CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 14 de septiembre de 2020

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **JUAN ALBERTO MORALES GALAVIZ** titulado "Desarrollo de electrodos orgánicos a base de polímeros fenilenetinilenos portadores de unidades etilenglicol para baterías de iones de litio", el cual fue presentado el día 11 de septiembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

Sinodales

Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente

Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Secretario

M.C. Rosa Julia Rodríguez González
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

Dr. Eduardo M. Arias Marín

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

AUTOR: **JUAN ALBERTO MORALES GALAVIZ** **FIRMA** _____

TITULO: **Desarrollo de electrodos orgánicos a base de polímeros fenilenetinilenos portadores de unidades etilenglicol para baterías de iones de litio.**

ASESORES: **Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera** **FIRMA** _____

Dr. Eduardo M. Arias Marín **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a **11** **de** **Septiembre** **de** **2020**

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA ciqa

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Desarrollo de electrodos orgánicos a base de polímeros fenilenetinilenos portadores de unidades etilenglicol para baterías de iones de litio

Presentada por:

JUAN ALBERTO MORALES GALAVIZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Dr. Eduardo M. Arias Marín

SINODALES

Dra. Odilia Pérez Camacho
Presidente

Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz
Secretario

M.C. Rosa Julia Rodríguez González
Vocal

Saltillo, Coahuila **Septiembre, 2020**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Desarrollo de electrodos orgánicos a base de polímeros fenilenetinilenos portadores de unidades etilenglicol para baterías de iones de litio

Presentada por:

JUAN ALBERTO MORALES GALAVIZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera
Dr. Eduardo M. Arias Marín

Saltillo, Coahuila **Septiembre, 2020**

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 11 de septiembre de 2020

JUAN ALBERTO MORALES GALAVIZ

Nombre y Firma

Centro de Investigación en Química Aplicada

TESIS

DESARROLLO DE ELECTRODOS ORGÁNICOS A BASE DE POLÍMEROS FENILENETINILENOS PORTADORES DE UNIDADES ETILENGLICOL PARA BATERÍAS DE IONES DE LITIO

Presentada por:

Juan Alberto Morales Galaviz

Para obtener el grado de:

Maestría en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera

Dr. Eduardo M. Arias Marín

Saltillo, Coahuila Septiembre del 2020

Resumen

En este trabajo de tesis se desarrollaron una serie de electrodos orgánicos a base de cuatro nuevos polímeros de tipo poli(*para*-fenilenetinilenos) (PPEs) con unidades etilenglicol para su potencial aplicación en baterías ion litio. La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira obteniendo un homopolímero de tipo benzoato (**HPBz**) y tres copolímeros con unidades benzoato y como variantes en su estructura la adición de unidades alcoxi (**CPAlBz**), la presencia de dos unidades benzoato (**CP2Bz**) y la adición de unidades azufre (**CPSBz**). La estructura química de las moléculas se confirmó empleando las técnicas de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C), además de cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis). La electroactividad de las moléculas se comprobó mediante voltametría cíclica (CV). Las celdas electroquímicas, fueron analizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a pesar de que los valores de resistencia de las celdas electroquímicas eran altos (comparados con electrodos comerciales), estas a su vez presentaron alta capacidad inicial intrínseca. En los perfiles de carga y descarga se observó el comportamiento típico de electrodos con carácter de cátodo. Además, durante las pruebas de capacidad de retención de carga se observó que los materiales activos presentaban cierta degradación. Por otro lado, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se evidenció que las dispersiones utilizadas para la fabricación de los electrodos orgánicos (polímero-CSP) presentaban aglomerados de macromoléculas. El presente trabajo representa una alternativa para el diseño y desarrollo de materiales activos para electrodos de baterías ion litio. La adición de grupos funcionales solubles, el aumento de cadena conjugada, la optimización de la metodología para la manufactura de los electrodos y ensamble de las celdas electroquímicas, son algunas de las estrategias recomendadas para continuar mejorando el desempeño electroquímico de los electrodos orgánicos basados en polímeros conjugados de tipo *para*-fenilenetinileno.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a todas las personas involucradas en este proyecto de investigación, sin las cuales no hubiese podido concluirlo.

Principalmente, me gustaría agradecer a mis asesores, la Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera y el Dr. Eduardo Arias Marín por su valioso e imprescindible apoyo durante el transcurso de este proyecto, así como por su paciencia y conocimientos brindados para la conclusión de este trabajo.

A los sinodales, Dra. Odilia Pérez Camacho, Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz y M.C. Rosa Julia Rodríguez González por su importante contribución realizada durante mi formación.

A la Dra. Geraldina Rodríguez Riojas, M.C. Daniel Canseco Caballero y M.C. César Valdivia Martínez por el tiempo y conocimiento que me compartieron durante el desarrollo experimental de este proyecto.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada y particularmente al Laboratorio de Optoelectrónica y Química Supramolecular del departamento de Materiales Avanzados y al Departamento de Síntesis de Polímeros, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo. Además, a la coordinación de posgrado: a la Dra. Leticia Larios López, a la M.C. Nancy Guadalupe Espinoza y al Dr. Luis Alfonso García Cerda por su apoyo en procesos administrativos.

Al Dr. Gregorio Guzmán González y a su equipo de trabajo por su asesoría durante mi estancia en el departamento de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (Iztapalapa, Ciudad de México) para la caracterización de los polímeros como electrodos en baterías ion litio.

Se agradece al Laboratorio Nacional en Innovación y Desarrollo de Materiales Ligeros para la Industria Automotriz (LANIAUTO): Mantenimiento de Infraestructura para el desarrollo de actividades Científicas, Tecnológicas y de Servicio No. 314911.

El autor agradece el apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG).

Al proyecto de ciencia básica del Dr. Eduardo Arias SEP-CONACYT CB-2015 No. 256716 y al proyecto interno de la Dra. Rosa Martha Jiménez Barrera No. 6520.

A mis compañeros de posgrado, por su amistad y apoyo. En especial a Priscila Espinoza, Fernanda Malacara, Denise Manuel, Jessica Jerónimo, Gabriela Romero, Patricia Ordoñez, Arely Bahena, Cristina Amparán, Noé Saucedo e Iván Galván.

Y, por último, pero no menos importante, a mis padres Antonia y Alberto y a mi hermano Daniel, por todo lo que han hecho por mí y por siempre estar ahí.

Índice General

Resumen ..... **i**
1. Introducción **1**
2. Antecedentes **3**
2.1. Baterías ion-litio 3
2.1.1. Historia 4
2.1.2. Funcionamiento 5
2.1.3. Composición 6
2.2. Teoría de bandas y clasificación de los materiales 8
2.3. Semiconductores orgánicos 11
2.3.1 Hibridación en compuestos orgánicos 11
2.3.2. Polímeros conjugados 12
2.3.3. Niveles energéticos HOMO y LUMO 13
2.3.4. Conductividad 13
2.3.5. Voltametría cíclica 14
2.3.6. Síntesis de polímeros conjugados 15
2.4. Estado del arte 17
2.4.1. Electrodos orgánicos 17
2.4.2. Poli(para-fenilenetinilenos) 20
2.4.3. Conductividad iónica y electrónica 21
2.4.4. Acoplamiento de Sonogashira 23
3. Marco de referencia **29**
3.1. Hipótesis 29
3.2. Objetivo general 29
3.2.1. Objetivos específicos 29
3.3. Justificación 30
4. Desarrollo experimental **31**
4.1. Reactivos y disolventes 31
4.2. Ruta de síntesis 32
4.2.1. Procedimiento general para las esterificaciones mediadas por carbodiimidas que emplean el protocolo DCC/DPTS/4-PPy 34

4.2.2. Procedimiento general para la preparación de reacciones de acoplamiento de Sonogashira 35

4.2.3. Síntesis de 2,5-dibromobenzoato de 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo (2) 36

4.2.4. Síntesis de 2,5-bis[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (3) 37

4.2.5. Síntesis de 2,5-dietinilbenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (4) 37

4.3. Síntesis del homopolímero tipo benzoato HPBz 38

4.4. Síntesis del copolímero CPAlBz 38

4.4.1. Síntesis del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis[2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi] benceno (6) 38

4.4.2. Síntesis del copolímero CPAlBz 39

4.5. Síntesis del copolímero CP2Bz 40

4.5.1. Síntesis del monómero 5-[(2,5-dibromobenzoil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] 40

4.5.2. Síntesis del copolímero CP2Bz 44

4.6. Síntesis del copolímero CPSBz 44

4.7. Técnicas de caracterización 45

4.7.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C 45

4.7.2. Cromatografía de Permeación en Gel 46

4.7.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible 46

4.7.4. Voltametría cíclica en solución 46

4.8. Preparación de electrodos compuestos 47

4.8.1. Caracterización electroquímica de cátodos (polímero-CSP) como material activo. 49

5. Discusión de resultados **50**

5.1. Síntesis de monómeros y polímeros 50

5.1.1. Síntesis del 2,5-dietinilbenzoato de 2-(2-(2- cloroetoxi)etoxi)etilo (4) 51

5.1.2. Síntesis del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi) etoxi)etoxi)benceno (6) 54

5.1.3. Síntesis del monómero 5-((2,5- dibromobenzoil)oxi)isoftalato de bis(2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo) (12) 56

5.1.4. Síntesis de los polímeros fenilenetinilenos: HPBz, CPAlBz, CP2Bz y CPSBz 61

5.2. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) 63

5.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible 64

5.4. Voltametría cíclica en solución 67

5.5. Desempeño de polímeros conjugados tipo PPEs como materiales activos para baterías ion litio 70

5.5.1. Caracterización de electrodos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 70

5.5.2. Análisis de rendimiento electroquímico de los polímeros conjugados del tipo PPEs como materiales activos para baterías ion litio 72

6. Conclusiones **76**

Referencias **78**

Apéndice **83**

Índice de Figuras, Tablas y Esquemas

Figura 1. Capacidad de diferentes sistemas de baterías secundarias y sus aplicaciones. 4

Figura 2. Ilustración esquemática del principio de operación de una batería ion-litio 6

Figura 3. Diagrama de banda de energía para (a) aislantes, (b) y (c) conductores, y (d) semiconductores..... 10

Figura 4. Voltagrama de una oxidación-reducción de un solo electrón. 15

Figura 5. Reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición. 17

Figura 6. Estructura de los PPEs. 21

Figura 7. Modelos de estructuras moleculares de los compuestos a) PPP(EO)$_{x/y}$, b) PPP(EO)$_{x/y}$LiOTf y c) PPP(EO)$_{x/y}$LiNTf..... 21

Figura 8. Copolímero en bloques de poli(3-hexiltiofeno)-PEO 22

Figura 9. Copolímero de pirroles polimerizados en presencia de un sulfonato de oligo(oxietilen-monometiléter)..... 22

Figura 10. Reacción general de acoplamiento de Sonogashira. 23

Figura 11. Mecanismo de la reacción de Sonogashira co-catalizada con cobre..... 24

Figura 12. Mecanismo de la reacción de Sonogashira libre de cobre. 25

Figura 13. Etapas de preparación de electrodos. 48

Figura 14. Ejemplo de dispositivo ensamblado..... 48

Figura 15. Mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich..... 51

Figura 16. Estructuras, asignación y espectros RMN 1H de 4 y los precursores 2 y 3……...…..54

Figura 17. Estructura y espectro de RMN ^{1}H del monómero 6. 56

Figura 18. Espectros de RMN ^{1}H de los intermediarios 8-11 y el monómero 12. 59

Figura 19. Espectros de RMN ^{1}H de los intermediarios 8-11 y el monómero 12. 60

Figura 20. Espectros de RMN ^{1}H del homopolímero HPBz y de las macromoléculas portadoras de benzoato con unidades etilenglicol CPAlBz, CP2Bz y CPSBz. 63

Figura 21. Espectros de UV-Vis normalizados al pico máximo en cloroformo de las macromoléculas: (a) CPAlBz,(b) CP2Bz, (c) CPSBz y (d) HPBz con sus correspondientes monómeros precursores. 66

Figura 22. Voltagramas comparativos de los polímeros señalados estudiados en este trabajo. 69

Figura 23. Voltagramas del polímero CPSBz. 70

Figura 24. Micrografías de SEM de materiales compuestos polímero-CSP. 71

Figura 25. Resistencia obtenida de la evaluación EIS, para celdas: Li0/(LiPF6 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz, b) CPAlBz y c) CPSBz. 73

Figura 26. Perfiles carga-descarga (segundo ciclo) para celdas: Li0/(LiPF6 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz y b) CPAlBz. 74

Figura 27. Capacidad de descarga durante 10 ciclos, para celdas: Li0/ (LiPF6 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz, b) CPAlBz y c) CPSBz. 75

Tabla 1. Propiedades de diferentes materiales catódicos para baterías de ion-litio [16]. 7

Tabla 2. Ejemplos de materiales activos para la elaboración de electrodos orgánicos [38]. 19

Tabla 3. Pesos moleculares de HPBz, CPAlBz, CP2Bz y CPSBz obtenidos por GPC. 64

Tabla 4. Longitudes máximas de absorción de los polímeros. 67

Tabla 5. Valores de potenciales de oxidación y reducción de las macromoléculas estudiadas. 69

Esquema 1. Ruta de síntesis del monómero 4. 33

Esquema 2. Ruta de síntesis del monómero 6. 33

Esquema 3. Ruta de síntesis para el monómero 12. 33

Esquema 4. Ruta de síntesis para obtener los polímeros HPBz, CPAlBz, CP2Bz y CPSBz 34

Esquema 5. Mecanismo SN2 de la reacción de alquilación de Williamson. 55

Lista de Abreviaturas

4-PPy	4-(1-Pirrolidinil)-piridina
DMAP	4-dimetil aminopiridina
PTSA	Ácido *p*-toluensulfónico
AQ	Antraquinona
DMC	Carbonato de dimetilo
EC	Carbonato de etileno
PC	Carbonato de propileno
CSP	Carbono súper p
CP2Bz	Copolímero con doble unidad benzoato
CPSBz	Copolímero con unidades de azufre y benzoato
CPAlBz	Copolímero con unidades tipo alcoxi y benzoato
GPC	Cromatografía de permeación en gel
NTCDA	Dianhídrido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico
DMF	Dimetilformamida
AE	Electrodo auxiliar
RE	Electrodo de referencia
WE	Electrodo de trabajo
SCE	Electrodo saturado de calomel
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
TMSA	Etiniltrimetilsilano
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
HPBz	Homopolímero con unidades tipo benzoato
SEM	Microscopía electrónica de barrido
DCC	*N,N'*-diciclohexilcarbodiimida
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
EO	Óxido de etileno
PDMcT	Poli(2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol)
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PDTTA	Poli(5,8-dihidro-1H,4H-2,3,6,7-tetratia-antraceno)
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PPEs	Poli(*para*-fenilenetinilenos
PPP	Poli(*para*-fenileno)
PTBDT	Poli(tetrahidrobenzoditiofeno)
PAc	Poliacetileno

Pan	Polianilina
PPy	Polipirrol
PTh	Politiofeno
DPTS	*p*-Toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridinio
RMN	Resonancia magnética nuclear
TBDMSCl	*Terc*-butil-dimetilclorosilano
THF	Tetrahidrofurano
TA	Tiantreno
Et_3N	Trietilamina
UV-vis	Ultravioleta-visible
CV	Voltametría cíclica

1. Introducción

En la actualidad, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento de energías limpias debido al crecimiento exponencial del consumo energético, al aumento en el precio de los combustibles fósiles y a la excesiva emisión de CO_2 a la atmósfera.

