g de isatina en 8.5 mL de diclorometano. Posteriormente, se adicionan iguales volúmenes de TFA y TFSA. El peso final de producto **1A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>** con relación monomérica 70/30 % dibenzofurano/*p*-terfenilo fue 2.2436 g (94.7 %) (Masa molar: 297.96 g/mol).

En igual volumen de diclorometano se colocan 0.3783 g de dibenzofurano, 0.3783 g de *p*-terfenilo y 1.1035 g de isatina, en el experimento 4. Después de adicionar los

volúmenes de ácidos TFSA y TFA se obtienen 2.7233 g (77.3 %) de **1A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>** relación monomérica 30/70 % dibenzofurano/*p*-terfenilo (Masa molar: 322.81 g/mol).

#### **4.2.2. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/*p*-terfenilo en condiciones no estequiométricas.**

Siguiendo la metodología general del epígrafe 4.2.1 se obtuvieron los copolímeros poliaromáticos bajo condiciones no estequiométricas empleando 15 % de exceso del compuesto 1 (isatina) e iguales relaciones molares de monómeros para obtener diferentes compuestos con proporciones 50/50 %, 70/30 % y 30/70 %, respectivamente, según los siguientes experimentos.

Se pesaron 0.6313 g de dibenzofurano, 0.8648 g de *p*-terfenilo y 1.2655 g de isatina en 7.5 mL de diclorometano, al que posteriormente se le adicionó 5.6 mL de TFSA y 1.9 mL de TFA. La masa final del copolímero **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** obtenido en el experimento 5 fue de 2.5648g (105.8 %) (Masa molar: 310.39 g/mol).

En el experimento 6 se colocó 0.8829 g de dibenzofurano, 0.6313 g de *p*-terfenilo y 1.2650 g de isatina en 7.5 mL de diclorometano, al que posteriormente se le adicionó iguales volúmenes de ácidos TFA y TFSA que los empleados en experimento 5 . La masa final del copolímero **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>** fue de 2.5273 g (108.2 %) (Masa molar: 297.96 g/mol).

Colocando 0.3795 g de dibenzofurano, 1.2086 g de *p*-terfenilo y 1.2660 g de isatina en 7.5 mL de diclorometano (experimento 7), con la posterior adición de iguales volúmenes de TFA y TFSA, como los empleados en todos los experimentos anteriores, se obtienen 2.5201g del copolímero **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>** (71.5 %) (Masa molar: 322.81 g/mol).

#### **4.2.3. Síntesis de copolímeros al azar basados en isatina con dibenzofurano/*m*-terfenilo en condiciones no estequiométricas.**

Siguiendo la misma metodología empleada en el epígrafe 4.2.2, se obtienen los copolímeros al azar con *m*-terfenilo como unidad monomérica.

El compuesto **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>** se obtuvo (experimento 8) colocando 0.6315 g de dibenzofurano, 0.5196 g de *m*-terfenilo y 1.2656 g de isatina en 7.5 mL de diclorometano, al que posteriormente se le adicionó iguales volúmenes TFA y TFSA. La masa final del copolímero fue de 2.2972 g (102.3 %)(Masa molar: 310.39 g/mol).

El compuesto **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>** con relación monomérica 70/30 % (experimento 9) se obtuvo colocando 0.8830 g de dibenzofurano, 0.5197 g de *m*-terfenilo y 1.2655 g de isatina en 7.5 mL de diclorometano, al que posteriormente se le adicionó los correspondientes volúmenes TFA y TFSA. La masa final del copolímero fue de 2.1479 g (100 %) (Masa molar: 297.96 g/mol).

### **4.3. Modificaciones post-síntesis mediante reacciones de sustitución nucleofílica.**

Una vez purificados los copolímeros y caracterizados, se prosiguió a su modificación mediante reacciones de sustitución nucleofílicas con sales que presentan en su composición grupos amino cuaternarios. La ruta de síntesis general se describe a continuación:

En un primer paso, se colocan en un matraz de 25 mL o matraz de bola con una barra de agitación, 0.6, 0.7 y 1 g del copolímero, respectivamente, con un volumen adecuado de NMP o DMSO para su total disolución. Una vez disueltos, se añade carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) previamente triturado y se espera media hora. Posteriormente, se procedió a agregar sales bromadas que se denominaran como: Q1 bromuro de 1-(6-bromohexil)-1-metilpiperidinamonio y Q2 bromuro de 6-bromo-N,N,N-trimetil-1-hexilamonio. El sistema se colocó en baño de aceite a una temperatura entre 50-60 °C. La relación equimolar entre el copolímero base y los reactivos agregados se seleccionó 1:3 para garantizar la total incorporación del segmento portador del grupo funcional aminocuaternario al copolímero. Después de

una semana la reacción se precipita en acetato de etilo y se procede a lavar los copolímeros modificados durante 24 h en acetato de etilo seguido de 48 h en agua. Finalmente, se dejó secando a temperatura ambiente durante 72 h y una vez seco se pesaron para su posterior reprecipitación en DMSO. El procedimiento de lavado se repitió hasta su secado y pesado final.

Las cantidades de reactivos utilizados en los diferentes experimentos se desglosan a continuación.

Se colocaron 0.7 g del compuesto **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** en dos matraces diferentes y se pusieron a disolver en 10 mL de NMP cada uno. Una vez disueltos, se adicionaron para obtener los compuestos **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q1** y **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2**, 0.8831 g de carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) triturado a ambos. Al cabo de cierto tiempo, se le colocaron 2.1926 g de Q1 a un matraz y 1.9366 g de Q2 al otro. Los polielectrolitos obtenidos pesaron 1.2168 g (82.7 %) (Masa molar: 573.63 g/mol) y 1.1577 g (70.3 %) (Masa molar: 533.80 g/mol) respectivamente.

Los compuestos **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q1** y **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2** se obtuvieron de la misma manera que el experimento descrito anteriormente, solo que en este caso se adiciona 0.9176 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y seguido 2.2784 g del reactivo Q1 y 2.0124 g del Q2. Los nuevos compuestos sintetizados pesaron 1.2237 g (81.6 %) (Masa molar: 561.20 g/mol) y 1.4239 g (97.5 %) (Masa molar: 528.45 g/mol) respectivamente.

El compuesto **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1** se obtuvo de la adición de 0.7g del copolímero base, disuelto en 8 mL de NMP, 0.8838 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 2.1926 g de Q1. El producto final pesó 1.0353 g (94.8 %) (Masa molar: 573.63 g/mol).

El compuesto **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2** se obtuvo de la siguiente manera: se pesaron 0.6431 g del copolímero base y se colocaron a disolver en 8 mL DMSO. Una vez disueltos se les adicionaron 0.8112 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seguido 1.7806 g de Q2. El polielectrolito obtenido después de precipitado, lavado y secado pesó 0.9495 g (90.7 %) (Masa molar: 533.80 g/mol).

El compuesto **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1** se sintetizó de la siguiente manera: se pesaron 0.6 g del copolímero base **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>** y se colocaron a disolver en 8 mL de DMSO. Una vez

disueltos se les adicionan 0.7863 g de  $K_2CO_3$  y 1.9524 g de Q1, en ese orden. El peso final del copolímero modificado fue de 1.0160 g (189 %) (Masa molar: 561.20 g/mol).

Los compuestos **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2**, **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1** y **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** se obtuvieron colocando 1g del copolímero base a disolver en 10 mL de NMP. Una vez disueltos, se les adicionaron 1.3115 g, 1.2148 g y 1.2148 g de  $K_2CO_3$ , respectivamente. Por último, se agregaron 2.8762 g de Q2, 3.0161 g Q1 y 2.6640 g Q2, respectivamente. Las masas de los polielectrolitos obtenidos fueron de: 1.6190 g de **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2**, (67.4 %) (Masa molar: 528.45 g/mol), 1.7750 g de **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1** ( 94.2 %) (Masa molar: 586.05 g/mol) y 1.6182 g de **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** (136 % producto húmedo) (Masa molar: 546.22 g/mol).

#### **4.4. Técnicas de caracterización.**

##### **4.4.1. Solubilidad.**

Para comprobar la solubilidad de los diferentes copolímeros y sus modificaciones se colocaron en varios tubos de ensayos cantidades representativas (pequeñas porciones) y se dejó reposar por un tiempo determinado en diferentes solventes como  $CHCl_3$  (cloroformo), NMP (N-metilpirrolidona), DMSO (dimetilsulfóxido), THF (tetrahidrofurano), TFE (trifluoroetanol), DMAAc (dimetilacetamida), DMF (dimetilformamida) y Py (piridina). Para evitar la evaporación de los disolventes volátiles en algunos casos se cubre con Parafilm los tubos de ensayos y en otros casos se calentó, por debajo del punto de ebullición de los disolventes para favorecer la disolución de los compuestos en cuestión.

##### **4.4.2. Viscosidad inherente.**

Con el empleo de un viscosímetro Ubbelohde (ver anexo 7), se determina la viscosidad inherente, también denominada viscosidad relativa, de los copolímeros preparando disoluciones de 0.02 g de estos en 10 mL de disolvente (concentración de 0.2 g/dL), empleando NMP para los copolímeros base y DMSO para las post-

modificaciones respectivamente. Las disoluciones se colocan en el viscosímetro sumergido en un baño de agua a 25 °C y con el empleo de un cronómetro se miden los tiempos recorridos de las disoluciones entre los aforos especificados en el viscosímetro. Los valores de viscosidad inherente se obtuvieron según la siguiente expresión:

$$\eta_{inh} = \left( \ln \frac{t}{t_0} \right) C^{-1}$$

Donde:

$\eta_{inh}$  : representa la viscosidad inherente o relativa

$t$ : tiempo (s) que tarda la disolución del polímero en recorrer el intervalo aforado en el viscosímetro Ubbelohde.

$t_0$ : tiempo(s) que tarda el disolvente en recorrer el intervalo aforado en el viscosímetro Ubbelohde.

$C$ : concentración (g/dL) de la disolución de los polímeros.

El procedimiento se realizó por triplicado y se determinaron los promedios de los tiempos recorridos entre los aforos de las disoluciones y el disolvente puro.

#### 4.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Los copolímeros fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja para corroborar la presencia de los diferentes grupos funcionales. Los espectros IR se obtuvieron con el empleo de un espectrómetro **FT-IR** Nicolet IS10 Thermo Scientific, usando el intervalo de ventana espectral de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 500  $\text{cm}^{-1}$  y la técnica *ATR* (Attenuated Total Reflection). Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas y medidas directamente en el equipo.

#### **4.4.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).**

Con los experimentos de *RMN* de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y *DEPT-135* se determinaron las estructuras de los copolímeros y sus modificaciones empleando un equipo Bruker Avance Spectrometer operado a 300 y 400 MHz. Para esto se pesaron entre 50 y 60 mg de los copolímeros y los polielectrolitos, teniendo en cuenta los ensayos de solubilidad, se empleó 1 mL de DMSO- $d_6$  como disolvente y se esperó hasta la total disolución los compuestos. En algunos casos se incrementó la temperatura para favorecer la disolución.

#### **4.4.5. Análisis termogravimétrico (TGA).**

El análisis térmico se llevó a cabo con el empleo de un equipo TGA Q500 TA Instruments, en atmósfera de aire y también nitrógeno. Para esto se pesó 10 mg de cada copolímero. EL intervalo de temperatura empleado fue desde temperatura ambiente hasta 700-800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

#### **4.5. Obtención de membranas.**

Las membranas se obtuvieron en el disolvente adecuado que arrojó la prueba de solubilidad de los copolímeros post-modificados, por el método *casting*. Para esto se pesó 300 mg de cada compuesto y se disolvieron en 4mL de DMSO y/o TFE. Una vez disueltos se procedió a verter, empleando una pipeta Pasteur empaquetada de algodón, en un caja Petri, las disoluciones de los copolímeros y los polielectrolitos. Para el caso donde se utilizó DMSO, se colocaron las cajas Petri durante 48 h en un horno a 80 °C. Cuando se empleó TFE como disolvente, los compuestos se disolvieron hasta su totalidad y después con el empleo de anillo de vidrio de 4.5 cm de diámetro y 2.5 cm de alto con una base de papel de celofán, se depositaron también con el auxilio de una pipeta Pasteur, empaquetada con algodón. El disolvente se dejó para su evaporación a temperatura ambiente tapando el sistema con un vidrio reloj (ver anexo 8). Los espesores de las membranas se

determinaron con el empleo de un dispositivo digital llamado micrómetro, estos se encontraron en el intervalo entre 48 y 110  $\mu\text{m}$ .

## 4.6 Caracterización de membranas.

### 4.6.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC).

La capacidad de intercambio iónico se determinó empleando una titulación Mohr. Para realizar el experimento, se cortó un fragmento de 100 mg de membrana seca. Se colocaron en 30 mL disolución de  $\text{NaNO}_3$  0.5 mol/L a 80 °C durante una semana, cambiando cada 48 h por disoluciones frescas. La finalidad de estas condiciones deberá favorecer un intercambio iónico en su totalidad. Después del intercambio se titula varias veces las disoluciones recolectadas con una disolución 0.05 mol/L de  $\text{AgNO}_3$  empleando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador. La capacidad de intercambio iónico se determinó empleando la siguiente expresión:

$$IEC = \frac{C_{AgNO_3} * V_{AgNO_3}}{m_d}$$

Donde:  $m_d$  masa del fragmento de la membrana seco (g).

$V(\text{AgNO}_3)$  : volumen de la disolución valorante (mL).

$C_{AgNO_3}$ : concentración de la disolución valorante (mol/L).

### 4.6.2 Grado de hinchamiento (Swelling Ratio) y Absorción de agua (Water uptake).

Tanto el grado de hinchamiento ( $SR$ ) o la absorción de agua ( $WU$ ) se determinaron empleando porciones de 1.5 x 1 cm de las membranas. Una porción se colocó a temperatura ambiente y otra se colocó a 80 °C. En todos los casos se midió el peso seco antes de sumergirlas durante 24 h en 30 mL de agua desionizada. Los grados

de hinchamiento y absorción de agua se determinaron empleando las siguientes expresiones:

$$WU (\%) = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 \% \quad SR(\%) = \frac{L_h - L_s}{L_s} \times 100 \%$$

$P_h$  y  $L_h$  son el peso y la longitud de la membrana sumergida en agua desionizada a la temperatura de trabajo.

$P_s$  y  $L_s$  son el peso y la longitud de las membranas secas según la técnica descrita anteriormente.

#### 4.6.3. Conductividad iónica o de iones $\text{OH}^-$ :

Los ensayos de conductividad comienzan con la previa activación de un segmento de membrana de 1 x 0.5 cm durante una semana en 30 mL empleando una disolución 1 mol/L de NaOH con agitación. Cada 48 h se realizaron cambios de disoluciones frescas para favorecer la sustitución en su totalidad, de iones bromuro por los hidroxilos.

Con el empleo de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{L}{R * W * T}$$

donde  $\sigma$  es la conductividad de la membrana en mS/cm,

$L$  : distancia entre los dos hilos internos sensores de potencial de Pt,

$R$  : resistencia medida ( $\text{m}\Omega$ ),

$W$  y  $T$  son la anchura y el grosor del segmento de AEM (cm), respectivamente,  $R$  se midió utilizando espectroscopia de impedancia de corriente alterna (AC) con sonda de arreglo a cuatro electrodos en rango de frecuencia de 1-10<sup>5</sup> Hz y amplitud de 0.1 mA, en condiciones de hidratación completa a diferentes temperaturas desde

30 °C hasta 80 °C. Las mediciones de resistencia se registraron por triplicado con ayuda del potencióstato SP-50e BioLogic (ver imagen en anexo 9).

#### **4.6.4. Dispersión de rayos X de ángulo pequeño SAXS.**

El experimento de dispersión de rayos X de Ángulo Pequeño (SAXS, por sus siglas en inglés), se utilizó para determinar el espacio interdominio de las cadenas poliméricas. Con el empleo de un generador SIEMENS D5000 operado a 35 KV y 20 mA. Este ensayo se realizó empleando una cámara Kratky acoplada a un tubo de ánodo de cobre cuya radiación  $K\alpha$  se seleccionó con un filtro de aluminio. Con un haz de rayos X colimado linealmente que corresponde a un haz infinitamente alto bajo una distancia de 24 cm entre la muestra y el detector. El espacio interdominio  $d$  se calcula mediante la siguiente expresión:

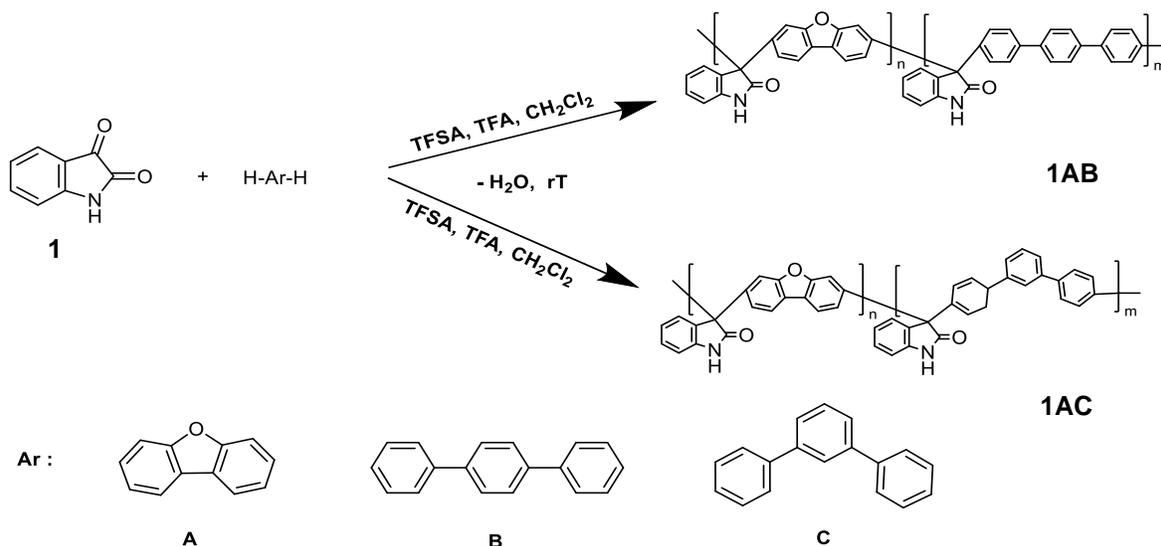
$$d = \frac{2 \pi}{q_{\text{máx}}}$$

donde  $q_{\text{máx}}$  es el vector de dispersión de mayor intensidad.

## 5. Resultados y Discusión.

### 5.1 Síntesis de los copolímeros al azar basados en isatina -dibenzofurano/*p*-terfenilo/*m*-terfenilo en condiciones estequiométricas.

Se realizó la síntesis de copolímeros en condiciones estequiométricas, o sea, igual relación molar entre compuestos aromáticos e isatina y varias composiciones de compuestos aromáticos según el esquema 8:



Esquema 8. Síntesis de los polímeros poli aromáticos en condiciones estequiométricas.

La tabla 2 resume las condiciones óptimas para obtener copolímeros empleando condiciones estequiométricas.

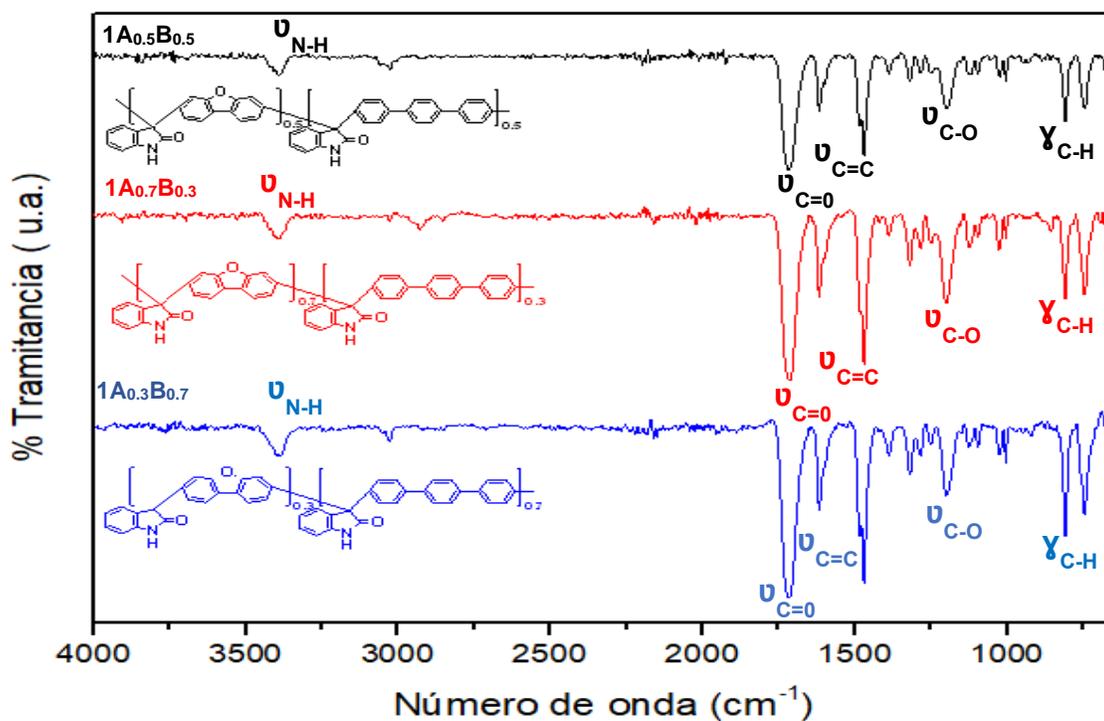
**Tabla 2.** Condiciones experimentales de síntesis de copolímeros en condiciones estequiométricas.

Exp.	Ref.	Conc. <sup>a</sup> (M)	TFSA/ isatina (mol/mol)	TFA/ isatina (mol/mol)	Tiempo de Reacción	Rend. <sup>b</sup> (%)	$\eta_{inh}^c$ (dL/g)
1	1A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub>	0.5	7.34	2.82	7 días	99.3	0.47
2	1A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub>	0.5	7.34	2.82	9h	93.5	0.73
3	1A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub>	0.5	7.34	2.82	24 h	94.7	0.60
4	1A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub>	0.5	7.34	2.82	10h	77.3	0.57

a) **Coc**: concentración molar (M)    c)  $\eta_{inh}$ : viscosidad inherente o relativa (dL/g)

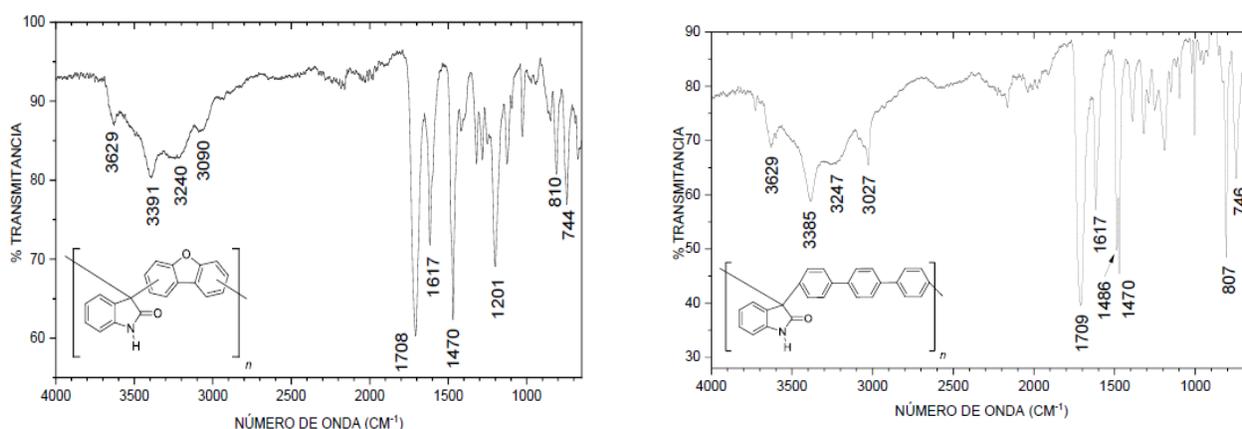
b) **Rend**: rendimiento de síntesis.(%)

Los resultados de la tabla 2 muestran claramente en un primer acercamiento como los tiempos de reacción son elevados. Además, la viscosidad no se incrementó y el medio se mantuvo heterogéneo con una coloración marrón durante todo el transcurso de la síntesis, esto pudiera deberse a un crecimiento lento de las cadenas poliméricas. Aun así, se obtienen polímeros con pesos moleculares adecuados según los valores de viscosidades reportados en la tabla 2 y altos rendimiento determinados mediante cálculos de la estequiometría de la reacción. En la literatura, algunos trabajos reportan la relación directa entre la viscosidad y el peso molecular, por ende, se considera que un polímero con una viscosidad por encima de 0.8 dL/g, se estima de alto peso molecular cuando se obtiene mediante polihidroalquilación en medio superácido.<sup>25</sup> Cuando la síntesis se llevó a cabo con *m*-terfenilo en el medio se apreció poca viscosidad, la cual no cambió hasta que se decidió detener la reacción. El copolímero obtenido presentó el menor valor de viscosidad indicando un menor peso molecular con respecto a los que contienen *p*-terfenilo en su esqueleto.



**Figura 3.** Espectro FT-IR de los copolímeros  $1A_{0.5}B_{0.5}$ ,  $1A_{0.7}B_{0.3}$  y  $1A_{0.3}B_{0.7}$  obtenidos en condiciones estequiométricas.

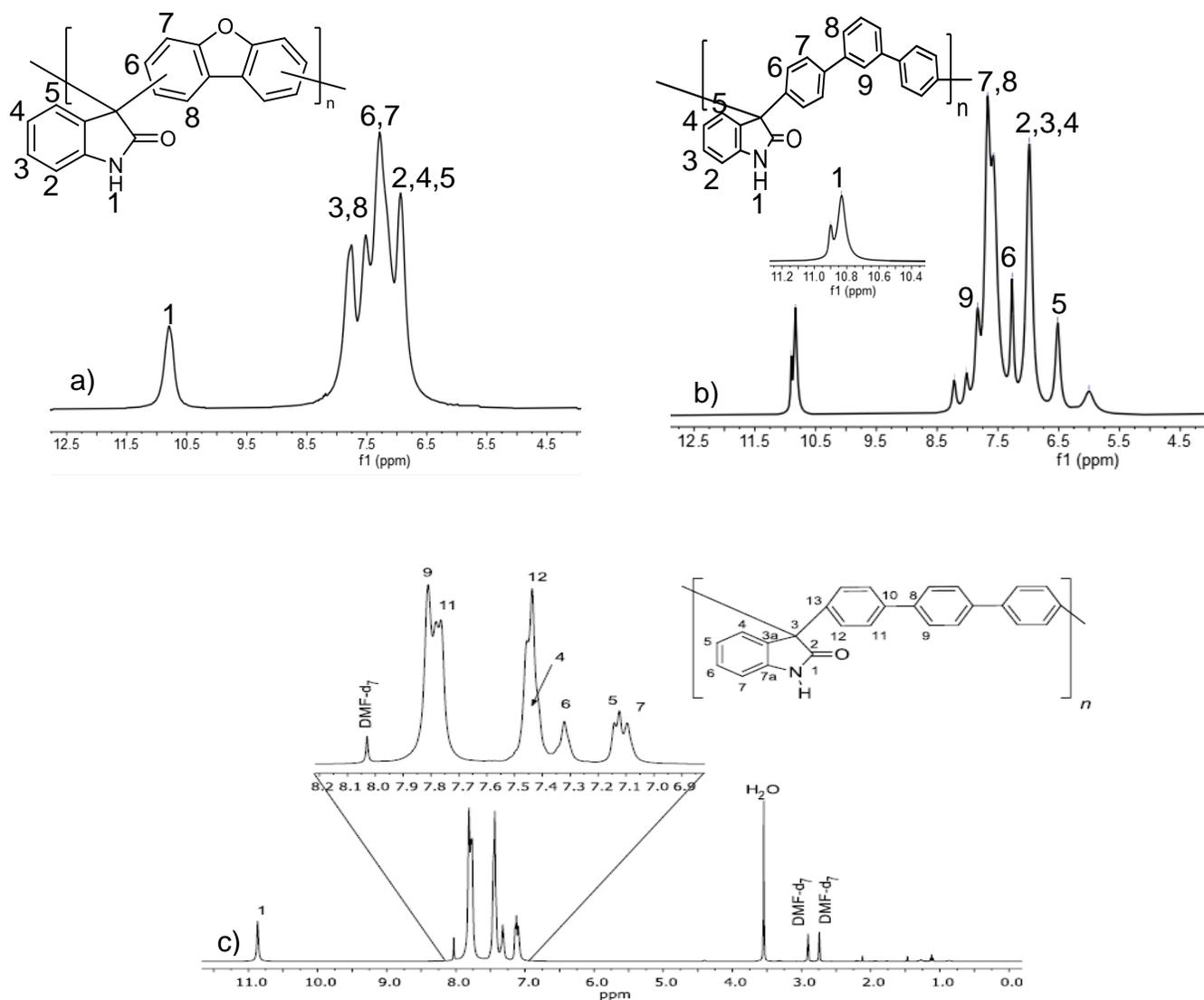
Según los espectros IR se observan las diferentes bandas que corroboran la existencia de los grupos funcionales presentes en la estructura de los copolímeros, basados en isatina, dibenzofurano y *p*-terfenilo, se realiza una comparación con los espectros IR de la figura 4, donde aparecen los homopolímeros y se demostró la formación de los productos con las estructuras propuestas.<sup>25</sup> Las bandas en 3250  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace N-H, en 3090  $\text{cm}^{-1}$  el estiramiento  $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$  de los anillos aromáticos, 1620  $\text{cm}^{-1}$  y 1473  $\text{cm}^{-1}$  se asignan las bandas de estiramiento de los enlaces  $\text{C}_{\text{sp}2}=\text{C}_{\text{sp}2}$ , 1709  $\text{cm}^{-1}$  la banda producto al estiramiento del enlace C=O, de la isatina. En 1203  $\text{cm}^{-1}$  aparece la señal debido al estiramiento del enlace C-O. Entre los espectros no se aprecian diferencias significativas ni sobretonos aromáticos para las diferentes sustituciones en cuanto a las señales que se observan. Por último, las bandas que se observan en la huella de la molécula alrededor de 815 y 740  $\text{cm}^{-1}$ , son atribuidas a las vibraciones del doblaje fuera del plano del enlace C-H en los anillos aromáticos.



**Figura 4.** Espectros FT-IR de los homopolímeros obtenidos mediante polihidroalquilación catalizada en medio superácido.<sup>25</sup>

En el análisis los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se tuvo en consideración aquellos de las materias primas (monómeros ver anexo 3) y aquellos de los homopolímeros presentes en la figura 5, para arribar a conclusiones significativas en cuanto a los diferentes desplazamientos químicos de los protones que se encuentran sometido

a distintos entornos químicos. La figura 5 muestra los espectros RMN- $^1\text{H}$  para los homopolímeros de dibenzofurano, *p*-terfenilo y *m*-terfenilo:

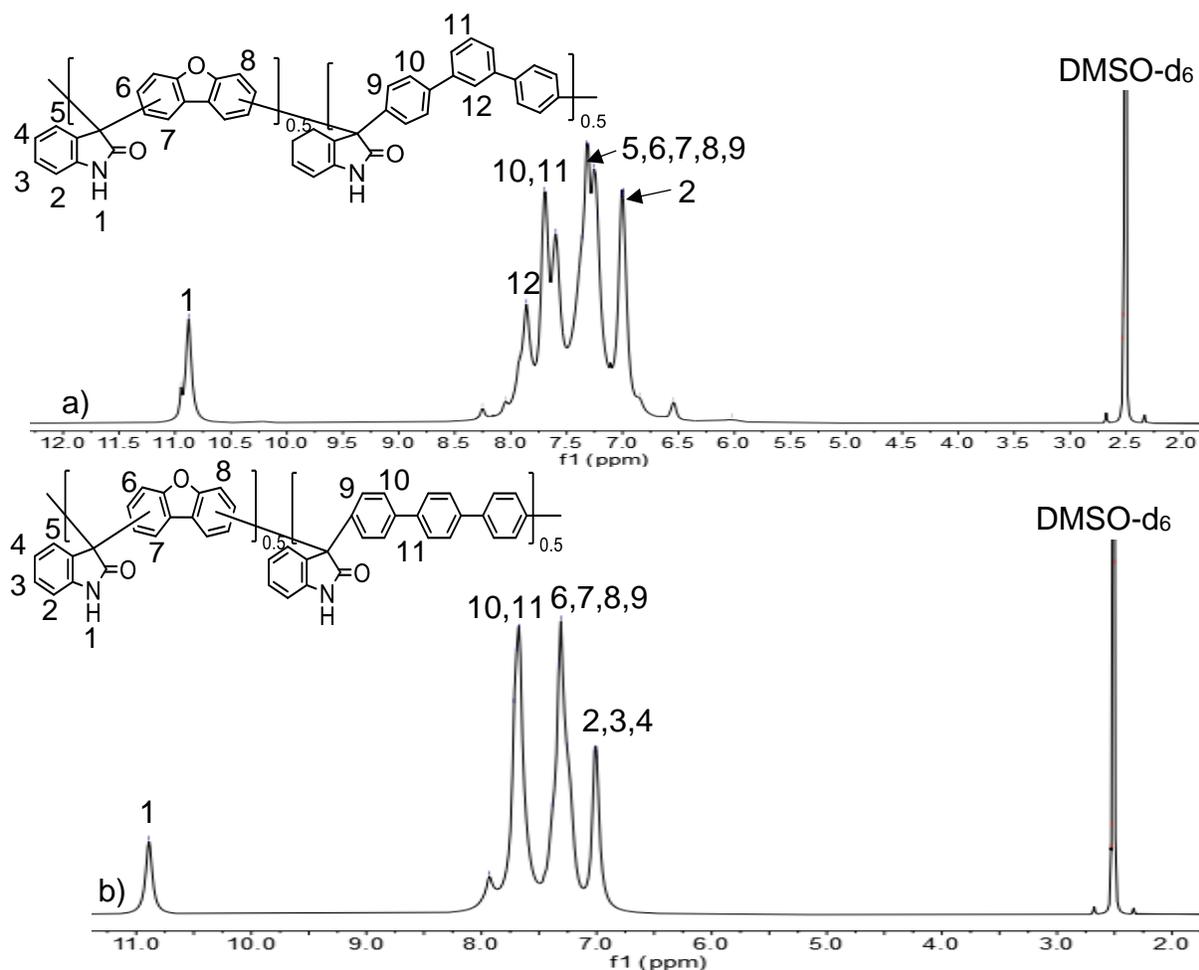


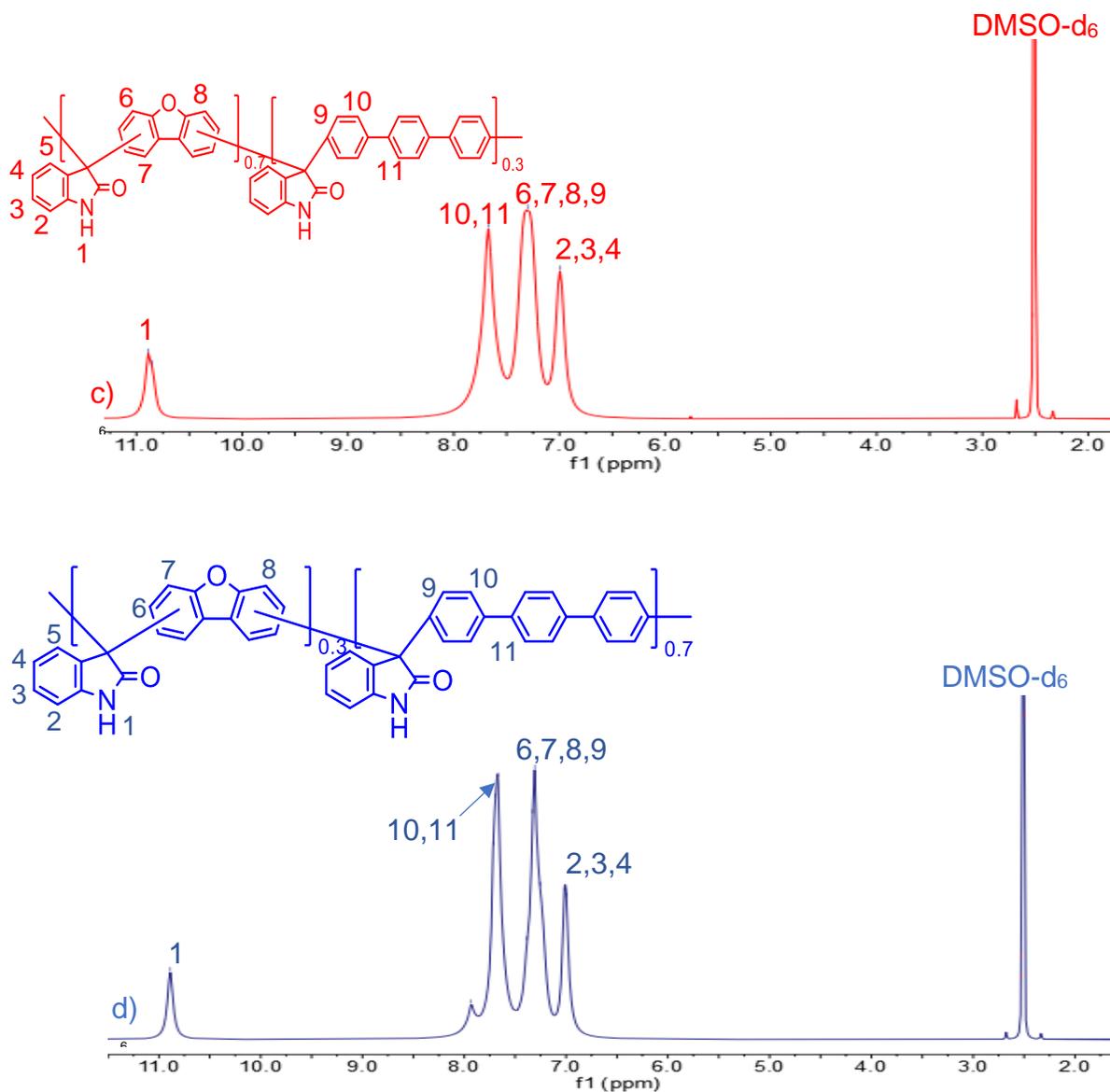
**Figura 5.** Espectros RMN- $^1\text{H}$  de los homopolímeros sintetizados en condiciones no estequiométricas a) homopolímero con unidad de dibenzofurano en DMSO- $d_6$ , b) homopolímero con unidad monomérica de *m*-terfenilo en DMSO- $d_6$  y c) homopolímero con unidad monomérica de *p*-terfenilo en DMF- $d_7$ .<sup>25</sup>

En todos los espectros se observan la señal 1 correspondiente al protón de la isatina próximo a 11 ppm en forma de singlete excepto en el espectro b) donde aparece la señal algo deformada con la presencia de un hombro debido a las características de los protones de los grupos amidas sometidos a ambientes diferentes en la

formación de compuestos con elevados pesos moleculares como son los copolímeros obtenidos.<sup>25</sup> Las señales se aprecian anchas y esto es indicativo de la formación de varios isómeros de posición donde el monómero isatina se puede estar uniendo en diferentes posiciones *orto*, *meta* y *para* al dibenzofurano en el espectro a). Además, en los espectros se definen las señales características de los protones aromáticos que se encuentran en el intervalo de 6.5 a 8 ppm. En el caso de los espectros b) y c) se distingue con claridad la formación preferencial del isómero *para* gracias a la fácil detección de los protones centrales de los anillos aromáticos conjugados. Este análisis permitió, de una manera detallada, detectar y monitorear el comportamiento de las señales de los hidrógenos en los homopolímeros con respecto a la formación de los copolímeros.

La buena solubilidad de los copolímeros obtenidos permitió caracterizarlos estructuralmente mediante RMN (figuras 6).





**Figura 6.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en  $\text{DMSO-d}_6$ . **Figura 6.** a)  $1\text{A}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ . b) copolímero  $1\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ . c) copolímero  $1\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}$  y d) copolímero  $1\text{A}_{0.3}\text{B}_{0.7}$

En los espectros de las figuras 6 se resalta la señal 1 próxima a 11 ppm correspondiente al hidrógeno de la isatina y en el intervalo entre 6.90 y 8 ppm las señales de los protones aromáticos. Debido al bajo ensanchamiento de estas, podemos asignar con mayor facilidad cuales señales corresponden a los protones de cada unidad monomérica incorporada al copolímero y comparando con los espectros de la figura 5 se ratifica la obtención de los productos (copolímeros)

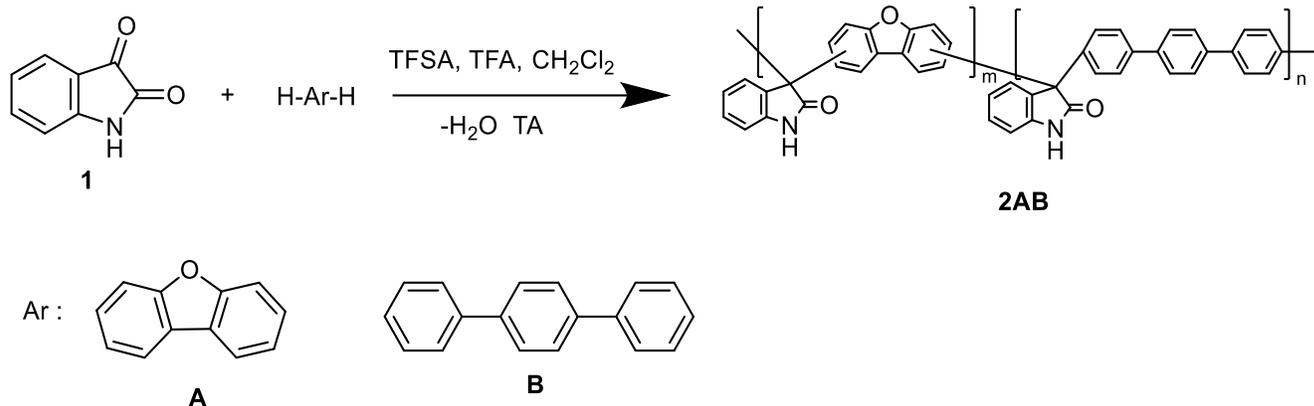
propuestos. Para profundidad del análisis, se puede observar los resultados de las integrales en el anexo 6.

Los espectros mostrados en figura 6 no permitieron determinar con exactitud las relaciones molares reales de cada monómero en los productos finales debido a la presencia de varios isómeros donde la isatina se enlaza en diferentes posiciones al monómero dibenzofurano. De igual manera, no se puede identificar cuáles grupos isatina serán terminales o no, debido a que se cuenta con copolímeros con elevados peso molecular y alta viscosidad, es decir, numerosos segmentos y cadenas poliméricas de composición al azar, donde los grupos terminales se encontrarán en menor proporción con respecto a los grupos intermedios, además de la presencia de diferentes poblaciones de protones que se encuentran sometidos a varios entornos químicos que dificulta la profundidad del análisis. Solo se ratifica la incorporación de las unidades monoméricas en el copolímero final.

Las reacciones de polihidroalquilación son suficientemente cuantitativas y en este trabajo se determinaron los rendimientos de síntesis mediante cálculos estequiométricos de la reacción, para asegurar la incorporación de todas las unidades monoméricas en la relación molar propuesta en cada compuesto (copolímero).

## **5.2 Síntesis de los copolímeros al azar basados en isatina -dibenzofurano/*p*-terfenilo en condiciones no estequiométricas.**

La obtención de los copolímeros al azar se llevó a cabo haciendo uso del llamado efecto no estequiométrico ya que de forma estequiométrica los tiempos de reacción son elevados. Este efecto consiste en adicionar un pequeño exceso del monómero carbonilo para favorecer la cinética de la reacción y bajo estas condiciones se logró obtener un polímero lineal, con elevado peso molecular en cortos tiempos de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en un solo paso y sin empleo de catalizadores metálicos según el esquema 9 de reacción: <sup>9, 13,</sup>



**Esquema 9.** Síntesis de copolímeros con unidades de *p*-terfenilo en condiciones no estequiométricas.

Estas reacciones se llevaron a cabo variando la proporción de monómeros seleccionando tres proporciones 50/50, 70/30 y 30/70 de dibenzofurano/*p*-terfenilo.

Con un medio de reacción heterogéneo, la mezcla de monómeros toma una coloración marrón, una vez añadido los superácidos TFA y TFSA (adición a 0°C, baño de hielo que se retira al cabo de cierto tiempo). Al comienzo no se apreciaba viscosidad a simple vista, pero la misma fue aumentando paulatinamente, debido al crecimiento de las cadenas poliméricas. La tabla 3 resume las condiciones óptimas de síntesis de polímeros con unidades monoméricas de dibenzofurano y *p*-terfenilo.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales de síntesis de copolímeros con unidades de *p*-terfenilo empleando condiciones no estequiométricas.

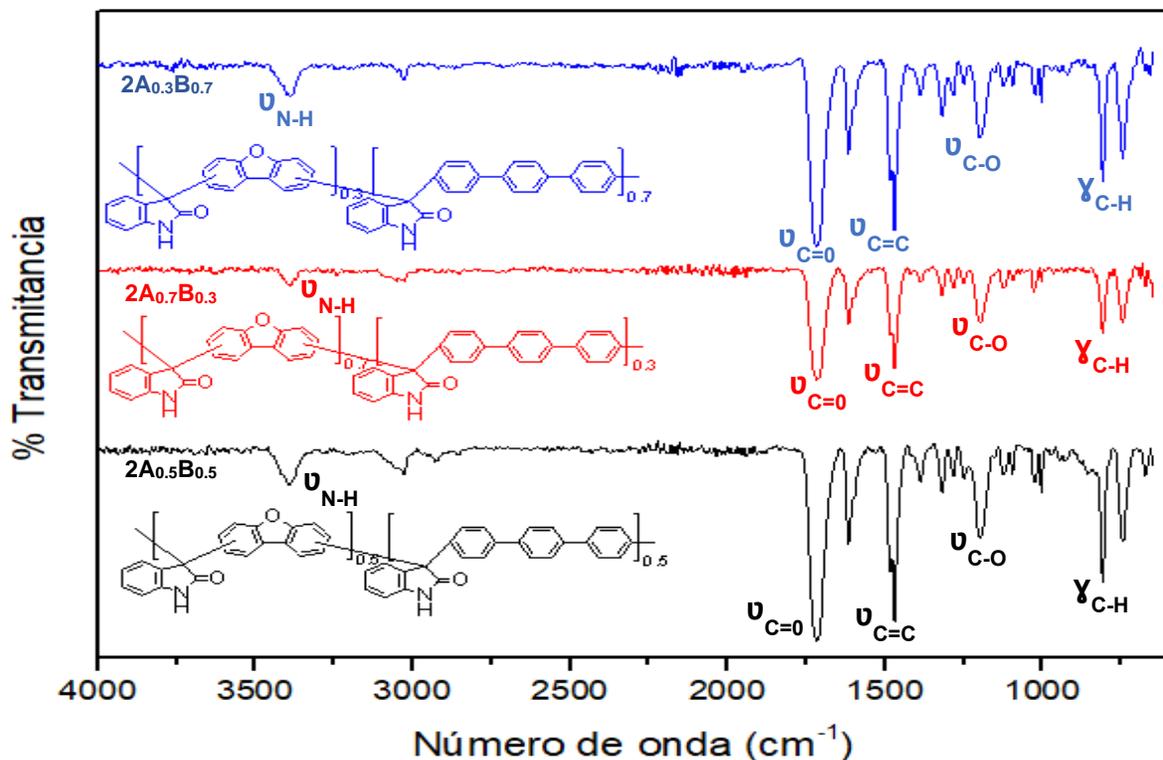
Exp	Ref.	Conc. <sup>a</sup> (M)	Exceso de isatina	TFSA/ isatina (mol/mol)	TFA/ isatina (mol/mol)	Tiempo de Reacción	Rend <sup>b</sup> (%)	$\eta_{inh}^c$ (dL/g)
5	2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub>	0.5	15 %	7.34	2.82	43 min	105.8	1.68
6	2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub>	0.5	15 %	7.34	2.82	79 min	108.2	1.77
7	2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub>	0.5	15%	7.34	2.82	30min	71.5	0.66

a) **Coc**: concentración molar (M)    c)  $\eta_{inh}$ : viscosidad inherente o relativa (dL/g)

b) **Rend**: rendimiento de síntesis.(%)

Las síntesis en condiciones no estequiométricas mostraron tiempos de reacción, por lo general, pequeños (mucho menores a los obtenidos en forma estequiométrica). El copolímero obtenido con una mayor relación de *p*-terfenilo presentó un menor tiempo de reacción gracias a la alta reactividad de este monómero en reacciones de polihidroalquilación catalizada en medio superácido.<sup>8, 9, 13</sup>. En todos los casos se obtuvieron copolímeros con muy alto peso molecular según los valores de viscosidad, reportados en la tabla 3 a excepción del experimento 7 donde se muestra un resultado discreto (valores de viscosidad mayores a 1.5 dL/g).<sup>25</sup> La formación de fibras gruesas y resistentes es otro indicativo de la obtención de un polímero con estas propiedades, capaz de formar membranas densas. Con los valores de viscosidad reportados el peso molecular ( $M_n$  y  $M_w$ ) de los polímeros en estos casos se encontraría en el intervalo de  $10^4$ - $10^5$  g/mol.<sup>9, 25</sup> La ruta sintética resulta atractiva en la obtención de polímeros lineales con elevados pesos moleculares, sin grupos éteres flexibles en su esqueleto, donde el subproducto principal es agua.

Aunque se realizaron exhaustivos lavados y secados se obtuvieron rendimientos por encima del 100 %, fenómeno no esperado. Por lo que se prosiguió a una detallada caracterización, empleando las técnicas espectroscópicas, de los copolímeros obtenidos y compararlos tanto con los espectros de los homopolímeros como con los espectros de los monómeros, con el objetivo de dar respuesta a esta problemática. Una posible hipótesis radica en la baja regioselectividad con el empleo de monómeros como el dibenzofurano cuando se emplea condiciones no estequiométricas y esto favorecerá diferentes sustituciones en posiciones *orto*, *meta* y *para*. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear. La figura 7 muestra los espectros de *FTIR-ATR*, donde se observa la presencia de los diferentes grupos funcionales en la estructura de los copolímeros:

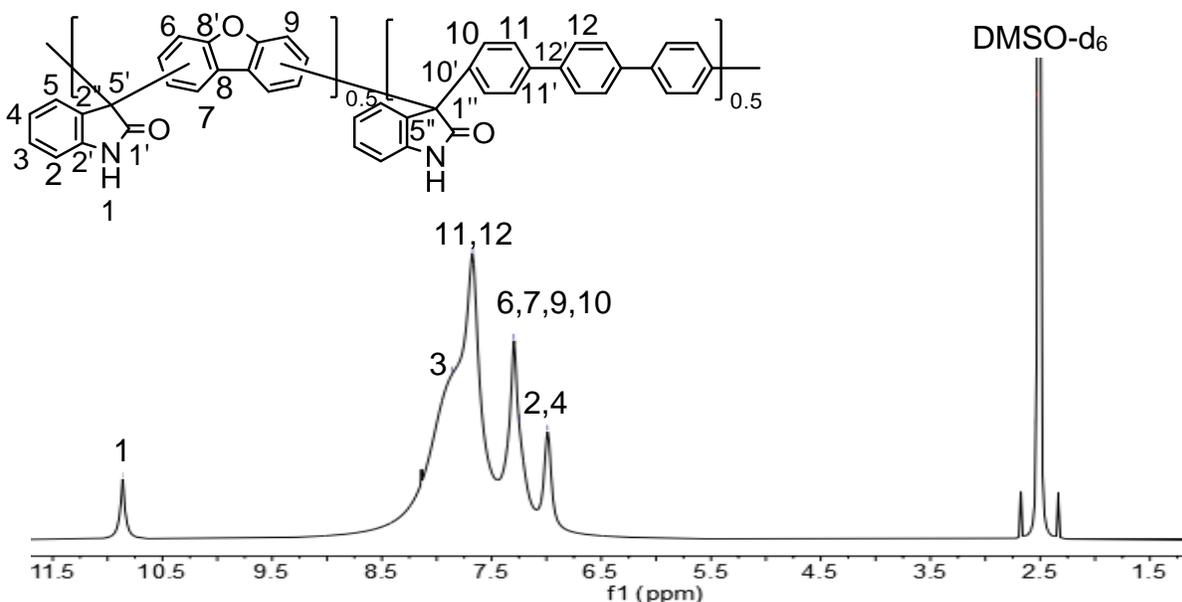


**Figura 7.** Espectro FT-IR de los copolímeros  $2A_{0.5}B_{0.5}$ ,  $2A_{0.7}B_{0.3}$  y  $2A_{0.3}B_{0.7}$  obtenidos en condiciones no estequiométricas.

Las bandas en  $3250\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace N-H, en  $3090\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento  $C_{sp^2}\text{-H}$  del anillo aromático,  $1620\text{ cm}^{-1}$  y  $1473\text{ cm}^{-1}$  se asignan las bandas de estiramiento de los enlaces  $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ ,  $1709\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento del grupo carbonilo C=O, señal de la incorporación de la isatina en el esqueleto polimérico. En  $1203\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento del enlace C-O. Por otra parte, las bandas en  $810\text{ cm}^{-1}$  y  $745\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las flexiones fuera del plano del enlace  $C_{sp^2}\text{-H}$  de los anillos aromáticos *orto*, *meta* y *para* 1, 2, 4-trisustituidos.

En la figura 8 se observa el espectro RMN- $^1\text{H}$  del poli[(oxoindol dibenzofuran)-co-(oxoindol *p*-terfenil)] ( $2A_{0.5}B_{0.5}$ ). En el intervalo de señales entre 7 y 8 ppm observamos los protones aromáticos de las unidades monoméricas, aunque es algo difícil determinar exactamente cuales señales corresponden a cada uno, ya que se observan bandas anchas y poco definidas, aun así, se resaltan señales características tales como: 7.70 ppm para los protones centrales del *p*-terfenilo y en

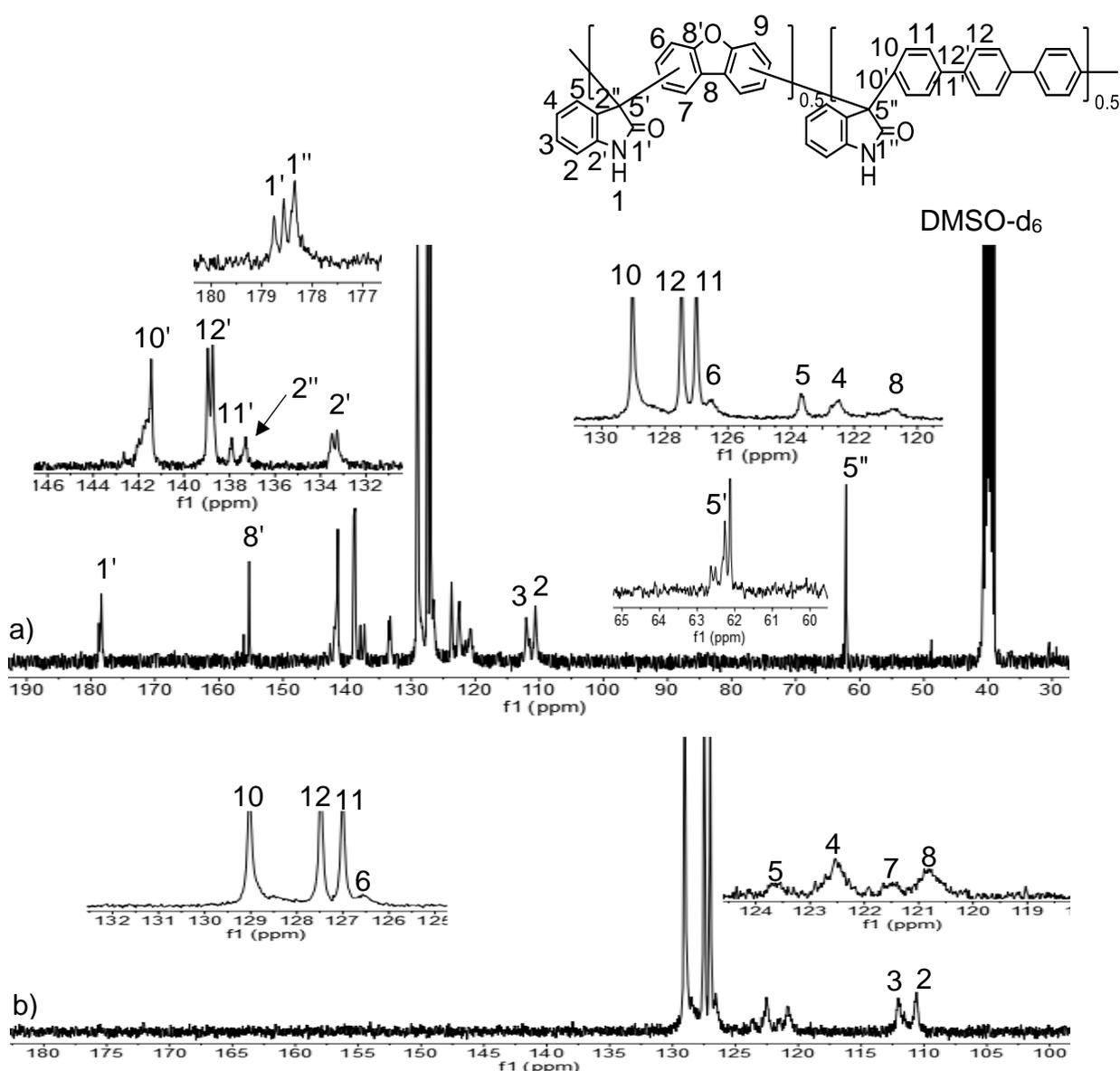
10.90 ppm la señal del protón de la isatina. La poca resolución y ensanchamiento de las señales dificulta el análisis riguroso en cuanto a las intensidades relativas (ver anexo 3), por eso, hasta el momento se evidencia la posible obtención de varios isómeros o disustituciones en el anillo aromático de la unidad del dibenzofurano por la baja regioselectividad de la polihidroalquilación.



**Figura 8.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H (400 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del copolímero **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>**

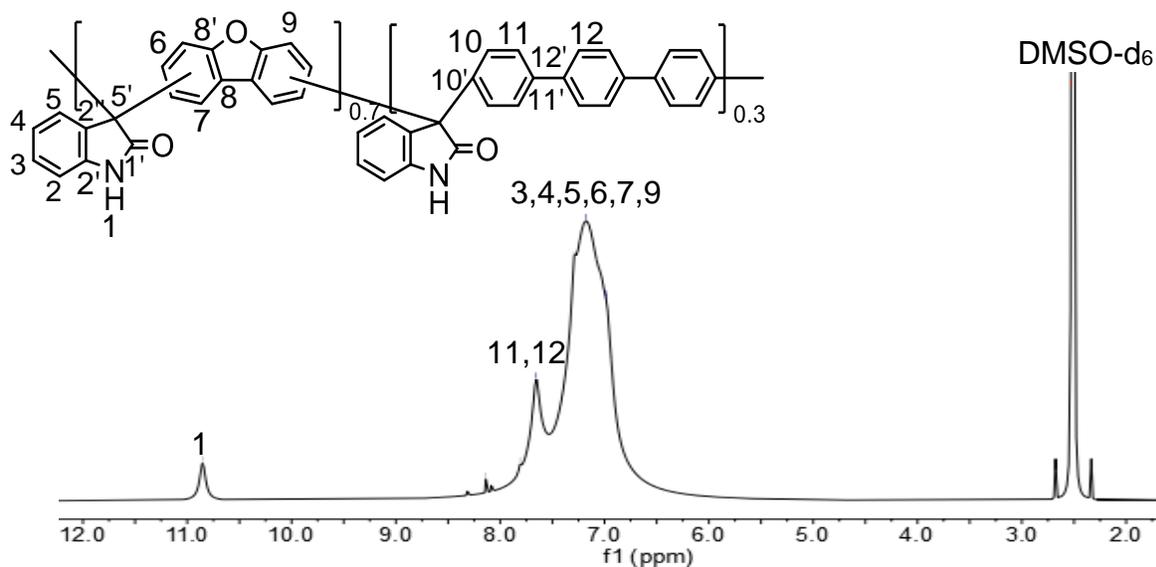
Analizando con detenimiento el espectro de <sup>13</sup>C y DEPT135-<sup>13</sup>C (figura 9) de nuestro copolímero **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** se puede distinguir diferentes señales 1' y 1'' alrededor de 179 ppm producto al carbono del grupo carbonilo en posición alfa al grupo amino de la isatina, señal que debería aparecer, según el espectro de la materia prima (isatina ver anexo 3), por encima de 180 ppm, pero por la asociación con otras sustancias para formar un copolímero, presenta diferente ambiente químico y esto provoca un ligero desplazamiento a campo alto en el espectro. Las señales determinadas ratifican la posible existencia de diferentes isómeros de sustitución por parte del monómero dibenzofurano. Acompañando a estas señales, se tiene a 8' con iguales características por encima de 150 ppm de los carbonos oxigenados del dibenzofurano. Entre 132 y 145 ppm, se observa las señales 10', 11' y 12' de los

carbonos centrales del *p*-terfenilo, en este intervalo producto a los efectos anisotrópicos de los anillos aromáticos, . Las restantes señales 10, 11 y 12 se aprecian en el intervalo correspondiente entre 130 y 126 ppm. Otras señales producto a carbonos sensibles a monitorear son 5' y 5'' alrededor de 60 ppm, que al igual que en 1' se observan múltiples señales de este único carbono  $sp_3$  por lo que el producto no es un homopolímero si no un mezcla de diferentes isómeros en posiciones *orto*, *meta* y *para* se ratifica la presencia de una mezcla de varios isómeros o diferentes segmentos de isómeros en la cadenas copoliméricas.



**Figura 9.** a) Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (300 Hz) en DMSO- $\text{d}_6$  del copolímero  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ , b) DEPT-135 de  $^{13}\text{C}$  de la región aromática.

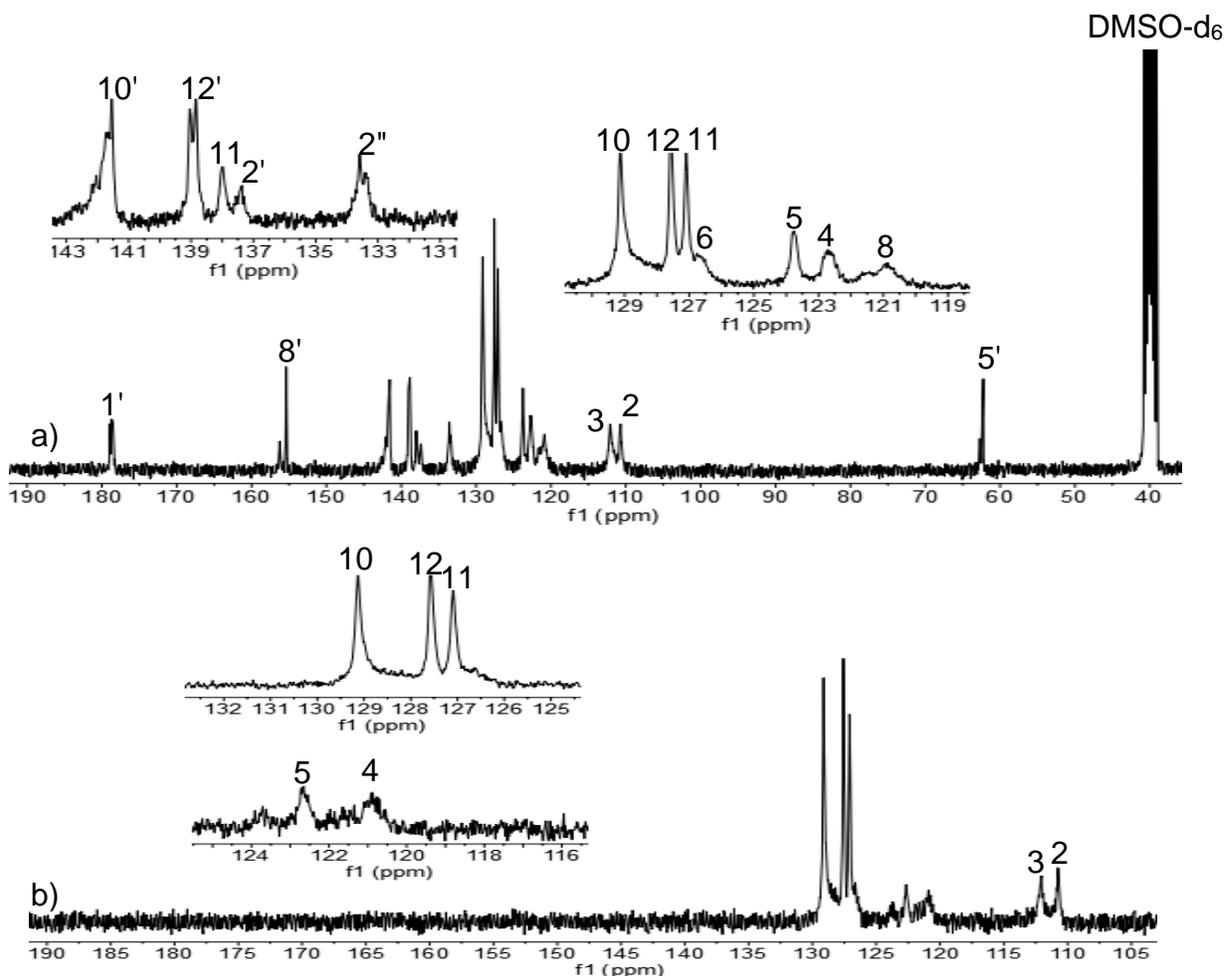
En la figura 10 se presenta el espectro de protón del poli[(oxoindol dibenzofuran)-co-(oxoindol *p*-terfenil)] ( $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}$ ). Al igual que en el espectro del compuesto  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ , las señales carecen de resolución, aunque continúa siendo observable la señal en 10.7 ppm del protón de la isatina. Las demás señales corresponden a los protones centrales de la unidad de *p*-terfenilo en 7.70 ppm. La diferencia principal entre los espectros protónicos de los compuestos  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  y  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}$  radica en la disminución de la señal del singlete, poco resuelto, de los hidrógenos centrales del *p*-terfenilo y en su lugar aumentan aquellas señales de los protones aromáticos correspondientes a la unidad del dibenzofurano producto a su mayor proporción presente en la estructura.



**Figura 10.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en DMSO- $\text{d}_6$  del copolímero  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}$ .

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  y DEPT-135 de  $^{13}\text{C}$  de la figura 11 muestran las señales de los carbonos del compuesto  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}$ . En particular, no se observan diferencias marcadas entre los espectros de ambos copolímeros (figuras 9 y 11), por lo que se puede concluir que en ambos casos se obtiene más de un isómero de posición favorecido por el empleo de condiciones no estequiométricas en la síntesis. A

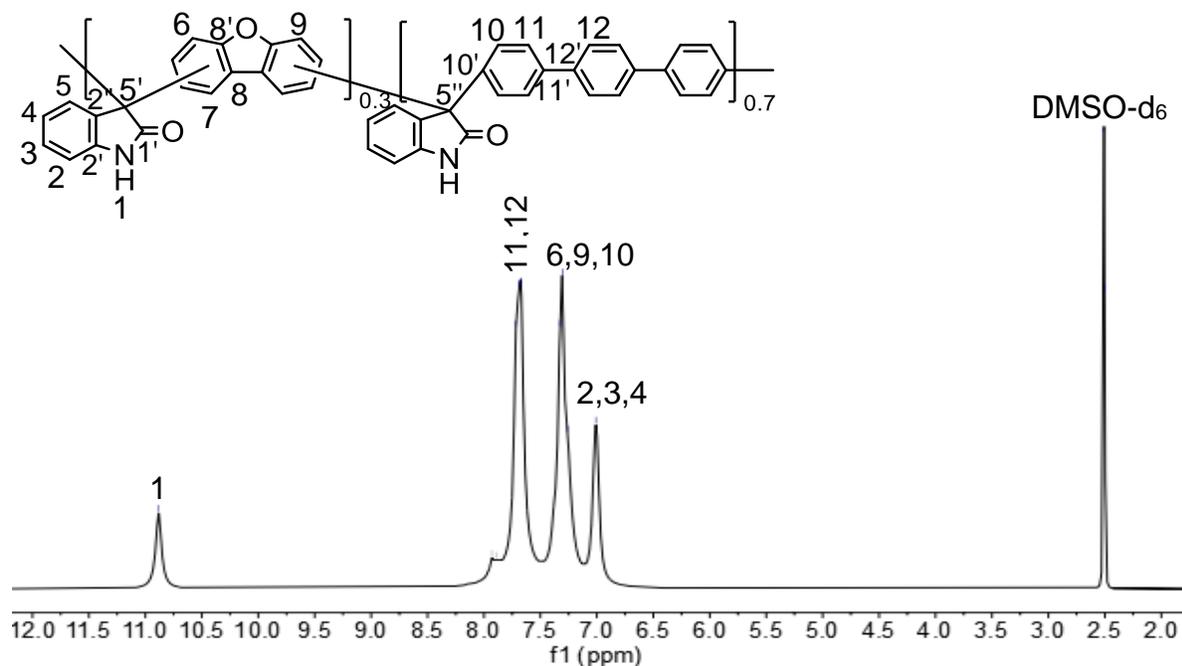
demás, se observan claramente las 3 señales del *p*-terfenilo entre 126 y 130 ppm. De igual manera se plantea la obtención de diferentes isómeros en el segmento de dibenzofurano.



**Figura 11.** a) Espectro RMN-<sup>13</sup>C (300 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del copolímero **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>**. b) DEPT-135 de C<sup>13</sup> de la región aromática.

En el registro del espectro RMN-<sup>1</sup>H del copolímero **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>** (figura 12) se observan señales mejor definidas y menos anchas comparadas con los espectros de los compuestos **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** y **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>**. En este caso, se puede asignar claramente las señales de los protones correspondientes a las unidades monoméricas como el protón del grupo isatina presente en la estructura en 10.7 ppm y en 7.65 ppm la señal de los protones centrales del *p*-terfenilo gracias a la mayor proporción que

tenemos de este intermonómero, la regioselectividad es mayor y como resultado las señales se definen mejor en el espectro.<sup>48</sup>



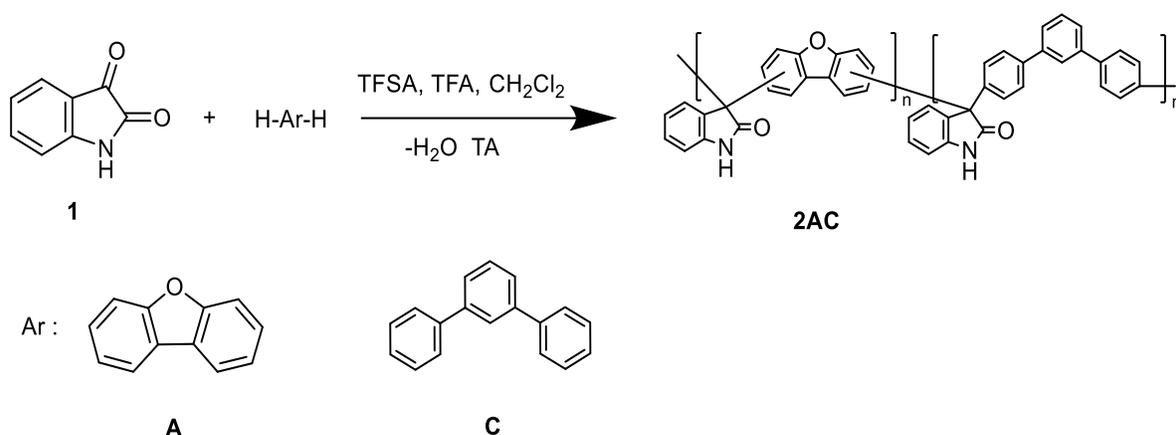
**Figura 12.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H (400 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del copolímero **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>**.