Desde su introducción a principios de los 90s [1], las baterías recargables de iones de litio (ion-Li) han sido consideradas como una de las tecnologías con mayor potencial para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía de nueva generación. Gracias a su alta densidad energética, ligereza y mínimos efectos de memoria, las baterías ion-Li han sido utilizadas para una amplia variedad de aplicaciones, desde dispositivos electrónicos portátiles (computadoras, cámaras, celulares, etc.) hasta sistemas de transporte y estacionarios [2]. Sin embargo, su implementación en aplicaciones de vanguardia tales como drones, robots, prótesis automatizadas, vehículos eléctricos y autónomos ha sido limitada, ya que se requiere de una mayor capacidad de almacenamiento, velocidad de carga y ciclos de vida prolongados [3]. Uno de los principales obstáculos que impiden el progreso de este tipo de tecnología reside en los materiales activos presentes en los electrodos. Hasta ahora, el grafito es el material activo más utilizado en los ánodos de las baterías. No obstante, éste tiene la desventaja de presentar una limitada capacidad teórica (372 $mAhg^{-1}$, LiC_6) debido a los pocos sitios de intercalación con los que cuenta su estructura hexagonal para el almacenamiento de iones Li^+, además de presentar una baja tasa de descarga inducida por su bajo coeficiente de difusión [4]. Por otro lado, pese a que el óxido de litio-cobalto ($LiCoO_2$) sigue siendo el material activo predominante en los electrodos positivos, su uso ha sido limitado, ya que presentan problemas asociados a su pobre estabilidad térmica, toxicidad, alto costo y desvanecimiento rápido de la capacidad a altas tasas de corriente o durante la operación de ciclos profundos (extracción de Li ≥ 50%) [2,5]. Por consiguiente, se han realizado grandes esfuerzos con el fin de explorar materiales sustitutos de baterías ion-Li, especialmente para mejorar y/o reemplazar a los

electrodos basados en estructuras de carbono y compuestos inorgánicos de intercalación. En este sentido, una familia de materiales orgánicos que ha venido desarrollándose como alternativa potencial para el desarrollo de electrodos en sistemas de almacenamiento de energía, son los polímeros conjugados [6]. De acuerdo con la literatura, se ha demostrado que los polímeros conjugados electro-activos pueden exhibir una alta capacidad específica y otorgar una buena estabilidad en los ciclos como resultado de sus largas estructuras aromáticas [7]. Asimismo, los polímeros conjugados, además de aportar soluciones a los problemas de seguridad, costo y flexibilidad de diseño, estos materiales también ofrecen la posibilidad de fabricación de baterías en ausencia de metales pesados como cobalto, plomo, níquel, entre otros. Hasta el momento, la mayoría de los trabajos reportados están orientados principalmente en polímeros conjugados comerciales como poli(anilina), poli(pirrol), poli(carbazol), poli(tiofeno) y poli(*para*-fenileno) [8]. Sin embargo, el uso de nuevos polímeros conjugados, en particular los poli(*para*-fenilenetinilenos) (PPEs) en sistemas de almacenamiento de energía ion-Li está aún en vías de exploración. El presente trabajo reporta el desarrollo de una familia de polímeros nuevos del tipo PPEs portadores de unidades etilenglicol para su aplicación como electrodos y aglutinantes en baterías de iones de litio; aportando así, soluciones ambientales en cuanto a la eliminación de compuestos líquidos inflamables.

2. Antecedentes

2.1. Baterías ion-litio

Una batería es un dispositivo que almacena energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas. Existen dos tipos de baterías: las baterías primarias, las cuales son aquellas que su reacción electroquímica es irreversible, es decir, después de que la batería se ha descargado no puede volver a cargarse, y las baterías secundarias o baterías recargables que son aquellas en donde la reacción electroquímica es reversible, es decir, después de que la batería se ha descargado puede ser cargada inyectándole corriente continua desde una fuente externa [9].

En la actualidad existen diferentes tipos de baterías secundarias y cada una de ellas posee diferentes capacidades electroquímicas. Las baterías secundarias pueden ser utilizadas para diversas aplicaciones incluyendo electrónica portátil, transporte, almacenamiento estacionario, automotriz, entre otras. Algunas de las baterías secundarias que dominan el mercado incluyen las de plomo/ácido, níquel/cadmio alcalino, níquel/hidruro de metal y las baterías de litio. En la Figura 1 se comparan las capacidades de los principales tipos de baterías secundarias, así como sus respectivas aplicaciones. De todas ellas, las baterías ion-Li destacan en términos de densidad de energía y capacidad [10]. Sin embargo, su desempeño final depende directamente de las propiedades y las características de cada uno de los principales componentes de la batería (ánodo, cátodo y electrolito).

El litio (símbolo Li) es el elemento sólido más ligero de la tabla periódica con una masa atómica de 6.94 g/mol y densidad de 0.53 g/cm^3. Estos valores le proporcionan elevadas propiedades gravimétricas de capacidad específica. Por otra parte, el Li se conoce como el metal más reductor, con un potencial de 3.05 V, lo cual permite obtener baterías electroquímicas con voltajes de trabajo entre 4-5 V. Otra ventaja importante del litio es su tamaño pequeño, lo cual permite que los iones de Li^+ se introduzcan fácilmente en los electrodos de intercalación e inserción [11].

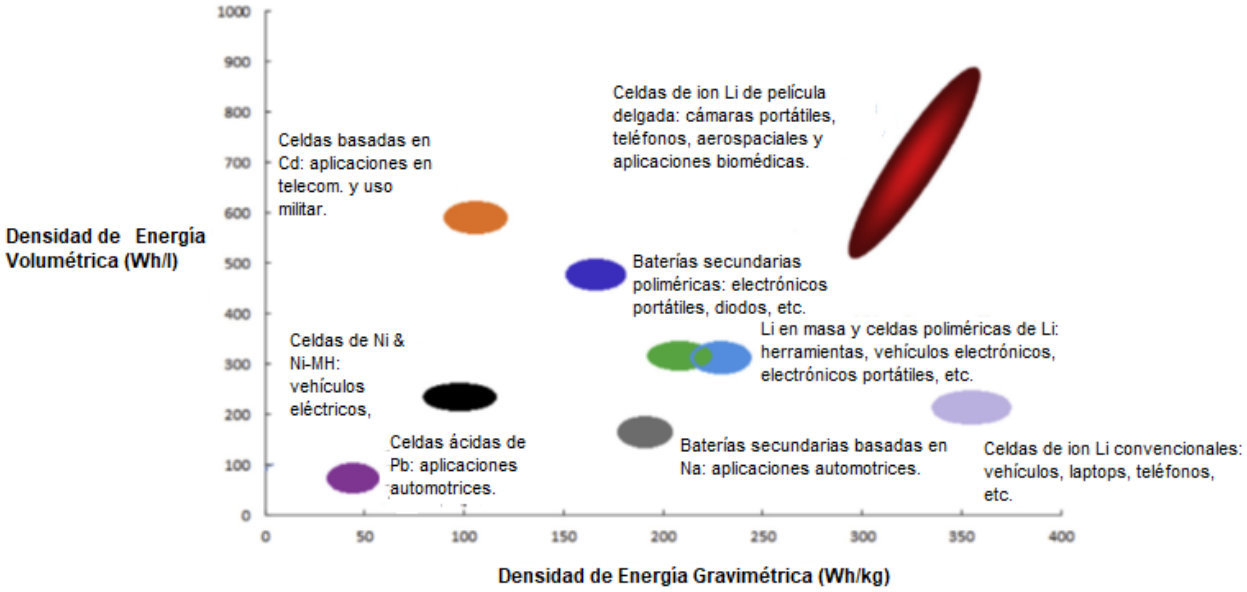


Figura 1. *Capacidad de diferentes sistemas de baterías secundarias y sus aplicaciones [10].*

2.1.1. Historia

El uso de Li en baterías primarias surgió por primera vez en la década de 1970. Uno de los primeros conceptos acerca de las baterías de iones de litio provino de Japón, en donde Matsuchita desarrolló una batería con un sistema $Li/(CF)_n$, para su uso en flotadores de pesca [12]. Por su parte, Sanyo, desarrolló una de las primeras baterías ion-Li basadas en sistemas Li/MnO_2, las cuales fueron utilizadas para calculadoras solares recargables. Otra aplicación que se encontró después de las baterías de litio fue en medicina, específicamente para implantes cardiacos, en donde utilizaban baterías a base de yoduro de litio y como material catódico activo $Ag_2V_4O_{11}$ [12]. Durante la descarga, la plata es reducida a plata metálica y más de un átomo de litio puede reaccionar por cada vanadio, dando una capacidad mayor a 300 mAh/g. No fue sino hasta 1990 que Sony creó la primera batería recargable de litio con éxito en el mercado. Esta celda, basada en un sistema $LiCoO_2$/grafito logró almacenar más del doble de energía en comparación con las otras baterías recargables tradicionales del mismo tamaño y masa [13].

Recientemente, los polímeros han sido estudiados como materiales alternativos para la construcción de baterías de litio. Diversos estudios han reportado el uso de materiales poliméricos para aplicaciones tales como aglutinante, separador, electrolito y materiales activos para electrodos y se espera que en un futuro éstos jueguen un papel muy importante y aporten soluciones en cuanto al diseño, procesado, desempeño y seguridad de las baterías ion-Li [14].

2.1.2. Funcionamiento

El principio de los procesos de carga y descarga en una batería ion-Li se puede describir tomando $LiCoO_2$ y grafito como materiales activos típicos de los electrodos. La Figura 2 ilustra el principio de operación y las reacciones que ocurren se expresan a continuación:

Electrodo positivo: $$LiCoO_2 \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$$

Electrodo negativo: $$6C + xLi^+ + xe^- \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6$$

Reacción total: $$6C + LiCoO_2 \underset{\text{Descarga}}{\overset{\text{Carga}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2$$

El $LiCoO_2$ tiene una estructura de red octaédrica estequiométrica con un arreglo alternado de capas de Li^+ y Co^{3+}. Durante el proceso de carga, los iones de litio (estado iónico) se desintercalan de la estructura de capas, del material del electrodo positivo, un electrón se libera, y al mismo tiempo, el Co^{3+} se oxida a Co^{4+}. En el proceso de descarga, con intercalación de Li^+ en la red, el Co^{4+} se reduce a Co^{3+}, ganando un electrón. En el caso del electrodo negativo, el grafito se usa como ejemplo. Con la intercalación de Li^+ en la capa intermedia de grafito, un electrón se obtendrá a partir de la red para pasar a su estado atómico. Durante el proceso de descarga, el litio en estado atómico pierde un electrón para convertirse en ion litio (estado iónico) y se desintercala de las capas de grafeno. Dado que el litio se mueve de un lado a otro entre el electrodo positivo y negativo, se suele llamar batería de mecedora [15].

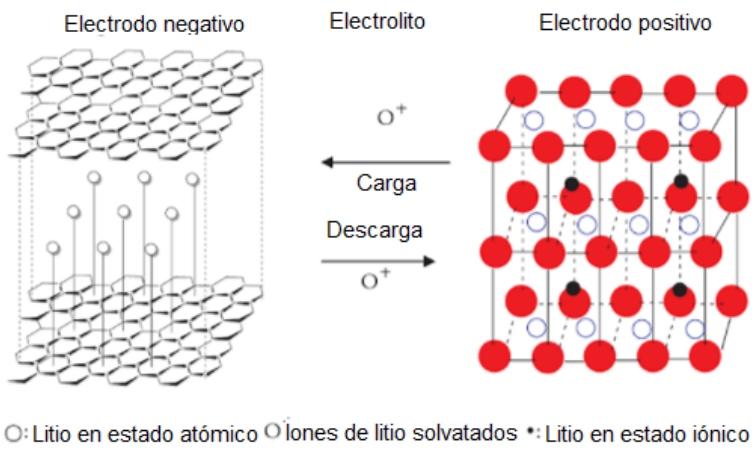


Figura 2. *Ilustración esquemática del principio de operación de una batería ion-litio: en el electrodo positivo, ● es el oxígeno; ○ es el Co (o cualquier otro metal de transición); •. es el litio [15].*

2.1.3. Composición

Los principales componentes que constituyen a una batería ion-Li son cátodo, ánodo, electrolito, aglutinante y colector de corriente. A continuación, se describe cada uno de ellos.

a) Cátodo. El cátodo de una celda electroquímica es el electrodo en el que se lleva a cabo la reacción de reducción. El cátodo provee a la batería los iones necesarios durante el proceso de carga y viceversa durante los procesos de descarga. El cátodo debe ser estable estructuralmente durante estos procesos. Los materiales catódicos más empleados en las baterías son los óxidos metálicos de litio. Sin embargo, existen problemas relacionados con su alto costo y toxicidad. Los principales materiales catódicos de las baterías ion-Li pueden clasificarse en tres tipos: óxidos laminares, óxidos espinela y olivinas y sus propiedades se describen en la Tabla 1 [16].

b) Ánodo. El ánodo es el electrodo encargado de sufrir la oxidación en una celda electroquímica. Los materiales que puedan almacenar Li/Li^+ en gran capacidad son potencialmente buenos materiales anódicos. Esto es debido a que en el ánodo es

Tabla 1. *Propiedades de diferentes materiales catódicos para baterías de ion-litio [16].*

Tipo	Material para cátodo	Capacidad especifica (mAh/g)	Voltaje (V)	Densidad de energía (Wh/Kg)
Laminar	$LiCoO_2$	140	3.7	381
	$LiNi_{1/3}{}^{o}n_{1/3}Co_{1/3}O_2$	175	3.7	446
Espinela	$LiMn_2O_4$	120	4	363
	$Li^{o}i_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	130	4.7	453
Olivina	$LiFePO_4$	170	3.4	385

donde se lleva a cabo la litiación durante el proceso de carga. Actualmente, los dos materiales de ánodo más comúnmente utilizados son los basados en carbono (grafito) y aleaciones metálicas de litio [16].