Con lo expuesto con anterioridad, se arribó a la conclusión parcial de que con el empleo de condiciones no estequiométrica en las reacciones de polihidroalquilación catalizadas por superácidos, se favorece la obtención de copolímeros en donde el compuesto carbonilo podrá atacar diferentes posiciones *orto*, *para* o *meta*, siendo esta última menos favorecida por impedimentos estéricos; cuando se emplea dibenzofurano (A) como monómero.

### 5.3 Síntesis de los copolímeros al azar basados en isatina -dibenzofurano/*m*-terfenilo en condiciones no estequiométricas.

Una vez obtenidos los copolímeros con *p*-terfenilo se procedió a realizar un estudio comparativo de la influencia de la isomería sobre la síntesis y las propiedades de

los nuevos copolímeros. El siguiente esquema resumen la ruta sintética de los copolímeros obtenidos en los experimentos 7,8 y 9.



**Esquema 10.** Síntesis de la segunda serie de copolímeros con unidad monomérica de *m*-terfenilo en condiciones de desbalance estequiométrico.

Los condiciones experimentales se colectan en la tabla 4:

**Tabla 4.** Condiciones experimentales de síntesis en la obtención de copolímeros con unidades de *m*-terfenilo empleando condiciones no estequiométricas.

Exp.	Ref.	Conc. <sup>a</sup> (M)	Exceso de isatina	TFSA/ isatina (mol/mol)	TFA/ isatina (mol/mol)	Tiempo de Reacción	Rend. <sup>b</sup> (%)	$\eta_{inh}^c$ (dL/g)
8	2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub>	0.5	15 %	7.34	2.82	278 min	102.3	1.43
9	2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub>	0.5	15 %	7.34	2.82	90 min	98	0.7
10	2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub>	0.5	15%	7.34	2.82	28min	100	1.66

a) **Coc**: concentración molar (M)    c)  $\eta_{inh}$ : viscosidad inherente o relativa (dL/g)

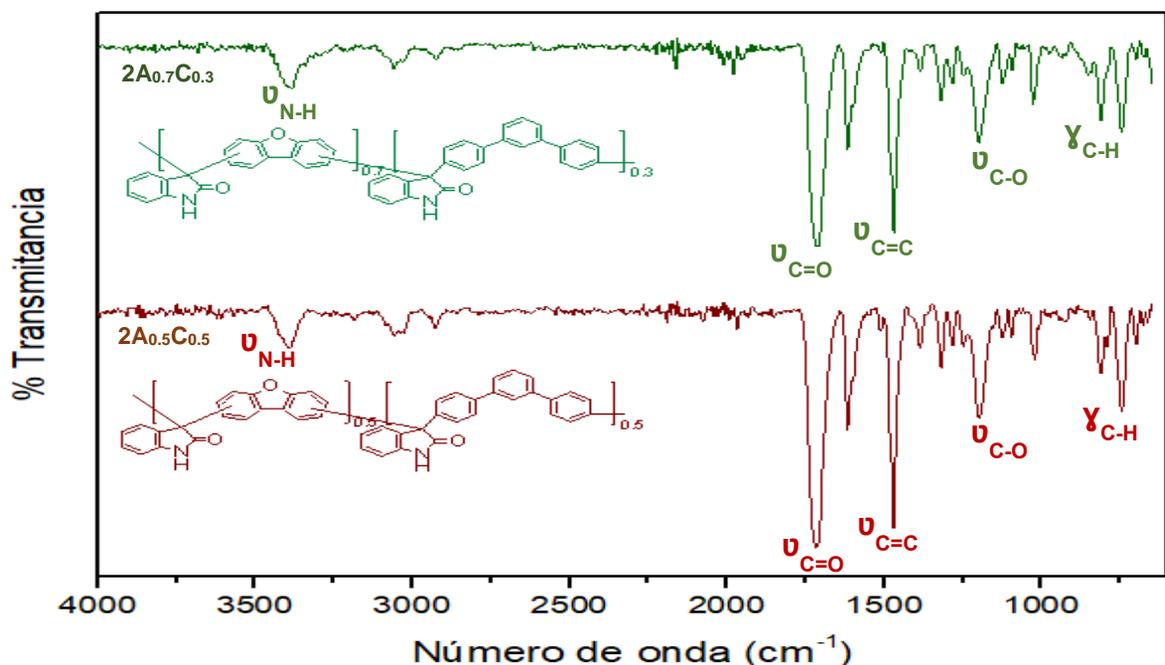
b) **Rend**: rendimiento de síntesis.(%)

Las reacciones se llevaron a cabo en un medio homogéneo comparado con las descritas en la sección 5.2., esto se debe a la ligeramente mayor solubilidad del monómero *m*-terfenilo comparado con el *p*-terfenilo, en la mezcla de reacción. La coloración se mantuvo marrón y se monitoreó visualmente la viscosidad del medio.

---

Por lo general, las reacciones empleando *m*-terfenilo como reaccionante aromático suelen tener tiempos de reacción cortos comparados con las reacciones cuando se emplea *p*-terfenilo, lo que se muestra como resultado en el experimento 10 de la tabla 4. Los tiempos elevados en estos casos se debió propiamente a la disminuida reactividad del TFSA (debido a impurezas e hidratación) por eso es necesario su destilación antes de utilizarlo como reactivo en las reacciones de polihidroalquilación. Aquí se muestra un aspecto fundamental en este método de síntesis donde la acidez del medio influye en las condiciones de reacción. Un aumento de la acidez del catalizador favorece la formación de los intermediarios superelectrófilos y con esto la cinética de las reacciones, o sea, obtener productos en menor tiempo con altos rendimientos.<sup>9, 25, 48</sup>

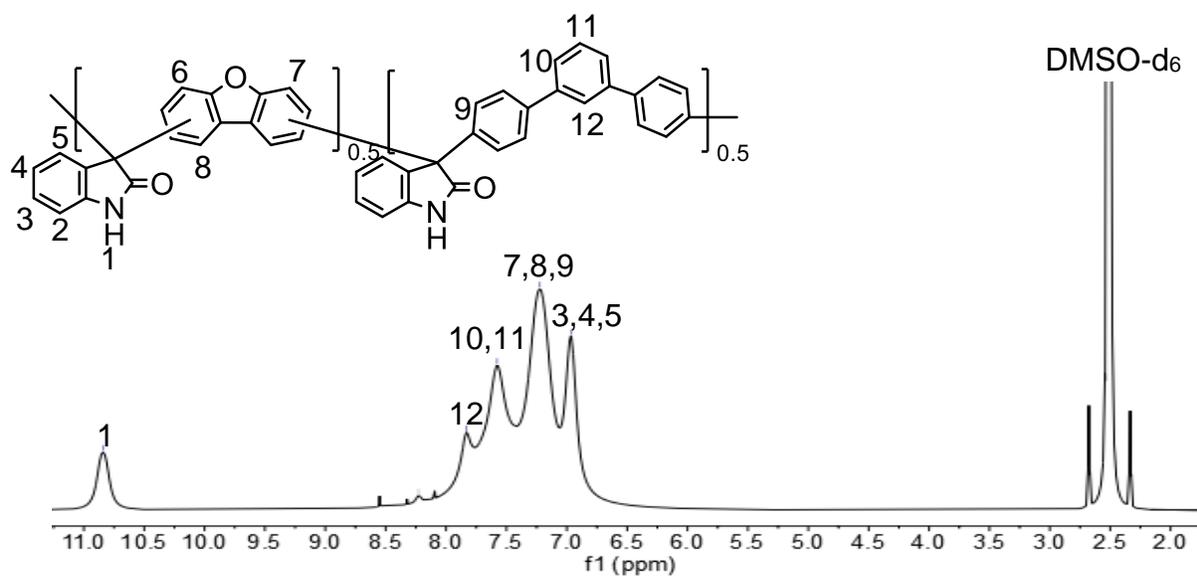
En todos los casos se obtienen copolímeros con muy elevado peso molecular, (parámetro que se discutió con anterioridad en la obtención de copolímeros con unidades de *p*-terfenilo) excepto en el experimento 9, donde se observa el menor valor de viscosidad acompañado de una baja solubilidad de este compuestos, esto se debió a la obtención de un copolímero entrecruzado, no deseado donde el resultado de la viscosidad representa los segmentos de los oligómeros obtenidos solubles y con bajo peso molecular.



**Figura 13.** Espectro FT-IR de los polímeros poli aromáticos  $2A_{0.5}C_{0.5}$  y  $2A_{0.7}C_{0.3}$  con unidades de *m*-terfenilo.

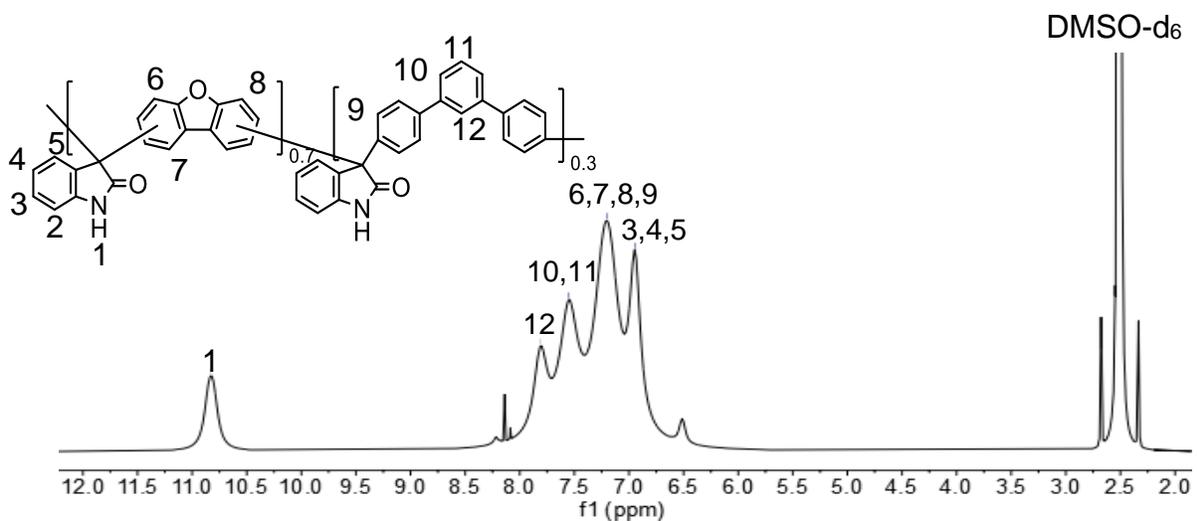
De igual manera se registran los espectros FT-IR para los compuestos  $2A_{0.5}C_{0.5}$  y  $2A_{0.7}C_{0.3}$ . Las bandas en  $3250\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace N-H, en  $3090\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento  $C_{sp^2}\text{-H}$  del anillo aromático,  $1620\text{ cm}^{-1}$  y  $1473\text{ cm}^{-1}$  se asignan las bandas de estiramiento de los enlaces  $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ ,  $1709\text{ cm}^{-1}$  corresponde el estiramiento del grupo carbonilo C=O, de la isatina. En  $1203\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento del enlace C-O. De igual manera se tienen las bandas en  $810\text{ cm}^{-1}$  y  $745\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con las flexiones fuera del plano del enlace C-H de los anillos aromáticos *orto*, *meta* y *para* 1, 2, 4-trisustituidos. No se evidencia diferencias significativas entre los espectros infrarrojos de los todos los copolímero. En el análisis por espectroscopia infrarroja se excluyó el producto de entrecruzamiento debido a que carece de interés en este trabajo.

El registro del espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno del copolímeros  $2A_{0.5}C_{0.5}$  se muestra en el figura 14. Solo se destaca la señal pequeña debido al protón número 12 característico del isómero meta sustituido, presente en la estructura. De igual manera se observa señales anchas entre 6.90 y 8 ppm como ya se ha analizado y la señal del hidrógeno en 10.7 ppm de la isatina.



**Figura 14.** Espectro RMN- $^1H$  (400 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del copolímero  $2A_{0.5}C_{0.5}$ .

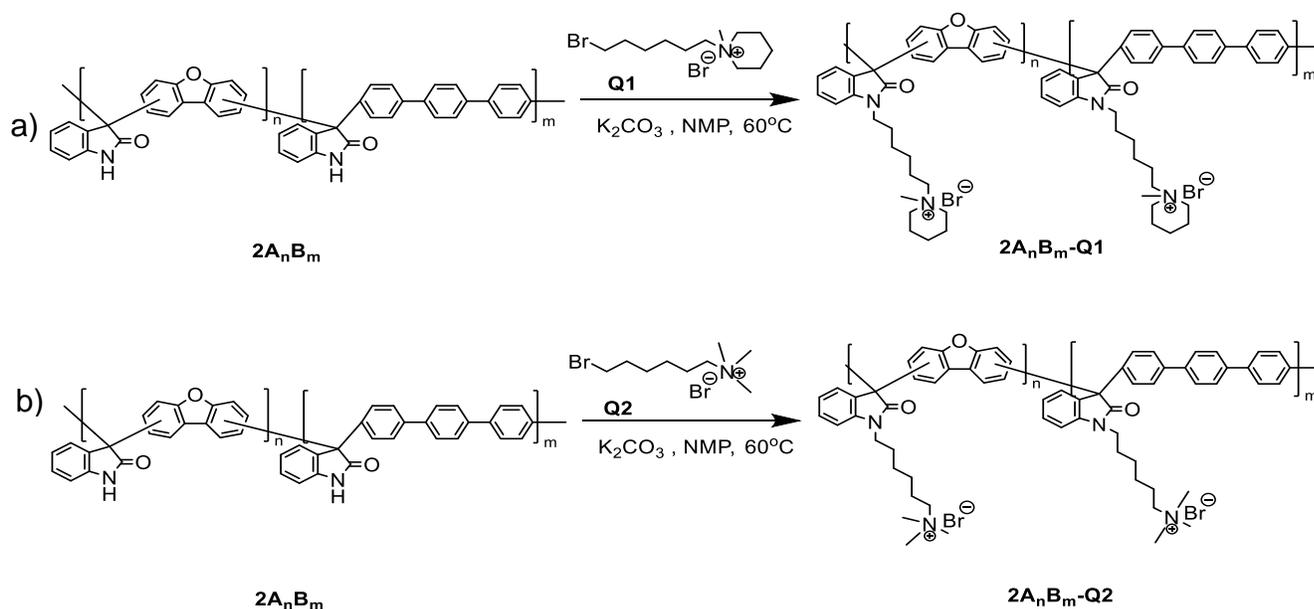
De igual manera en la figura 15 se observan las señales características de las unidades monoméricas presentes en la estructura del copolímero  $2A_{0.7}C_{0.3}$ .



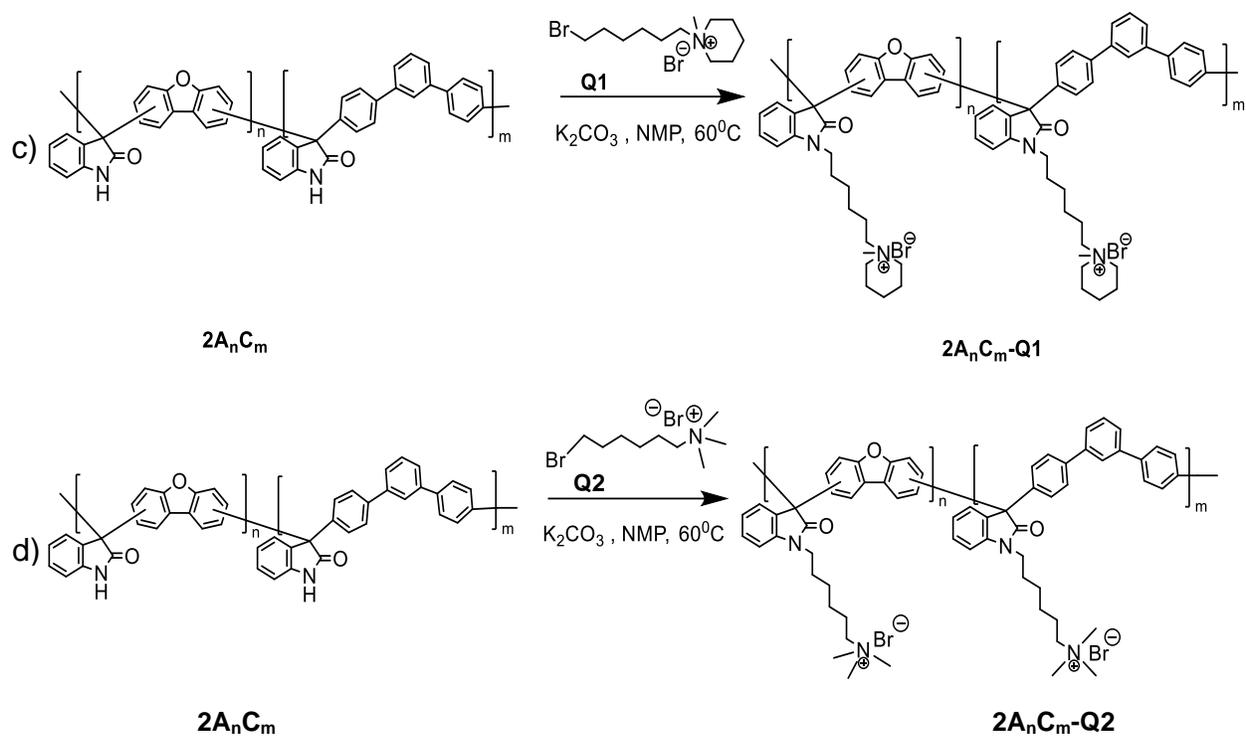
**Figura 15.** Espectro(arriba) de RMN- $^1H$  (400 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del copolímero  $2A_{0.7}C_{0.3}$ .

## 5.4 Modificaciones pos-síntesis mediante reacciones de sustitución nucleofílica.

Una vez obtenidos los copolímeros base caracterizados se procedió a su modificación para introducir ionómeros amino cuaternarios (esquemas 9 y 10). De igual manera, se seleccionaron sales cuaternarias de amonio de fácil adquisición y/o síntesis. Otra cuestión que se consideró fue la poca proximidad de las cargas positivas al esqueleto del copolímero, ya que se ha demostrado que un espaciador alifático de 3, 5 y 6 átomos de carbono favorecen la segregación de fases y la conductividad iónica.<sup>13</sup> En todas las reacciones se emplea la relación equimolar 1:3 entre el copolímero base y el reactivo modificante, para favorecer la total sustitución del hidrógeno de la isatina por los grupos aminocuaternarios. La temperatura se mantuvo constante a 60 °C. No se observó aumento considerable ni de la viscosidad ni cese de la agitación en el medio de reacción, lo que significa que no se obtuvo un producto entrecruzado.



**Esquema 11.** Reacciones de sustitución nucleofílica de obtención de polielectrolitos con unidades de *p*-terfenilo.



**Esquema 12.** Reacciones de sustitución nucleofílica de obtención de los polielectrolitos con unidades de m-Terfenilo.

Las condiciones de reacción se presentan en la tabla 5:

**Tabla 5.** Condiciones experimentales para la obtención de polielectrolitos mediante reacción de sustitución nucleofílica.

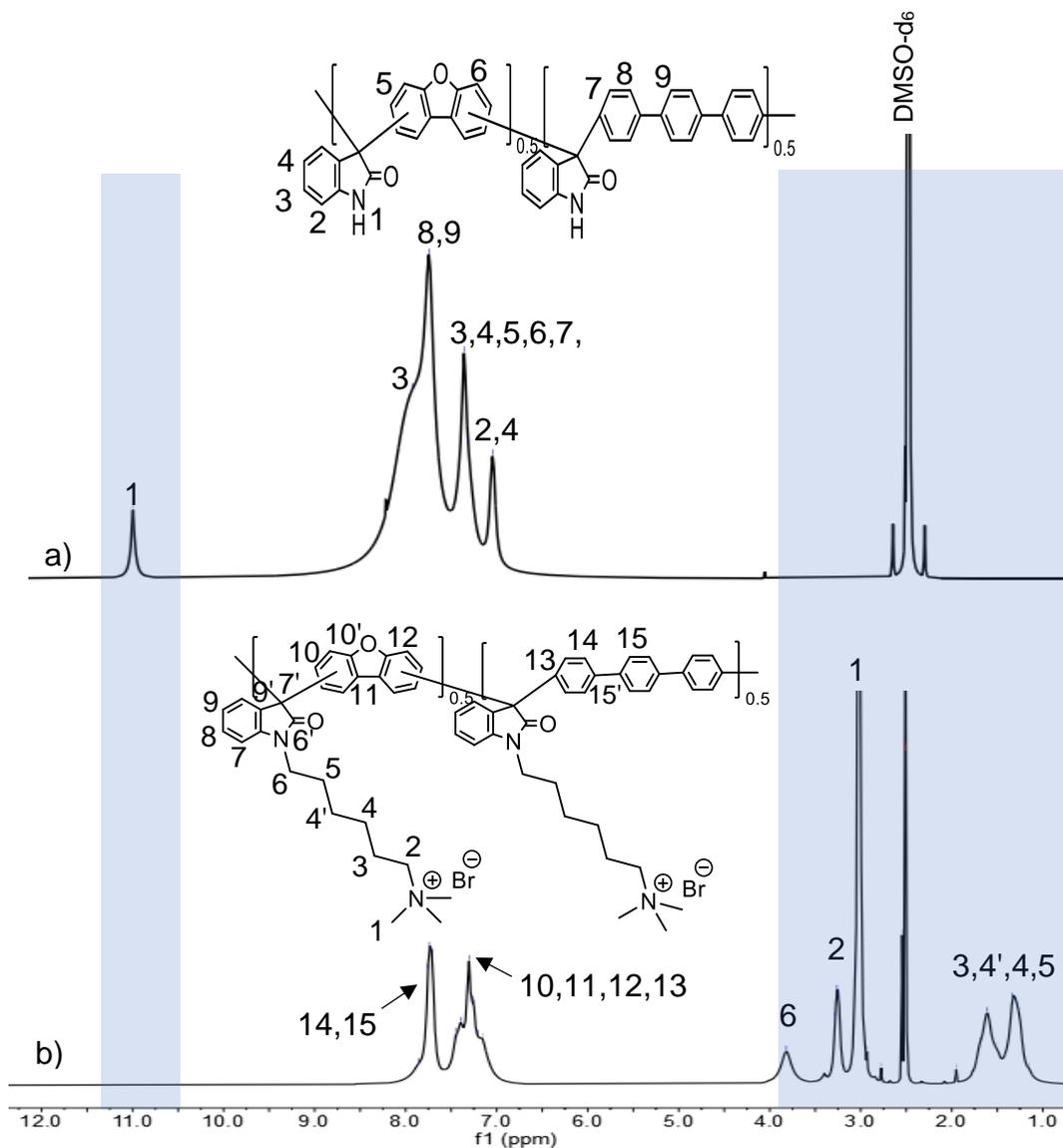
Exp.	(Cop) <sup>a</sup> (mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mmol)	Reactivo <sup>b</sup> (mmol)	Tiempo de reacción	G.F. <sup>c</sup> (%)	$\eta_{inh}^d$ (dL/g)
<b>2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q1</b>	2.13	6.39	6.39	1 sem	100	2.42
<b>2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2</b>	2.13	6.39	6.39	1 sem	100	2.29
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2</b>	2.21	6.64	6.64	1 sem	100	3.37
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q1</b>	3.16	7.91	7.91	1 sem	100	4.84
<b>2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1</b>	2.13	6.39	6.39	1 sem	100	2.66
<b>2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2</b>	1.95	5.87	5.87	1 sem	100	1.76
<b>2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2</b>	3.16	9.49	9.49	1 sem	100	1.62
<b>2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1</b>	1.89	5.69	5.69	1 sem	100	2.14
<b>2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1</b>	2.93	8.79	8.79	1 sem	100	2.61
<b>2A<sub>0.2</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2</b>	2.93	8.79	8.79	1 sem	100	2.21

**a) Cop:** copolímero base **b) G.F:** grado de funcionalidad **c) Reactivo:** sales Q1 y Q2. **d)  $\eta_{inh}$ :** viscosidad inherente o relativa.

---

Los polielectrolitos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia RMN. En los espectros de la figura 16 se aprecian diferencias significativas entre ambos espectros. La desaparición de señales, como el caso del protón de la isatina a campo bajo (próximo a 11 ppm) y en su lugar la aparición de nuevas señales en la región alifática por debajo de 4 ppm es indicio de la adición de las sales cuaternarias de amonio bromadas. De esta manera, podemos asegurar que se obtienen polielectrolitos 100 % funcionalizados, o sea, que se modifican en su totalidad. La introducción de los grupos aminocuaternarios aumenta el carácter hidrofílico de los copolímeros y también la capacidad de absorber moléculas de agua, estas propiedades provocarán, en la mayoría de los casos, que los compuestos estén húmedos y en los resultados de los espectros RMN-<sup>1</sup>H se observarán señales producto a la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O.

Las señales determinadas en cada espectro son decisivas para asegurar la obtención de los polielectrolitos. En los siguientes espectros se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 16.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en  $\text{DMSO-d}_6$  a) copolímero  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}$ . b) polielectrolito  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{-Q2}$ .

Los espectros de  $^{13}\text{C}$  en la figura 17, muestran las señales correspondientes a los carbonos incorporados producto de la modificación.

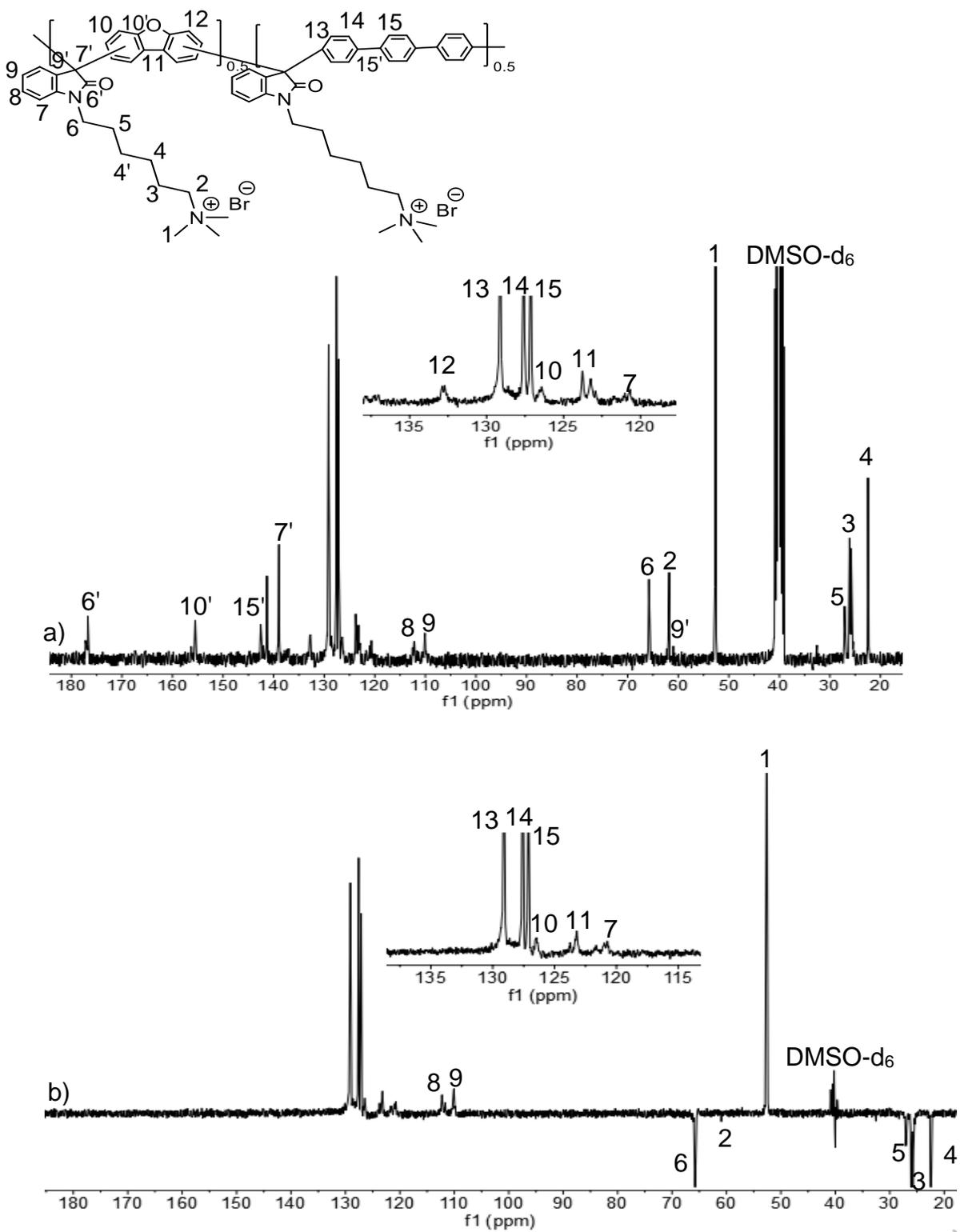


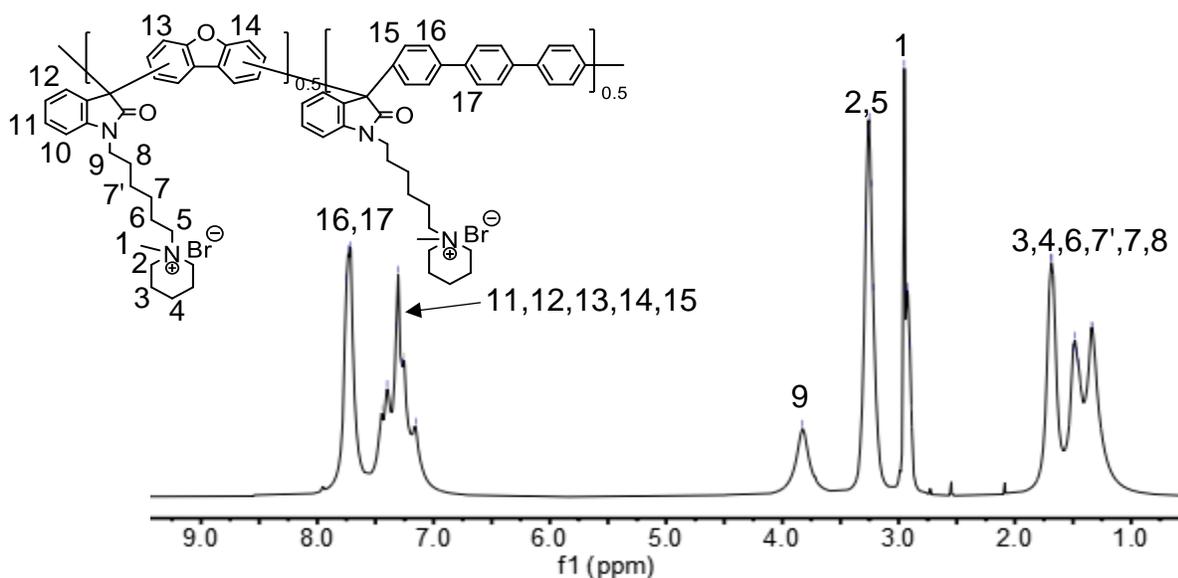
Figura 17. a) Espectro RMN- $^{13}\text{C}$ (300Hz) en  $\text{DMSO-d}_6$  del polielectrolito  $2\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{-Q2}$ . b) DEPT-135.

En la figura 17a, los desplazamiento químicos correspondientes a los carbonos  $sp^2$  aromáticos no sufren cambios apreciables, indicativo de que se mantienen presentes en la estructura del copolímero modificado, se refiere a las señales 6' del carbono carbonilo, 10' del carbono oxigenado en el dibenzofurano, 7' el carbono  $sp^3$  cuaternario, las señales aromáticas de carbonos 10, 11, 12, 13, 14 y 15 del monómero p-terfenilo. Además, aparecen las nuevas señales de los carbonos  $sp^3$  en la región comprendida entre 20 y 70 ppm. Algunas señales sufren un desplazamiento a campo alto como son 2 y 6 producto de su enlace directo con átomos de nitrógenos más electronegativos. Como resultado, las señales antes mencionadas se encuentran en el intervalo entre 60-70 ppm. Las restantes señales 3, 4 y 5 se encuentran ubicadas entre 20 y 30 ppm. El carbono  $sp^3$  de los grupos metilos se observa en 52 ppm.

El espectro DEPT-135 de  $^{13}C$  permite distinguir entre los grupos metilos y metilenos preferentemente. En la figura 17 b, se muestran las señale 2, 3, 4, 5 y 6 de la cadena alifática, indicativo de la presencia de estos en el compuestos **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2**, la desaparición de las señales de los carbonos cuaternarios también es un resultado a resaltar. Los carbonos  $sp^2$  aromáticos al igual que los grupos metilos, aparecen por encima de las señales de los grupos  $-CH_2$  en sus respectivos intervalos entre 110 y 130 ppm y 53 ppm en carbono del metilo.

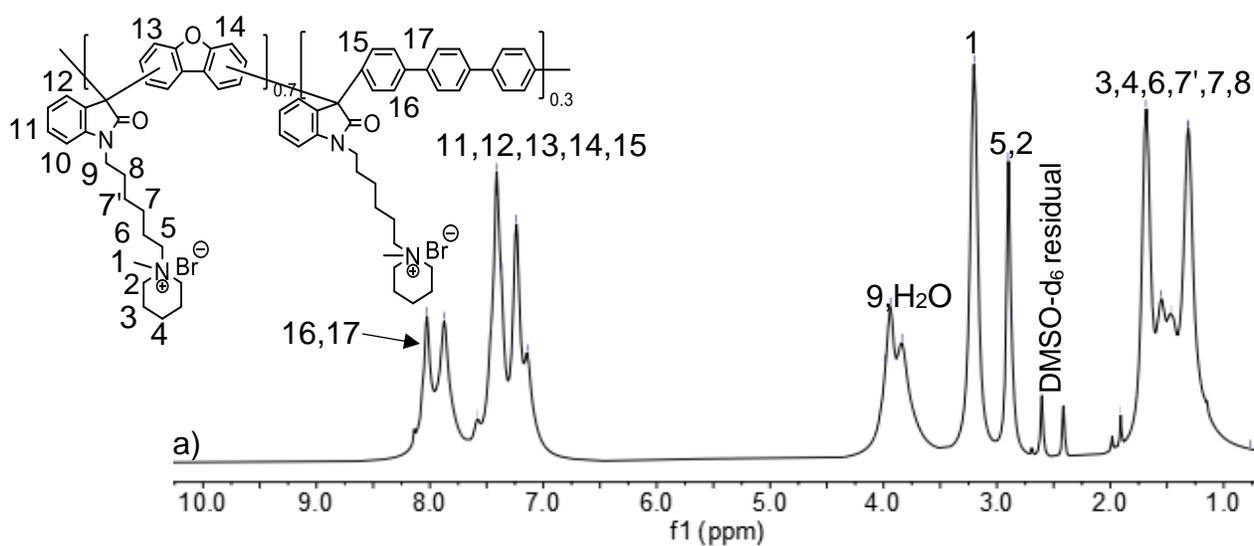
Similar comportamiento se apreciará en todos los espectros  $C^{13}$ -DEPT-135 mostrados en este trabajo que fueron de gran ayuda para ratificar la obtención de los polielectrolitos partiendo de los copolímeros base.

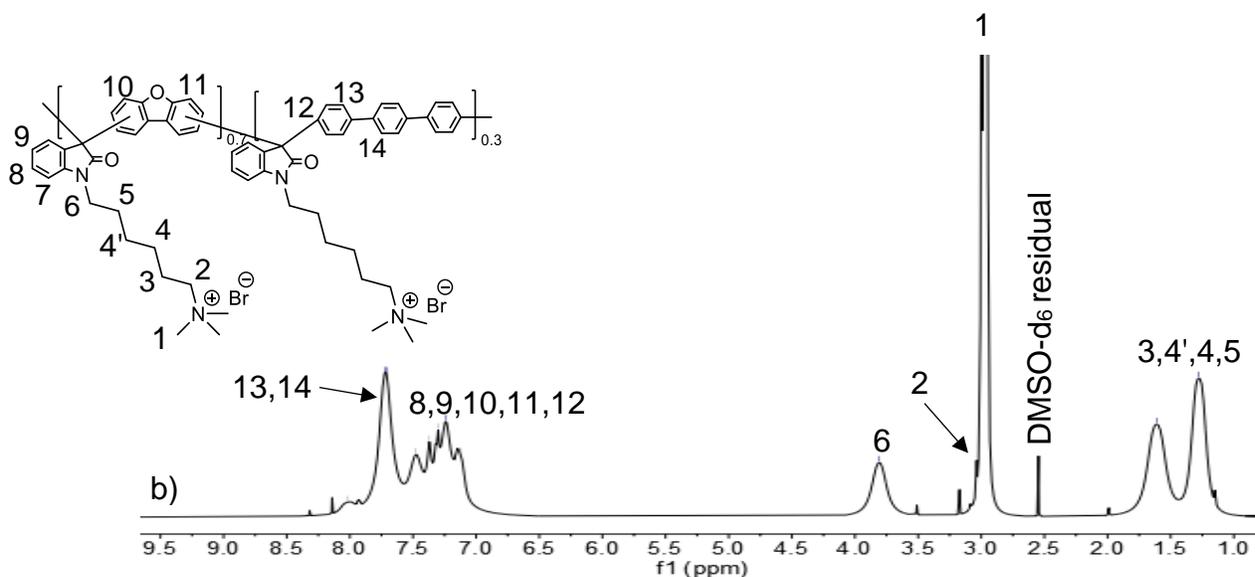
Se registra el espectro del polielectrolito **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q1** en la figura 18 donde se incorporan nuevos grupos funcionales en los copolímeros base y desaparece la señal del hidrógeno de la isatina.



**Figura 18.** Espectro RMN- $^1H$  (400 Hz) en DMSO- $d_6$  del polielectrolito  $2A_{0.5}B_{0.5}-Q1$ .

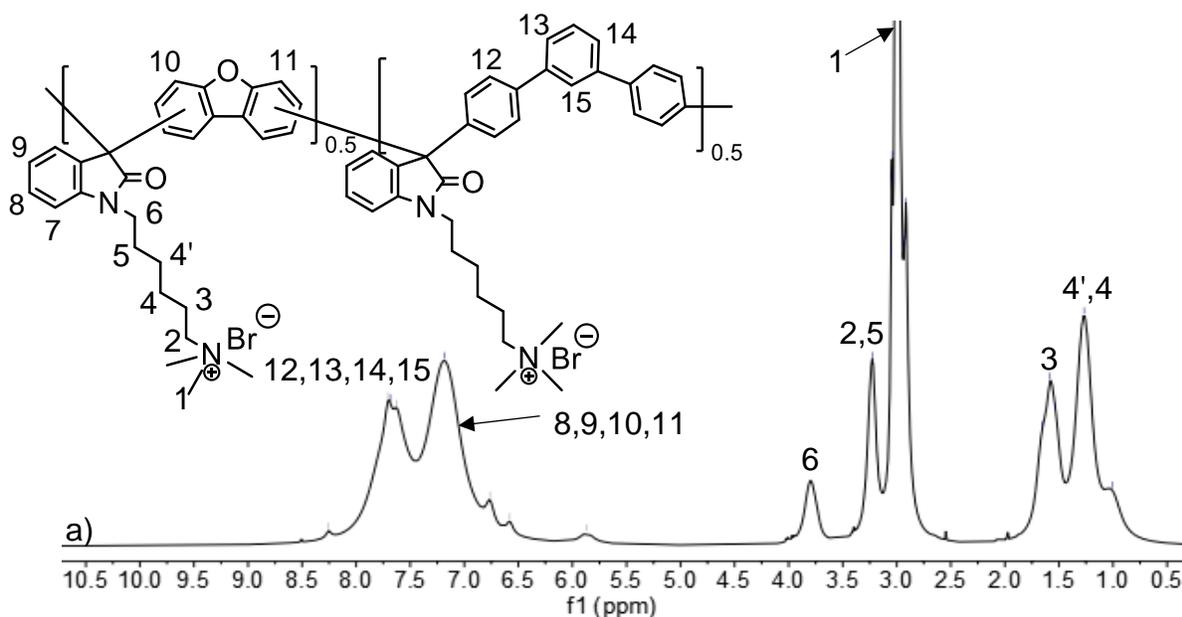
Se registran los espectros RMN- $^1H$  de los copolímeros modificados (polielectrolitos) que se observan en las figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24. Las señales que se aprecian siguen el comportamiento observado en los espectros analizados con anterioridad.

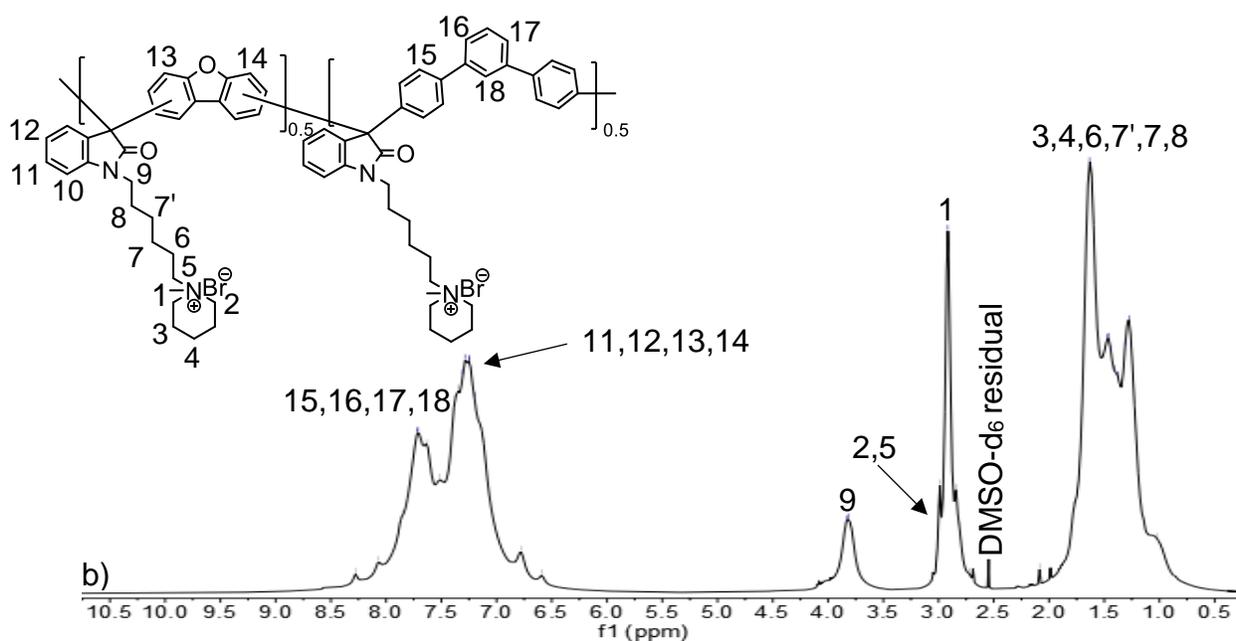




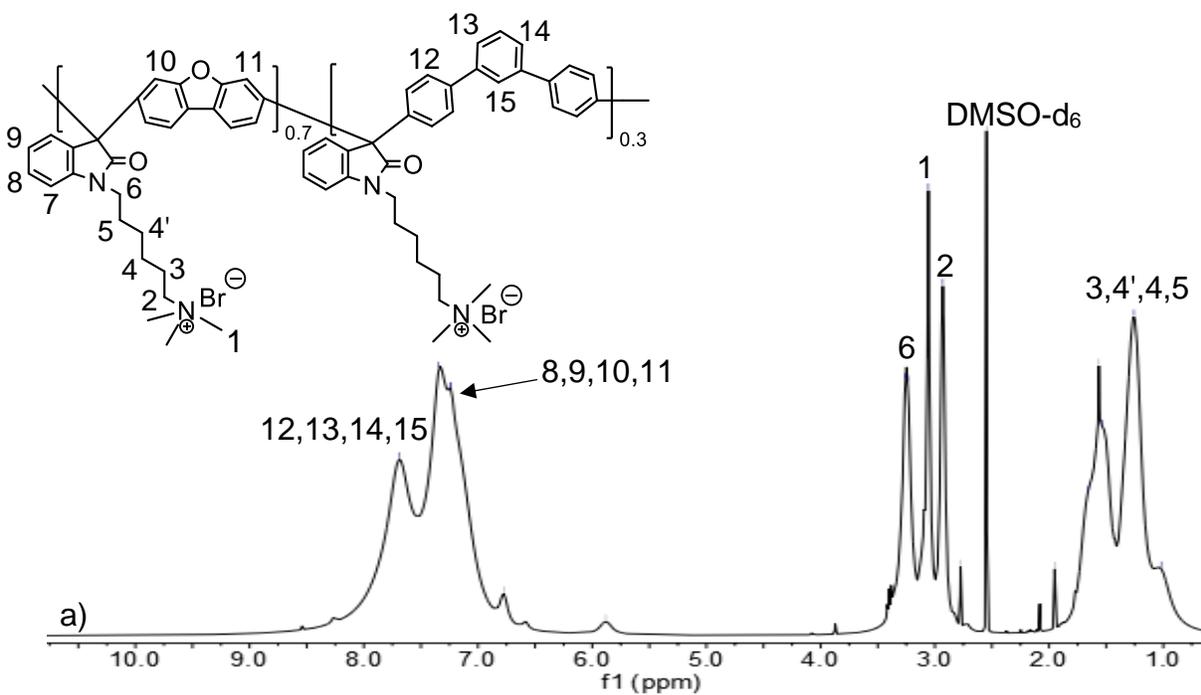
**Figura 19.** Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en DMSO- $\text{d}_6$  de los polielectrolitos a)  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{-Q1}$  y b)  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{-Q2}$

En todos los casos, según las señales de los espectros anteriores, se evidencia la obtención de los polielectrolitos  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{-Q1}$  y  $2\text{A}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{-Q2}$ , donde la señal del hidrógeno de la isatina desaparece y en su lugar aparecen las señales correspondientes a los protones alifáticos del espaciador en el ionómero y de los protones correspondientes al grupo aminopiridinio y trimetilamonio. En los anexos 4 y 5 se incluyeron espectros de  $^{13}\text{C}$ .





**Figura 20.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H (400 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> de los polielectrolitos a) **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2** y b) **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1**.



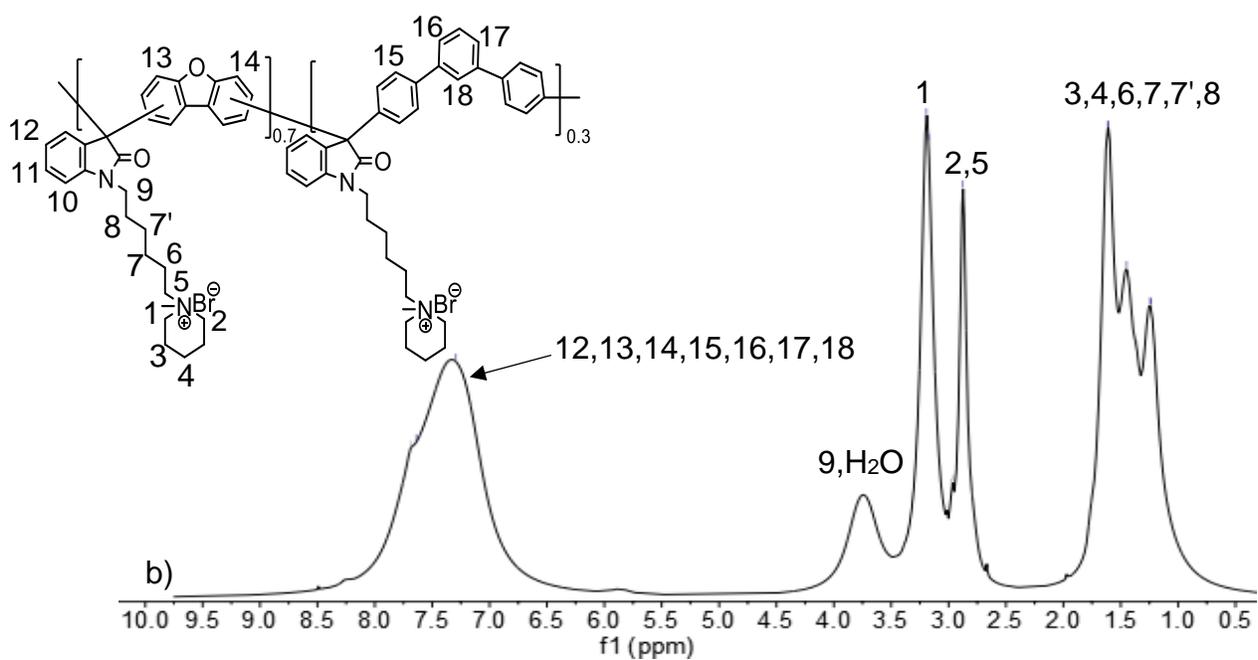


Figura 21. Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en DMSO- $d_6$  de los polielectrolitos a)  $2\text{A}_{0.7}\text{C}_{0.3}\text{-Q2}$  y b)  $2\text{A}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{-Q1}$ .

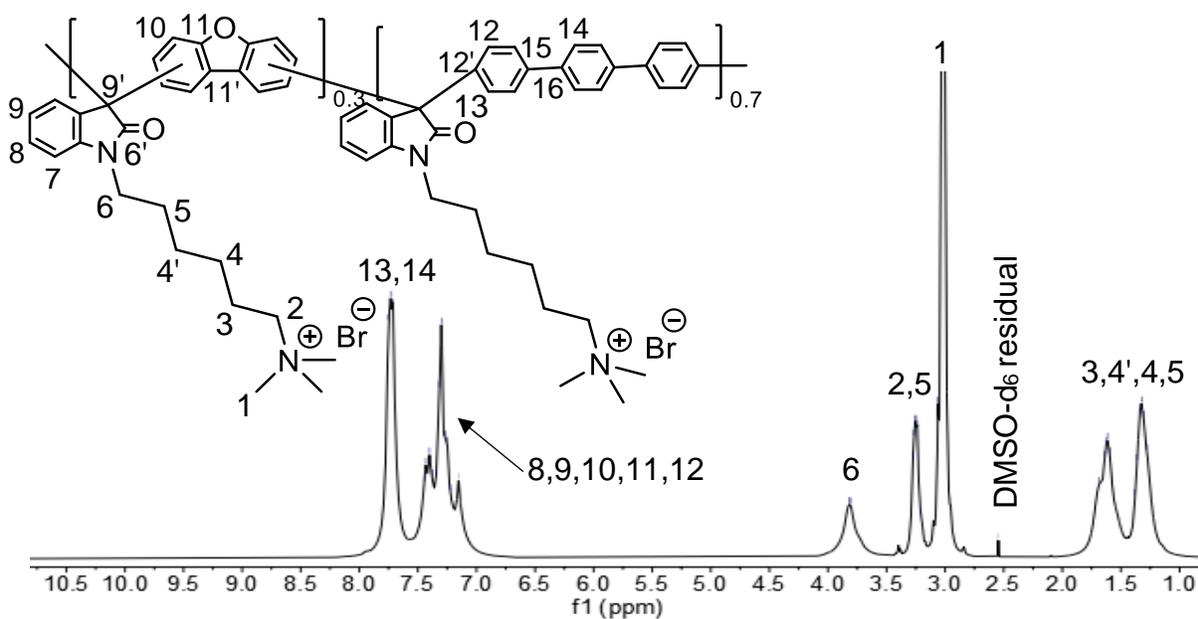


Figura 22. Espectro RMN- $^1\text{H}$  (400 Hz) en DMSO- $d_6$  del polielectrolito  $2\text{A}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{-Q2}$ .

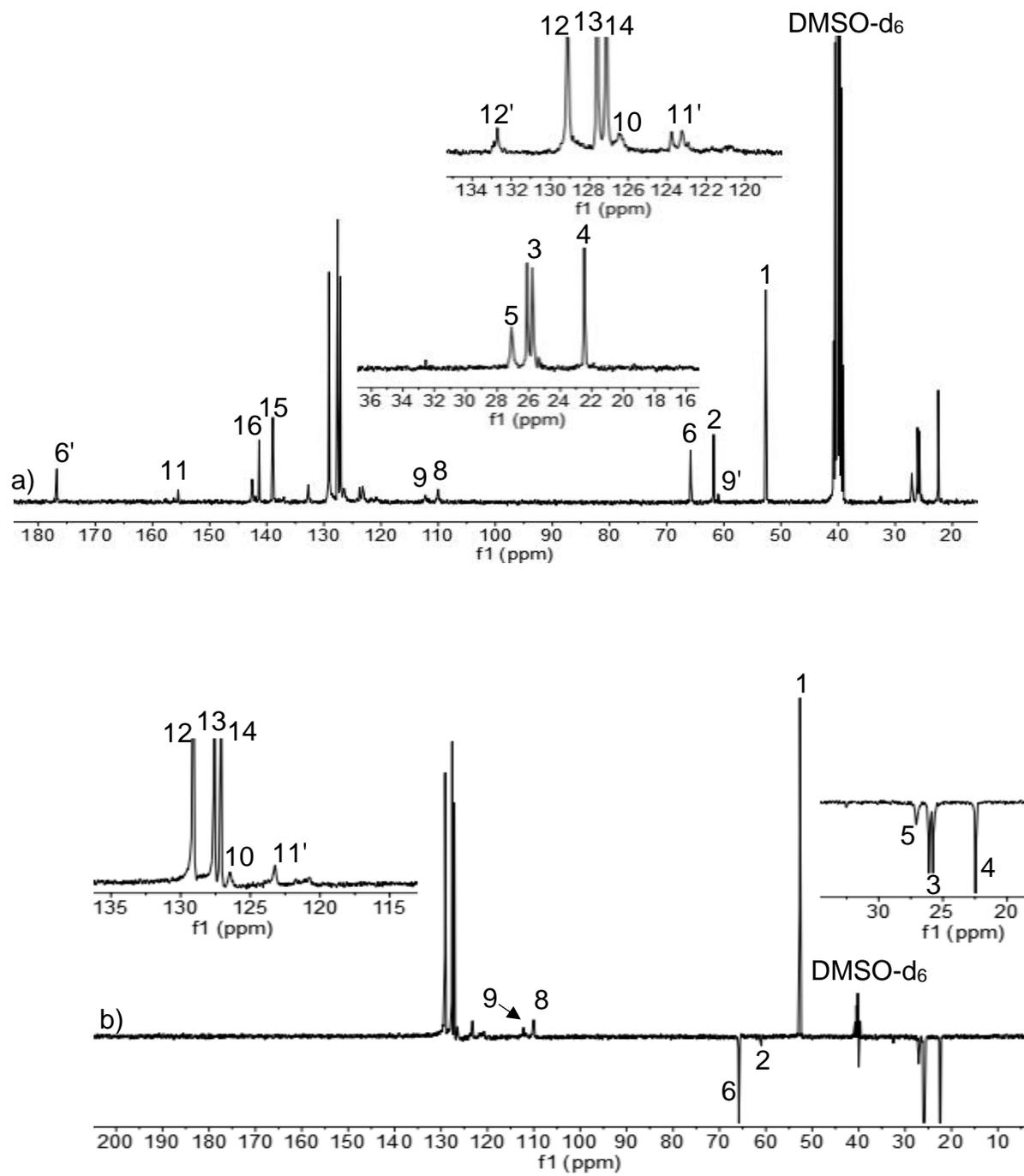
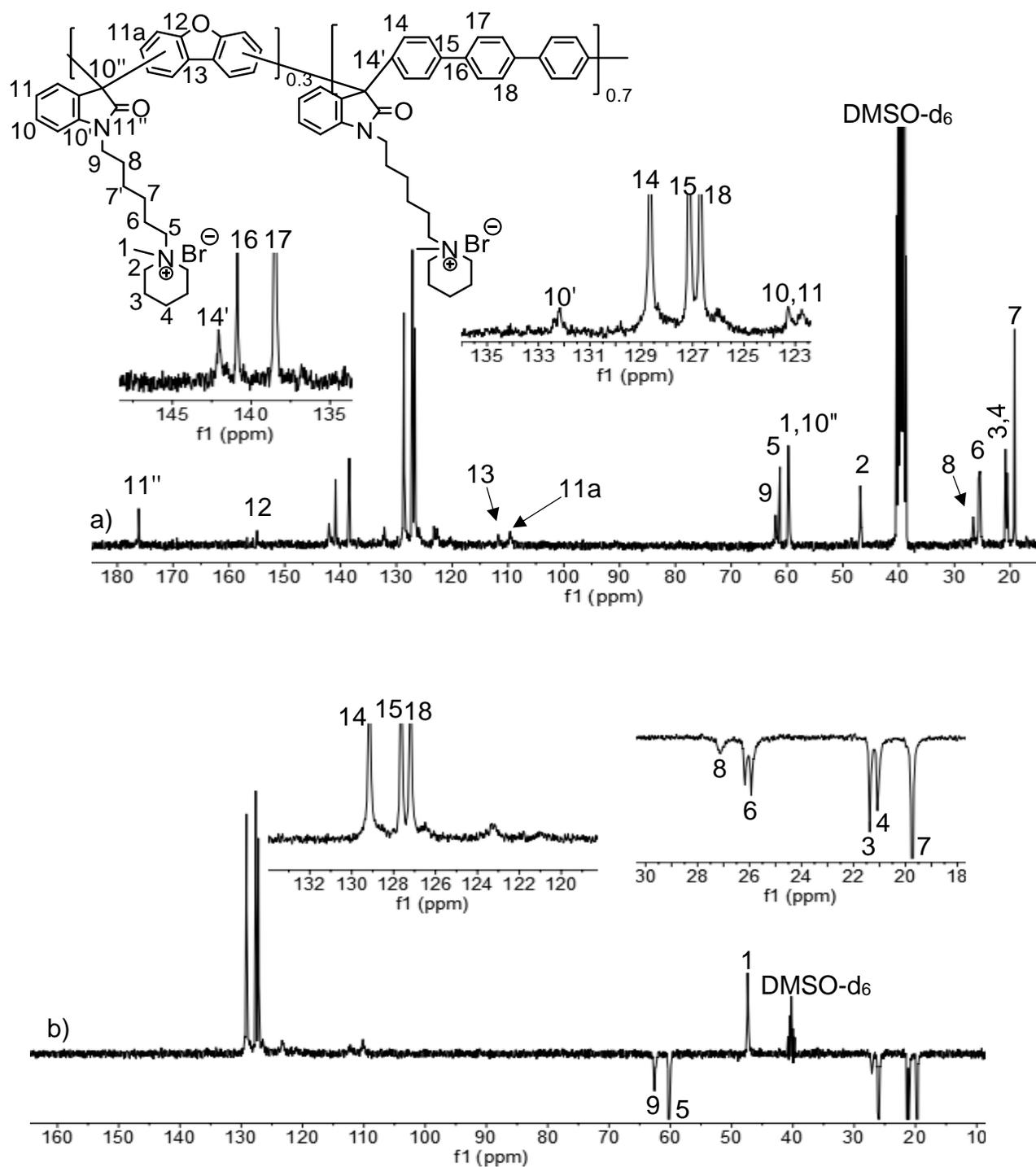


Figura 23. a) Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (300 Hz) en DMSO- $\text{d}_6$  del compuesto  $2\text{A}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{-Q2}$ . b) DEPT-135.



**Figura 24.** a) Espectro RMN- $^{13}C$  (300 Hz) en DMSO- $d_6$  del polielectrolito  $2A_{0.3}B_{0.7}-Q1$  b) DEPT-135 de  $C^{13}$ .

La síntesis no estequiométrica favorece la obtención de copolímeros en menor tiempo y viscosidades elevadas indicando altos pesos moleculares, aunque se sacrifique la regioselectividad según los resultados en los espectros de RMN de cada polímero poliaromático sintetizado utilizando condiciones no estequiométricas. En los espectros correspondientes se observaron señales menos definidas comparadas con los aquellos de los copolímeros obtenidos de forma estequiométrica. Estos resultados plantean una posible doble sustitución en el fragmento de dibenzofurano donde se incorpora el exceso de isatina o la presencia de varios isómeros. Las técnicas de caracterización empleadas solo nos auxiliaron en la determinación de las estructuras debido a la presencia de grupos funcionales de cada unidad monomérica. El análisis se dificulta, en cierta medida, producto de las diferencias que existen entre materiales poliméricos y sustancias puras o moléculas discretas, en los polímeros, las técnicas de caracterización solo complementaron el análisis y determinación de las estructuras de la unidad monomérica principal y se dificultó la cuantificación exacta en términos de composición real del polímero.

## **5.5. Propiedades de los polímeros.**

### **5.5.1. Pruebas de solubilidad.**

Una propiedad fundamental de los polímeros y copolímeros es su comportamiento frente a disolventes de baja, intermedia o elevada polaridad, es decir, su solubilidad. Para el proyecto en cuestión, es necesario conocer en cuales disolventes se disuelven los copolímeros para poder plantearse su procesamiento y la obtención de membranas por medio del método *casting*.<sup>8</sup>

La tabla 6 recoge los resultados de solubilidad de todos los copolímeros base y los polielectrolitos frente a disolventes de uso común en el laboratorio.

**Tabla 6.** Resultados de los ensayos de solubilidad en diferentes disolventes de los copolímeros y los polielectrolitos.

Ref.	CHCl <sub>3</sub>	NMP	DMSO	THF	DMAAc	TFE	DMF	Py
<b>Copolímeros</b>								
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub>	+	+	±	-	-	-	-	+
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
1A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
1A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
1A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
1A <sub>0.3</sub> C <sub>0.7</sub>	+	+	+	-	-	-	-	+
<b>Polielectrolitos</b>								
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q1	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q2	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q1	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q2	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q1	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q2	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q1	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q2	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub> -Q1	-	-	+↑	-	±	+	-	-
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q2	-	-	+↑	-	±	+	-	-
<b>+ Soluble, - Insoluble, + Soluble con gotas de TFA, ± Se hincha, +↑ Soluble con calor</b>								

En algunos casos se incrementó la temperatura calentando el tubo de ensayo por debajo del punto de ebullición del disolvente y así se favoreció la disolución de los compuestos. En otros casos se utilizó ácidos como el TFA y de esta manera se logró la disolución.

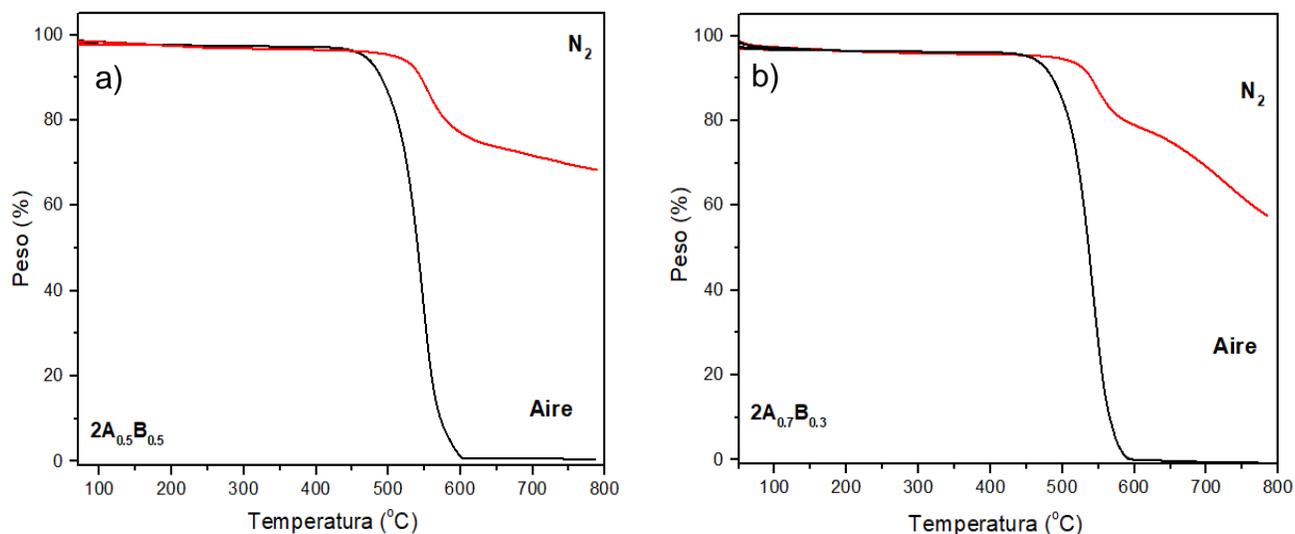
Además, se observó como los copolímeros base presentan mayor solubilidad en disolventes no tan polares como NMP y una vez que se modifican, sus propiedades de solubilidad cambian drásticamente al ser insolubles en NMP y ser completamente solubles en disolventes polares como DMSO o incluso en TFE. Esto

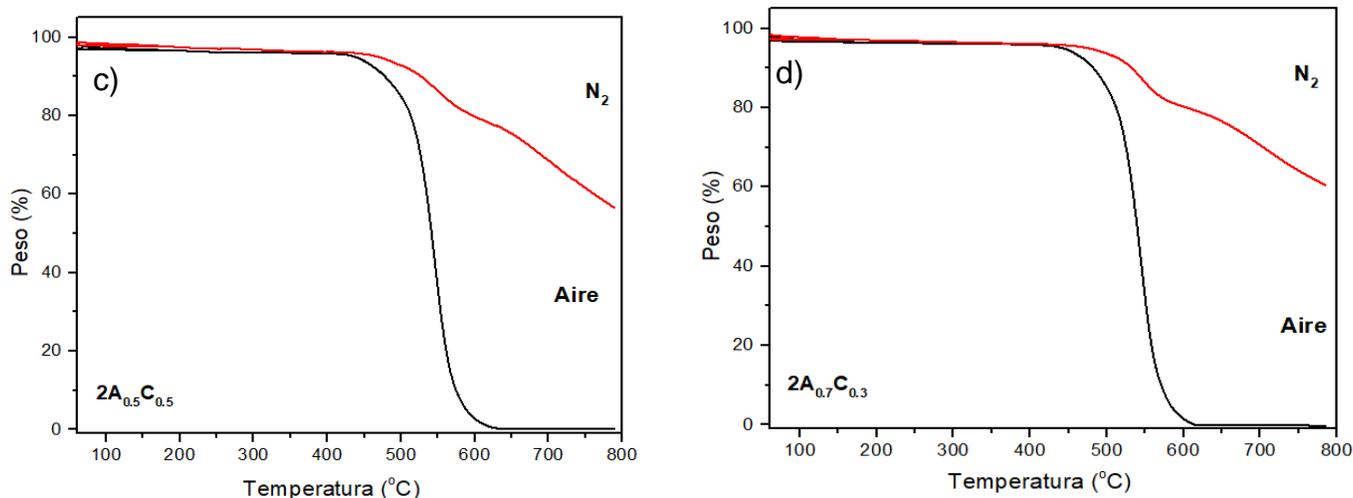
claramente se debe a la introducción de unidades hidrofílicas en la estructura del copolímero.

### 5.5.2. Análisis Termogravimétrico.

La estabilidad térmica de los copolímeros base, así como la de sus correspondientes compuestos modificados, se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de  $N_2$  y Aire para conocer las diferentes temperaturas de descomposición.

Como se muestra en la figura 25 los intervalos de descomposición de los compuestos se encuentran entre 490 y 550 °C. Los copolímeros base, con estas temperaturas de descomposición, son estables térmicamente y esta propiedad los hace idóneos para su empleo bajo condiciones extremas de temperaturas. Las curvas TGA de los copolímeros restantes se pueden encontrar en el anexo 12.





**Figura 25.** Curvas TGA de los copolímeros obtenidos en condiciones no estequiométricas: a) copolímeros  $2A_{0.5}B_{0.5}$ , b) copolímero  $2A_{0.7}B_{0.3}$ , c) copolímero  $2A_{0.5}C_{0.5}$  y d) copolímero  $2A_{0.7}C_{0.3}$

Las temperaturas de descomposición de los polímeros poliaromáticos se resumen en la tabla 7:

**Tabla 7.** Temperaturas de descomposición de los polímeros poliaromáticos y los electrolitos obtenidos mediante el experimento TGA en atmosfera de Aire y  $N_2$ .