El problema del grafito radica en que su capacidad es bastante baja (372 $mAhg^{-1}$). Hoy en día, los óxidos metálicos de transición han atraído la atención como materiales anódicos, como $Li_4Ti_5O_{12}$, Fe_3O_4, SnO_2, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ y Nb_2O_5 [17]. No obstante, éstos tienen la desventaja de presentar baja energía específica, como lo es el caso del titanato de litio, el cual tiene una energía específica de 175 $mAhg^{-1}$.

c) Electrolito. En las baterías ion-Li, el electrolito es el que ayuda a transportar los iones Li^+ entre el cátodo y el ánodo para poder llevar a cabo la reacción electroquímica. Para una batería ion litio, hay dos tipos de tecnologías de electrolitos: base de polímero y electrolito líquido. Los electrolitos líquidos constan de mezclas de sales de litio con disolventes orgánicos apróticos como carbonatos y éteres. Por su parte, es necesario que los electrolitos sólidos tengan una alta conductividad iónica y muy baja conductividad electrónica, además de que deben presentar una buena estabilidad química [10].

d) Aglutinante. El aglutinante (binder) es uno de los componentes más importantes en los electrodos para baterías. El principal efecto del aglutinante es aumentar el contacto entre los materiales activos y los agentes conductores, así como unir los materiales activos sobre el colector de corriente. Además, un aglutinante adecuado puede desempeñar un papel amortiguador para mantener la estabilidad de la estructura del electrodo, durante la expansión y contracción del volumen del cátodo en el proceso de descarga y carga. Por último, el aglutinante debe tener el papel de recubrimiento de los materiales activos en el proceso de descarga, para evitar la disolución de litio y mejorar el rendimiento de la batería. El aglutinante más utilizado es poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) debido a su alta estabilidad electroquímica, buenas propiedades de adhesión y buena resistencia a condiciones climáticas adversas como la humedad.

e) Colector de corriente. El papel del colector de corriente es transferir la corriente uniformemente a través de la celda al material activo, proveer soporte mecánico para el material activo, y proveer un punto de conexión mecánica para el material que transfiere la corriente a la celda (los materiales internos que transfieren la corriente pueden ser soldados a las regiones del colector de corriente). Los colectores de corriente más comunes son láminas delgadas de cobre (usado como sustrato para materiales con ánodo activo) y aluminio (usado como sustrato para materiales de cátodo activo) [15,18].

2.2. Teoría de bandas y clasificación de los materiales

En los átomos, los electrones que orbitan más cerca del núcleo en la primera capa están unidos fuertemente a éste y tienen una pequeña cantidad de energía, debido a esto la primera capa tiene el menor nivel energético; entre más se alejen los electrones del núcleo, mayor será su energía. Por consiguiente, los electrones de valencia tienen menor estabilidad y pueden ser fácilmente extraídos y reaccionar químicamente con otras especies. En un sistema de átomos como el de un cristal, los niveles energéticos asociados a los electrones de valencia tienen un traslape en sus funciones de onda debido a su cercanía [19]; cada nivel energético se subdivide en bandas, las cuales consisten en un conjunto cuasicontínuo de niveles (con

ligeras diferencias en energía). Las bandas permitidas de valencia o conducción se encuentran separadas por brechas energéticas, llamadas bandas prohibidas o gap, cuya distancia de separación determina las propiedades eléctricas del material, y depende del tipo de átomo y de enlaces del sólido [20].

La estructura de bandas en un sólido determina si el sólido es un aislante, conductor o semiconductor. Los electrones de valencia son los que dan lugar a la conducción de electricidad. Sin embargo, para que un electrón pueda conducir, debe de subir a un nivel de energía un poco más alto para que esté libre del control de ese átomo. Si la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy grande, entonces el electrón no será capaz de hacer ese salto. Tal material no será un buen conductor de la electricidad, y será llamado *aislante*. La brecha de energía prohibida en un aislante es de cerca de 5 eV o incluso más (Figura 3(a)). Hay dos posibilidades para que un material sea conductor. Una es que la banda de valencia no esté completamente llena. Entonces un electrón en la banda de valencia puede liberarse de su átomo al simplemente saltar a un nivel de más alta energía dentro de la misma banda. Este salto requiere una pequeña cantidad de energía, y varios electrones pueden, por lo tanto, hacer ese salto (Figura 3(b)) [21].

La teoría de bandas dice que se tiene a un material *conductor* (Figura 3(c)) cuando:

(a) La banda de valencia no está llena, entonces los electrones se pueden mover a estados más altos en la banda de valencia y liberarse, o
(b) Cuando no hay brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, entonces los electrones pueden fácilmente hacer las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción, por ejemplo, los metales.

El caso intermedio entre un “conductor” y un “aislante”, es la de un material con propiedades de semiconductor. En un *semiconductor*,

(a) La banda de valencia está llena, y

(b) Aunque hay una brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, aun así, la brecha de energía no es muy grande.

El diagrama de banda-energía para un semiconductor se muestra en la Figura 3(d). En este caso, la brecha de energía prohibida es del orden de 1 eV (para el silicio, E_g = 1.12 eV y para el Ge, E_g = 0.72 eV). El silicio y el germanio son muy buenos ejemplos de semiconductores. La conductividad de estos materiales tiene un número de peculiaridades:

(a) La dependencia de la conductividad en la temperatura es opuesta a aquella de los metales. La conductividad de los semiconductores, en contradicción a aquella de los conductores (metales), puede disminuir rápidamente con la temperatura. A bajas temperaturas, un semiconductor puede hacerse aislante.

(b) En un número de casos los semiconductores pueden tener coeficiente de temperatura positivo, así como negativo [21].

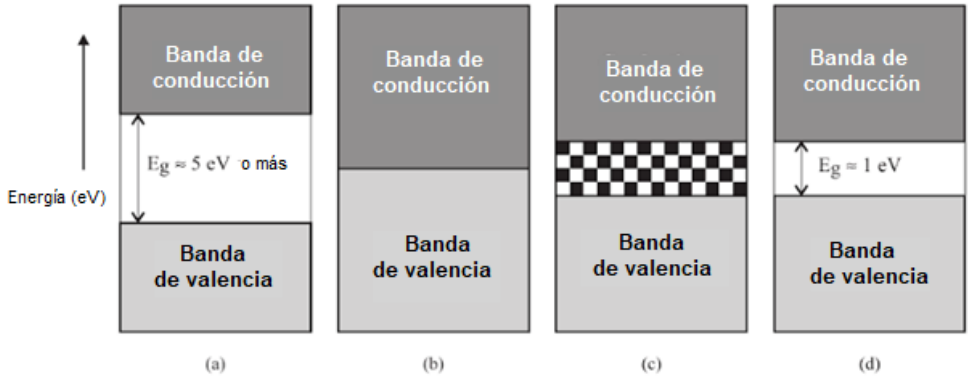


Figura 3. *Diagrama de banda de energía para (a) aislantes, (b) y (c) conductores, y (d) semiconductores [21].*

2.3. Semiconductores orgánicos

A diferencia de los materiales inorgánicos, los orgánicos tienen estructuras más desordenadas y menos acopladas, debido a esto el modelo de la teoría de bandas no describe en su totalidad el comportamiento de los semiconductores orgánicos. Para el mejor entendimiento de este fenómeno, es conveniente definir las características moleculares de los materiales orgánicos [22].

2.3.1 Hibridación en compuestos orgánicos

Los átomos pueden formar enlaces con otros átomos al compartir electrones desapareados, de tal forma que cada enlace contenga dos electrones. El átomo de carbono (el constituyente principal de los compuestos orgánicos) tiene dos electrones desapareados y se esperaría que el carbono formara dos enlaces. Sin embargo, el carbono forma cuatro enlaces; esto sucede gracias a que cuando un átomo de carbono forma enlaces y es parte de una estructura molecular, puede "mezclar" los orbitales *s* y *p* de su segunda capa (la capa de valencia). Esto se conoce como hibridación y permite que el carbono forme los cuatro enlaces que se observan en realidad. Esto permite la formación de una vasta cantidad de compuestos orgánicos.

Hay tres formas en las cuales este proceso puede ocurrir.

- Los orbitales *2s* se mezclan con los tres orbitales *2p*. Esto se conoce como hibridación sp^3;
- El orbital *2s* se mezcla con dos de los orbitales *2p*. Esto se conoce como hibridación sp^2;
- El orbital *2s* se mezcla con uno de los orbitales *2p*. Esto se conoce como hibridación *sp* [23].

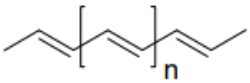
El mecanismo de conducción de los compuestos orgánicos es interpretado como un fenómeno intermolecular en el cual la estructura de las moléculas y la disponibilidad de orbitales π son de gran importancia. El sistema conjugado es quizás el parámetro

estructural más universalmente reconocido en esta área. Todos los llamados semiconductores son sistemas conjugados. Se considera, que si, en un sistema conjugado, se sustituyeran grupos capaces de transmitir efectos electrónicos en la cadena principal, habría un cambio correspondiente en la conductividad eléctrica.

En resumen, para que los compuestos orgánicos sean considerados semiconductores tiene que haber electrones π deslocalizados a lo largo del esqueleto principal gracias al traslape de orbitales formando una larga nube electrónica, esto favorecido por: conjugación, átomos con pares de electrones libres y agentes dopantes [22, 24]. Estos materiales orgánicos pueden ir desde compuestos de un bajo peso molecular como los monómeros y los oligómeros, hasta compuestos de alto peso molecular como es el caso de los polímeros.

2.3.2. Polímeros conjugados

Como se mencionó anteriormente, hay algunos polímeros que presentan conductividad electrónica y se les denomina semiconductores. La característica principal de estos polímeros es que presentan conjugación, es decir, alternación de enlaces sencillos, dobles o triples y/o unidades aromáticas a lo largo de la cadena principal, lo cual permite llamarlos polímeros conjugados. El polímero conjugado más simple es el poliacetileno [25].



Poliacetileno

Por otra parte, estos polímeros pueden tener en su esqueleto principal anillos aromáticos tales como fenilos, antracenos, piridinas, carbazoles, tiofenos, pirroles, etc. Alternados con dobles y/o triples enlaces. Por lo tanto, los electrones π restringen los grados de libertad de la molécula, limitando su libre rotación y otorgando rigidez a la molécula lo cual origina sistemas moleculares lineales [26].

2.3.3. Niveles energéticos HOMO y LUMO

De acuerdo a la teoría del orbital molecular, los dos electrones π del doble enlace en un orbital atómico se colocan en el orbital molecular π de enlace, y el orbital molecular π de antienlace permanece vacante. El orbital molecular de enlace ocupado por último se conoce como orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular más bajo de antienlace desocupado se conoce como orbital molecular más bajo no ocupado (LUMO, por sus siglas en inglés).

Debido al gran número de átomos de carbono en la cadena larga del polímero conjugado, la distribución final de energía HOMO y LUMO es muy complicada. Cuando el número de las unidades repetitivas conectadas es muy alto, la división resulta en estados de energía HOMO y LUMO densamente empacados. La molécula orgánica conjugada muestra una propiedad diferente debido a este tipo de deslocalización, la cual reduce el estado basal de energía.

2.3.4. Conductividad

La deslocalización del enlace químico en los polímeros conjugados es lo que origina la conductividad electrónica. Para lograr que un polímero conjugado conduzca electrones, se necesita generar cargas móviles en el esqueleto conjugado mediante un proceso de dopaje. Existen algunos métodos para llevar a cabo el proceso de dopaje como lo son: dopaje químico, dopaje electroquímico y fotodopaje.

El *dopaje químico* consiste en un proceso de oxidación-reducción inducido por especies químicas. El *dopaje electroquímico* es muy parecido al dopaje químico, con la excepción de que la fuerza motriz para oxidación-reducción es producida por una fuente de voltaje externa (electrodo de trabajo). En estos procesos de dopaje (tipo p y n) la carga positiva y negativa es balanceada por la incorporación de contra-iones, los cuales son referidos como dopantes. En principio, dos tipos de cargas pueden ser formadas bajo el proceso de dopaje electroquímico: radicales cationes

o aniones (denominados polarones) y di-cationes o di-aniones (denominados bi-polarones). Por último, el fotodopaje consiste en la irradiación del polímero conjugado con una fuente de luz con una energía mayor que el band gap del polímero para promover los electrones desde el nivel HOMO hasta el nivel energético LUMO y generar un par electrón-hueco [27].

2.3.5. Voltametría cíclica

Una técnica usada para adquirir información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas de los semiconductores orgánicos es la voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), la cual es una técnica de análisis potenciodinámico. La ventaja de la CV es que tiene la habilidad de proporcionar información de los procesos redox. En un experimento de voltametría cíclica, el potencial del electrodo de trabajo se suministra linealmente contra el tiempo. A diferencia de un barrido de voltametría lineal, después de que el potencial establecido se alcanza en un experimento de CV, el potencial del electrodo de trabajo se suministra en la dirección opuesta para regresar al potencial inicial. Estos ciclos de rampas de potencial pueden repetirse tantas veces como sea necesario. La corriente en el electrodo de trabajo se grafica contra el voltaje aplicado (es decir, el potencial del electrodo de trabajo) para dar la señal del voltagrama cíclico. Esta técnica generalmente se usa para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito en solución o de una molécula que ha sido absorbida en el electrodo (película). El potencial del electrodo de trabajo se controla contra un electrodo de referencia como un electrodo saturado de calomel (SCE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) [28].

En la Figura 4, el proceso de reducción ocurre desde (a) el potencial inicial a (d) el potencial de cambio. En esta región el potencial se escanea de forma negativa para causar una reducción. La corriente resultante se llama corriente catódica (i_{pc}). El potencial del pico correspondiente ocurre en (c), y es llamado potencial de pico catódico (E_{pc}). El E_{pc} se alcanza cuando todo el sustrato en la superficie del electrodo se ha reducido. Después de que el potencial de cambio se ha alcanzado

(d), el potencial escanea positivamente desde (d) a (g). Esto resulta en corriente anódica (I_{pa}) y ocurre la oxidación. El potencial de pico en (f) se llama potencial de pico anódico (E_{pa}), y se alcanza cuando todo el sustrato en la superficie del electrodo se ha oxidado [29].

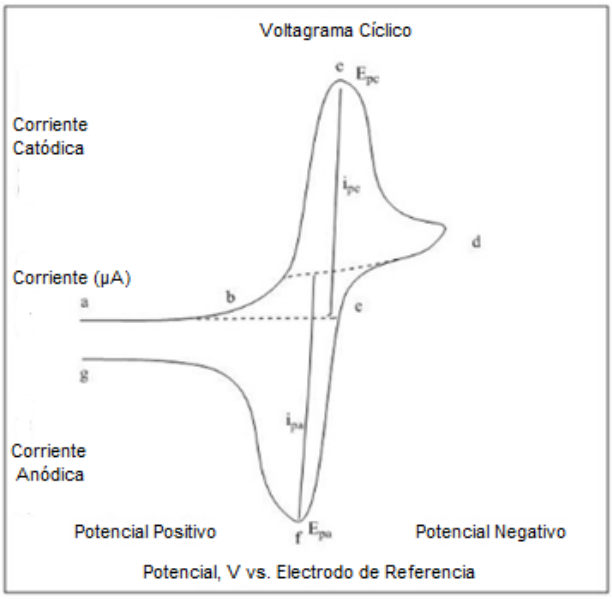


Figura 4. *Voltagrama de una oxidación-reducción de un solo electrón [29].*

2.3.6. Síntesis de polímeros conjugados

Una gran parte de los polímeros conjugados se sintetizan para fines electroquímicos. El pirrol, tiofeno, carbazol, azuleno, etc., se polimerizan frecuentemente por métodos electroquímicos. Típicamente, de su oxidación (dos enlaces C-H se convierten a un enlace C-C más dos H^+) se obtiene al colocar el monómero y el electrolito (por ejemplo, $AgClO_4$) en un disolvente adecuado como acetonitrilo a un potencial moderado (por ejemplo 0.5 V). Una película de polímero crece en el ánodo. En principio, cualquier traza que pueda reaccionar con el catión radical propagante puede terminar la cadena del polímero. Cualquier cadena de polímero que no se re-oxide también es terminal. La cinética de esta polimerización es compleja. Entre otros factores, esta reacción ocurre en un ambiente heterogéneo (la superficie del electrodo), y la polimerización se basa en el acoplamiento de los

cationes radicálicos, los cuales pueden ocurrir entre las formas oxidadas de cualquier combinación de monómeros y cadenas de polímero.