Ref.	$T_d(^{\circ}C)$ (Onset)		Residuo (%)	
	Aire	$N_2$	$N_2$	Aire
$2A_{0.5}B_{0.5}$	515.1	533.5	68.4	0.4
$2A_{0.7}B_{0.3}$	512.0	527.1	57.5	0.5
$2A_{0.3}B_{0.7}$	522.2	511.3	57.8	3.0
$2A_{0.5}C_{0.5}$	514.7	508.2	56.4	1.0
$2A_{0.7}C_{0.3}$	515.8	513.5	59.9	0.5
$1A_{0.5}C_{0.5}$	507.9	522.0	64.2	1.2
$1A_{0.5}B_{0.5}$	519.2	518.3	53.8	0.4
$1A_{0.7}B_{0.3}$	532.2	501.4	56.1	0.3
$1A_{0.3}B_{0.7}$	540.0	543.4	69.8	1.7

Según el análisis gravimétrico, la síntesis de copolímeros mediante polihidroxiálquilación catalizada por medio superácido, en condiciones estequiométricas y no estequiométricas, proporciona materiales con elevada

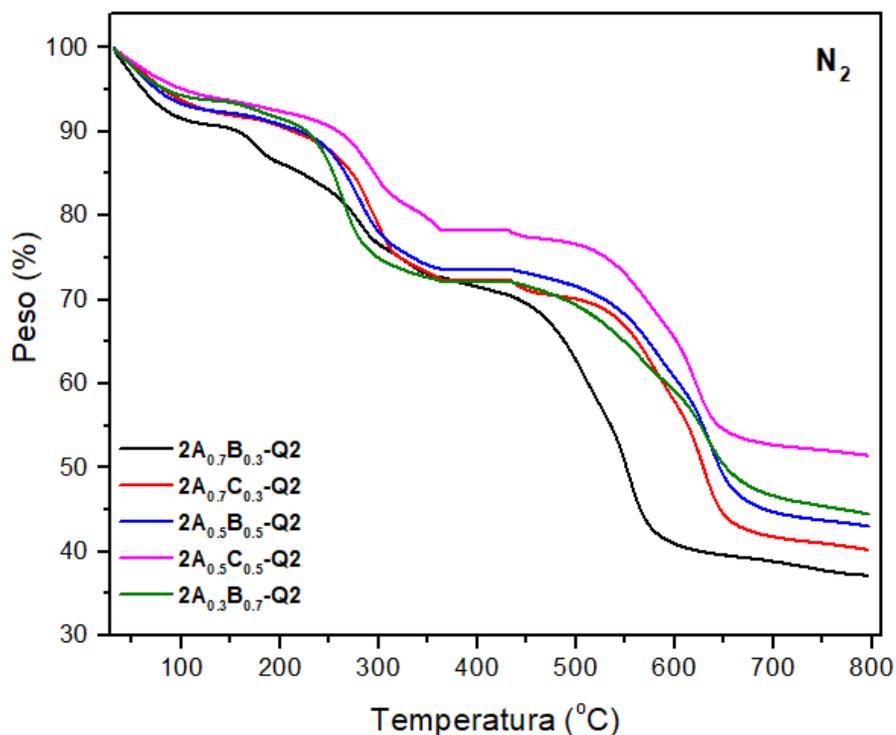
---

estabilidad térmica propio de polímeros poliaromáticos con elevado peso molecular.<sup>48</sup>

El experimento se realizó en dos atmósferas diferentes con el objetivo de determinar las temperaturas de descomposición. El ensayo en atmósfera de aire (atmósfera oxidativa), tiene como premisa estudiar el comportamiento de los copolímeros en un ambiente cercano a la realidad, es decir, examinar el comportamiento frente a las variaciones de temperatura en condiciones de oxidación, no siendo así para en el caso del experimento en atmósfera de N<sub>2</sub>, donde se determina las temperaturas de descomposición en ausencia de oxígeno (condiciones inertes). Sin embargo, los resultados mostrados en la tabla 7 demuestran que los valores de las  $T_d$  (temperaturas de descomposición), en ambos medios, se encuentran cercanos entre sí; esto es indicativo de la alta estabilidad térmica de los polímeros poliaromáticos obtenidos sin importar las condiciones (flujo de gases N<sub>2</sub> o Aire) en las que se realiza el análisis TGA, aunque en la literatura se reportan mayoritariamente los resultados en atmósfera de N<sub>2</sub>.

De igual manera, se realizó el análisis TGA de los polielectrolitos sintetizados y se comparó con respecto a los copolímeros base, para estudiar la influencia sobre la estabilidad térmica del copolímero poliaromático con la introducción de cadenas laterales con grupos catiónicos.

En la figura 26 se observa en las curvas TGA tres zonas de pérdidas de masa. En la primera zona se pierde agua que, por el carácter iónico de los polielectrolitos, adsorben fácilmente del ambiente. Una segunda zona entre 200-270 °C, es asignable a la pérdida del grupo catiónico. La tercera y última zona por arriba de 490 °C pertenece a la descomposición total de la cadena polimérica principal o esqueleto. De igual manera se determinan las temperaturas de descomposición de los polielectrolitos de la serie Q1 (gráficos en el anexo 12)



**Figura 26.** Curvas TGA de los polielectrolitos de la serie Q2 obtenidos en atmósfera de N<sub>2</sub>.

Se resumen las temperaturas de descomposición de los polielectrolitos obtenidos en la tabla 8:

**Tabla 8.** Temperaturas de descomposición de los polielectrolitos determinadas por TGA en atmósfera de N<sub>2</sub>.

Ref.	T <sub>d</sub> (°C)		Residuo (%)
	Zona 2	Zona 3	
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q2	242.6	505.8	41.8
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q1	221.0	499.2	37.2
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q1	264.8	503.6	52.6
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub> -Q1	252.9	501.2	36.1
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q1	235.1	500.2	43.1
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q1	237.2	500.8	41.8
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q2	252.8	500.0	37.2
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q2	243.0	500.7	52.5
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q2	263.7	506.2	52.6
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub> -Q2	259.8	500.9	39.0

Con los resultados del análisis *TGA* se evidenció la alta estabilidad térmica tanto de los copolímeros base como de los polielectrolitos. La introducción de grupos aminocuaternarios varían en cierto grado las temperaturas de descomposición de los polielectrolitos a emplear en la obtención de membranas. Sin embargo, estos valores de temperaturas se encuentran por encima de las temperaturas de operación de algunos de los dispositivos electroquímicos de generación, conversión y almacenamiento de energía, por lo tanto, con estos resultados los compuestos que se presentan serán idóneos a emplear en dispositivos que operen bajo condiciones de elevadas temperaturas (intervalo entre 100 °C y 200 °C) y en condiciones extremas de pH.<sup>13, 41</sup>

## **5.6 Obtención de membranas.**

Según los resultados obtenidos de las pruebas de solubilidad se seleccionó el disolvente adecuado para elaborar membranas por el método *casting*. Las membranas densas tuvieron un espesor entre 48 a 106  $\mu\text{m}$ , medido con el empleo de un dispositivo electrónico llamado micrómetro. La apariencia se muestra en las imágenes del anexo 8.

### **5.6.1. Caracterización de las membranas.**

#### **5.6.1.1. Capacidad de intercambio iónico (*IEC*).**

La capacidad de intercambio iónico (*IEC*), es una propiedad de las membranas que se encuentra, de manera directa, relacionada con la conductividad. En otras palabras, si la membrana en cuestión presenta valores adecuados de *IEC* esto favorecerá que presente buena conductividad de iones. Se plantea que valores de *IEC* por encima de 1.5 meq/g son idóneos para que las membranas intercambien iones.<sup>49</sup>

No obstante, deberá existir un compromiso entre un elevado valor de *IEC* y los parámetros de hidratación e hinchamiento de la membrana, para que las propiedades mecánicas no se vean afectadas, algunos autores en la literatura

hacen alusión a valores máximos o críticos de  $IEC$  que no afecten la estabilidad de diferentes membranas y que el factor de dilución de iones no compita con la conducción de estos.

En este trabajo, después de una semana de intercambio de iones a 80 °C se determinó a temperatura ambiente los valores de  $IEC$  de las diferentes membranas. La tabla 9 muestra los resultados experimentales obtenidos mediante titulación Mohr y empleando la expresión del epígrafe 4.6.1:

**Tabla 9.** Resultados de  $IEC$  de las AEMs obtenidas a base de polielectrolitos

<i>Ref.</i>	$IEC_{teo} (meq g^{-1})^a$	$IEC_{Mohr} (meq g^{-1})^b$
<b>2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q1</b>	2.34	2.14
<b>2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2</b>	2.58	2.24
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q1</b>	2.37	2.07
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2</b>	2.63	2.28
<b>2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1</b>	3.31	3.23
<b>2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2</b>	3.55	3.42
<b>2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1</b>	2.34	2.27
<b>2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2</b>	2.58	2.40
<b>2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1</b>	2.38	2.37
<b>2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2</b>	2.63	2.56

**a:** Capacidad de intercambio teórica **b:** Capacidad de intercambio experimental

Según los resultados anteriores se observa como los valores obtenidos mediante titulación Mohr se encuentran ligeramente por debajo que los teóricos esperados para cada membrana, esto puede deberse a un lenta cinética de intercambio, aunque las estructuras propuestas son propensas a presentar grados de hidratación e hinchamiento adecuados. Sin embargo, aquellas membranas que exhiben mayores valores de intercambio fueron las que en su estructura presenta una menor rigidez gracias a las conformaciones en el espacio torcidas que les confiere el intermonómero *m*-terfenilo, se hace referencia en este caso a las membranas **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1**, **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2**, **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1** y **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2** donde se reportan los valores más cercanos al teórico. De igual manera, la robustez conferida por una mayor proporción de *p*-terfenilo es otra cuestión por considerar para el caso de las membranas **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1** y **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2**.<sup>43</sup>

### 5.6.1.2. Grado de hinchamiento (SR) y Absorción de agua (WU).

Como se ha venido mencionando, las propiedades de las membranas se encuentran relacionadas entre sí de manera directa. En la literatura se resalta el compromiso que deberá existir entre la capacidad de absorción de agua y el grado de hinchamiento de los compuestos. De manera general, las membranas obtenidas arrojaron resultados idóneos según los parámetros medidos que se reportan en la tabla 10:<sup>50</sup>

**Tabla 10.** Valores determinados de SR y WU de las membranas.

Ref.	SR (%)		WU (%)	
	T.A <sup>a</sup>	80°C	T.A <sup>a</sup>	80°C
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q1	4.7	6.6	14.3	42.7
2A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> -Q2	4.9	8.3	19.9	47.1
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q1	7.6	9.3	24.0	52.2
2A <sub>0.7</sub> B <sub>0.3</sub> -Q2	9.1	16.6	35.4	80.5
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q1	5.0	7.5	20.0	34.1
2A <sub>0.3</sub> B <sub>0.7</sub> -Q2	5.7	10.0	27.6	56.6
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q1	5.8	12.5	33.2	81.8
2A <sub>0.5</sub> C <sub>0.5</sub> -Q2	6.7	13.6	39.2	89.1
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub> -Q1	6.9	16.7	54.2	96.1
2A <sub>0.7</sub> C <sub>0.3</sub> -Q2	7.3	22.2	83.0	166.6

a) T.A. : temperatura ambiente

Haciendo una comparación de los resultados anteriores se arriba a varias conclusiones, primeramente, que los copolímeros modificados con cadenas alifáticas laterales absorben mayor cantidad de moléculas de agua que aquellos con el grupo piperidinio en su extremo, esto se encuentra relacionado con la mayor facilidad que presentan las cadenas lineales de permitir la entrada de moléculas, de igual manera ocurre con el grado de hinchamiento, además, al introducir los grupos piperidinos en la estructura se aumenta el carácter hidrofóbico de los compuestos por el aumento de átomos de carbonos y esto se ve reflejado en la poca absorción de agua e hinchamiento. Aquellos copolímeros con unidades monoméricas de *m*-terfenilo, por su conformación torcida en el espacio, comparada con los copolímeros a base de *p*-terfenilo, absorben y se hinchan en mayor grado<sup>43</sup>. Los parámetros determinados influyen en las mediciones de conductividad y capacidad de

intercambio de iones, aunque en ocasiones un elevado grado de hinchamiento o absorción de agua compromete la capacidad de conducir iones y las propiedades mecánicas, valores elevados de estos parámetros provocarán una mayor dilución de los iones y, por tanto, pueden ocasionar una disminución el transporte de estos. Como resultado la conductividades de las membranas alcanzaran valores pequeños y en algunos casos de excesivos  $WU$  y  $SR$  pueden quebrarse.<sup>42, 44, 45</sup>

Los parámetros idóneos de  $WU$  y  $SR$  para que existan un compromiso entre estos sin sacrificar ni las propiedades mecánicas ni los valores de conductividad, deberán de encontrarse no mayores a 70 %, para que un elevado grado de hidratación de la membrana no afecte sus propiedades, además, que se logrará un mayor control de los parámetros de permeabilidad de gases en las pruebas en dispositivos electroquímicos.<sup>45, 56</sup> En este intervalo de valores se encuentran las membranas a base de los polielectrolitos **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q1**, **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** y **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q1** no siendo el casos de la membrana **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q1** donde su elevado contenido de *p*-terfenilo le confiere excesiva rigidez a la membrana y por ende que absorba menos moléculas de agua.

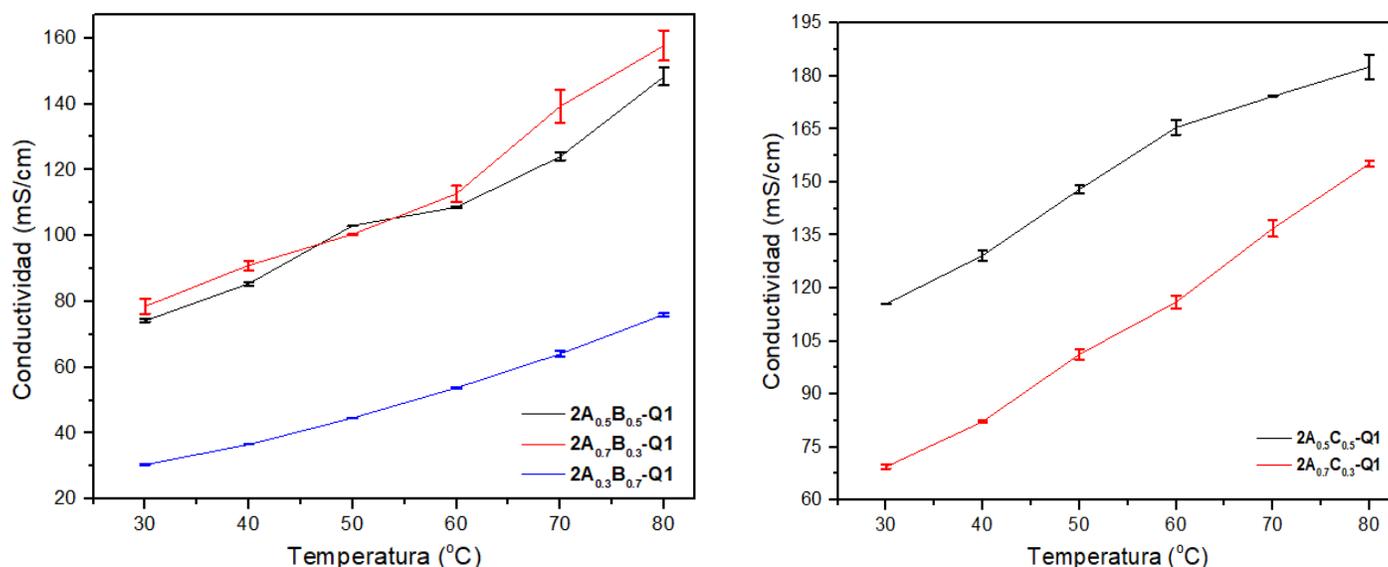
Para el caso de la membrana **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2**, aunque presente un valor de absorción de agua por debajo del valor referenciado anteriormente, la robustez conferida por la unidad de *p*-terfenilo sigue siendo determinante en el comportamiento de los parámetros medidos, provocando que se dificulte la conducción de iones. Algunas membranas comerciales como FUMASEP se quiebran por encima de 60 °C durante las determinaciones de los parámetros de hidratación, por consiguiente, las membranas elaboradas en este trabajo presentan resultados superiores a los materiales que se comercializan.<sup>13, 54</sup>

### **5.6.1.3 Conductividad iónica o de iones OH<sup>-</sup>.**

El parámetro determinante de una membrana que la define como idónea a utilizar en un dispositivo de energía es la conductividad iónica. Por tanto, aquellas que presenten valores elevados de conductividad serán excelentes candidatos para

usar en celdas de combustibles, baterías de flujo redox o en dispositivos de electrodiálisis.<sup>47</sup>

A continuación, se reportan los valores de conductividades determinados a diferentes temperaturas en los gráficos 27 y 28:



**Figura 27.** Gráficos de conductividad *versus* temperatura de las membranas. A la izquierda membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *p*-terfenilo y a la derecha membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *m*-terfenilo; con el ionómero Q1.

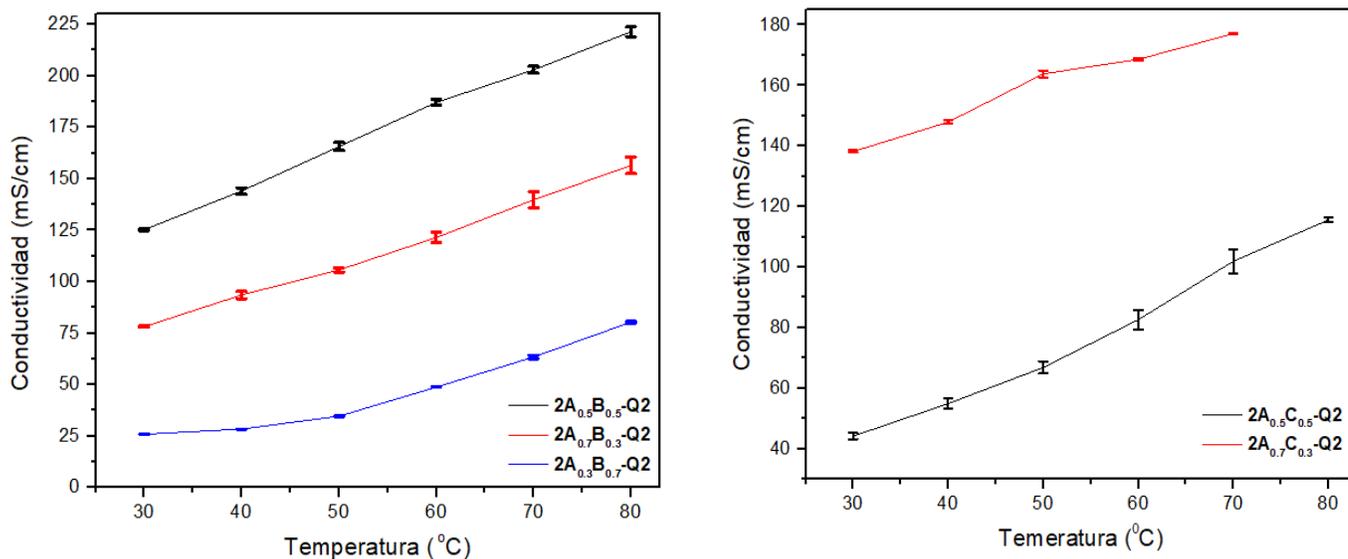
Las conductividades de las membranas se determinaron a diferentes temperaturas. Como era de esperar, el aumento de la temperatura favorece un mayor entropía en el sistema y con esto un mayor movimiento de iones hidróxido, aumentando la conductividad. Comparando las membranas  $2A_{0.5}B_{0.5}-Q1$  (56  $\mu\text{m}$  de espesor) y  $2A_{0.7}B_{0.3}-Q1$  (48  $\mu\text{m}$  de espesor), esta última presenta un mayor SR y WU, atribuible a su mayor contenido de dibenzofurano en su estructura, por consiguiente, presenta un mayor carácter hidrofílico unido a las características geométricas que presenta su estructura y esto se traduce en valores ligeramente elevados de conductividades, 157.7 mS/cm a 80 °C con respecto a 148.3 mS/cm donde la relación de unidades monoméricas es equimolar. Para el caso de la membrana  $2A_{0.3}B_{0.7}-Q1$  (100  $\mu\text{m}$  de

---

espesor), esta solo conduce 76 mS/cm a la máxima temperatura estudiada, debido a su mayor composición de *p*-terfenilo, que le confiere mayor rigidez en la estructura del polielectrolito y, a su vez, valores de *SR* y *WU* pequeños.

En el caso de las membranas con unidades de *m*-terfenilo, los valores de conductividad son mayores que sus isómeros *p*-terfenilo, gracias a la estructura torcida en el espacio conferida por la conformación *meta* del terfenilo. Esto acompañado de valores elevados de *SR* y *WU* que afectan directamente las propiedades mecánicas y la propia conductividad; un exceso de contenido de agua favorece la dilución de los iones OH<sup>-</sup> y, por ende, que se vea afectada la conductividad de las membranas, este fenómeno explica el comportamiento observado en la gráfica de la derecha donde la membrana **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q1** (58 μm de espesor) presenta una conductividad de 182.6 mS/cm a 80 °C con respecto a 155.2 mS/cm de **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1** (50 μm de espesor) resultado contrario al esperado.

Entonces, deberá existir un compromiso entre el comportamiento de estos parámetros para obtener los valores adecuados de *SR* y *WU* que no afecten ni la conductividad ni la estabilidad de las membranas, de esta manera las membranas estudiadas serán idóneas a emplear en dispositivos de generación, conversión y almacenamiento de energía comparando con su contraparte las membranas comerciales.<sup>42, 43, 44</sup>



**Figura 28.** Gráficos de conductividad vs temperatura de las membranas. A la izquierda membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *p*-terfenilo y a la derecha membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *m*-terfenilo; con el ionómero Q2.

Los valores de conductividades de las membranas **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** (101 μm de espesor), **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2** (105 μm de espesor) y **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** (100 μm) fueron de 221.4 mS/cm, 156.4 mS/cm y 80.3 mS/cm a 80°C respectivamente. Los valores obtenidos difieren en parte a los esperados con respecto al comportamiento de las membranas de la serie Q1. Primeramente, **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** presente una mayor conductividad que **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2**, esto podrá deberse al efecto de dilución de iones hidróxido antes mencionada ya que a mayor proporción de dibenzofurano el carácter hidrofílico aumenta y la adsorción de agua es mayor afectando en gran medida a la conductividad, a este fenómeno se le suma la posible doble sustitución presente en el copolímero **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** por parte del intermonómero dibenzofurano, esto favorece una mayor capacidad de intercambio de iones y como resultado que la membrana presente mayores valores de conductividad a valores pequeños de hinchamiento e hidratación. Por otra parte, para la membrana **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** se

mantiene los pequeños valores de conductividades según la rigidez estructural conferida por la unidad del *p*-terfenilo.<sup>42, 43, 44</sup>

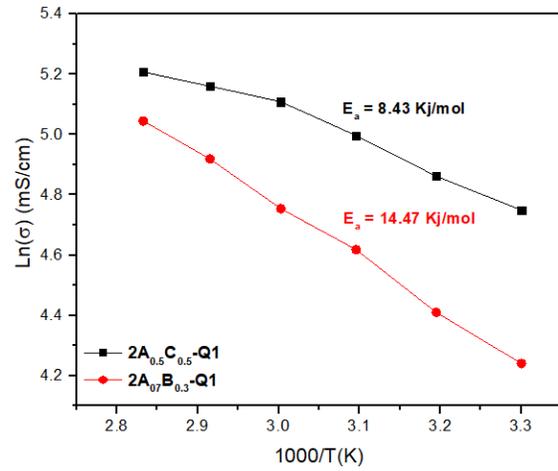
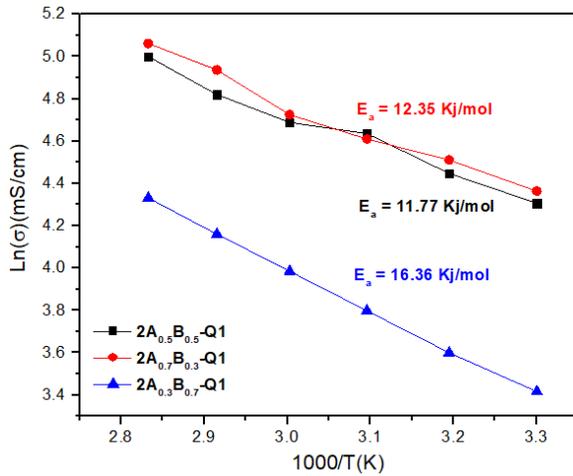
Para las membranas **2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2** (106 μm de espesor) y **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2** (100 μm de espesor), se reportan los mayores valores de *SR* y *WU*, en esta serie de membranas, donde solo se pudo medir para el caso de **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2** hasta 70°C producto al excesivo grado de hinchamiento. Los valores reportados en este proyecto se encuentran por encima de aquellos valores de conductividad de las AEMs comerciales como *FUMASEP* que presentan valores de 36.5 mS/cm a 80 °C con espesor de 50 μm.<sup>55</sup>

Las membranas obtenidas con los polielectrolitos modificados con el ionómero Q2 exhibieron mayores valores de conductividad con respecto a las membranas modificadas con Q1, esto se deberá a la existencia de un mayor carácter hidrofílico comparado con el grupo piperidinio (donde existe un mayor carácter hidrofóbico acompañado de la conformación espacial de las cadenas poliméricas que afectan la migración de iones en el sistema); de estas membranas por la presencia de los grupos aminoalifáticos.

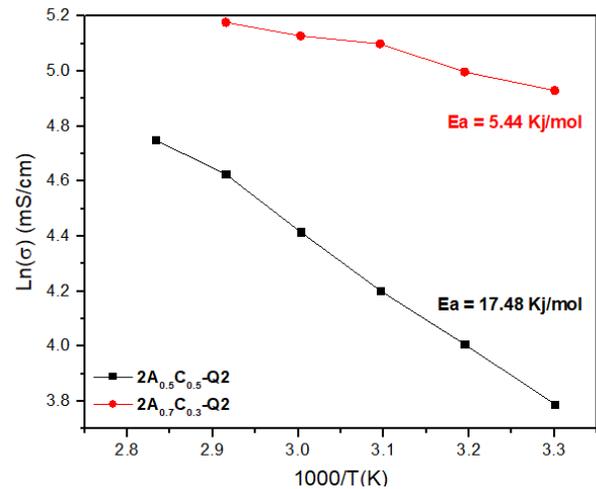
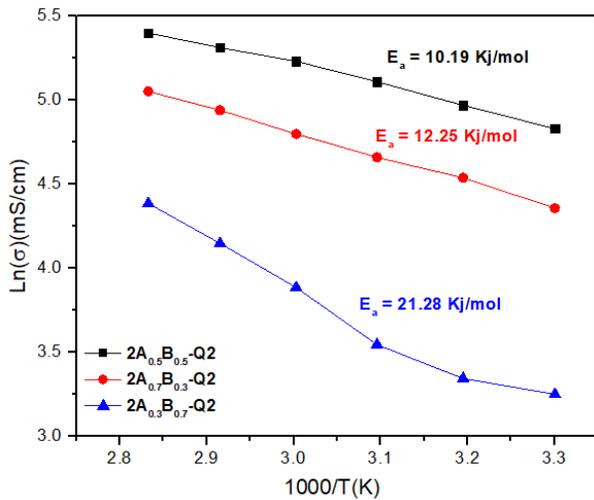
Con el empleo de los gráficos en las figuras 29 y 30 se comprueba el cumplimiento de la ley de Arrhenius y se determinan los valores de las energías de activación aparentes, para demostrar la existencia de una sola energía de activación controlante en el proceso, valores que son consistentes con los resultados de conductividades reportados. La ecuación de la línea recta con forma:

$$\ln \sigma = -b \frac{1000}{T} + n$$

donde *n*: es el intercepto con el eje de las abscisas, *b* la pendiente de la línea recta en el gráfico de  $\ln \sigma$  versus  $1000/T$ . La energía de activación se determinó con la expresión:  $E_a = -b * 8.31 \text{ J/mol} * K$ .



**Figura 29.** Gráficos de Arrhenius para determinar las energías de activación aparentes. A la izquierda membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *p*-terfenilo y a la derecha con *m*-terfenilo; con ionómero Q1.



**Figura 30.** Gráficos de Arrhenius para determinar las energías de activación aparentes. A la izquierda membranas a base de polielectrolitos con unidades monoméricas de *p*-terfenilo y a la derecha con *m*-terfenilo; con ionómero Q2.

#### 5.6.1.4. Influencia del disolvente y espesor sobre las conductividades de las membranas.

Para la obtención de membranas empleando el método *casting* se utilizaron dos disolventes DMSO y TFE. Las condiciones del método disolución-evaporación son muy variables según el disolvente a emplear. En este caso, la influencia del disolvente se ve reflejada en la rápida o lenta evaporación de este contribuyendo a que las cadenas del polímero se acomoden de manera diferentes. Dado que la conductividad iónica se ve afectada por los canales de conductividad, la formación de un arreglo macroscópico variable podría afectar dicho parámetro.

Con respecto al espesor, datos preliminares obtenidos del grupo daban pautas a que podría existir un efecto del espesor en la conductividad iónica por lo que se decidió corroborar y estudiar este parámetro.<sup>46</sup>

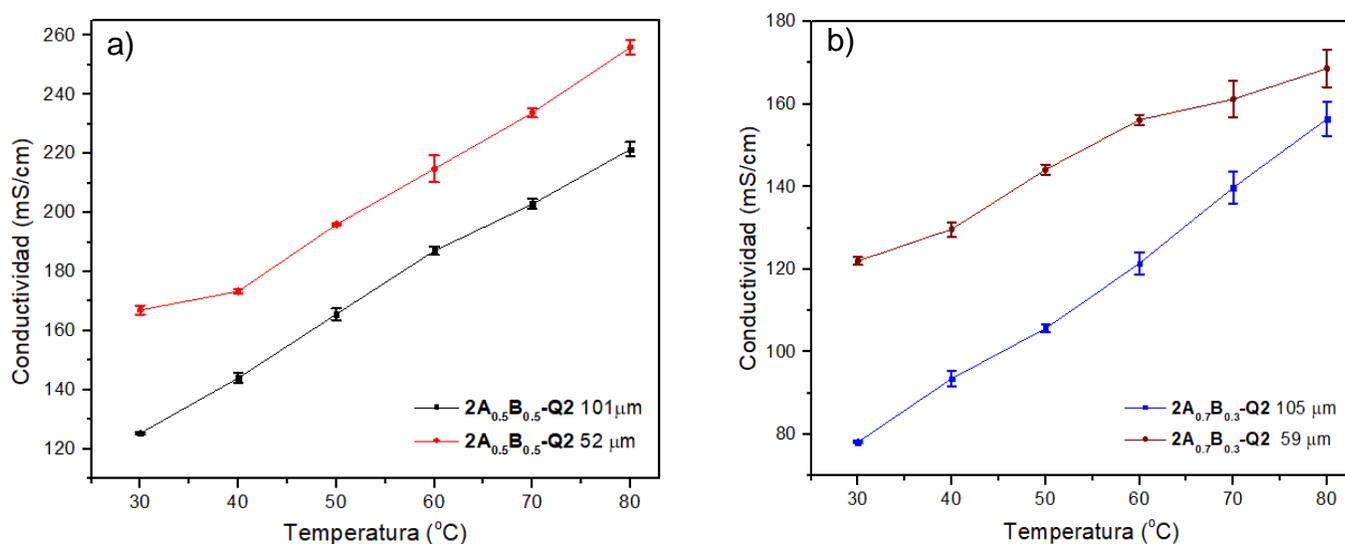
Se seleccionó el copolímero **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2** y **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** y se obtuvieron dos membranas de cada uno con espesor similar (68  $\mu\text{m}$  para las membranas con **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2** y 100  $\mu\text{m}$  para las membranas con **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2**). Los resultados de conductividad fueron de 135.4 mS/cm a 80 °C en DMSO y 144.4 mS/cm en TFE para **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2**. Para el caso de **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** se obtuvieron conductividades de 76.0 mS/cm en DMSO y 76.4 en TFE.

Por los resultados anteriores no existe una influencia a grandes rasgos del disolvente empleado sobre la conductividad para los copolímeros sintetizados en este trabajo. No obstante, el caso del espesor, si se demostró que este influye en la conductividad de la membranas. Para este experimento se seleccionaron los copolímeros **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** y **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2**, donde se obtuvieron dos membranas, respectivamente, con diferentes espesores. Los resultados fueron: para **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2** de 255.9 mS/cm a 80 °C con un espesor de 52  $\mu\text{m}$  contra 221.0 mS/cm con un espesor de 101  $\mu\text{m}$ . En el caso de **2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2** los resultados fueron de 156.4 mS/cm con espesor de 105  $\mu\text{m}$  contra 168.68 con espesor de 59  $\mu\text{m}$  a 80 °C. Como tercer experimento se tomó una de las membranas a base de polielectrolito con

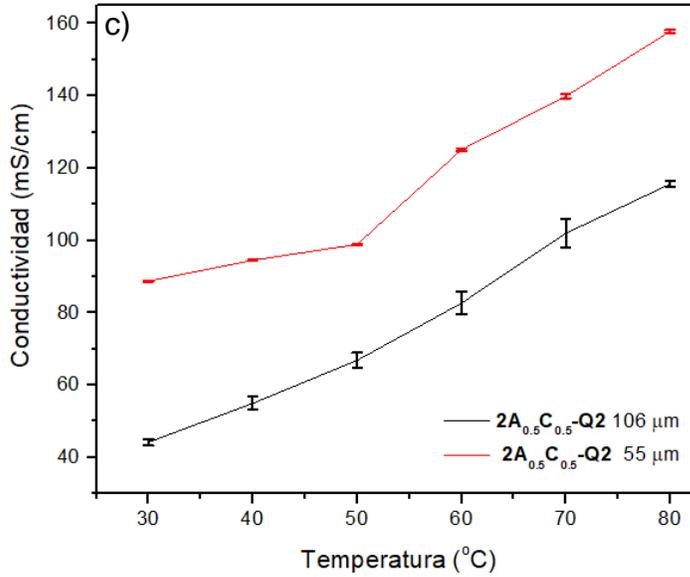
unidades de *m*-terfenilo como intermonómero y así presentar importantes conclusiones con respecto a la influencia del parámetro espesor.

De esta manera sí se comprueba que existen diferencias significativas entre las conductividades de las membranas según el espesor, esto se debe principalmente a una disminución en la difusión de las moléculas de agua cuando mayor es el espesor.<sup>46</sup>

La gráfica 31 resume las mediciones de conductividad a diferentes temperaturas:

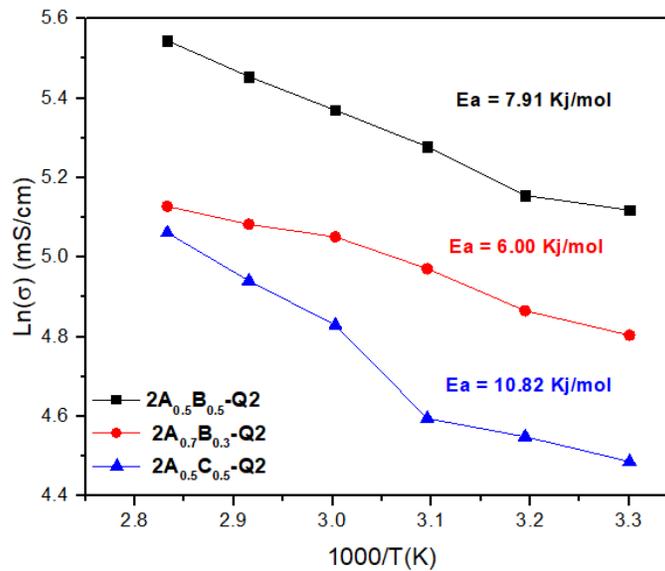


**Figura 31.** Gráficos de conductividad donde se compara el efecto del espesor en las membranas. a) y b) Membrana a base de polielectrolito con unidades de *p*-terfenilo. c) Membrana a base de polielectrolito con unidad monomérica *m*-terfenilo.



Una conclusión importante derivada de este estudio es: A menor espesor mayor conductividad iónica (*FUMASEP* presenta valores de 36.5 mS/cm a 80 °C con espesor de 50 μm).<sup>50, 55</sup>

En este estudio también se determinaron las energías de activaciones aparentes cumpliendo la ley de Arrhenius y se muestran en la gráfica 32:

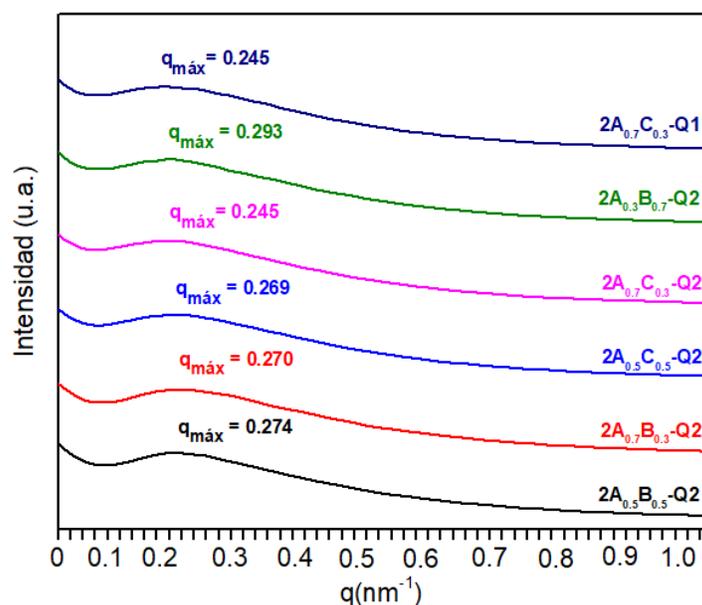


**Figura 32.** Gráficos de Arrhenius para determinar las energías de activación aparentes. Estudio comparativo sobre la influencia del espesor.