Probablemente el método más común de síntesis química de polímeros conjugados es a través de una polimerización por etapas (condensación). Antes de la síntesis electroquímica continua, este método era la única forma de hacer grandes cantidades de polímeros como el politiofeno. En principio, cualquier monómero que pueda ser polimerizado electroquímicamente por oxidación también puede ser polimerizado usando un oxidante químico (por ejemplo, $FeCl_3$). Si el polímero resultante es insoluble, al final de la polimerización se puede obtener un producto en estado sólido. Esta seria limitación se debe de evitar en la síntesis de polímeros conjugados solubles [30].

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por compuestos organometálicos y haluros de arilo para formar nuevos enlaces carbono-carbono han emergido como técnicas sintéticas versátiles para la síntesis de una variedad de compuestos orgánicos. El trabajo pionero de los Profesores Heck, Suzuki, y Negishi referente a las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd en la síntesis orgánica fue reconocido con el Premio Nobel en Química en el 2010.

Los catalizadores de metales de transición más comúnmente utilizados son los complejos basados en níquel y en paladio. El mecanismo general de las reacciones se muestra en la Figura 5. Por lo general, las reacciones de acoplamiento cruzado consisten en tres pasos: una reacción de adición oxidativa a través del enlace C-halógeno como electrófilo, la transmetalación con el grupo principal en los reactivos organometálicos que actúan como nucleófilos, y la eliminación reductiva que resulta en la formación del enlace carbono-carbono y la regeneración del catalizador activo. Se pueden usar reactivos organometálicos como los reactivos de Grignard (Kumada-Tamao-Corriu), zinc (Negishi), hidruro de estaño/paladio (Migita-Kosugi-Stille), boro/paladio (Suzuki-Miyaura), silano (Hiyama), paladio/cobre (Sonogashira), o también se pueden utilizar compuestos de litio o mercurio [31].

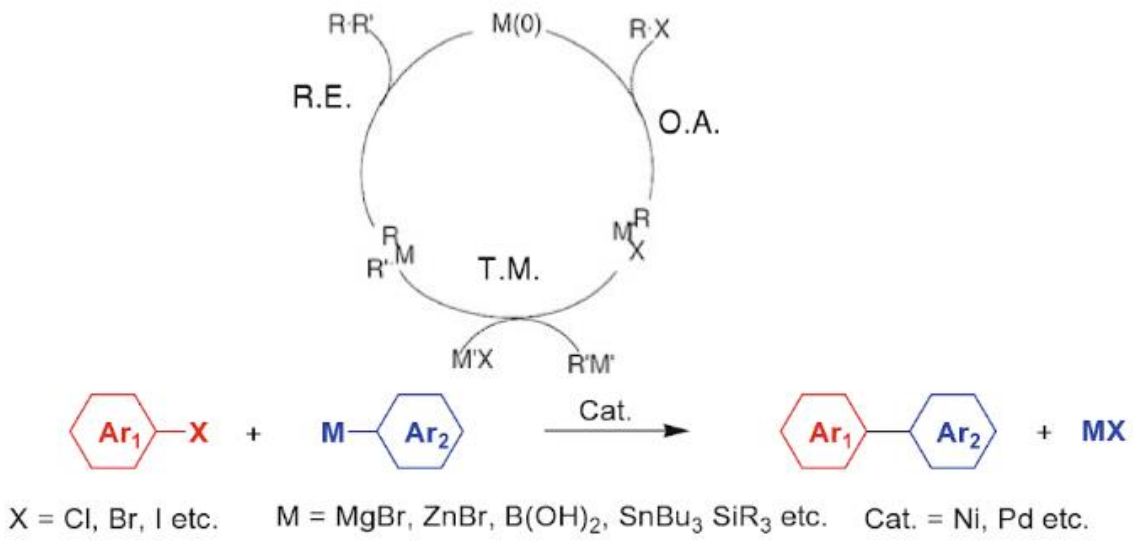


Figura 5. *Reacción de acoplamiento cruzado catalizada por metales de transición [31].*

Las metodologías organometálicas son útiles para preparar polímeros conjugados bien definidos, especialmente cuando se requiere una alta regioselectividad en la cadena principal polimérica [31].

2.4. Estado del arte

2.4.1. Electrodos orgánicos

Desde los años 70s [32] los compuestos orgánicos se han estudiado como materiales alternativos para el desarrollo de electrodos, de dispositivos electroquímicos como, las baterías ion-litio. Particularmente, las baterías ion-litio compuestas totalmente de polímero son de gran interés debido a sus ventajas con respecto a las baterías tradicionales inorgánicas [33]. Además, de las altas capacidades teóricas de >400 $mAhg^{-1}$, éstas son potencialmente de bajo costo, reciclables, y pueden ser diseñadas específicamente para fabricar dispositivos funcionales. No requieren del uso de metales pesados y no requieren de tratamientos térmicos posteriores, por lo que disminuyen las emisiones de CO_2. Otra

desventaja de los materiales comerciales es la presencia de líquidos inflamables y corrosivos como carbonato de propileno y carbonato de etileno, lo cual presenta problemas relacionados con la seguridad. La mayoría de los materiales orgánicos se han implementado como cátodos en las baterías de ion-litio y actualmente hay pocos trabajos relacionados sobre el uso de materiales anódicos orgánicos [34-36].

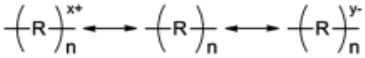
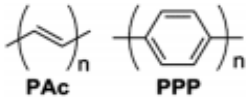
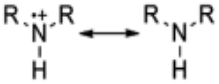
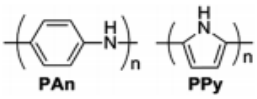
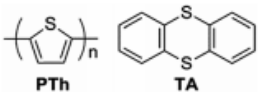
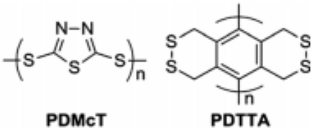
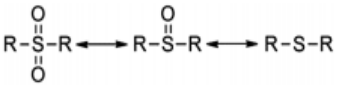
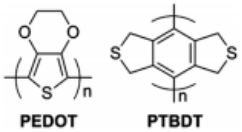
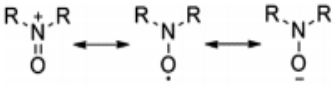
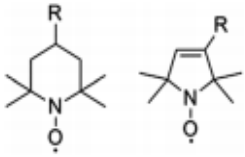
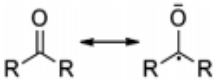
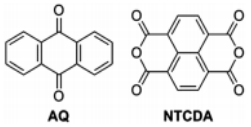
A pesar, de que varios tipos de materiales orgánicos de bajo peso molecular se han estudiado para la elaboración de electrodos, incluyendo compuestos organosulfurados, sin embargo, los compuestos portadores de radicales libres, los compuestos carbonílicos, y los materiales orgánicos de moléculas sencillas presentan problemas de disolución y no alcanzan un desempeño de ciclado estable. Por lo tanto, el aumento del peso molecular a través de la polimerización es una buena alternativa para resolver estos problemas [37]. En la Tabla 2 se presentan algunos tipos de moléculas orgánicas y polímeros estudiados para la construcción de electrodos [38].

Generalmente, los polímeros son pobres conductores de electricidad. Sin embargo, existen polímeros que presentan cierta conductividad electrónica y son denominados polímeros semiconductores, fenómeno que se observa en polímeros conjugados [34]. A partir de que se descubrió que la conductividad electrónica del poli(acetileno) podía incrementarse al sometérselo a un proceso de dopado [9], los polímeros conjugados surgieron como uno de los candidatos potenciales para el desarrollo de electrodos para baterías.

Al dopar electroquímicamente un polímero conjugado, ya sea mediante oxidación (p-dopado) o reducción (n-dopado), la energía eléctrica es almacenada por medio de la deslocalización de los iones a lo largo de la cadena (ecuaciones 1 y 2). En este caso, los polímeros conjugados no poseen potenciales redox definidos, sino que dependen directamente del nivel de dopado. Entre los polímeros conjugados comerciales que se han estudiado para este fin destacan la poli(anilina), poli(pirrol), poli(carbazol), poli(tiofeno) y el poli(*para*-fenileno) [10]. No obstante, los polímeros convencionales con propiedades electroquímicas prometedoras tienen la

desventaja de presentar una pobre estabilidad química, la cual causa una deterioración rápida durante el funcionamiento de las baterías [38].

Tabla 2. *Ejemplos de materiales activos para la elaboración de electrodos orgánicos [38].*

Estructura	**Mecanismo redox**	**Ejemplos**
Hidrocarburo conjugado		 PAc PPP
Amina conjugada		 PAn PPy
Tioéter conjugado		 PTh TA
Organodisulfuro		 PDMcT PDTTA
Tioéter (4e)		 PEDOT PTBDT
Radical nitroxilo		
Carbonilo conjugado		 AQ NTCDA

Con base en lo anterior, muchos investigadores diseñan nuevas familias de polímeros conjugados buscando que sean químicamente estables, con alto nivel de dopado y portadores de unidades que fomenten las interacciones entre el sistema

π-conjugado y los iones sin alterar su composición fundamental.

p-dopado (PF_6^- como ejemplo de anión):

$$(\text{Polímero conjugado})_n + nxPF_{6-} \rightarrow [(\text{polímero conjugado})]^{+x}(PF_6^-)_x]_n + nxe^- \quad (1)$$

n-dopado (Li^+ como ejemplo de catión):

$$(\text{Polímero conjugado})_n + nxLi^+ + nxe^- \rightarrow [(Li^+)_x\,(\text{polímero conjugado})^{-x}]_n \quad (2)$$

x es el nivel de dopado

2.4.2. Poli(para-fenilenetinilenos)

Los PPEs son polímeros conjugados en cuya estructura presentan una alternancia de enlaces triples con enlaces dobles, la cual da lugar a una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal (Figura 6). En los últimos años, los PPEs han sido implementados como materiales activos en varios dispositivos electrónicos como celdas fotovoltaicas, diodos orgánicos emisores de luz, biosensores, marcadores moleculares y transistores [39]. Esto gracias a que poseen una alta rigidez y estabilidad térmica y química, lo que les confiere propiedades optoelectrónicas estables por largos tiempos (años), aun y cuando son expuestos a condiciones ambientales adversas [9]. Debido a que los PPEs en su estado nativo no poseen los valores de conductividad electrónica necesarios ($\geq 10^{-3}$ S cm^{-1}), su implementación como material activo en electrodos de baterías ion-Li en la actualidad sigue siendo limitado. Sin embargo, se ha demostrado que la conductividad de los PPEs se puede incrementar cuando éstos son dopados. Por ejemplo, Ofer *et al.* [10] alcanzaron conductividades electrónicas en el rango de 0.2 a 5 Scm^{-1} a través del dopado electroquímico con SO_2. Por otro lado, en una patente se describe la aplicación de PPEs dopados con SO_3 como agentes antiestáticos, elementos transductores fotoeléctricos y baterías de almacenamiento [40].

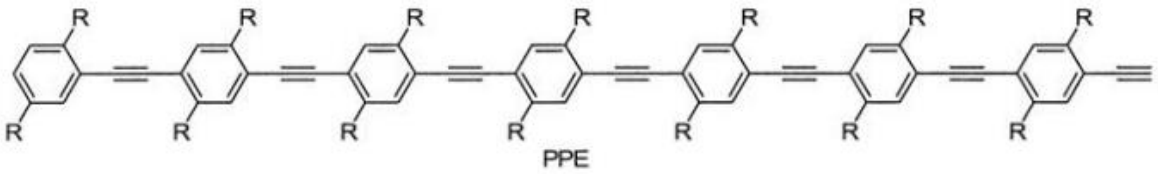


Figura 6. *Estructura de los PPEs.*

Por otro lado, se ha reportado que el ordenamiento molecular que toman los polímeros conjugados evita que los Li^+ sean atrapados o agrupados. Meyer *et al.* [41] sintetizaron derivados de poli(*para*-fenilenos) portadores de grupos glicol (óxido de etileno) para ser mezclados con sales de litio. Los materiales no solamente presentaron buena solubilidad en agua, sino que también observaron que formaban estructuras multicapa ordenadas en donde la sal solamente se incorporaba en la matriz de las cadenas laterales (Figura 7).

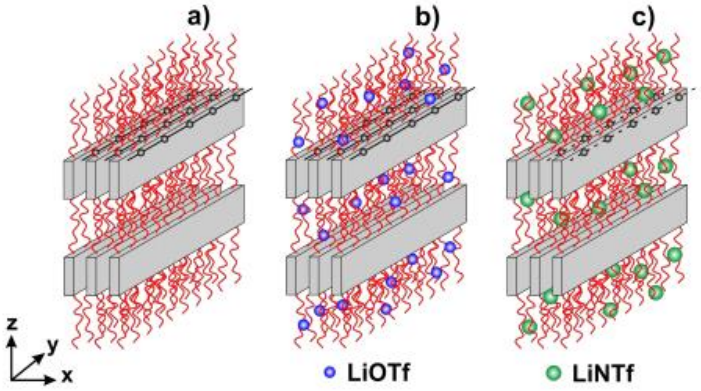


Figura 7. *Modelos de estructuras moleculares de los compuestos a) $PPP(EO)_{x/y}$, b) $PPP(EO)_{x/y}LiOTf$ y c) $PPP(EO)_{x/y}LiNTf$ propuestos por Meyer et al. [41]*

2.4.3. Conductividad iónica y electrónica

Una idea innovadora que ha sido recientemente estudiada consiste en el desarrollo de materiales poliméricos que contengan elementos estructurales necesarios para la conducción iónica y electrónica de manera simultánea [42, 43]. Hasta el momento, existen pocos trabajos en los que se reportan polímeros que conducen iones y

electrones al mismo tiempo. Algunos trabajos han sido enfocados en la preparación y caracterización de poli(tiofenos) sustituidos con unidades de óxido de etileno de una naturaleza lineal o cíclica [44-46]. Javier *et al.* sintetizaron un copolímero en bloques de poli(3-hexiltiofeno)-PEO con una conductividad iónica de (1.09 ± 0.469) x 10^{-4} Scm^{-1} y una conductividad electrónica de (6.73 ± 2.05) x 10^{-6} Scm^{-1} (ver Figura 8) [47]. Mientras que Patel *et al.* estudiaron mezclas del mismo copolímero con sales de litio y obtuvieron conductividades iónicas cercanas a (3.9 ± 0.6) x 10^{-4} Scm^{-1} y conductividades electrónicas cercanas a (1.0 ± 0.3) x 10^{-5} Scm^{-1} [48]. Por otro lado, Constantini *et al.* sintetizaron pirroles polimerizados en presencia de un sulfonato de oligo(oxietilen-monometiléter) y encontraron que mientras la estructura del sulfonato de oligo(oxietileno) promovía la conductividad iónica, la estructura del polipirrol promovía la conductividad electrónica (ver Figura 9) [49].

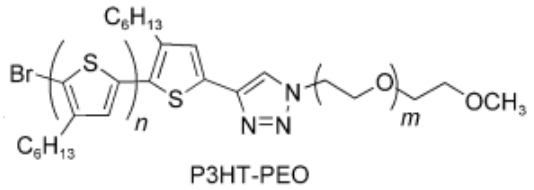


Figura 8. *Copolímero en bloques de poli(3-hexiltiofeno)-PEO sintetizado por Javier et al. [47].*

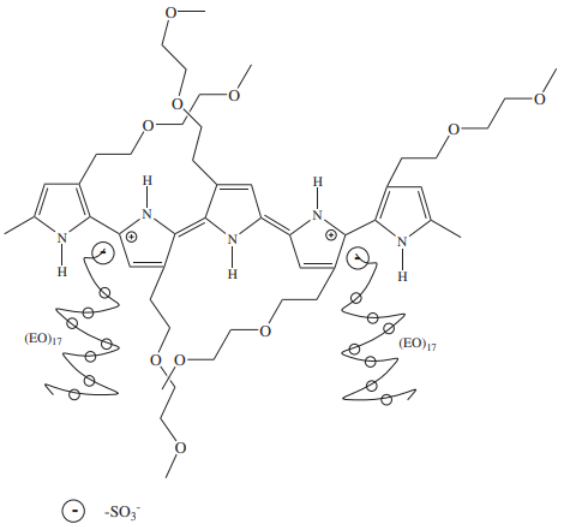


Figura 9. *Copolímero de pirroles polimerizados en presencia de un sulfonato de oligo(oxietilen-monometiléter) sintetizado por Constantini et al [49].*

Con base en los resultados previos y aprovechando que las estructuras moleculares de los PPEs pueden ser controladas químicamente y con la finalidad de mejorar la difusión de los iones Li^+, en este trabajo se propone la incorporación de cadenas con unidades etilenglicol en derivados de PPEs con funciones tanto de transporte de carga eléctrica como de difusividad iónica. Estos materiales podrían favorecer los mecanismos de intercalación, lo cual ha sido siempre una limitante en los sistemas convencionales.

2.4.4. Acoplamiento de Sonogashira

La reacción que más se utiliza para sintetizar PPEs es el acoplamiento cruzado de Sonogashira. Esta reacción, desarrollada por Sonogashira y colaboradores en 1975, consiste en la formación de enlaces C-C catalizados por paladio que acoplan a un carbono con hibridación *sp* de un alquino con un carbono con hibridación sp^2 de un haluro de arilo para formar un alquino di-sustituido. Existen diversas variantes en el mecanismo, incluyendo un proceso análogo que involucra al cobre catalítico como co-promotor de nucleófilos, en particular de cobre; acetiluros ce cobre (ver Figura 10) [50].

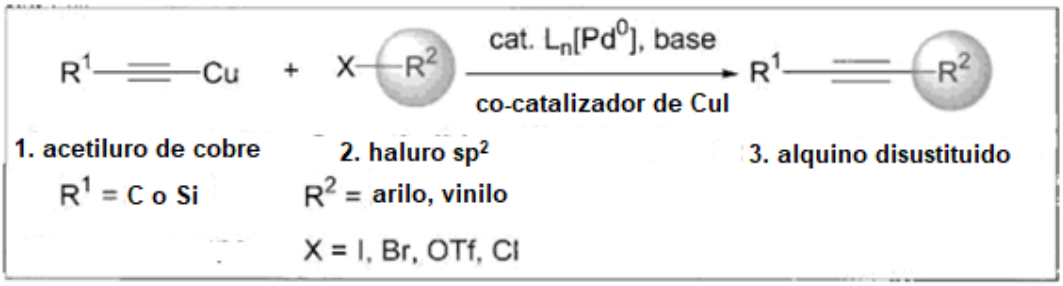


Figura 10. *Reacción general de acoplamiento de Sonogashira [50].*

La adición de sales de cobre como co-catalizador en la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira también tiene algunas desventajas, como la de incluir otro reactivo no amigable con el medio ambiente. Por ello, también se han creado otros procedimientos en los cuales no se utilizan sales de cobre. Sin embargo, estos

procedimientos sin cobre implican el uso en exceso de aminas (que a menudo incluso actúa como disolvente), lo cual representa una desventaja ambiental y económica en la metodología.

A la fecha, se desconoce el mecanismo exacto de la reacción de Sonogashira co-catalizada homogéneamente con cobre. Se cree que la reacción tiene lugar a través de dos ciclos catalíticos independientes, como se muestra en la Figura 11, donde una amina terciaria actúa como base [51].

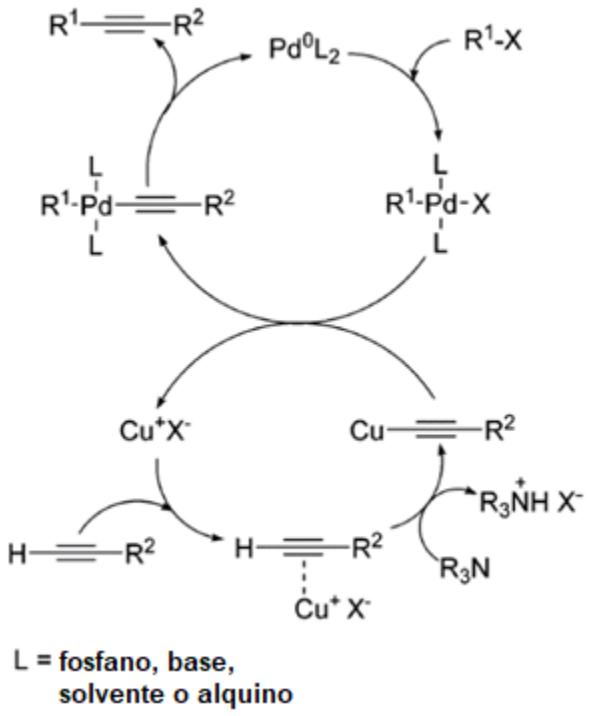


Figura 11. *Mecanismo de la reacción de Sonogashira co-catalizada con cobre [50].*

El ciclo catalítico con paladio (ciclo de Pd) comúnmente aceptado se basa en una adición oxidativa rápida de R^1-X (R^1 = arilo, hetarilo, vinilo; X = i, Br, Cl, OTf) al catalizador generado a partir del complejo de paladio inicial. Se cree que esto es Pd^0L_2 de 14 electrones, formado por la reducción de diferentes complejos de paladio (II) en las condiciones de reacción empleadas. El siguiente paso en el ciclo de Pd conectaría con el ciclo del co-catalizador de cobre (el ciclo de Cu). Por lo tanto, una

transmetalación que determina habitualmente la velocidad del acetiluro de cobre formado en el ciclo Cu generaría una especie $R^1Pd(-C{\equiv}CR^2)L_2$, que da al alquino acoplado final después de la isomerización *trans/cis* y la eliminación reductiva con la regeneración del catalizador.

El segundo ciclo de Cu aún se desconoce. Probablemente, la base (generalmente una amina) abstrae al protón acetilénico del alquino terminal, formando así un acetiluro de cobre en presencia de la sal de cobre (I). Sin embargo, es importante señalar que las aminas generalmente empleadas en esta reacción no son lo suficientemente básicas como para desprotonar el alquino y generar al nucleófilo aniónico que debería formar el acetiluro de cobre. Por lo tanto, un complejo de π-alquino-Cu, como se muestra en la Figura 12, podría estar involucrado en el ciclo, lo que hace que el protón del alquino sea más ácido para facilitar la abstracción [51].

El mecanismo de la reacción de Sonogashira libre de cobre tampoco es bien conocido. El primer paso sería la adición oxidativa de R^1-X al complejo de paladio (0) (Figura 10).

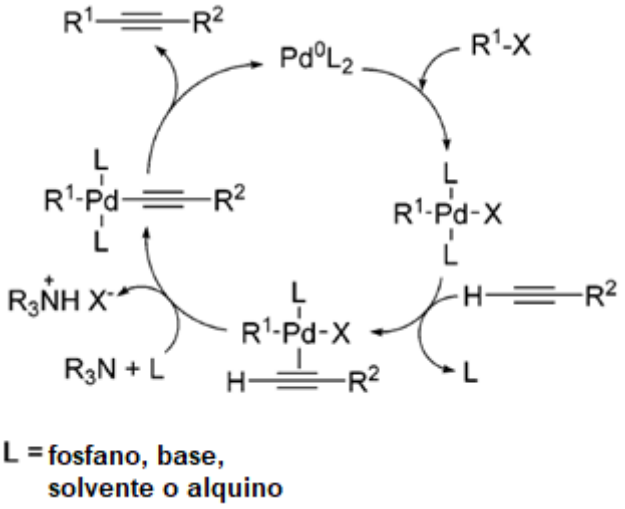


Figura 12. *Mecanismo de la reacción de Sonogashira libre de cobre [52].*

Sin embargo, el segundo paso aún se encuentra en debate. Como se mencionó anteriormente, las aminas generalmente empleadas por lo regular no pueden desprotonar al alquino para la reacción con el trans-R^1PdXL_2; por lo tanto, la complejación del alquino procede primero con el desplazamiento de un ligando para dar un complejo intermedio (η^2-RC≡CH) -$PdXL_2$. El alquino ligado sería más fácilmente desprotonado por la amina, formando el nuevo complejo R^1Pd-(-C≡ CR^2)L_2, que da el producto de acoplamiento R^1-C≡C-R^2 por eliminación reductora. En ausencia de cualquier amina, tiene lugar un paso de carbo-paladación, que conduce a complejos R^2-C ($PdXL_2$)═CH-R^1, presumiblemente por la formación de especies de PdXL(η^2-RC≡CH) [52].

2.4.4.1. Factores de la reacción

Hay diferentes tipos de factores que afectan directamente a las reacciones de acoplamiento de Sonogashira, los cuales involucran: la elección del halogenuro de arilo, los sustituyentes en éste, los tipos de catalizadores y el disolvente.

En el paso de adición oxidativa, las características del sustrato R^1-X son cruciales. Este paso es facilitado si X = I (I>br>Cl>F) o OTf y si la densidad electrónica se reduce en el enlace C-X por la presencia de grupos atractores de electrones.

Se debe tomar en consideración que el complejo de Pd(0) es rico en electrones y que la velocidad de la adición oxidativa del halogenuro de arilo se verá afectada por sus sustituyentes. Para que la adición oxidativa sea rápida, el halogenuro de arilo tiene que ser más electroatractor, mientras que si es electrodonador la adición será más lenta [53].

En la variante clásica, la reacción es catalizada por una mezcla de un catalizador de paladio, una sal de cobre y una amina, usualmente una amina terciaria como la trietilamina o piridina, aunque las aminas primarias e incluso las secundarias también se pueden utilizar. Se presume que el rol de la amina es doble: desprotona

al alquino, el cual después es metalado por la sal de cobre y también reduce el Pd(II) a Pd(0). Esta reacción puede ser muy selectiva, sin embargo, el catalizador de Pd(II) con el acetiluro de cobre tiende a dar lugar al homoacoplamiento del alquino con la mínima traza de aire u oxígeno; reacción conocida como de Glaser. Por otro lado, se han desarrollado nuevas variantes, incluyendo las que se basan en el uso del cobre o del paladio solamente o bien las que emplean catalizadores de níquel, hierro u oro [54].

Para que el disolvente sea apropiado este tiene que tener la capacidad de sustraer el protón del acetileno terminal. Se pueden utilizar aminas como la trietilamina y la dietilamina así como disolventes en conjunto como el tetrahidrofurano (THF), tolueno, DMF, etc. El THF es una buena opción debido a que es buen disolvente para difundir compuestos organometálicos.

El acoplamiento de Sonogashira libre de disolvente, es una variedad de síntesis de acoplamiento cruzado, por ejemplo de haluros de arilo *para*-sustituidos con trimetilsililacetileno o fenilacetileno empleando la fuerza mecánica de molinos de bolas de alta velocidad. Los grupos aromáticos yodo- y bromo-sustituidos tienen buenos resultados, mientras que los cloro- y fluoro-sustituidos no tienen actividad en la reacción de Sonogashira [55].

En este trabajo se presenta el desarrollo de cuatro electrodos orgánicos a base de cuatro diferentes polímeros tipo PPEs portadores de unidades etilenglicol para su aplicación en baterías de iones de litio. De esta manera, al utilizar compuestos orgánicos como electrodos, se pretende reducir el uso de metales pesados y de líquidos inflamables y corrosivos y así disminuir emisiones de CO_2. Asimismo, el uso de PPEs promovería la conductividad electrónica de la celda electroquímica debido a la alternancia de enlaces triples con dobles. Las unidades de etilenglicol presentes en los polímeros, ofrecerían mejor conductividad iónica la cual es indispensable para el óptimo funcionamiento de las baterías de iones de litio. Se sintetizarán un homopolímero y tres copolímeros por etapas, utilizando el acoplamiento de Sonogashira. Cada polímero tendrá diferente número de unidades

etilenglicol y diferentes niveles de conjugación, lo cual dará oportunidad a estudiar la relación estructura-propiedad.

3. Marco de referencia

3.1. Hipótesis

El uso de polímeros electroactivos de tipo PPEs portadores de cadenas etilenglicol permite la preparación de electrodos orgánicos alternativos para baterías basadas en iones litio.

Los electrodos a base de PPEs sustituidos con cadenas laterales etilenglicol ofrecerán una mejor intercalación de los iones Li^+ y mayor capacidad específica en celdas electroquímicas ion-litio. Además, debido a su buena estabilidad electroquímica, los PPEs actuarán como materiales resilientes (protectores) del electrodo, disminuyendo el daño inducido durante los procesos de inserción y extracción del litio. Estos polímeros (iónicos-electrónicos) aportarán soluciones ambientales en cuanto a la eliminación de compuestos líquidos inflamables (electrolitos) e intervalos de temperaturas de operación más amplios.

3.2. Objetivo general

Sintetizar nuevos materiales a base de polímeros *para*-fenilenetinilenos portadores de unidades etilenglicol e investigar su implementación en electrodos orgánicos de baterías recargables ion-Li.

3.2.1. Objetivos específicos

A continuación, se describen los objetivos específicos que dan lugar al cumplimiento del objetivo general del presente proyecto:

- Sintetizar y caracterizar cuatro polímeros conjugados del tipo PPEs portadores de cadenas etilenglicol empleando la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira.

- Elaborar electrodos orgánicos constituidos por los polímeros conjugados del tipo PPEs para su posterior implementación en celdas electroquímicas ion litio.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los electrodos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltametría cíclica (CV).
- Correlacionar la influencia de la estructura de las macromoléculas sobre las propiedades electroquímicas de los electrodos.