Las pruebas en dispositivos de generación, conversión o almacenamiento de energía se encuentran en desarrollo y por tiempos no se presentan resultados concluyentes, pero las propiedades de las membranas son prometedoras e idóneas para su empleo en el sector electroquímico de generación y/o conversión de energía.

### 5.6.1.5 Dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS).

Con el objetivo de determinar la presencia del ionómero y observar la posible existencia de canales de conducción iónica en las membranas, se empleó la técnica SAXS por sus siglas en inglés. Los resultados de las curvas con los máximos que corresponden al vector  $q$  se muestran en la gráfica 33:



**Figura 33.** Espectros SAXS de las membranas obtenidas con los polielectrolitos de la serie Q2, en su forma seca.

Las curvas anteriores demuestran la existencia de un máximo denominado vector  $q$  indicativo de la formación de una segregación de fase que se forma al introducir ionómeros con carácter hidrofílicos en las estructuras de los polímeros

poliaromáticos para formar los polielectrolitos. Este máximo es también llamado como pico ionomérico que ayudó a estimar la distancia entre el grupo catiónico y el esqueleto polimérico del compuesto separados mediante un espaciador alifático.<sup>51</sup>

Con los resultados de las gráficas anteriores se determina el vector  $q_{\text{máx}}$  y haciendo uso de la Ley de Bragg descrita en el epígrafe 4.6.5 se calculan las distancias intercadena. Los valores de las distancias se resumen en la siguiente tabla 11:

**Tabla 11.** Distancias interdominio determinadas por SAXS.

<i>Exp.</i>	$q_{\text{máx}}(\text{nm}^{-1})^a$	$d(\text{nm})^b$
<b>2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>-Q2</b>	0.274	22.9
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2</b>	0.270	23.2
<b>2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2</b>	0.293	21.4
<b>2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2</b>	0.269	23.3
<b>2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1</b>	0.245	25.6
<b>2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>-Q2</b>	0.245	25.6

**a)  $q_{\text{máx}}$ :** vector  $q$  **b)  $d$ :** distancia interdominio

Los resultados anteriores muestran una mayor distancia interdominio y una mayor segregación de fases para las membranas **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q1** y **2A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2** donde el polielectrolito contiene *m*-terfenilo en su estructura. De esta manera las conductividades iónicas y los parámetros *IEC*, *WU* y *SE* están regidos bajo este comportamiento.

Por otra parte, en el caso de la membrana **2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>-Q2** la mayor proporción de *p*-terfenilo contribuye a una mayor rigidez y mejor empaquetamiento de las cadenas en la membrana sólida y por ende, que la distancia intercanal sea menor, con esto se explican los menores valores de conductividad iónica, *IEC*, *SE* y *WU* en esta membrana.

No se debe pasar por alto que, aunque es deseado un grado de hidratación e hinchamiento de las membranas adecuados para que las membranas conduzcan e intercambien iones, absorban moléculas de agua y se hinchen deberá existir un

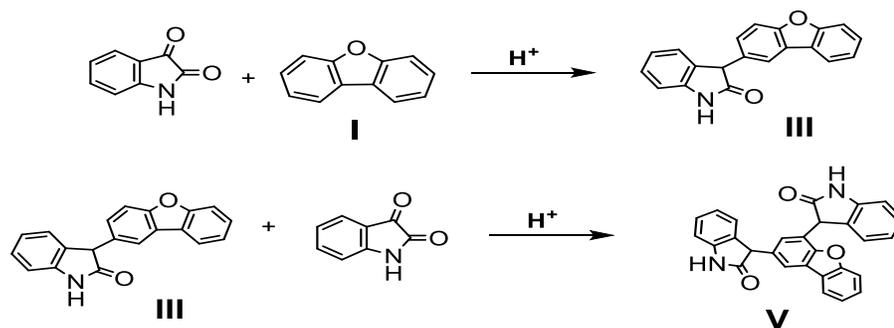
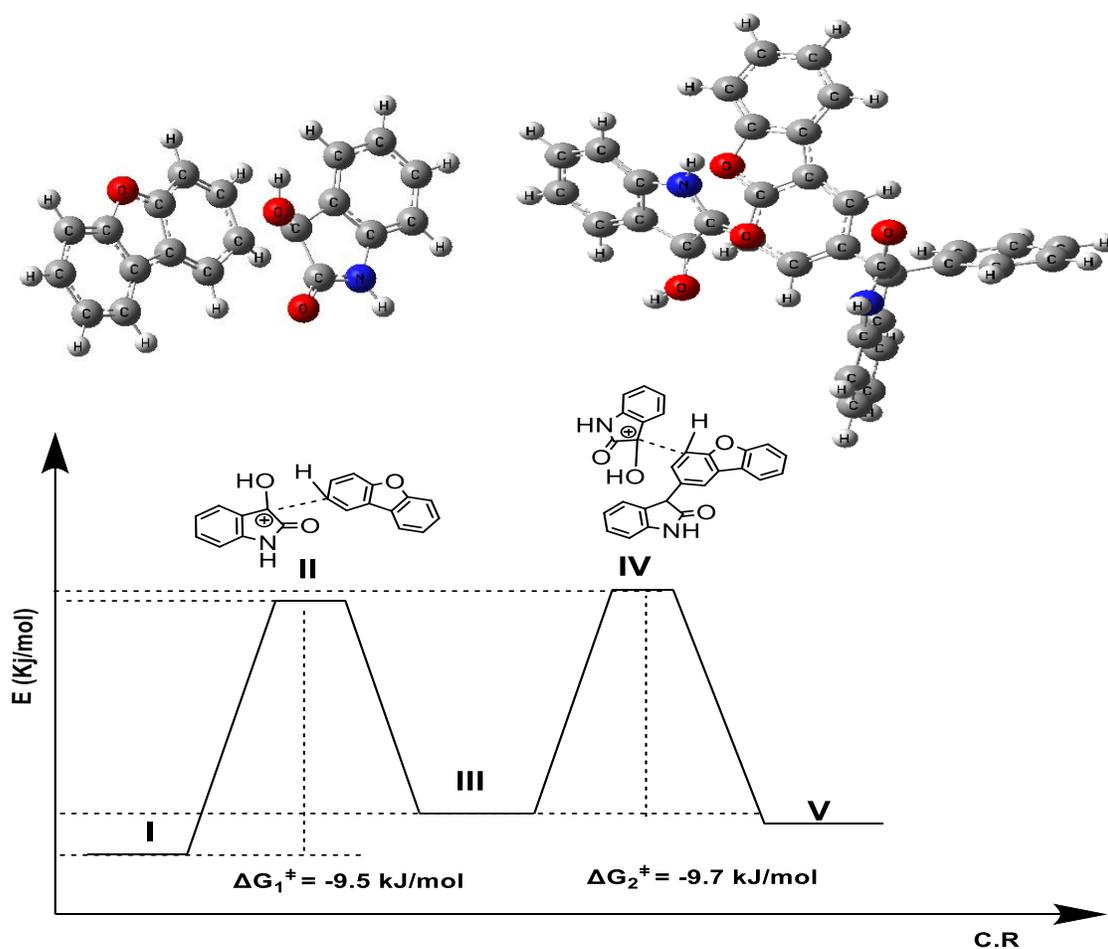
compromiso entre estos parámetros para que no se vean sacrificadas las propiedades mecánicas y el performance de las membranas sea óptimo y con esto pueden ser empleadas en dispositivos que se encargan de generar, almacenar y convertir energía.

#### **5.6.1.6. Cálculos computacionales.**

La hipótesis sobre una posible disustitución y/o formación de varios isómeros por parte del segmento del intermonómero dibenzofurano es sustentada por los resultados discutidos con anterioridad. A razón de esto, se dio a la tarea de comprobar esta hipótesis mediante cálculos computacionales.

Los cálculos computacionales se realizaron con el empleo del programa *ORCA 5.04* y haciendo uso de la **DFT** (Teoría del Funcional de la Densidad por sus siglas en inglés) y nivel de teoría def2-tzvp.cpcp como funcional, con el objetivo de determinar las energías de activación. En este estudio se tuvo en cuenta todas las posibles interacciones moleculares en el medio (solvatación, desolvatación, geometrías moleculares, frecuencias de las moléculas involucradas, etc.), así como la interacción entre el TFSA y la isatina descrita por la función de polarización **cpcp**.<sup>9</sup>

<sup>52</sup> La figura 34 de energía *versus* coordenada de reacción muestra los resultados computacionales para la describir las posibles interacciones entre las moléculas reactivas durante el proceso bajo la influencia del TFSA.



**Figura 34.** Gráfico de energía contra coordenada de reacción para describir los estados de transición de la disustitución en el dibenzofurano.

Las energías de activaciones determinadas corroboran la posible disustitución en el anillo aromático del dibenzofurano en las posiciones orto y para preferentemente. Con los resultados anteriores se comprueba tanto teóricamente como

---

experimentalmente que la posible disustitución se lleva a cabo de tal manera que sería capaz de formar un producto disustituido o diferentes segmentos de las cadenas poliméricas con varios isómeros orto y/o para, al igual que no necesariamente tienen que ser dobles sustituciones, sino más bien monosustituciones diferentes. Con esto solo se demuestra que la caracterización no es concluyente y que requiere de estudios detallados y proceso de separación de los compuestos para determinar estructuras

De igual manera, se ratifica la hipótesis de que el copolímero **2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>**, principalmente, presenta posibles ramificaciones estructurales de isatina y esto conlleva a un comportamiento diferente de la membrana aniónica donde sus propiedades se ven favorecidas.

## 6. Conclusiones.

- ✓ Se sintetizaron y caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas copolímeros con diferentes relaciones de dibenzofurano, *p*-terfenilo y *m*-terfenilo con isatina mediante polihidroalquilación catalizada en medio superácido en cortos tiempos de reacción, con elevados rendimientos y pesos moleculares (entre  $10^4$ - $10^5$  g/mol) para las reacciones bajo condiciones no estequiométrica. Las reacciones en condiciones estequiométrica favorecen la obtención regioselectiva de copolímeros poliaromáticos con adecuados pesos moleculares y alta estabilidad térmica, pero tiempos de reaccion e largos.
- ✓ La caracterización estructural mediante RMN presenta que la reacción de polihidroalquilación en el fragmento de dibenzofurano es no regioselectiva donde se observa varias señales anchas y poco resueltas en los espectros, mientras que en los fragmentos de *p*-terfenilo y *m*-terfenilo la reacción es regioselectiva ocurriendo la sustitución solamente en posición *para*.
- ✓ La obtención de copolímeros con unidades de dibenzofurano con varios isómeros y/o posibles disustituciones en el anillo aromático en posiciones *orto* y *para* se ratificó mediante resultados computaciones con energías de activación de -9.5 kJ/mol y -9,7 kJ/mol para la monosustitución y la disustitución, respectivamente.
- ✓ Los copolímeros obtenidos mostraron solubilidades en disolventes poco polares, así como buenas estabilidades térmicas con temperaturas de descomposición superiores a 490 °C, al igual que los polielectrolitos obtenidos con un 100 % de grado de funcionalización que presentaron temperaturas de descomposición a partir de 200 °C, siendo estos solubles preferentemente en TFE.

- ✓ Se obtuvieron membranas empleando el método *casting*, empleando TFE como disolvente, con espesores entre 48-110  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente y se demostró que no existe una influencia directa entre los valores de conductividad cuando las membranas se obtienen con diferentes disolventes, sin embargo, si se comprobó que a menor espesor mayor conductividad de iones.
- ✓ Se demostró que a mayor temperatura mayor conductividad iónica de las membranas. Se concluye que debe existir una relación estrecha y un balance entre hidrofiliidad (*SR*), absorción de agua (*WU*) y capacidad de intercambio de iones (*IEC*) sin sacrificar propiedades mecánicas.
- ✓ Las membranas obtenidas mostraron valores adecuados de *SR*, *WU* y *IEC*, (menor al 70 %) siendo los mayores valores de estos parámetros en aquellas membranas a base de polielectrolitos con unidades del monoméricas de *m*-terfenilo modificados con la sal bromada de 6-bromo-N,N,N-trimetil-1-hexilamonio. A su vez, se reporta el mayor valor de *SR* y *WU* para las membranas a base del copolímero con relación 70/30 dibenzofurano/*m*-terfenilo en condiciones extremas de hidratación.
- ✓ Las AEMs mostraron elevadas conductividades por encima de 76 mS/cm hasta 255 mS/cm a 80  $^{\circ}\text{C}$ , siendo estos valores elevados para las membranas con mayor contenido de dibenzofurano en el esqueleto. Los resultados demuestran la idoneidad de las membranas para emplear en dispositivos de generación, conversión y almacenamiento de energía comparadas con las membranas comerciales.

## **Referencias bibliográficas**

- [1] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu, Ion exchange membranes: new developments and applications, *J. Membr. Sci.* 522(2017) 267–291.
- [2] T. Luo, S. Abdu, M. Wessling, Selectivity of ion exchange membranes: a review, *J. Membr. Sci.* 555 (2018) 429–454.
- [3] S. Noh, J.Y. Jeon, S. Adhikari, Y.S. Kim, C. Bae, Molecular engineering of hydroxide conducting polymers for anion exchange membranes in electrochemical energy conversion technology, *Acc. Chem. Res.* 52 (9) (2019) 2745–2755.
- [4] Z. Yuan, X. Li, Y. Zhao, H. Zhang, Mechanism of polysulfone-based anion exchange membranes degradation in vanadium flow battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 19446–19454.
- [5] C.X. Lin, H.Y. Wu, L. Li, X.Q. Wang, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu, Anion conductive triblock copolymer membranes with flexible multication side chain, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 18327–18337.
- [6] A.M.A. Mahmoud, A.M.M. Elsaghier, K. Otsuji, K. Miyatake, High hydroxide ion conductivity with enhanced alkaline stability of partially fluorinated and quaternized aromatic copolymers as anion exchange membranes, *Macromolecules* 50 (2017) 4256–4266.
- [7] W.-H. Lee, E.J. Park, J. Han, D.W. Shin, Y.S. Kim, C. Bae, Poly(terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property, *ACS Macro Lett.* 6 (2017) 566–570.
- [8] M.C.G. Hernandez, M.G. Zolotukhin, S. Formine, G. Cedillo, S.L. Morales, et al. Novel, metal-free, superacid-catalyzed “Click” reactions of isatins with linear, nonactivated, multiring aromatic hydrocarbons, *Macromolecules* 43 (2010) 6968–6979.
- [9] L.I. Olvera, M.T. Guzmán-Gutiérrez, M.G. Zolotukhin, S. Formine, J. Cardenas, F.A. Ruiz-Trevino, D. Villers, T.A. Ezquerro, E. Prokhorov, Novel high molecular weight aromatic fluorinated polymers from one-pot, metal-free step polymerizations, *Macromolecules* 46 (2013) 7245–7256.

- [10] A.L. Lira, M. Zolotukhin, L. Fomina, S. Fomine, Superelectrophilic activation of 4-heterocyclohexanones. Implications for polymer synthesis. A theoretical study, *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 13606–13610.
- [11] J. W. Nicholson (2006). *The Chemistry of Polymers, 3rd ed.* University of Greenwich. UK. The Royal Society of Chemistry.
- [12] Galeno, N.; Martínez, R.; Peniche, C.; Rieumont, J. *Química Física de los Polímeros*, Ed. Científico-Técnica, Cuba, 1987.
- [13] Olvera, L. I., Aldeco-Pérez, E., Rico-Zavala, A., Arriaga, L. G., Ávila-Niño, J. A., Cárdenas, J., ... & Lara, V. H. (2021). High thermomechanical stability and ion-conductivity of anion exchange membranes based on quaternized modified poly (oxyndoleterphenylene). *Polymer Testing*, 95, 107092.
- [14] Jeong, I., Min, K., Kim, H., Nam, S. Y., & Kim, T. H. (2023). Poly (dibenzofuran-p-terphenyl piperidinium)-based anion exchange membranes with enhanced phase separation for water electrolysis. *Journal of Membrane Science*, 687, 122079.
- [15] March, J.: Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Sexta ed.; John Wiley & Sons: USA, 2007; pp 713-714.
- [16] G. A. Olah, 1993. *Angewandte Chemie*, 32, 767.
- [17] Velázquez Ramírez, R. *Síntesis y caracterización de polímeros multifuncional como soporte para la transformación sólido-sólido de películas delgadas de oro a nanopartículas*; Tesis doctoral; UNAM: CDMX, 2019.
- [18] Zolotukhin, M.; Fomine, S.; Salcedo, R.; Khalilov, L. *Chem. Commun.* 2004, 8, 1030-1031.
- [19] Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, No. 95,5173.
- [20] Olah, G.; Surya Prakash, G. K.; Molnár, Á.; Sommer, J. *Superacid Chemistry*, Segunda ed.; New Jersey, 2009; pp 4-7.
- [21] Colquhoun, H. M.; Zolotukhin, M. G. *Macromolecules* 2001, 34, 1122-1124.
- [22] Olah, G.; Klumpp, D. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37(4), 211-220.

- [23] Zolotukhin, M.; Fomina, L.; Salcedo, R.; Sansores, L. *Macromolecules* 2004, 37, 5140-5141.
- [24] Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11081-11084.
- [25] Cetina Mancilla, E. Nuevos polímeros aromáticos para aplicaciones avanzadas obtenidos por hidroxialquilación no estequiométrica; Tesis Doctoral; UNAM: CDMX, 2021.
- [26] Olah, G.; Surya Prakash, G. K.; Molnár, Á.; Sommer, J. *Superacid Chemistry* John Wiley & Sons, Hoboken, Segunda ed.; New Jersey, 2009; pp 1-34.
- [27] Klumpp, D.; Yeung, Y.; Prakash, G. K.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 4481-4484.
- [28] Tieke, B.; Rabindranath, R.; Zhang, K.; Zhu, Y. *Beilstein J. Org. Chem.* 2010, 6, 830-845.
- [29] Romero Nieto D. Estudio teórico de la activación superelectrónica de aldehídos y cetonas con múltiples centros de protonación, con implicación en la síntesis de polímeros; Tesis Doctoral; UNAM, CDMX, 2010.
- [30] Kray, W.; Rosser, R. *J. Org. Chem.* 1977, 42 (7), 1186-1189.
- [31] Zolotukin, M.; Fomine, S.; Lazo, L.; M.; Hernández, M.; C.; G.; Guzmán-Gutiérrez, M., T.; Ruiz-Treviño, A.; Fritsch, D.; Cuellas, Cuella, D.; Fernández, J., M. *High Performance Polymers.* 19, 638.
- [31] Olvera Garza, L. I. Nuevos polímeros y copolímeros fluorados obtenidos mediante policondensación no estequiométrica; Tesis Doctoral; UNAM: CDMX, 2015.
- [32] Lee, N., Duong, D. T., & Kim, D. (2018). Cyclic ammonium grafted poly (arylene ether ketone) hydroxide ion exchange membranes for alkaline water electrolysis with high chemical stability and cell efficiency. *Electrochimica Acta*, 271, 150-157.
- [33] Luo, X., Kushner, D. I., & Kusoglu, A. (2023). Anion exchange membranes: The effect of reinforcement in water and electrolyte. *Journal of Membrane Science*, 685, 121945.
- [34] VARCOE, John R., et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. *Energy & Environmental science*, 2014, vol. 7, no 10, p. 3135-3191.

- [35] He, Y., Si, J., Wu, L., Chen, S., Zhu, Y., Pan, J., ... & Xu, T. (2016). Dual-cation comb-shaped anion exchange membranes: Structure, morphology, and properties. *Journal of Membrane Science*, 515, 189-195.
- [36] Park, E. J., & Kim, Y. S. (2018). Quaternized aryl ether-free polyaromatics for alkaline membrane fuel cells: synthesis, properties, and performance—a topical review. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(32), 15456-15477.
- [37] Gou, W. W., Gao, W. T., Gao, X. L., Zhang, Q. G., Zhu, A. M., & Liu, Q. L. (2022). Highly conductive fluorinated poly (biphenyl piperidinium) anion exchange membranes with robust durability. *Journal of Membrane Science*, 645, 120200.
- [38] Salma, U., & Nagao, Y. (2020). Alkaline stability of ether bond free fluorene-based anion exchange polymer containing cycloaliphatic quaternary ammonium groups. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109299.
- [39] Ge, X., Zhang, F., Wu, L., Yang, Z., & Xu, T. (2022). Current challenges and perspectives of polymer electrolyte membranes. *Macromolecules*, 55(10), 3773-3787.
- [40] Tian, L., Li, J., Liu, Q., Ma, W., Wang, F., Zhu, H., & Wang, Z. (2022). Cross-linked anion-exchange membranes with dipole-containing cross-linkers based on poly (terphenyl isatin piperidinium) copolymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(34), 39343-39353.
- [41] Xu, L., Wang, H., Min, L., Xu, W., & Zhang, W. (2023). Poly (aryl piperidinium) anion exchange membranes for acid recovery: The effect of backbone structure. *Separation and Purification Technology*, 312, 123396.
- [42] Zhang, S., Li, C., Xie, X., & Zhang, F. (2014). Novel cross-linked anion exchange membranes with diamines as ionic exchange functional groups and crosslinking groups. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), 13718-13724.
- [43] Lee, W. H., Park, E. J., Han, J., Shin, D. W., Kim, Y. S., & Bae, C. (2017). Poly (terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property. *ACS Macro Letters*, 6(5), 566-570.
- [44] Allushi, A., Pham, T. H., Olsson, J. S., & Jannasch, P. (2019). Ether-free polyfluorenes tethered with quinuclidinium cations as hydroxide exchange membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(47), 27164-27174.

- [45] Dang, H. S., & Jannasch, P. (2018). High-performing hydroxide exchange membranes with flexible tetra-piperidinium side chains linked by alkyl spacers. *ACS Applied Energy Materials*, 1(5), 2222-2231.
- [46] Yassin, K., Douglin, J. C., Rasin, I. G., Santori, P. G., Eriksson, B., Bibent, N., ... & Dekel, D. R. (2022). The effect of membrane thickness on AEMFC Performance: An integrated theoretical and experimental study. *Energy Conversion and Management*, 270, 116203.
- [47] Veh, P., Britton, B., Holdcroft, S., Zengerle, R., Vierrath, S., & Breitwieser, M. (2020). Improving the water management in anion-exchange membrane fuel cells via ultra-thin, directly deposited solid polymer electrolyte. *RSC advances*, 10(15), 8645-8652.
- [48] Hernandez-Martinez, H., Coutino-Gonzalez, E., Espejel-Ayala, F., Ruiz-Treviño, F. A., Guerrero-Heredia, G., García-Riego, A. L., & Olvera, L. I. (2021). Mixed matrix membranes based on fluoropolymers with m-and p-terphenyl fragments for gas separation applications. *ACS omega*, 6(7), 4921-4931.
- [49] Cetina-Mancilla, E., González-Díaz, M. O., Sulub-Sulub, R., Zolotukhin, M. G., González-Díaz, A., Herrera-Kao, W., ... & Aguilar-Vega, M. (2022). Aging resistant, fluorinated aromatic polymers with ladderized, rigid kink-structured backbones for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 659, 120764.
- [50] Zheng, Y., Ash, U., Pandey, R. P., Ozioko, A. G., Ponce-González, J., Handl, M., ... & Dekel, D. R. (2018). Water uptake study of anion exchange membranes. *Macromolecules*, 51(9), 3264-3278.
- [51] Dang, H. S., & Jannasch, P. (2016). Alkali-stable and highly anion conducting poly (phenylene oxide) s carrying quaternary piperidinium cations. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(30), 11924-11938.
- [52] López, G., Cruz, O. H., Garza, L. I. O., Zolotukhin, M. G., & Fomine, S. (2014). Mechanistic aspects of superacid mediated condensation of polyphenols with ketones. Implications for polymer synthesis. *Journal of molecular modeling*, 20, 1-9.
- [53] Liu, J., Gao, L., Chen, W., Jiang, X., Yan, X., & He, G. (2024). High-performance and scalable poly (terphenyl-furan piperidinium) membrane for anion exchange membrane fuel cell with 2 W cm<sup>-2</sup> of peak power density. *Journal of Membrane Science*, 692, 122260.

---

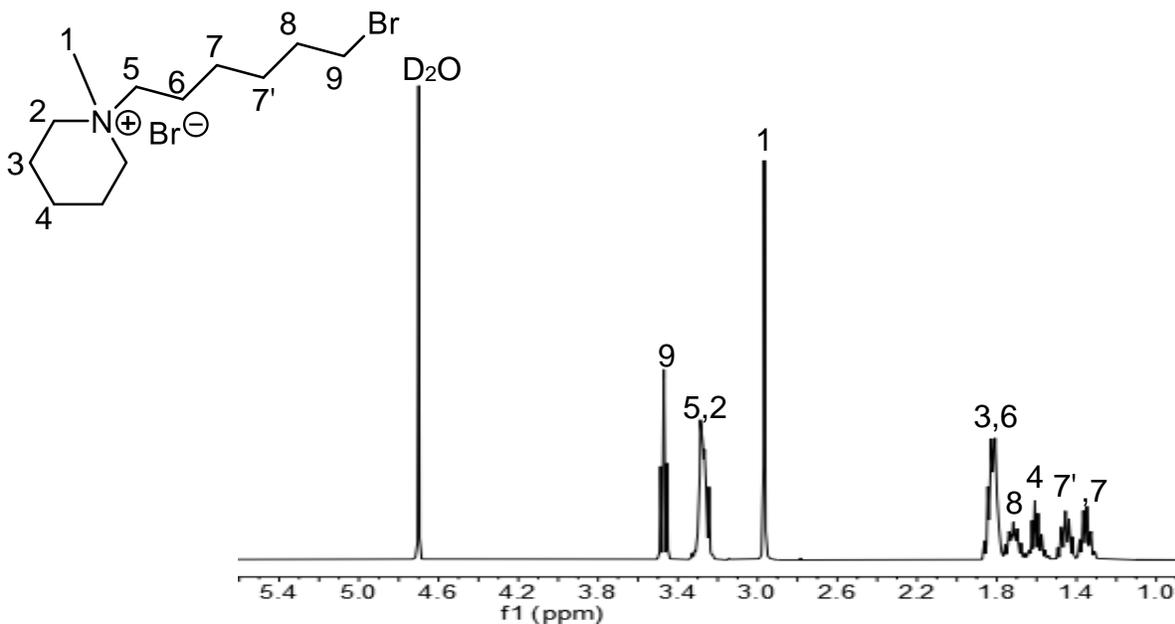
[54] Lee, N., Duong, D. T., & Kim, D. (2018). Cyclic ammonium grafted poly (arylene ether ketone) hydroxide ion exchange membranes for alkaline water electrolysis with high chemical stability and cell efficiency. *Electrochimica Acta*, 271, 150-157.

[55] Lo Vecchio, C., Carbone, A., Gatto, I., & Baglio, V. (2023). Investigation of Fumasep® FAA3-50 Membranes in Alkaline Direct Methanol Fuel Cells. *Polymers*, 15(6), 1555.

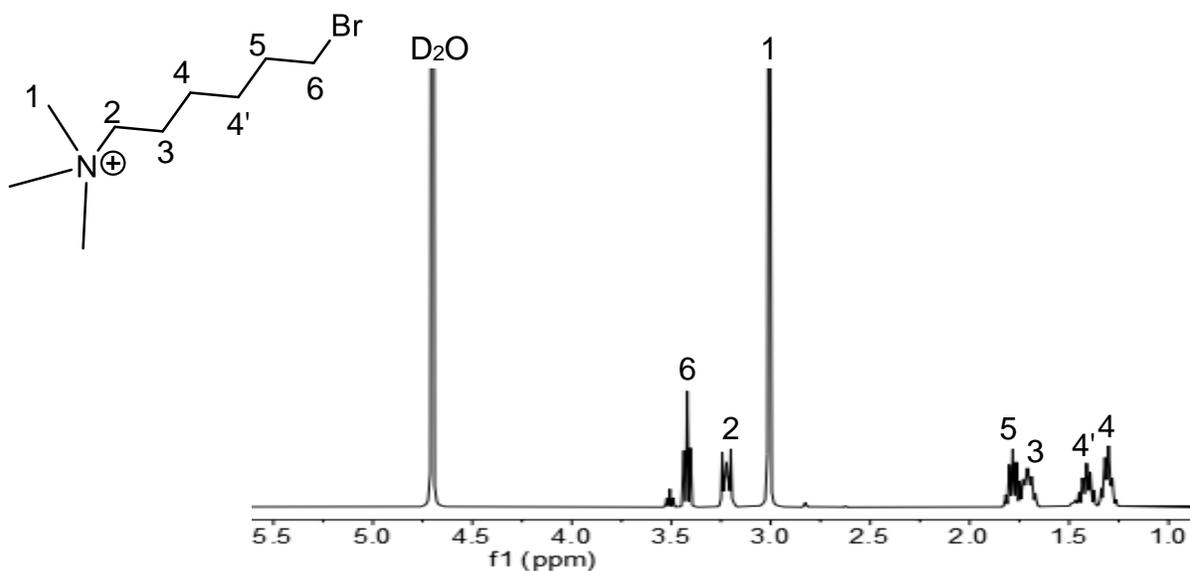
[56] Tsehaye, M. T., Yang, X., Janoschka, T., Hager, M. D., Schubert, U. S., Planes, E., ... & Iojoiu, C. (2023). Anion exchange membranes with high power density and energy efficiency for aqueous organic redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 438, 141565.

## Anexos

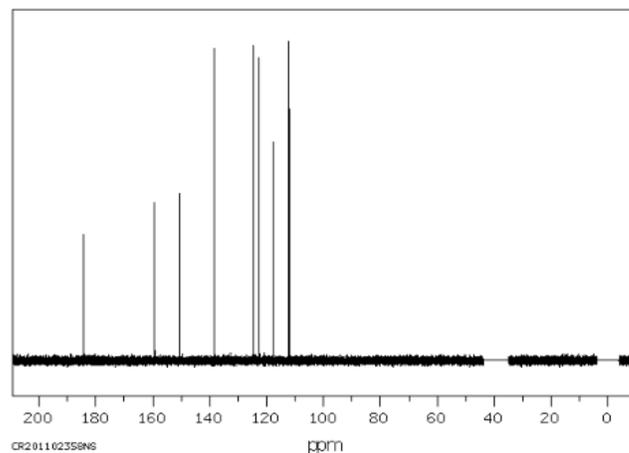
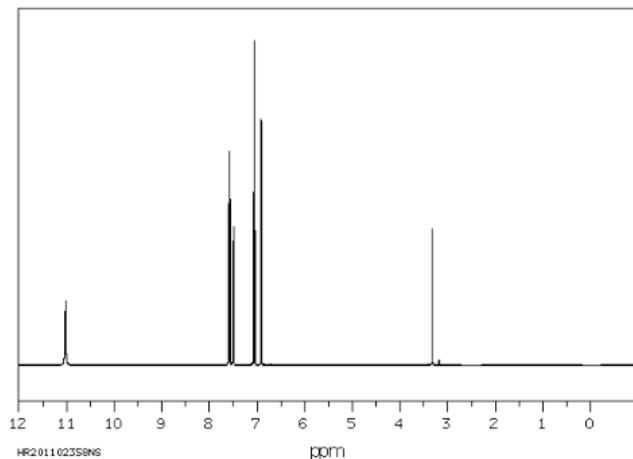
Anexo 1. Espectro RMN-  $^1\text{H}$  (400 Hz) en  $\text{D}_2\text{O}$  de la sal Q1 bromuro de 1-(6-bromohexil)-1-metilpiperidinamonio.



Anexo 2. Espectro RMN-  $^1\text{H}$  (400 Hz) en  $\text{D}_2\text{O}$  de la sal Q2 6-bromo-N,N,N-trimetil-1-hexilamonio

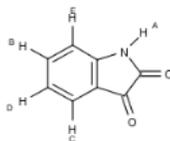


**Anexo 3. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y FT-IR de las monómeros empleados.**  
**Spectral Database for Organic Compounds SDBS**



Assign. Shift(ppm)

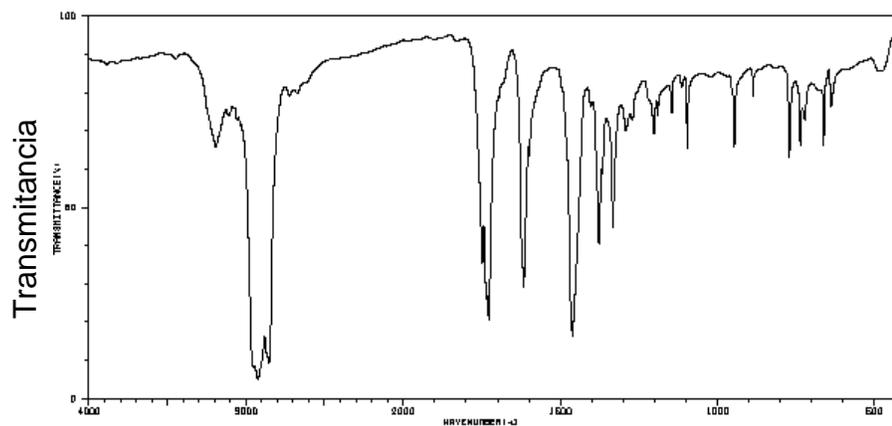
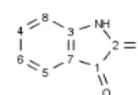
Assign.	Shift(ppm)
A	11.023
B	7.588
C	7.502
D	7.070
E	6.914



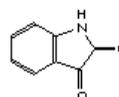
Assigned with HMQC and HMBC.