3.3. Justificación

La investigación del presente proyecto representa una alternativa a los materiales convencionales que se utilizan para la generación de electrodos de baterías ion-Li. Estos nuevos materiales podrían permitir la construcción de electrodos orgánicos flexibles de nueva generación y al mismo tiempo podrían servir como aglutinante protector, lo cual dará lugar a electrodos con mayor durabilidad y estabilidad. La originalidad de este proyecto radica en que son pocos los estudios que se han llevado a cabo para evaluar el uso de polímeros conjugados, y no existen reportes sobre polímeros del tipo PPEs como materiales activos en dispositivos electroquímicos. Además, este tipo de polímeros permiten investigar el efecto de tener en una misma estructura tanto conductividad iónica como electrónica de manera simultánea. En este aspecto, la propuesta contribuirá considerablemente en el entendimiento de los mecanismos de transferencia iónica y de carga eléctrica, así como del comportamiento de fases que ocurren entre las macromoléculas conjugadas. Además, los materiales con propiedades electroquímicas impulsarán el desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento y almacenamiento de energías limpias y renovables, mismas que podrán ser explotadas por diversos mercados.

4. Desarrollo experimental

En esta sección se describen las metodologías de síntesis de los precursores, como los monómeros y polímeros. Asimismo, se describen los protocolos previos a la síntesis (tratamientos de los disolventes y características de los reactantes). Posteriormente, se detalla cada una de las técnicas de caracterización empleadas, incluyendo metodologías, condiciones de medición, tratamiento de datos y cálculos.

4.1. Reactivos y disolventes

A continuación, se presentan los reactivos que se utilizaron en la etapa de síntesis de este trabajo. Todos los reactivos fueron adquiridos a través de la compañía Sigma-Aldrich y utilizados (en la mayoría de los casos) sin previa purificación. Algunas de las sustancias recibieron tratamientos previos a su uso; los cuales se describen de manera detallada en su correspondiente sección.

Ácido 2,5-dibromobenzoico, ácido 5-hidroxi-isoftálico, 2-(2-metoxietoxi)etan-1-ol, *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 4-dimetil aminopiridina (DMAP), *p*-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio, 4-(1-pirrolidyl)-piridina, ácido acético glacial, ácido clorhídrico, dicloro-bis (trifenilfosfina)paladio (II), 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etan-1-ol, fluoruro de tetrabutil amonio, imidazol, *terc*-butil-dimetilclorosilano, trimetilsilil acetileno, fluoruro de tetrabutilamonio, yoduro de cobre (I), carbonato de potasio, 2,5-dibromobenceno-1,4-diol.

Se emplearon como disolventes: hexano, trietilamina, cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, acetona, *N,N*-dimetilformamida (DMF) y metanol. Todos fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich y J.T. Baker. Estos disolventes fueron sometidos a tratamientos de purificación adicional (destilado, desecado, extracciones líquido-líquido, etc.) a excepción de los utilizados en la caracterización de las propiedades foto-físicas (mismos que fueron adquiridos a través de Sigma-Aldrich) y se utilizaron directamente al ser de grado

espectroscópico. A continuación, se mencionan los tratamientos adicionales realizados a ciertos disolventes para su uso posterior en la síntesis:

Cloruro de metileno/cloroformo empleado como co-disolvente en las reacciones: Se realizan tres extracciones líquido-líquido en un embudo de separación empleando una parte de agua por cada parte de disolvente (con el fin de extraer el metanol utilizado como agente estabilizante), se seca con $CaCl_2$, se destila, y se almacena en cloruro de calcio ($CaCl_2$) anhidro. Al momento de usarse, la siguiente etapa consiste en su destilación en hidruro de sodio (NaH) como agente secante, para lo cual se trasfiere el disolvente ($CHCl_3$ ó CH_2Cl_2) vía cánula del frasco con $CaCl_2$ y se transfiere a un matraz en el fondo de un sistema de destilación que contiene el NaH. Se mantiene en atmósfera inerte mientras la destilación ocurre. La destilación a reflujo transcurre por al menos 2 horas, luego el disolvente se colecta y finalmente puede transferirse mediante cánula al matraz de reacción.

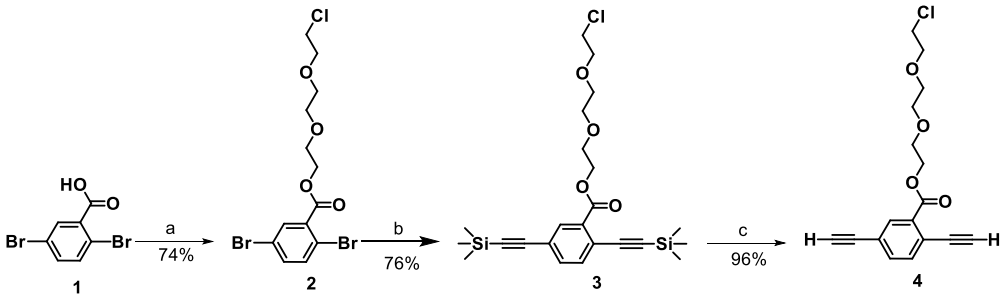
Trietilamina para las reacciones de acoplamiento de Sonogashira: Se transfiere mediante cánula, trietilamina (previamente almacenada en hidróxido de potasio (KOH)) a un matraz de dos bocas en el fondo de un sistema de destilación, el cual contiene grajeas de KOH. Se mantiene el sistema en atmósfera inerte y se destila al reflujo por al menos 2 horas antes de colectar. Se utiliza una columna Vigreux entre el matraz de dos bocas del fondo y la cabeza de destilación.

Para la caracterización espectroscópica y el análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) se utilizaron disolventes grado espectroscópico (Sigma-Aldrich). Para la caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN) se utilizaron: cloroformo deuterado y acetona deuterada (Sigma-Aldrich).

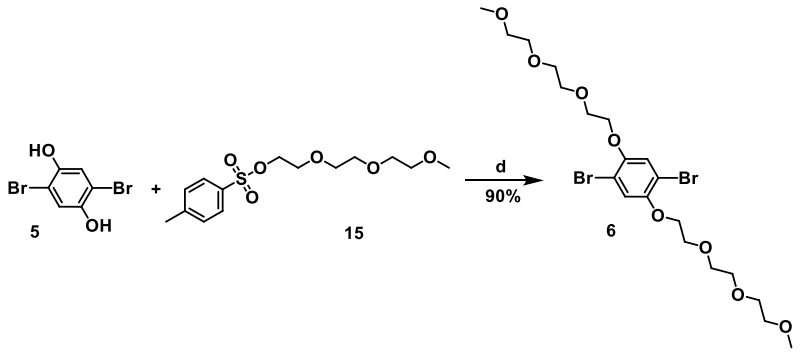
4.2. Ruta de síntesis

En este apartado se describe el desarrollo experimental implementado para la síntesis de los cuatro polímeros conjugados de tipo poli(*para*-fenilenetinileno), portadores de unidades etilenglicol (**HPBz**, **CPAlBz**, **CP2Bz** y **CPSBz**) y sintetizados mediante el acoplamiento cruzado de Sonogashira. En los Esquemas 1, 2, 3 y 4 se describen las rutas de síntesis empleadas para la obtención del

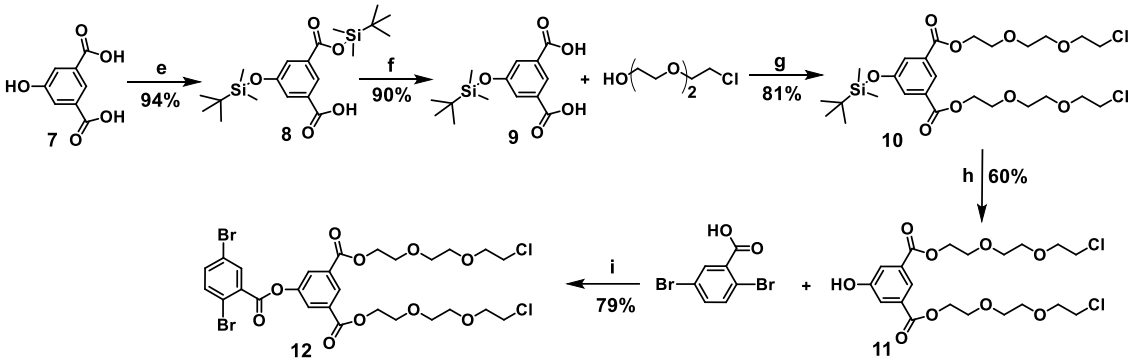
monómero *[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi) etil] 2,5-dietinilbenzoato* **4**, del monómero *1,4-dibromo-2.5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benceno* ***6*** y del monómero *bis(2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 5-((2,5-dibromobenzoil)oxi)isoftalato* **12**; así como de los polímeros sintetizados, respectivamente.



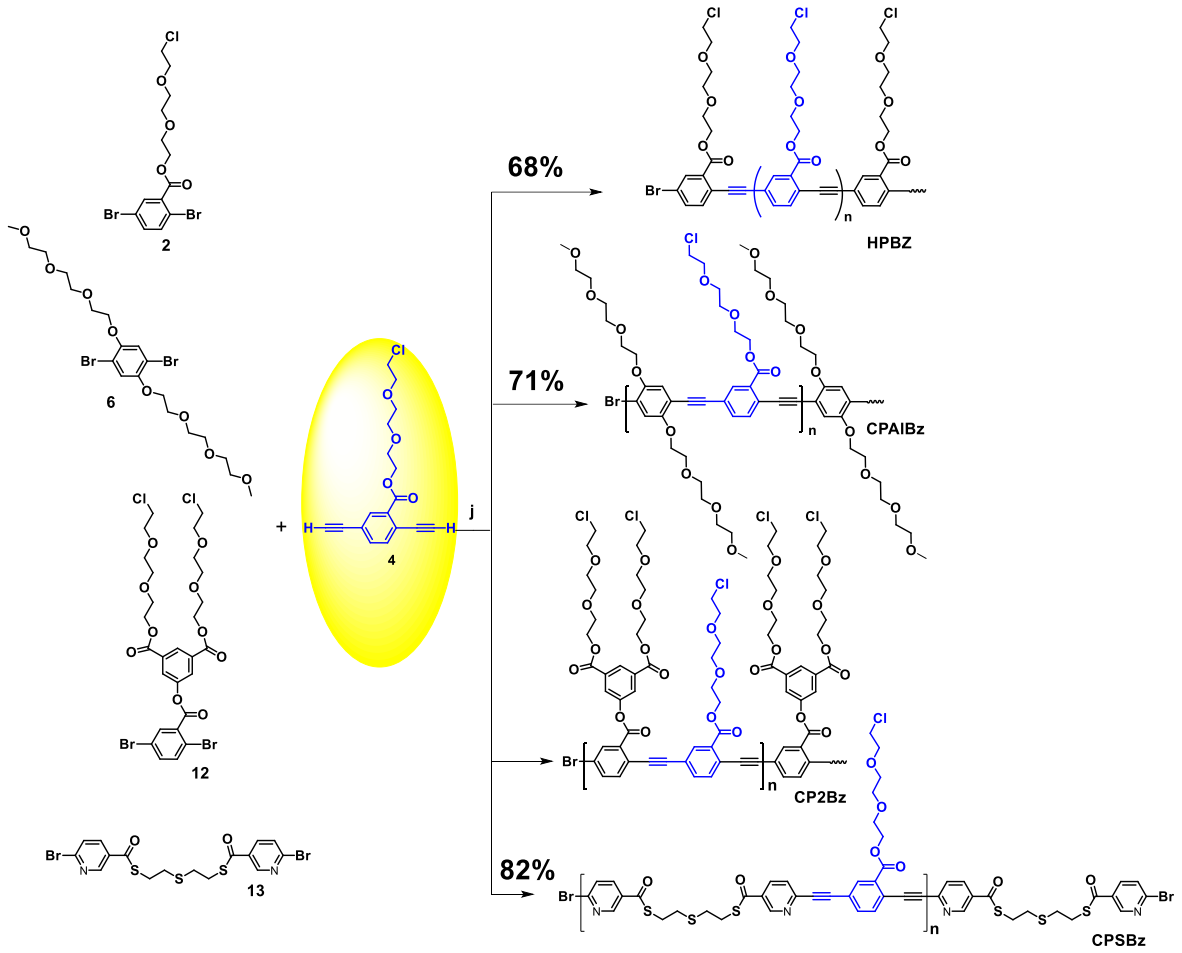
Esquema 1. *Ruta de síntesis del monómero [2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi) etil] 2,5-dietinilbenzoato 4: (a) DMAP/DCC/CH_2Cl_2/DMF, 40 °C, 16 h; (b) Pd(PPh_3)Cl_2/CuI/TMSA/Et_3N, 70 °C, 24 h; (c) TBAF/THF, T. ambiente, 3 min.*



Esquema 2. *Ruta de síntesis del monómero 1,4-dibromo-2.5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benceno 6: (d) K_2CO_3/DMF, 70 °C, 48 h.*



Esquema 3. *Ruta de síntesis para el monómero bis(2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etil) 5-((2,5-dibromobenzoil)oxi)ftalato 12: (e) Imidazol/DMF/TBDMSCl, 50-60 °C, 17 h; (f) THF/CH_3COOH/H_2O, T. ambiente, 20 h; (g) DCC/4-PPy/DPTS/CH_2Cl_2/DMF/50 °C, 72 h; (h) HCl (12 M)/acetona/THF/50 °C, 24 h; (i) DCC/4-PPy/DPTS/CH_2Cl_2/DMF/50 °C, 72 h.*



Esquema 4. *Ruta de síntesis para obtener los polímeros HPBz, CPAlBz, CP2Bz y CPSBz mediante la reacción de Sonogashira;* ***j****: $Pd(PPh_3)_2Cl_2/CuI/Et_3N/MeOH/CHCl_3$/70 °C.*

4.2.1. Procedimiento general para las esterificaciones mediadas por carbodiimidas que emplean el protocolo DCC/DPTS/4-PPy

Este procedimiento aplica para las esterificaciones empleadas en la síntesis de los precursores de los monómeros: 2,5-dibromobenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi] etilo, 2,5-dietinilbenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo y 5-[(2,5-dibromobenzoil)oxi] isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo]. En un matraz de dos bocas "**A**" de 250 mL se colocan: un agitador magnético y las cantidades correspondientes del alcohol y el ácido. Estas podrían variar, siendo por lo general 2.2:1 eq alcohol/ácido. Después, se conecta una válvula y un septa al matraz y se

satura el sistema con nitrógeno (N_2) por un espacio de 2 minutos. Por otra parte, en un matraz bola "**B**" de 100 mL se agregan las cantidades correspondientes de: 4-(1-pirrolidinil)-piridina (4-PPy) y de p-toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridinio (DPTS), se agrega un agitador magnético, se sella con septa y se satura con N_2 por un espacio de 2 minutos. Se utilizan como disolventes *N.N*-dimetilformamida (DMF) y cloruro de metileno (CH_2Cl_2) secos o recién destilados en relación 1:1 v/v. Una vez solubilizadas las materias primas, se transfieren con cánula el contenido del matraz "**B**" al matraz "**A**". Por último, se agrega la *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) a la mezcla de reacción disuelta en CH_2Cl_2 mediante cánula. El matraz de reacción debe de estar a aproximadamente 0 °C en un baño con hielos. El sistema se deja en agitación hasta que alcance la temperatura ambiente y posteriormente se lleva a calentamiento a 50 °C por 12 horas.

4.2.2. Procedimiento general para la preparación de reacciones de acoplamiento de Sonogashira

En un matraz "A**"** de dos bocas, provisto de agitador magnético y válvula de vidrio, se colocan el halogenuro de arilo y los catalizadores: yoduro de cobre (I), dicloro-bis (trifenilfosfina) paladio (II) ($Pd(PPh_3)Cl_2$). El matraz con válvula y septa se liofiliza por al menos 5 horas (cabe mencionar que, dependiendo del tipo de reacción, podría desde este punto también llevar la molécula diacetilénica, como en el caso de algunas polimerizaciones). En un matraz "B" (con válvula y agitador magnético se transfiere (mediante cánula) Et_3N previamente destilada y se le realiza un proceso de desgasificación (3 ciclos de vacío/N_2). Finalmente se deja el sistema bajo atmósfera inerte para transferir (utilizando cánula) el contenido del matraz "B" al matraz "A". Adicionalmente, si se requiere se agrega la cantidad designada de co-disolvente (metanol/cloroformo) seco y desgasificado y se mantiene en calentamiento (con agitación) a 60 °C por 30 minutos (con el objetivo de dar paso a la reducción de paladio (II) a paladio (0)). Por último, en un matraz C bajo atmósfera inerte (N_2), conteniendo el monómero acetilénico, se disuelve en Et_3N y se inyecta hacia el fondo de la solución del matraz "A", donde se observó de inmediato un cambio de color (a negro debido a la formación de sales de amonio). La mezcla de reacción permanece en agitación y calentamiento entre 70-80 °C (dependiendo del

tipo de reacción) durante 24 horas (para acoplamientos con trimetilsilil acetileno) o hasta 48 horas para polimerizaciones. La purificación se describe de manera particular (en cada macromolécula o co-monómero) en las siguientes secciones.

4.2.3. Síntesis de 2,5-dibromobenzoato de 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo (2)

En un matraz A de dos bocas de 250 mL provisto de un agitador magnético y una válvula para gas, se agregaron 2.00 g (7.1 mmol) de ácido 2,5-dibromobenzoico (**1**), 0.22 g (1.8 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y 1.80 g (10.7 mmol) de 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etan-1-ol (**14**) en 20 mL de la mezcla de disolventes CH_2Cl_2:DMF (8:2). La mezcla se mantuvo bajo atmósfera de N_2 a una temperatura de 0 °C durante 10 minutos. Por otro lado, en un segundo matraz B se agregaron 4.39 g (21.3 mmol) de DCC y 20 mL de la mezcla de disolventes bajo atmósfera de N_2. Posteriormente, se adicionó esta solución al matraz A que contenía la mezcla del ácido **1** con el DMAP y se mantuvo en agitación por 4 horas a una temperatura de 0 °C. Posteriormente, la reacción se calentó a 40 °C utilizando un condensador de reflujo bajo atmósfera de N_2 por 12 horas. La mezcla fue filtrada, se lavó tres veces con una solución de HCl 0.5 M y se secó con $MgSO_4$. Se filtró nuevamente y se concentró en un rotavapor. Finalmente, el producto crudo se purificó en una columna empacada con sílica gel utilizando como fase móvil CH_2Cl_2, para obtener 2.14 g (74%) de un aceite viscoso color amarillo. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.93 (d, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.44 (dd, J = 8.5 Hz, 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 4.49 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-α-O-C=O), 3.83 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-β-O-C=O), 3.75 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-β-Cl), 3.69 (s, 4H, CH_2-γ-O-C=O y CH_2-δ-O-C=O), 3.61 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-α-Cl). **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 164.83 (O=C-OR), 135.83 (C_{Ar}), 135.66 (C_{Ar}), 134.33 (C_{Ar}), 133.68 (C_{Ar}), 121.11 (C_{Ar}-Br), 120.63 (C_{Ar}-Br), 71.54 (-CH_2-), 70.81 (-CH_2-), 70.75 (-CH_2-), 69.06 (-CH_2-), 64.99 (<u>C</u>H_2-α-O-C=O), 42.85 (C-Cl).

4.2.4. Síntesis de 2,5-bis[(trimetilsilil)etinilen]benzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (3)

Considerando el procedimiento general para acoplamientos de Sonogashira de la Sección 4.2.2, se adicionaron las siguientes cantidades al medio de reacción: 0.70 g (1.6 mmol) de **2**, 0.005 g (0.024 mmol) de yoduro de cobre (I), 0.03 g (0.048 mmol) de $Pd(PPh_3)Cl_2$ y se disolvieron en 25 mL de Et_3N. El sistema se mantuvo en agitación, atmósfera de N_2 y calentamiento a 40 °C durante 30 minutos (para la formación del complejo penta-coordinado) y después se inyectaron 0.68 mL (4.8 mmol) de etiniltrimetilsilano (TMSA), operación que se realizó también en atmósfera inerte. Finalmente, el sistema se colocó en agitación, calentamiento a 70 °C y atmósfera inerte durante 24 horas. Después del tiempo de reacción, se filtró y se hicieron lavados con $CHCl_3$. Posteriormente se concentró en el rotavapor y se separó por cromatografía de columna empacada con sílica gel, empleando CH_2Cl_2 como fase móvil (Rf = 0.3). Se obtuvieron 0.56 g (76% de rendimiento) de un líquido color ámbar que corresponde al producto **3**. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.99 (s, 1H, Ar-H), 7.50 (s, 1H, Ar-H), 4.48 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-α-O-C=O), 3.84 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-β-O-C=O), 3.75 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-β-Cl), 3.69 (s, 4H, CH_2-γ-O-C=O y CH_2-δ-O-C=O), 3.69 (t, J = 6.6 Hz, 2H, CH_2-α-Cl), 0.26 (d, J = 5.4 Hz, 18H, Si-$(CH_3)_3$).

4.2.5. Síntesis de 2,5-dietinilbenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (4)

En un matraz bola de 100 mL con agitador magnético, se colocaron 0.56 g (1.2 mmol) de **3**, 10 mL de THF (como disolvente) y cuatro gotas de agua desionizada. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente. Luego se agregó 1.4 mL (5 mmol) de solución 1M de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en THF y se mantuvo en agitación durante 3 minutos. Finalmente se vertió el contenido del matraz a una columna empacada con sílica seca y se agregó THF como fase móvil. Se recuperó la primera fracción. Se concentró en el rotavapor además de una

posterior liofilización. Con este procedimiento se obtuvieron 0.31 g (97% de rendimiento) de un líquido color café que corresponde al producto **4**. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.08 (t, J = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.57 (d, J = 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 4.50 (m, 2H, CH_2-α-O-C=O), 3.85 (m, 2H, CH_2-β-O-C=O), 3.76 (t, J = 5.9 Hz, 2H, CH_2-β-Cl), 3.70 (s, 4H, CH_2-γ-O-C=O y CH_2-δ-O-C=O), 3.62 (t, J = 5.8 Hz, 2H, CH_2-α-Cl), 3.51 (s, 1H, , -C≡C-H), 3.22 (s,1H, -C≡C-H).

4.3. Síntesis del homopolímero tipo benzoato HPBz

Considerando el procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira de la Sección 4.2.2, se colocaron en un matraz bola de dos bocas, 0.30 g (0.69 mmol) de **2**, 0.002 g (0.009 mmol) de yoduro de cobre (I), 0.001 g (0.019 mmol) de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, y 0.20 g (0.63 mmol) de **4**. El matraz se selló y se liofilizó por al menos una hora. Posteriormente, se agregó 1 mL de una mezcla 1:1 de MeOH:$CHCl_3$ (secos, transferidos bajo atmósfera inerte y desgasificados) para así poder disolver el compuesto **4**, el cual presentó baja solubilidad en Et_3N. Se agitó por al menos 5 minutos y se agregaron 10 mL de Et_3N con cánula y bajo atmósfera inerte. La mezcla se mantuvo en agitación, calentamiento a 70 °C y atmósfera de N_2, durante 24 horas. Al terminar la reacción, la mezcla se filtró y se lavó con THF. Se destiló en el rotavapor para así eliminar el disolvente, se re-disolvió en una mínima cantidad de THF y se realizó precipitación en dietil éter frío. Por último, se hizo un lavado con agua al producto para eliminar las sales remanentes. Se obtuvo un sólido pastoso color amarillo (**HPBz**) con un rendimiento del 68%. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ_{max} = 395 nm. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.19 (br, s, 1H, Ar-H), 7.64 (br, s, 2H, Ar-H), 4.53 (br, s, 2H, CH2-α-O-C=O), 3.92-3.54 (br, H-etilenglicol).

4.4. Síntesis del copolímero CPAlBz

4.4.1. Síntesis del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis[2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi] benceno (6)

En un matraz de dos bocas de 250 mL se colocaron 3.00 g (11.19 mmol) de **5**, 8.19 g (235.0 mmol) de **15** (previamente sintetizado por el grupo de investigación [56]) y

4.64 g (33.59 mmol) de K_2CO_3 y un agitador magnético. Después, se conectó una válvula al matraz y se saturó el sistema con N_2. Se agregaron 30 mL de DMF seco. Una vez solubilizadas las materias primas, se calentó a 70 °C y agitó durante 48 horas. Más adelante, se destiló y secó totalmente la mezcla de reacción, se re-disolvió con CH_2Cl_2 y se hizo un par de lavados a la mezcla con H_2O y aproximadamente 500 mg de NaCl. Posteriormente, se secó la mezcla con $MgSO_4$ anhidro y se filtró. Por último, se destiló el disolvente en el rotavapor. Se obtuvieron 5.67 g (90% de rendimiento) de un líquido viscoso color café rojizo. El producto no requirió purificación posterior. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.13 (s, 2H, Ar-H), 4.13 – 4.08 (m, 4H, CH_2-α-O-Ar), 3.85 (dd, J = 5.5, 4.2 Hz, 4H, CH_2-β-O-Ar), 3.75 (dd, J = 5.8, 3.6 Hz, 4H, CH_2-γ-O-Ar), 3.69 – 3.60 (m, 12H, CH_2-δ-O-Ar, CH_2-ε-O-Ar y CH_2-ζ-O-Ar), 3.36 (s, 6H, -CH_3). **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 126 MHz) δ 150.44 (C_{Ar}-O), 119.28 (C_{Ar}), 111.48 (C_{Ar}-Br), 72.06 (-CH_2-), 71.20 (-CH_2-), 70.83 (-CH_2-), 70.69 (-CH_2-), 70.31 (-CH_2-), 69.68 ($\underline{C}H_2$-α-O-C_{Ar}), 59.14 (CH_3-)

4.4.2. Síntesis del copolímero CPAlBz

Considerando el procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira de la Sección 4.2.2, se colocaron en un matraz bola de dos bocas, las siguientes cantidades: 0.37 g (0.66 mmol) de **6**, 0.002 g (0.009 mmol) de yoduro de cobre (I), 0.013 g (0.019 mmol) de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, y 0.20 g (0.63 mmol) de **4**. El matraz se selló y la mezcla se liofilizó por al menos una hora. Posteriormente, se agregó 1 mL de una mezcla 1:1 de MeOH:$CHCl_3$ (secos y transferidos bajo atmósfera inerte). Se agitó la mezcla y una vez disueltos los reactivos, se agregaron 10 mL de Et_3N con cánula y bajo atmósfera inerte. La mezcla se mantuvo en agitación, calentamiento (a 70 °C) y atmósfera de N_2, durante 24 horas. Al término de la reacción, la mezcla se filtró para eliminar las sales de amonio y se lavó con $CHCl_3$. Se destiló la mezcla de disolventes, se re-disolvió en una mínima cantidad de $CHCl_3$ y se realizó la precipitación en dietil éter frío. Por último, se hizo un lavado con agua al producto para eliminar las sales remanentes. Se obtuvo un sólido pastoso color amarillo claro (**CPAlBz**) con un rendimiento del 71%. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λmax = 382 nm. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.71 (br, dd, Ar-H del benzoato), 7.53 (br, m, Ar-H del benzoato),

7.00 (br, s, Ar-H del bis-alcoxiglicol), 4.52 (br, m, CH_2-α-O-Ar del benzoato), 4.22 (br, t, CH_2-α-O-Ar del bis-alcoxiglicol), 4.10-3.60 (br, -CH_2-etilenglicol del benzoato y bis-alcoxiglicol), 3.49 (br, s, -CH_3 bis-alcoxiglicol).

4.5. Síntesis del copolímero CP2Bz

4.5.1. Síntesis del monómero 5-[(2,5-dibromobenzoil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo]

4.5.1.1. Síntesis del 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftalato de bis(*terc*-butildimetilsililo) (8)

En un matraz de dos bocas (de 250 mL) de fondo redondo, provisto de agitador magnético, se colocaron 2.06 g de (11.3 mmol) de ácido 5-hidroxi-isoftálico (**7**), 4.58 g (67.3 mmol) de imidazol y 6.84 g (45.4 mmol) de *terc*-butil-dimetilclorosilano (TBDMSCl). A continuación, se sellaron las bocas utilizando un tapón y una válvula y se saturó el sistema con gas N_2. Finalmente, se transfirieron (mediante cánula) 15 mL de *N,N*-dimetilformamida (DMF) y se colocó en una manta de calentamiento con temperatura controlada y agitación durante 17 horas a 60 °C. Posteriormente se agregaron 20 mL de solución saturada de cloruro de sodio en agua destilada y se realizaron 3 extracciones líquido-líquido en un embudo de separación empleando 60 mL de hexano. Se agregó 1 g de sulfato de magnesio anhidro a la fase orgánica, se agitó por 15 minutos y se filtró. Se concentraron las tres partes de hexano obtenidas en un rotavapor y finalmente se obtuvieron 4.11 g (94.3 % de rendimiento) de un sólido color blanco con un punto de fusión de 123 – 130 °C (**8**). **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.26 (t, J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 1.03 (d, J = 4.3 Hz, 18H, 9H de $(CH_3)_3$Si-OR y 9H $(CH_3)_3$C-Si-OOR), 0.39 (d, J = 4.3 Hz, 12H, 6H de $(CH_3)_2$Si-OR y 6H de $(CH_3)_2$Si-OOR). **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 101 MHz,) δ 169.89 (O=<u>C</u>-OH), 165.82 (O=<u>C</u>-OR), 156.07 (C-O-Ar), 133.31 (C-Ar), 126.11 (C-Ar), 124.71 (C-Ar), 25.85 (C-Si), 25.79 ((<u>C</u>$H_3)_3$Si-OR y de (<u>C</u>$H_3)_3$Si-OCOR), 25.75 (C-Si), -3.44 ((<u>C</u>$H_2)_2$Si-OR), -4.66 ((<u>C</u>$H_2)_2$Si-OCOR).

4.5.1.2. Síntesis del ácido 5-[(terbutildimetilsilil)oxi]isoftálico (9)

En un matraz de dos bocas (de 250 mL) de fondo redondo provisto de agitador magnético, se colocaron 3.00 g (5.715 mmol) de **8**; 11.76 mL (145.1 mmol) de THF, 35.3 mL (614.7 mmol) de ácido acético glacial y 11.8 mL (653.3 mmol) de agua destilada. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 3 horas y posteriormente se agregaron 50 mL de agua destilada fría, manteniendo el matraz en agitación y en un baño con hielo por 20 minutos. Posteriormente, la mezcla se filtró, se realizaron lavados con agua y el sólido se secó y liofilizó. Se obtuvieron 2.07 gramos (90% de rendimiento) de un polvo blanco con un punto de fusión de 194 – 205 °C (**9**). **RMN ^{1}H** [$(CD_3)_2CO$, 400 MHz] δ 8.33 (t, J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.72 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 1.04 (d, J = 1.1 Hz, 9H, de $(CH_3)_3C$-Si-OR), 0.29 [s, 6H, de $(CH_3)_2Si$-OR].