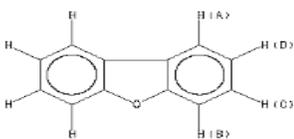
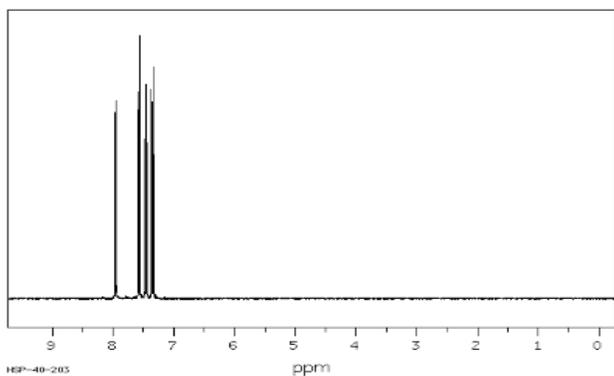
ppm Int. Assign.

ppm	Int.	Assign.
184.30	395	1
159.26	493	2
150.64	523	3
138.29	975	4
124.59	985	5
122.68	947	6
117.73	684	7
112.12	1000	8

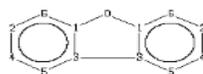
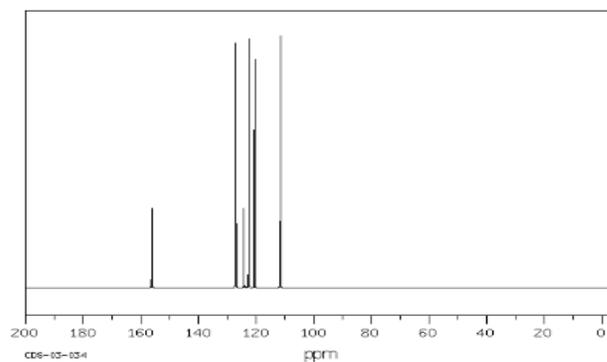


3207	85	1748	84	1577	38	1190	70	880	81
3194	84	1735	25	1568	57	1145	72	771	50
3107	70	1728	18	1533	43	1114	79	737	54
2952	7	1615	28	1292	58	1096	52	722	70
2924	4	1609	50	1278	72	964	77	674	77
2855	8	1462	15	1270	70	947	54	562	54
2725	77	1409	74	1209	55	887	77	539	72

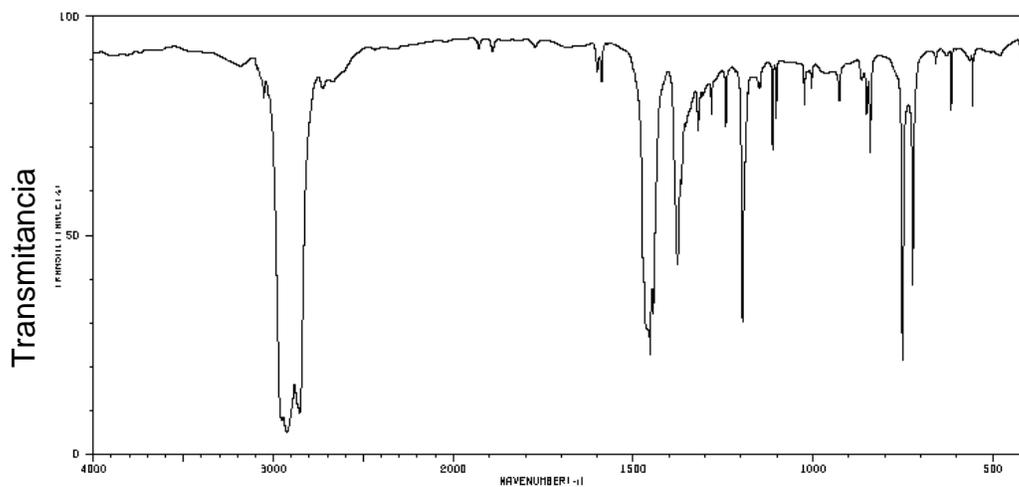




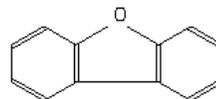
Assign.	Shift(ppm)
A	7.958
B	7.574
C	7.458
D	7.346

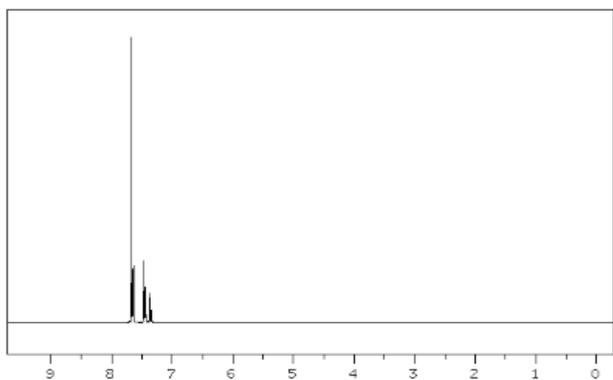


ppm	Int.	Assign.
156.19	313	1
127.83	978	2
124.21	313	3
122.68	985	4
128.55	985	5
111.59	1898	6

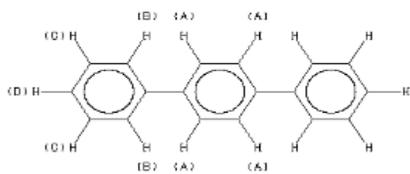


3191	84	1688	81	1307	79	1112	66	861	74
3053	79	1461	27	1283	74	1102	74	841	66
2955	7	1454	21	1245	72	1024	77	751	20
2924	4	1444	30	1197	29	1018	84	723	37
2855	8	1377	42	1181	79	1004	81	616	77
2725	79	1368	58	1155	81	927	77	565	86
1600	84	1320	70	1148	81	866	81	566	77

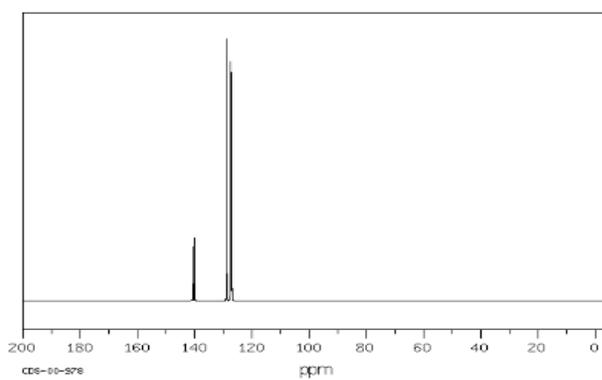




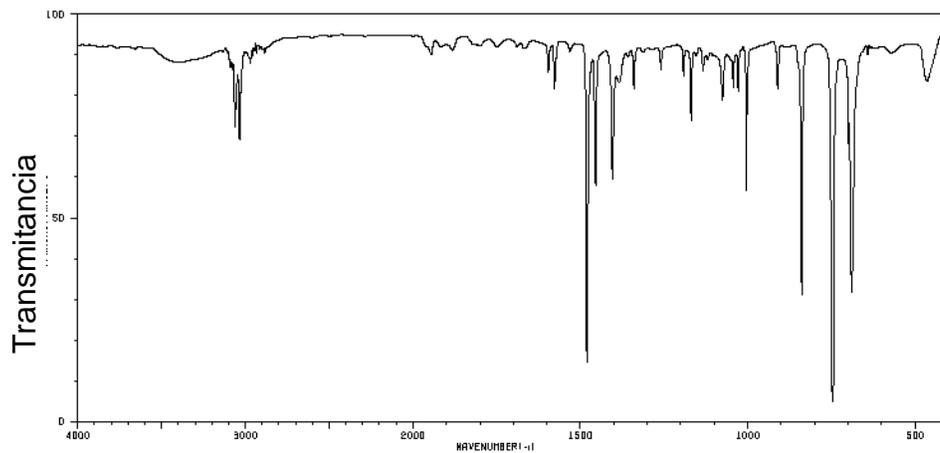
HEP-40-362



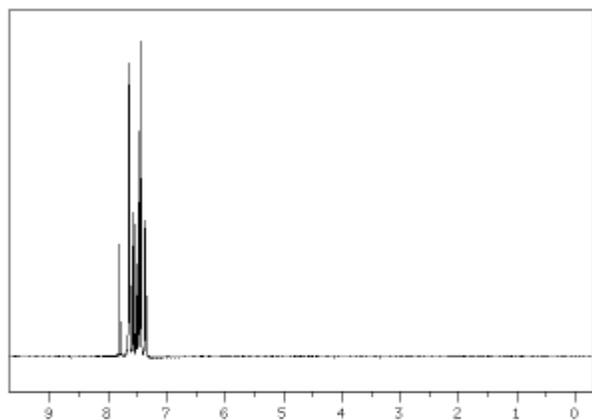
Assign.	Shift(ppm)
A	7.680
B	7.646
C	7.468
D	7.365



ppm	Int.	Assign.
148.74	286	1
148.15	241	2
128.82	1000	3
127.51	995	4
127.33	548	5
127.06	864	6

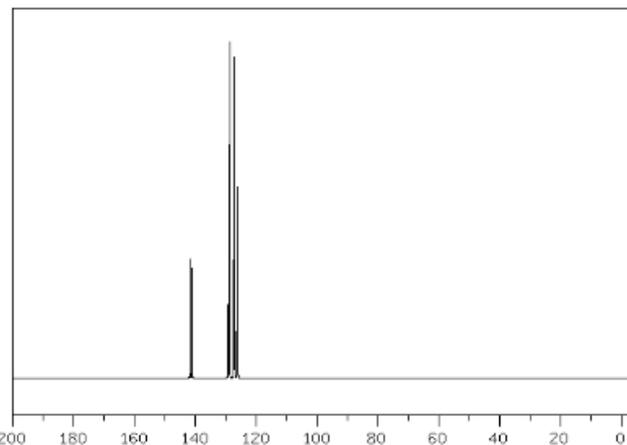


3088	84	1481	14	1192	81	1029	79	464	81
3076	84	1455	55	1170	70	1004	55		
3063	70	1404	57	1154	86	911	79		
3036	66	1390	81	1139	81	899	30		
2970	84	1384	79	1120	86	746	4		
1596	81	1340	79	1076	77	700	66		
1677	79	1260	84	1044	79	690	30		



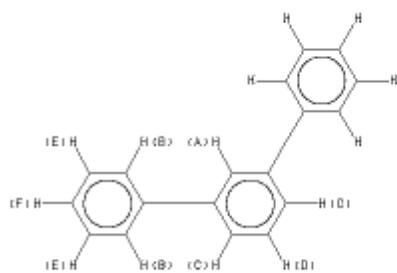
HRF-40-261

ppm

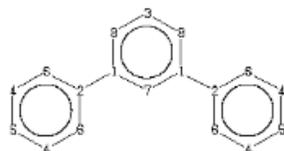


cd6-00-877

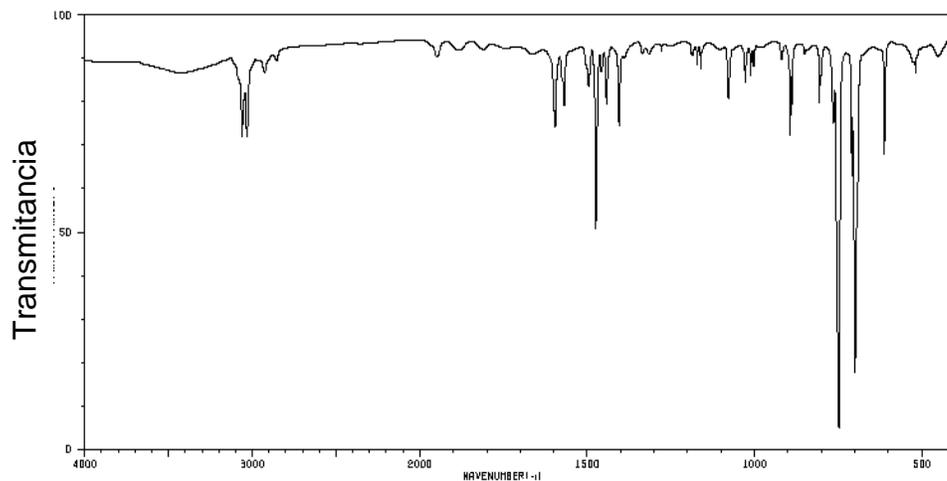
ppm



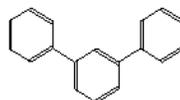
Assign.	Shift(ppm)
A	7.888
B	7.647
C	7.572
D	7.512
E	7.458
F	7.378



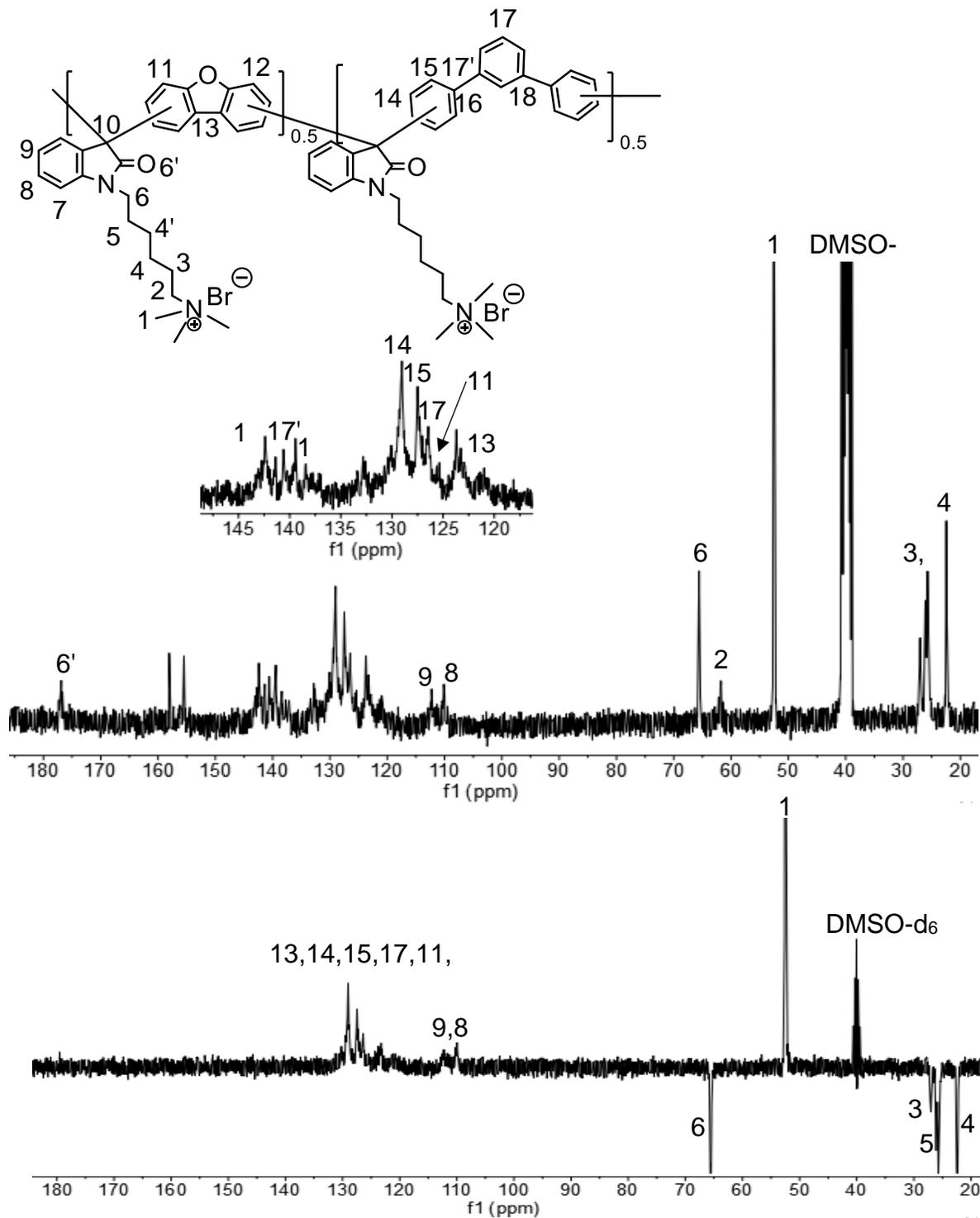
ppm	Int.	Assign.
141.74	353	1
141.14	328	2
129.13	214	3
128.74	1000	4
127.33	463	5
127.21	935	6
126.98	129	7
126.07	567	8



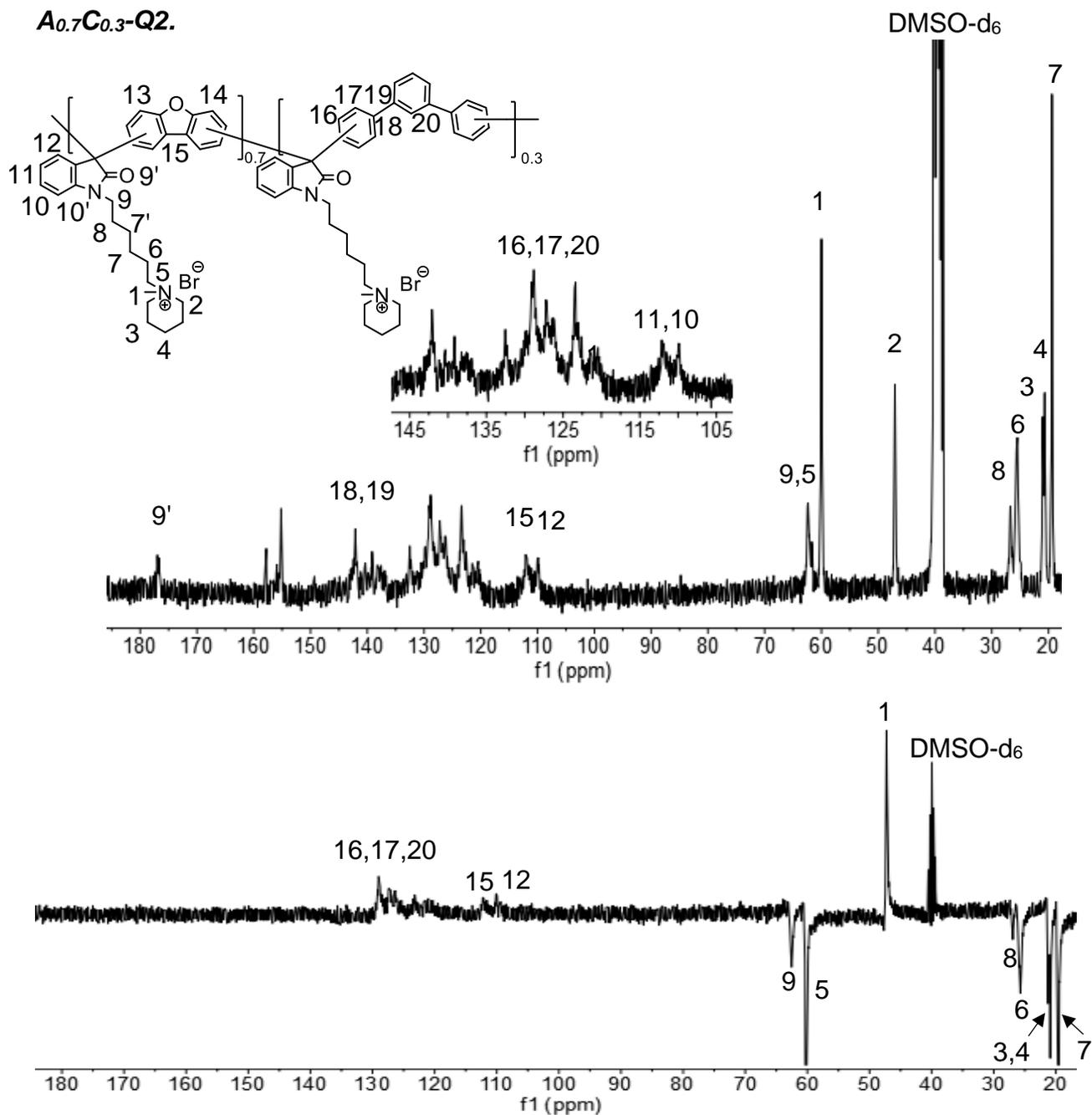
3061	70	1658	77	1162	84	888	77	693	60
3048	77	1496	81	1078	77	806	77	613	66
3033	86	1474	49	1026	81	764	72	527	66
2926	84	1467	84	1012	81	765	38	620	84
2855	86	1442	77	1003	84	748	4		
1596	70	1405	72	819	86	710	60		
1676	81	1172	84	893	70	700	17		



**Anexo 4. Espectro RMN-<sup>13</sup>C y DEPT-135 (300 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del compuesto A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>-Q2.**

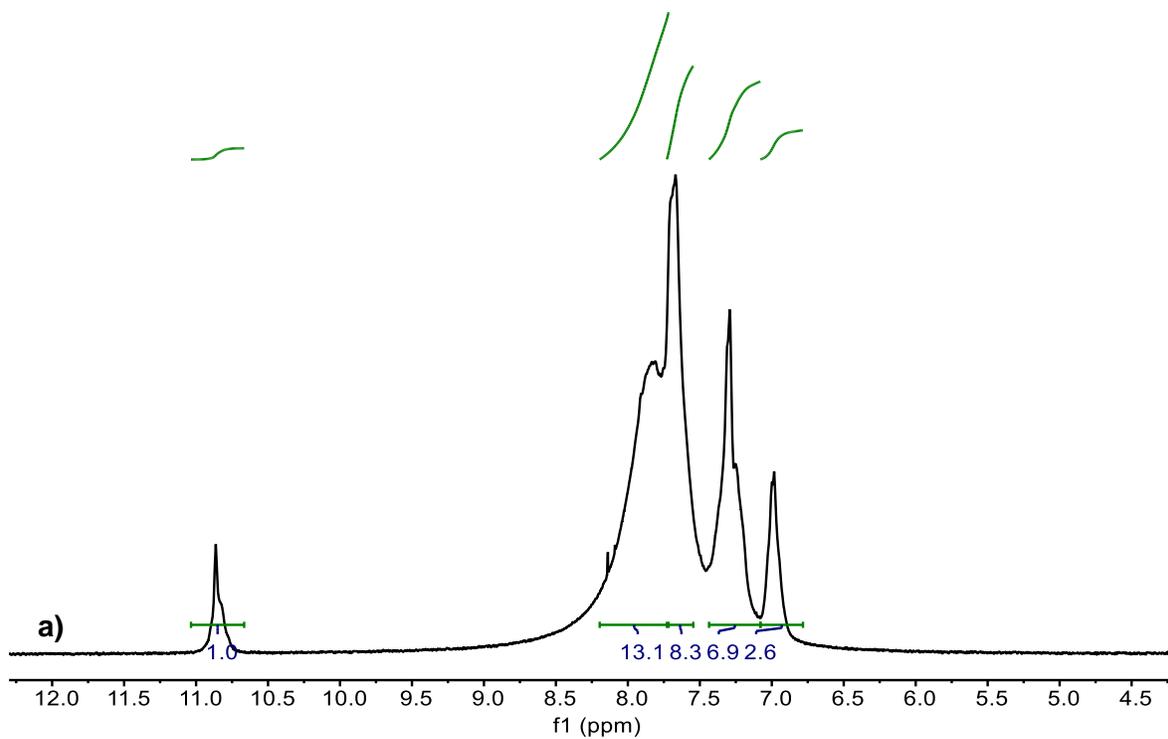


**Anexo 5. Espectro RMN-<sup>13</sup>C y DEPT-135 (300 Hz) en DMSO-d<sub>6</sub> del compuesto A<sub>0.7</sub>C<sub>0.3</sub>-Q2.**

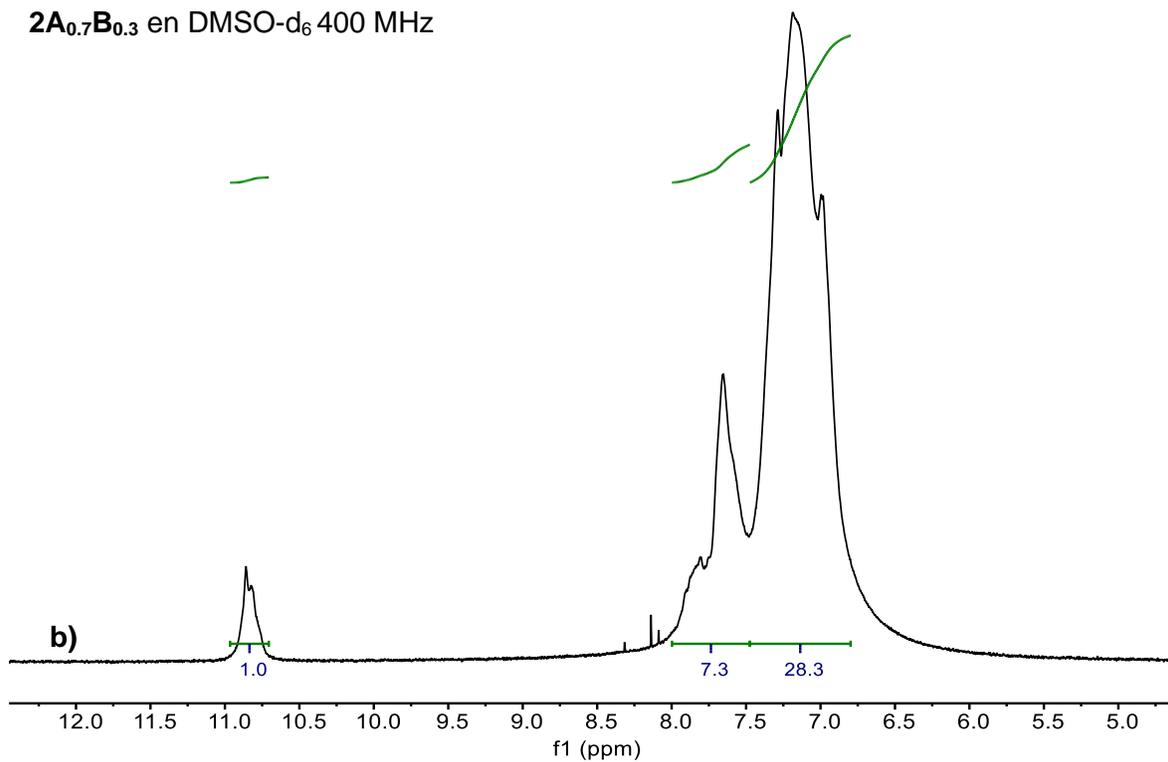


**Anexo 6. Integrales en los espectros RMN-<sup>1</sup>H de los copolímeros.**

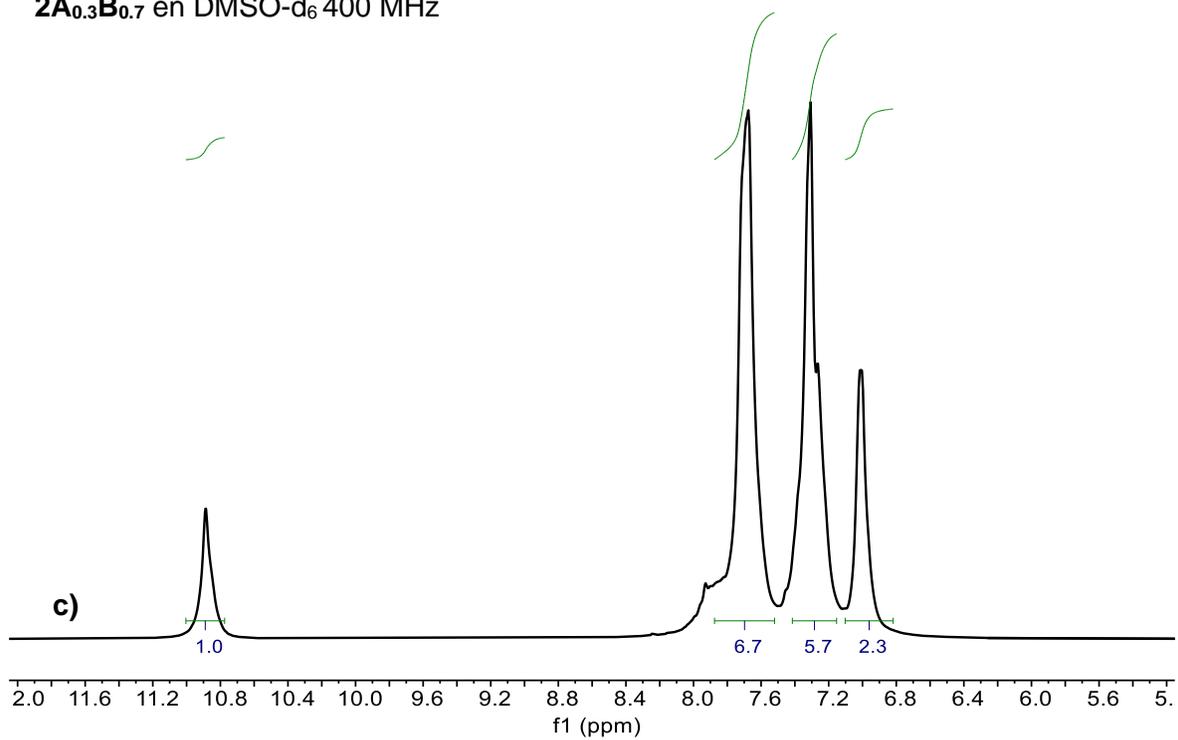
**2A<sub>0.5</sub>B<sub>0.5</sub>** en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz



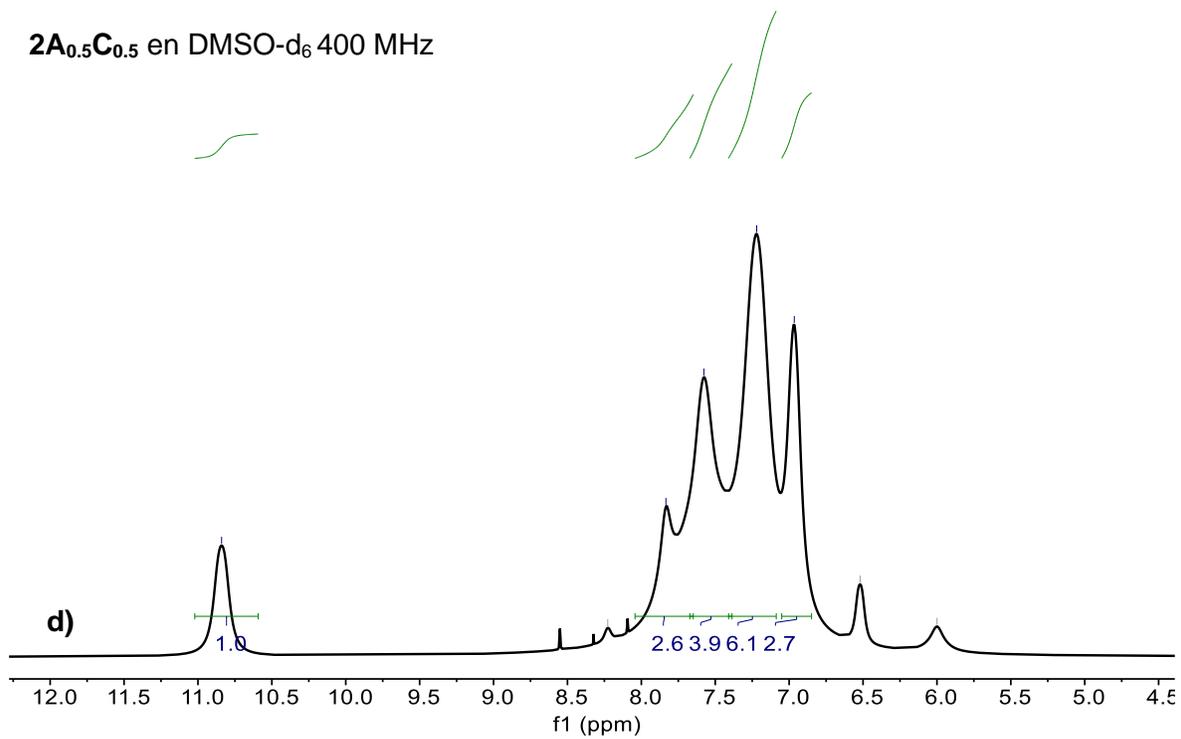
**2A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub>** en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz

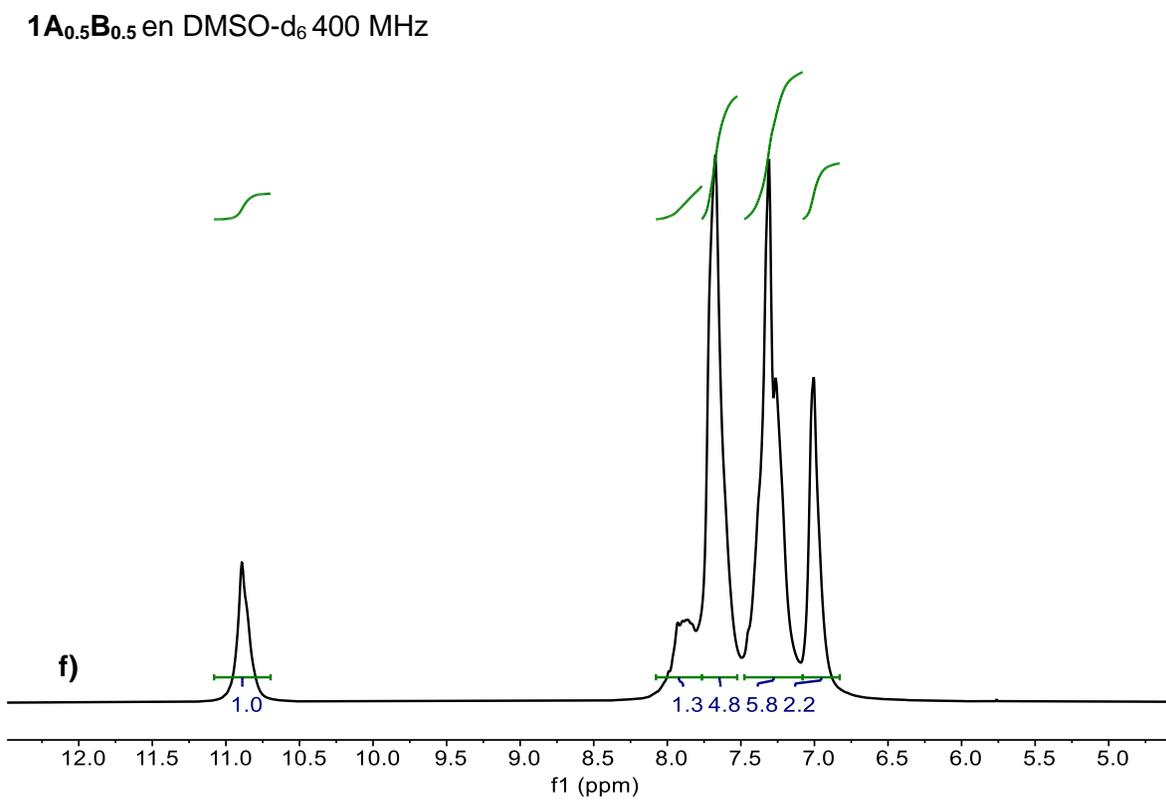
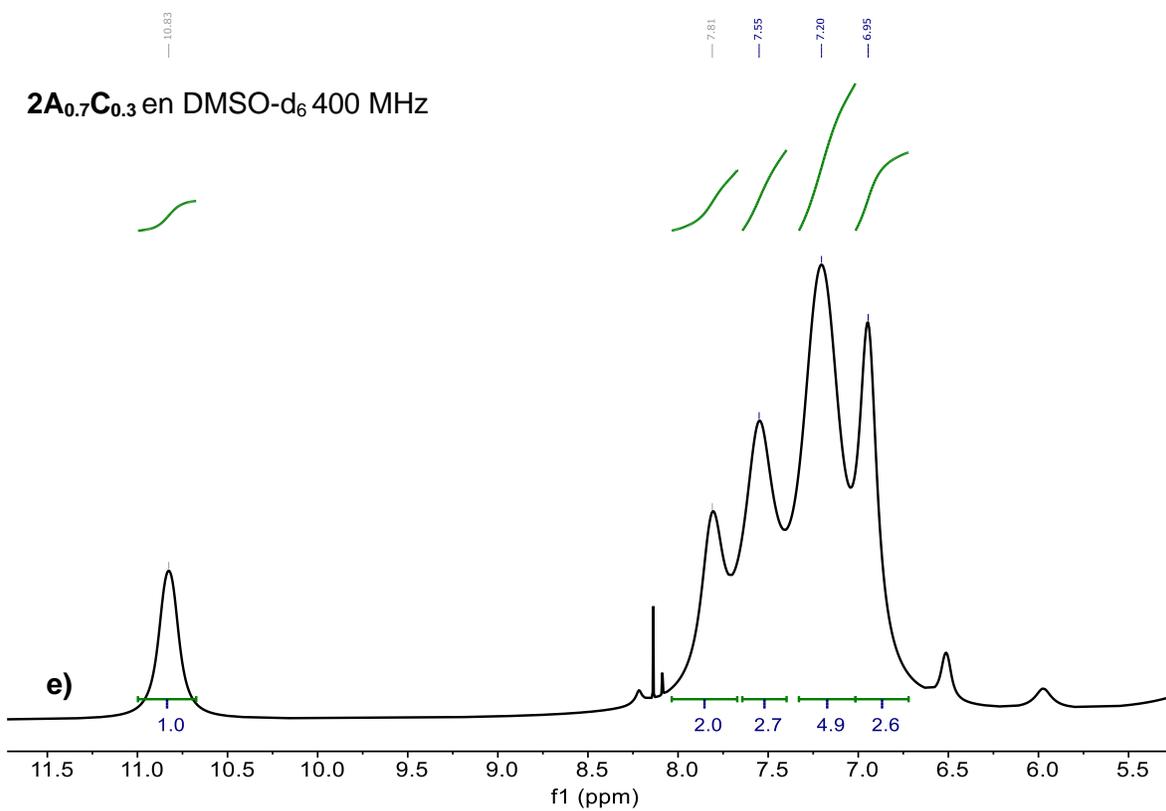


**2A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub>** en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz

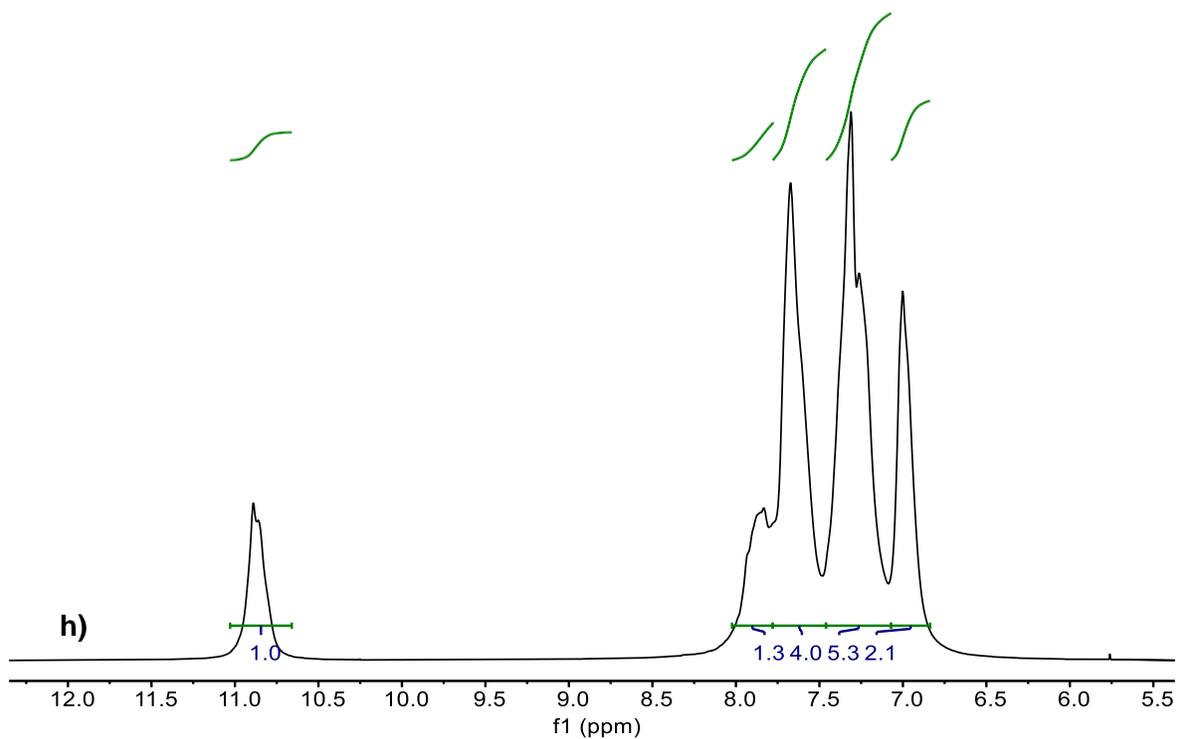


**2A<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>** en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz

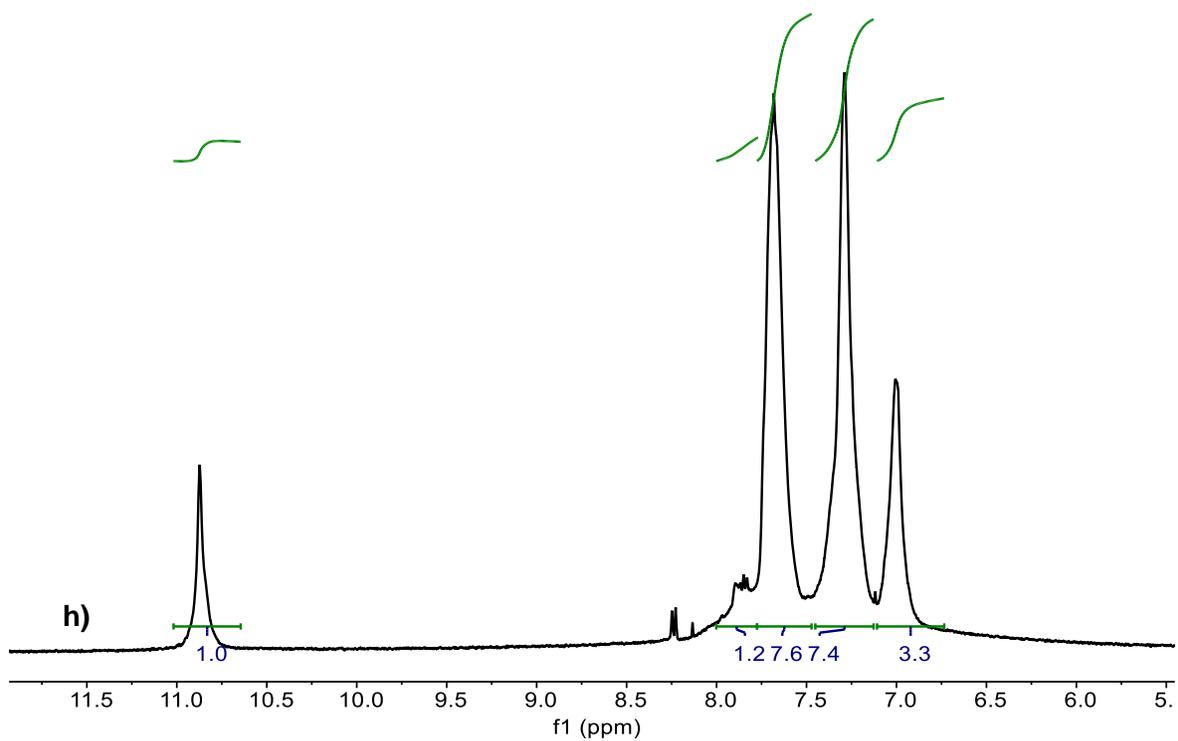




1A<sub>0.7</sub>B<sub>0.3</sub> en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz



1A<sub>0.3</sub>B<sub>0.7</sub> en DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz

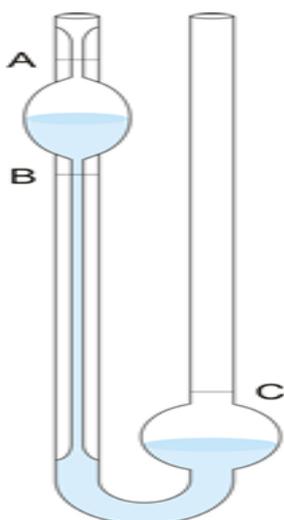


---

Haciendo uso de los valores de las integrales determinadas en los espectros protónicos de los copolímeros se observa que la RMN- $^1\text{H}$  en este caso no contribuye en la determinación de las relaciones molares para cada unidad monomérica producto a la presencia de señales anchas que se corresponden al promedio de las diferentes poblaciones de protones aromáticos que se encuentran sometido a diferentes entornos químicos y magnéticos, haciendo que carezca de sentido riguroso este análisis. Además, no se puede hacer un trabajo riguroso para la determinación de grupos terminales porque se cuenta con copolímeros de alto peso molecular<sup>25</sup> y elevada viscosidad, o sea, cadenas muy largas donde la cantidad de grupos terminales es pequeña con respecto a los grupos intermedios, por esta razón carece de sentido y el análisis mediante técnicas espectroscópicas no mostrara resultados veraces.

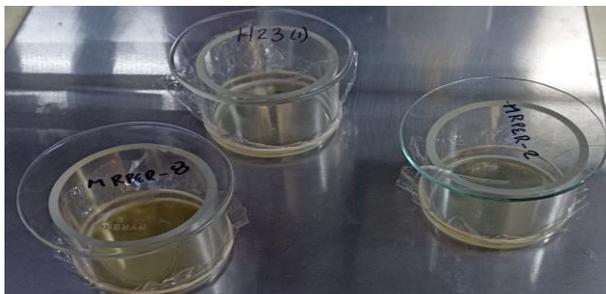
**Anexo 7. Experimento para determinar la viscosidad inherente de los copolímeros y sus modificaciones.**

El experimento se realizó con el empleo de un viscosímetro Ubbelohde como se muestra en la figura 7a. El procedimiento se realizó por replicas y se determinó el promedio de los tiempos de recorrido del intervalo aforados en el viscosímetro tanto para el disolvente puro como la disolución de los diferentes polímeros.



**Figura 7a.** Viscosímetro Ubbelohde donde A y B corresponden a los aforos del intervalo para el que se realiza la medición del tiempo recorrido. Derecha: Montaje en el laboratorio del baño a 25 °C para determinar los tiempos de caída.

**Anexo 8. Imágenes de las membranas obtenidas empleando el método casting.(solución- evaporación).**



**Imagen 8a.** Anillo de vidrio de 4.5 cm de diámetro y 2,5 cm de alto con una base de papel de celofán

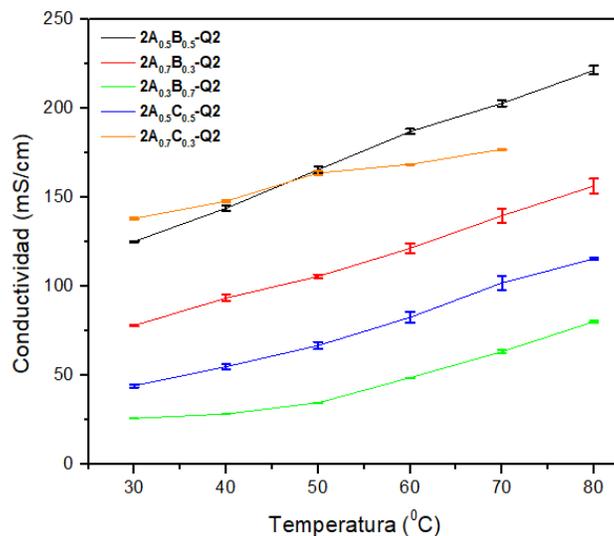
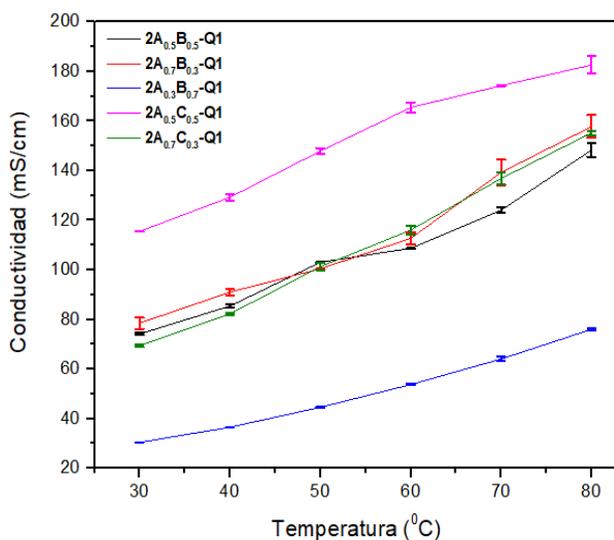


**Imágenes 8b.** Membranas obtenidas en DMSO a 80°C en horno durante 48 horas.

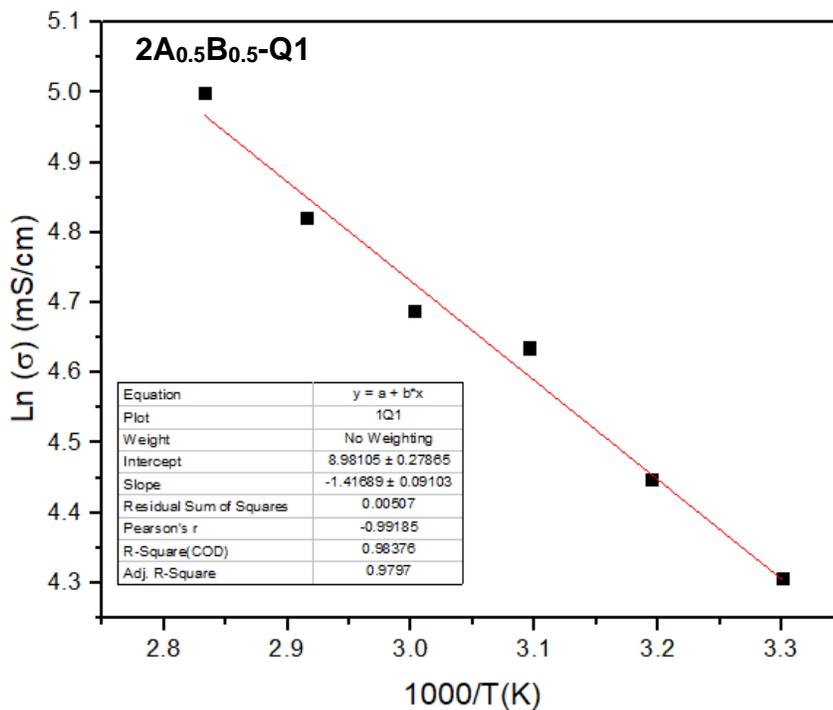
**Anexo 9. Mediciones de resistencia en la celda con arreglo de cuatro electrodos y el Potenciostato SP-50e BioLogic.**

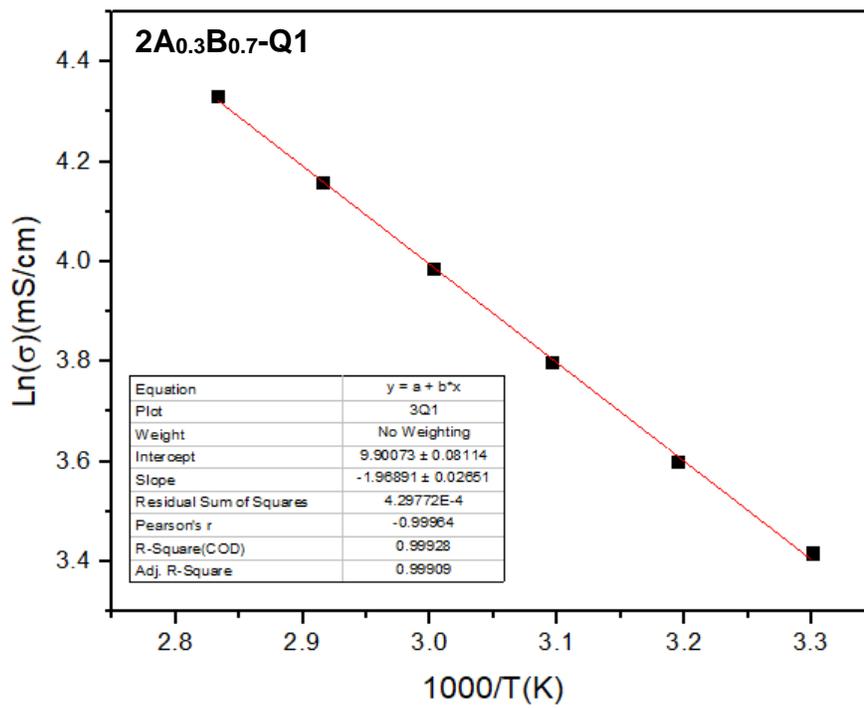
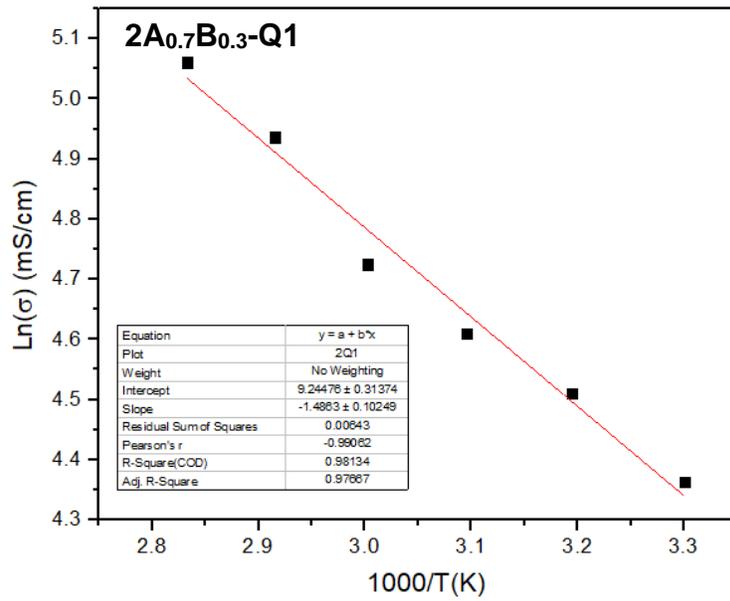


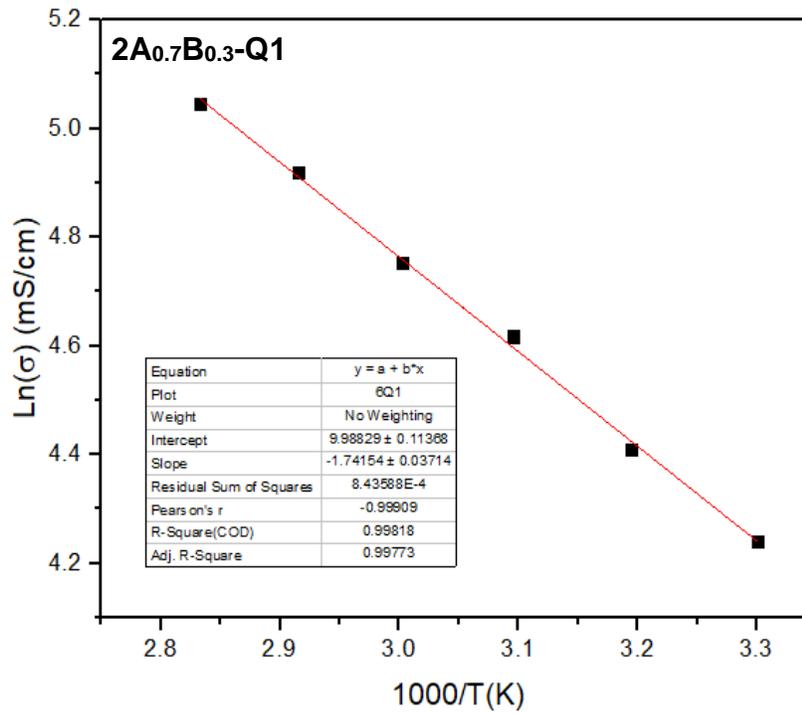
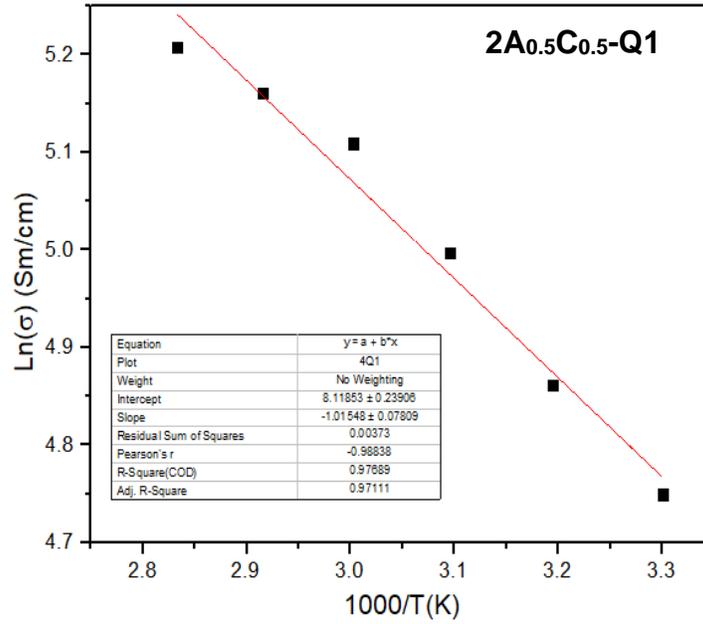
**Anexo 10. Gráficas de conductividad de las membranas estudiadas. Izquierda polielectrolitos obtenidos empleando el reactivo Q1 y a la derecha Q2.**

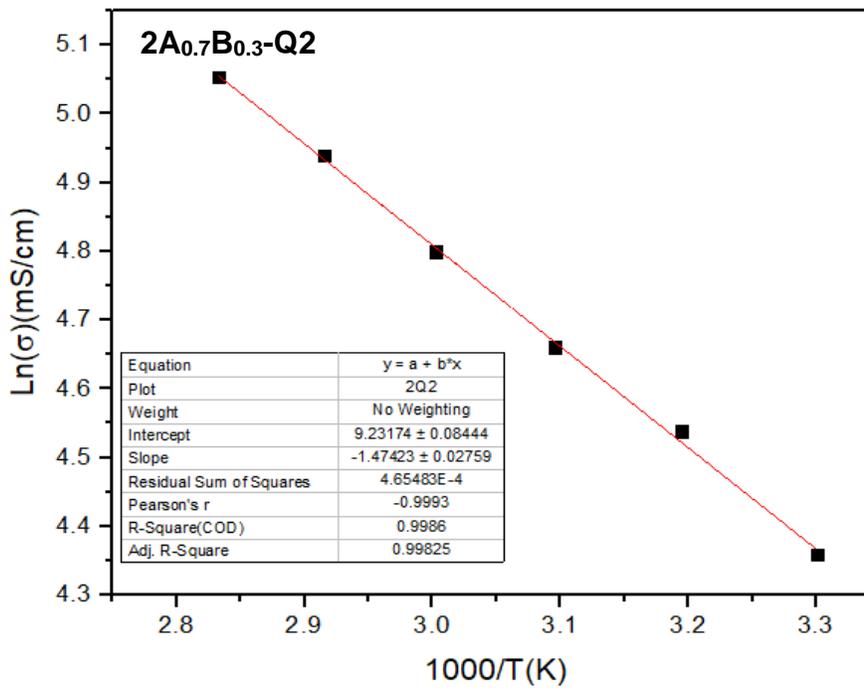
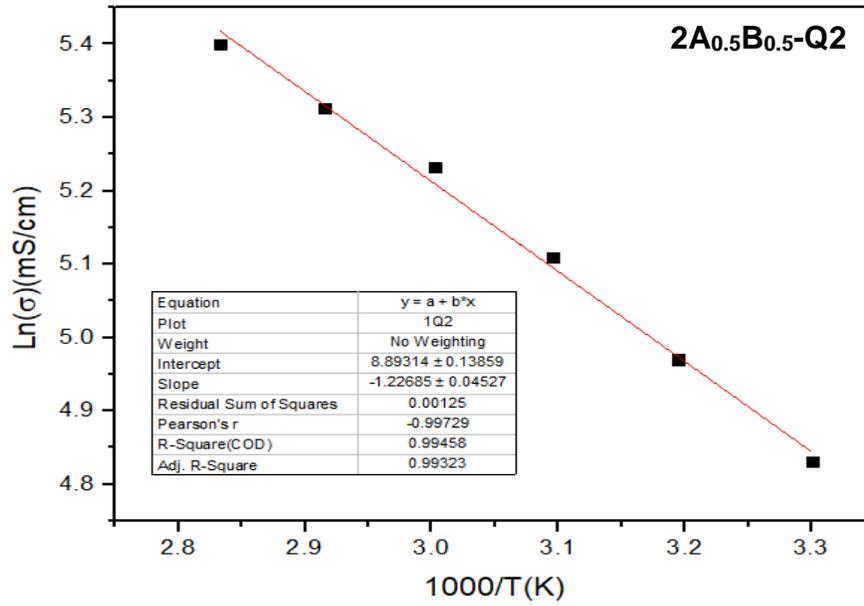


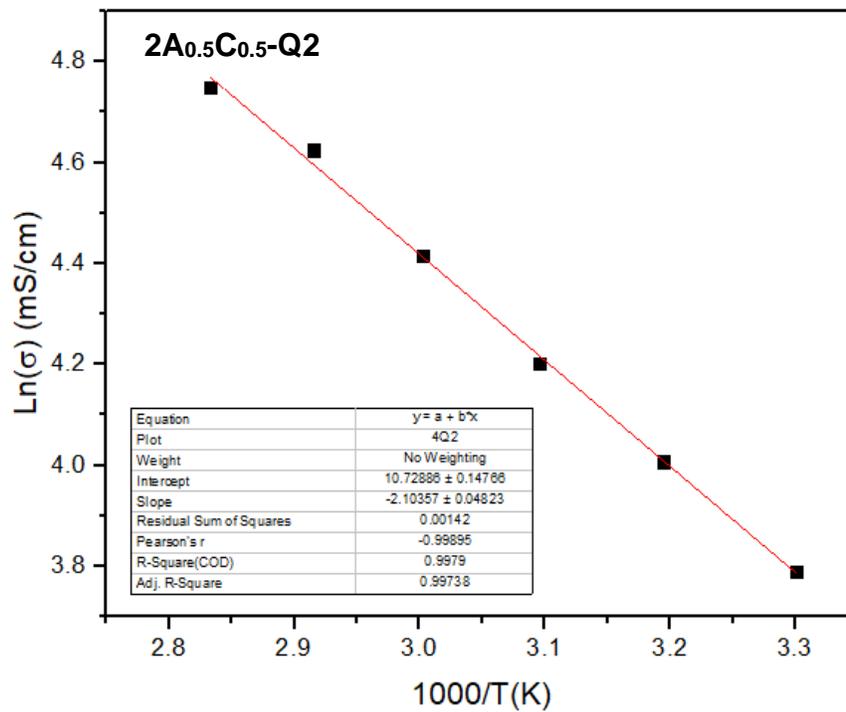
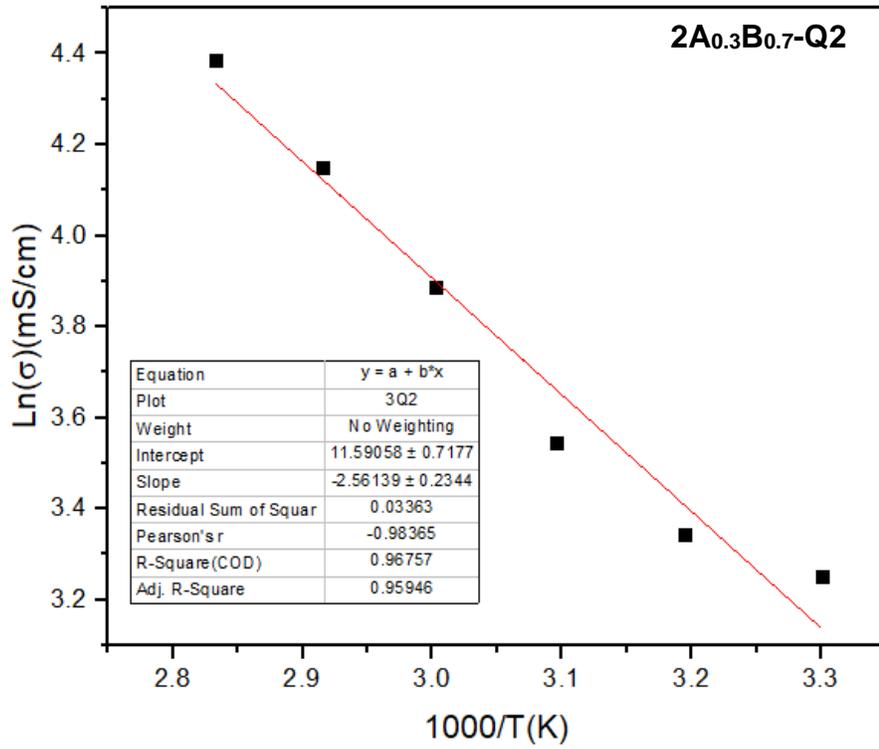
**Anexo 11. Gráficas de Arrhenius para calcular las energías de activación.**

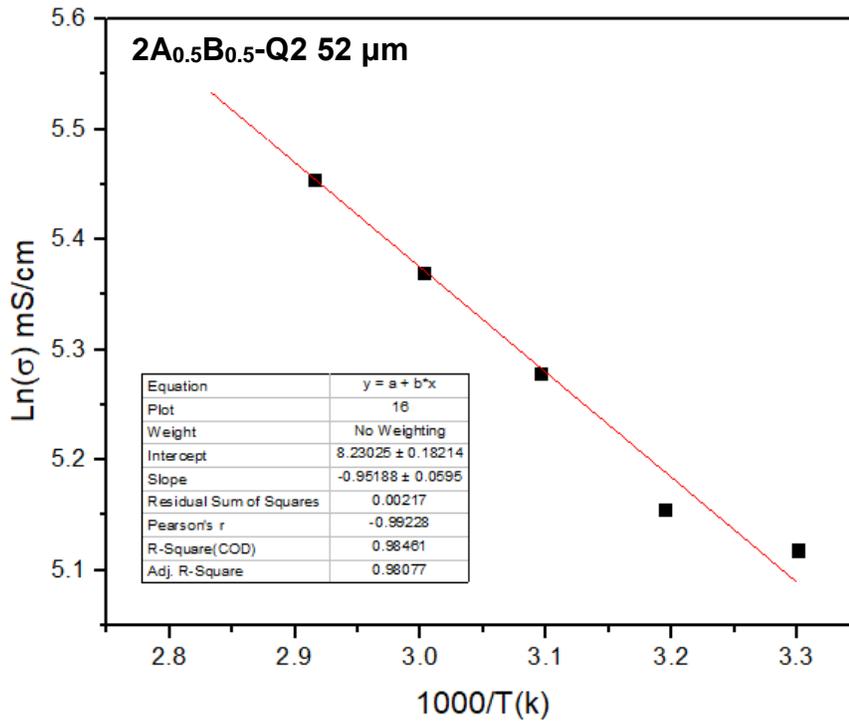
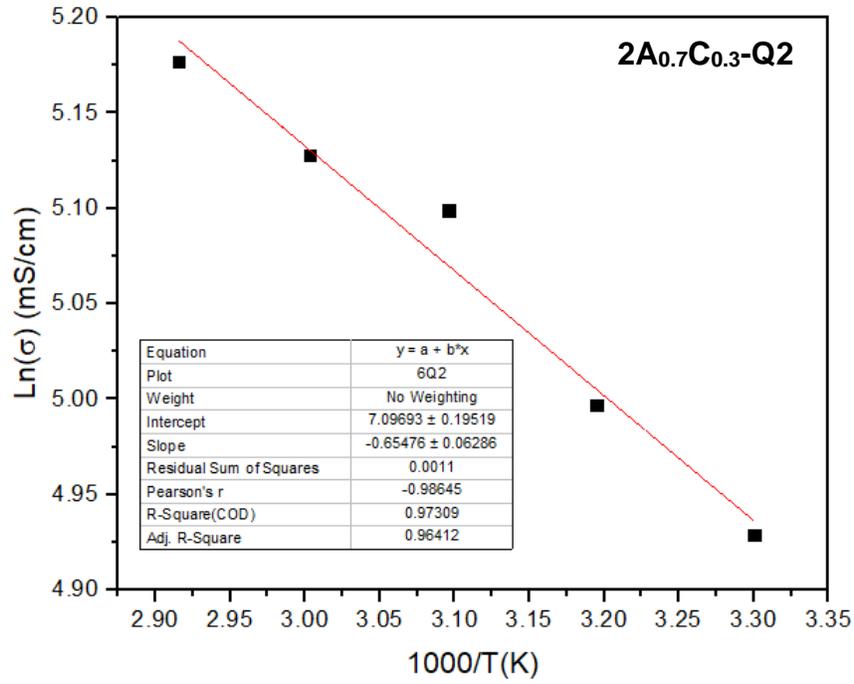


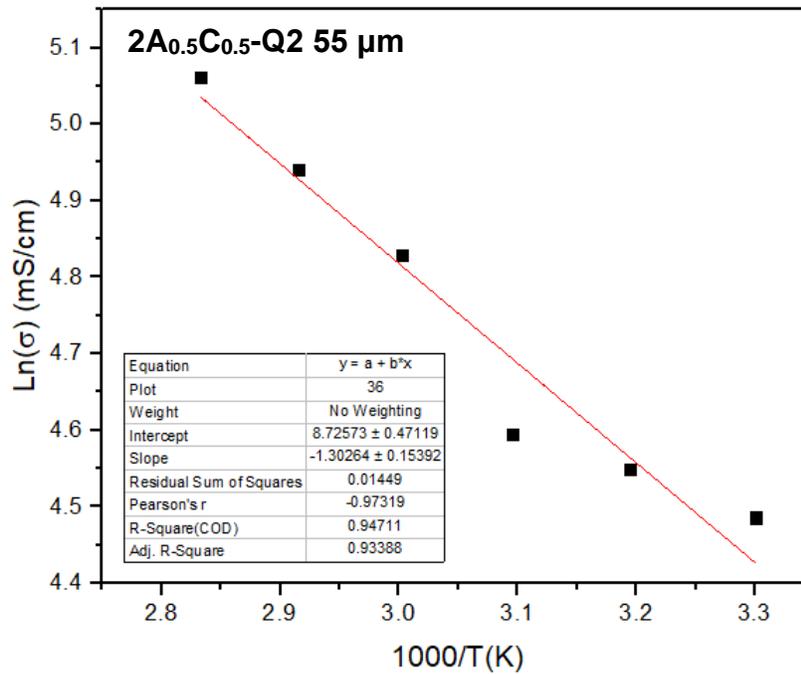
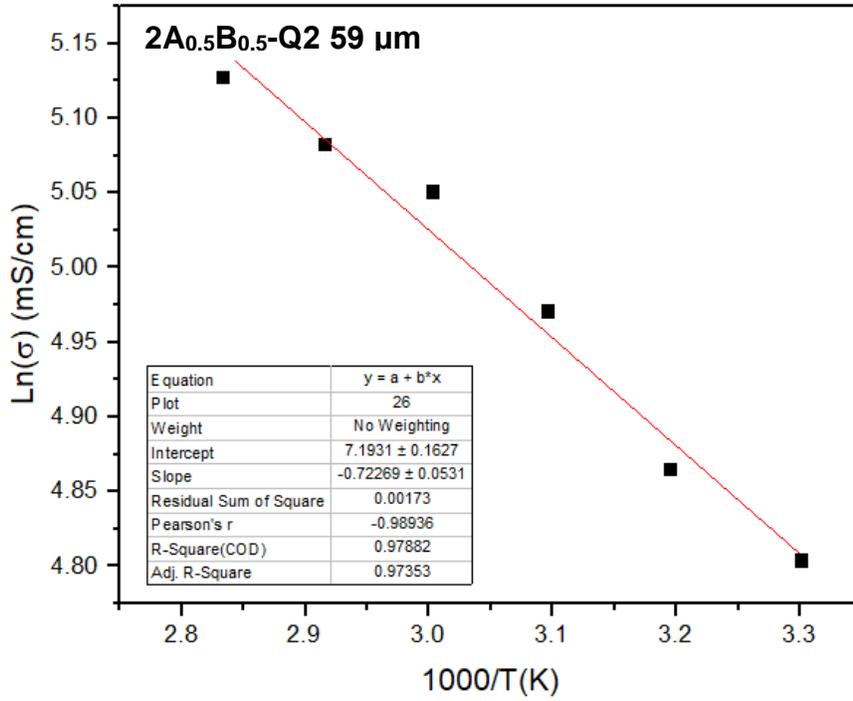












## Anexo 12. Gráficas de curvas TGA en atmósfera de N<sub>2</sub>.