4.5.1.3. Síntesis del 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (10)

De acuerdo al procedimiento general de esterificación de la Sección 4.2.1, en un matraz de dos bocas "**A**" de 250 mL se colocaron 1.00 g (3.38 mmol) de **9**, 1.25 g (7.4 mmol) de **14** y un agitador magnético. Después, se conectó una válvula al matraz y se saturó el sistema con N_2. Por otra parte, en un matraz balón "**B**" de 100 mL se agregaron 0.13 g (0.88 mmol) de 4-PPy y 1.20 g (4.06 mmol) de DPTS. Se agregó un agitador magnético, se selló con septa y se saturó con N_2. Se utilizaron en el matraz "**A**" 5 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de DMF, mientras que en el matraz "**B**", fueron necesarios 5 mL de CH_2Cl_2. Una vez solubilizadas las materias primas, se transfirió (con cánula) el contenido del matraz "**B**" al matraz "**A**" y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación. Se colocó el sistema de reacción en un baño de hielo a aproximadamente 0 °C. Se disolvieron en un matraz **C** 1.74 g (8.45 mmol) de DCC en 5 mL de CH_2Cl_2 y se transfirieron a la mezcla de reacción mediante cánula. El sistema se dejó en agitación (bajo atmósfera inerte de N_2) hasta que se alcanzó la temperatura ambiente y posteriormente se llevó a calentamiento a 50 °C por 12 horas. Al término de la reacción, se agregaron 10 mL de H_2O, se agitó y se

filtró la mezcla. Se hicieron extracciones con CH_2Cl_2, se destiló y se secó totalmente. Finalmente la mezcla se re-disolvió nuevamente y se procedió a purificar mediante cromatografía de columna empacada con sílica gel, empleando una mezcla de hexano:acetato de etilo (1:1) como fase móvil. Rf = 0.7. Se obtuvieron 1.63 g (~81% de rendimiento) de un líquido viscoso color café (**10**). **^{1}H RMN** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.29 (t, J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.68 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.51 – 4.46 (m, 8H, CH_2-α-O-C=O), 3.87 – 3.83 (m, 8H, C), 3.77 – 3.73 (m, 8H, CH_2-α-Cl), 3.70 (dd, J = 4.0, 2.3 Hz, 16H, CH_2-γ-O-C=O y CH_2-δ-O-C=O), 3.61 (td, J = 5.9, 1.7 Hz, 8H, CH_2-β-Cl), 0.99 (s, 9H, $(CH_3)_3$C-Si-OR), 0.23 (s, 6H, $(CH_3)_2$Si-OR). **^{13}C RMN** ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 165.83 (O=<u>C</u>-OR), 157.09 (C-Ar), 131.93 (C-Ar), 119.82 (C-Ar), 119.20 (C-Ar), 71.54 (<u>C</u>H_2-γ-O-C=O), 70.81 (<u>C</u>H_2-δ-O-C=O), 70.77 (<u>C</u>H_2-β-O-C=O), 69.32 (<u>C</u>H_2-β-Cl), 64.60 (<u>C</u>H_2-α-O-C=O), 42.94 (<u>C</u>H_2-α-Cl), 30.89 (C-Si), 26.23 ((<u>C</u>$H_3)_3$-C-Si-OR), 24.68 ((<u>C</u>$H_3)_2$-Si-OR).

4.5.1.4. Síntesis del 5-hidroxiisoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (11)

En un matraz bola de 250 mL, se colocaron 1.63 g (2.73 mmol) de **10**, y se disolvieron en 27.7 mL de THF. Se agregaron 11.4 mL de acetona, y se mantuvo la mezcla en agitación por 10 minutos, de manera que el compuesto **10** se disolviera totalmente. Después se agregaron 2.0 mL (65.4 mmol) de HCl, y se calentó a 50 °C durante 24 horas. Más adelante, se eliminaron los disolventes en el rotavapor, quedando únicamente parte del H_2O de la solución ácida. Se realizaron un par de lavados con agua hasta pH neutro y la fase orgánica se extrajo con CH_2Cl_2. Se eliminó el disolvente en el rotavapor, se disolvió nuevamente el producto en bruto en CH_2Cl_2 y se purificó por cromatografía de columna empacada con sílica gel usando CH_2Cl_2 como fase móvil. Rf = 0.8 (en CH_2Cl_2). Se obtuvieron 0.80 g de un líquido café claro viscoso (60 % de rendimiento) (**11**). **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.19 (t, J = 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 4.50 – 4.45 (m, 4H, CH_2-α-O-C=O), 3.86 – 3.82 (m, 4H, CH_2-α-Cl), 3.73 – 3.66 (m, 16H, CH_2-β-O-C=O, CH_2-γ-O-C=O, CH_2-δ-O-C=O y CH_2-ε-O-C=O). **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 165.84

(O=C-OR), 156.77 (C-Ar), 131.78 (C-Ar), 122.76 (C-Ar), 121.19 (C-Ar), 71.54 (CH$_2$-γ-O-C=O), 70.79 (CH$_2$-δ-O-C=O), 70.46 (CH$_2$-β-O-C=O), 69.36 (CH$_2$-β-Cl), 64.52 CH$_2$-α-O-C=O), 42.88 (CH$_2$-α-Cl).

4.5.1.5. Síntesis del 5-[(2,5-dibromobenzoil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (12)

De acuerdo al procedimiento general de esterificación de la Sección 4.2.1, en un matraz de dos bocas "**A**" de 250 mL, se colocaron: un agitador magnético, 0.20 g (0.71 mmol) de ácido 2,5 dibromobenzoico **1** y 0.34 g del compuesto **11**. Después, se ajustó una válvula al matraz y se saturó el sistema con N_2. Por otra parte, en un matraz balón "**B**" de 100 mL, se pesaron 0.014 g (0.092 mmol) de 4-PPy y 0.13 g (0.426 mmol) de DPTS. El matraz que tenía ya el agitador magnético, se selló con septa y se saturó con N_2. Se agregaron al matraz "**A**" 5 mL de CH_2Cl_2 y 10 mL de DMF, mientras que al matraz "**B**", 5 mL de CH_2Cl_2. Una vez solubilizadas las materias primas, se transfirió con cánula el contenido del matraz "**B**" al matraz "**A**" y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación. Se colocó el sistema de reacción en un baño de hielo a aproximadamente 0 °C. Se disolvieron en un matraz **C** 0.18 g (0.89 mmol) de DCC en 5 mL de CH_2Cl_2 y se transfirieron a la mezcla de reacción mediante cánula. El sistema se dejó en agitación bajo atmósfera de N_2 hasta que se alcanzó la temperatura ambiente y posteriormente se llevó a calentamiento a 50 °C por 72 horas. Al término de la reacción, se agregaron 10 mL de H_2O, se agitó y se filtró la mezcla. Se hicieron extracciones con CH_2Cl_2, se destiló y finalmente se procedió a purificar mediante cromatografía de columna empacada con sílica gel, empleando una mezcla de hexano:acetato de etilo (1:1) como fase móvil. Rf = 0.7. Se obtuvieron 0.23 g (~79% de rendimiento) de un líquido viscoso color café (**12**). **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.65 (t, J = 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.18 (d, J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.12 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 4.55 – 4.51 (m, 4H, CH$_2$-α-O-C=O), 3.88 – 3.85 (m, 4H, CH$_2$-α-Cl), 3.75 (t, J = 5.8 Hz, 4H, CH$_2$-β-O-C=O), 3.70 (dq, J = 3.1, 1.8 Hz, 8H CH$_2$-γ-O-C=O y CH$_2$-δ-O-C=O), 3.61 (t, J = 5.9 Hz, 4H, CH$_2$-β-Cl). **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 101 MHz) δ 164.87 (O=C-OR), 162.81 (O=C-OR), 150.51 (C-O-Ar), 136.71 (C-Ar), 136.34 (C-

Ar), 134.95 (C-Ar), 132.35 (C-Ar), 128.88 (C-Ar), 127.39 (C-Ar), 121.48 (C-Ar), 121.41 (C-Ar), 71.56 (CH$_2$-γ-O-C=O), 70.82 (CH$_2$-β-O-C=O y CH$_2$-β-Cl), 69.25 (CH$_2$-δ-O-C=O), 64.86 (CH$_2$-α-O-C=O), 42.90 (CH$_2$-α-Cl).

4.5.2. Síntesis del copolímero CP2Bz

Considerando el procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira de la Sección 4.2.2, se colocaron en un matraz bola de dos bocas, 0.23 g (0.34 mmol) de **12**, ~ 1mg (0.005 mmol) de yoduro de cobre (I), 0.006 g (0.009 mmol) de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, y 0.1 g (0.31 mmol) de **4**. La mezcla contenida en el matraz con válvula y septa se liofilizó por al menos una hora. Posteriormente, se agregó 1 mL de una mezcla 1:1 de MeOH:$CHCl_3$ (secos y transferidos bajo atmósfera inerte). Luego se agregó 1 mL de THF anhidro y desgasificado. La muestra fue agitada hasta disolver los reactivos, se agregaron 10 mL de Et_3N con cánula y bajo atmósfera inerte. La mezcla se mantuvo en agitación, calentamiento (a 70 °C) y atmósfera de N_2, durante 48 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se lavó con $CHCl_3$. El disolvente fue eliminado en el rotavapor y el producto se re-disolvió en una mínima cantidad de $CHCl_3$ y se realizó la precipitación en dietil éter frío. Por último, se hizo un lavado con agua al producto para eliminar las sales remanentes. Se obtuvo un sólido pastoso color amarillo (**CP2Bz**). **UV-Vis** ($CHCl_3$) λmax = 383 nm. **RMN ^{1}H** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.25-7.43 (br, Ar-H), 4.53 (br, s, CH$_2$-α-O-C=O), 4.05-3.55 (br, -CH$_2$-etilenglicol).

4.6. Síntesis del copolímero CPSBz

Considerando el procedimiento general para el acoplamiento de Sonogashira de la Sección 4.2.2, se colocaron en un matraz bola de dos bocas, 0.36 g (0.69 mmol) de **13** (previamente sintetizado por el grupo de investigación [57]), 0.002 g (0.009 mmol) de yoduro de cobre (I), 0.014 g (0.02 mmol) de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, y 0.20 g (0.63 mmol) de **4**. El matraz con válvula y septa se liofilizó por al menos una hora para eliminar la humedad remanente. Posteriormente, se agregó 1 mL de una mezcla 1:1 de MeOH:$CHCl_3$ (secos y transferidos bajo atmósfera inerte). Luego se agregó 1 mL de THF anhidro y desgasificado. Se agitó la mezcla hasta la disolución de los

reactivos, se agregaron 10 mL de Et_3N con cánula y bajo atmósfera inerte. La mezcla se mantuvo en agitación, calentamiento a 70 °C y atmósfera de N_2, durante 48 horas. Al terminar el tiempo de reacción, la mezcla se filtró para eliminar la mayor parte de las sales de amonio y se lavó con THF. Se eliminó el disolvente en el rotavapor, se re-disolvió en una mínima cantidad de THF y se realizó la precipitación en metanol. Por último, se hizo un lavado con agua al producto para eliminar las sales remanentes. Se obtuvo un sólido pastoso color naranja (**CPSBz**), con un rendimiento del 82%. **UV-Vis** ($CHCl_3$) λ_{max} = 315 nm. **^{1}H RMN** ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.95 (br, d, J = 25.3 Hz, 4 Ar-H_{pyr}), 7.98 (br, d, J = 17.2 Hz, 2 Ar-H_{pyr} y 1 H Ar-$H_{benzoato}$), 7.23 (br, s, 2H Ar-$H_{benzoato}$), 4.45 (br, s, CH_2-α-O-C=O), 3.96-3.33 (br, -CH_2-etilenglicol), 3.03-2.83 (br, -CH_2-S).

4.7. Técnicas de caracterización

A continuación, se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. Se describen los procedimientos, los equipos empleados, el tratamiento previo de las muestras y las condiciones de caracterización.

4.7.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C

La espectroscopia de RMN es una técnica que se utiliza para observar campos magnéticos locales alrededor de un núcleo atómico. La muestra se coloca en un campo magnético y la señal de RMN se produce por la excitación del núcleo de la muestra con ondas de radio cuando el campo magnético alcanza una determinada fuerza la cual es detectada con receptores sensibles. El campo magnético intramolecular alrededor de un átomo en una molécula cambia la frecuencia de resonancia, por lo tanto, da acceso a detalles de la estructura electrónica de la molécula y de sus grupos funcionales individuales. Se llevó a cabo la caracterización de RMN de ^{1}H y ^{13}C para elucidar las estructuras químicas de los productos e intermediarios, ya sea líquidos o sólidos, del proceso de síntesis de este trabajo. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro modelo Bruker Biospin de 400 MHz. Como referencia interna se utilizó el tetrametilsilano (TMS). Las muestras se

analizaron a temperatura ambiente usando $CDCl_3$ como disolvente para la mayoría de las moléculas, excepto para el intermediario **9**, para el cual se utilizó $(CD_3)_2CO$. Las frecuencias a las que se registraron los espectros fueron de 400 MHz para RMN ^1H y de 101 o 126 MHz para RMN ^{13}C.

4.7.2. Cromatografía de Permeación en Gel

Para la obtención de los pesos moleculares de los polímeros, se utilizó un equipo de cromatografía Waters 150C, columna Styregel 10^3, 10^5 y 10^6 Å. Las muestras se pasaron previamente por un filtro de teflón Ø = 0.45 µm. Se inyectaron 100 µL de muestra en THF a una concentración de 5 mg/mL a una velocidad de 1 mL/min a 30 °C. Se utilizó un detector de UV con una longitud de onda de 248 nm, para la curva de calibración se utilizó un estándar de poli(estireno) monodisperso.

4.7.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

La espectroscopia de UV-Vis se utilizó para caracterizar cualitativamente a los polímeros, observando la banda de absorbancia característica. Los espectros de absorción en el ultravioleta-visible en solución se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-Vis Agilent en un rango de onda de: 250-700 nm utilizando $CHCl_3$ (grado espectroscópico) además de cubetas de cuarzo con paso óptico de 1cm.

4.7.4. Voltametría cíclica en solución

La determinación de los potenciales de oxidación (E_{ox}) y reducción (E_{red}) de los polímeros se realizó por voltametría cíclica usando un potenciostato/galvanostato ACM Gill AC acoplado a una celda C3 de Basi provisto de un sistema de tres electrodos: un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar (AE) de alambre de platino y un electrodo de trabajo (WE) de carbón vítreo. Las moléculas a analizar se prepararon a una concentración de ~$5x10^{-4}$ M en CH_2Cl_2 anhidro (secado con NaH y recién destilado). El electrolito empleado fue una

solución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($TBAPF_6$) en CH_2Cl_2 anhidro. Las pruebas se realizaron bajo una atmósfera de N_2.

Se realizó un pre-tratamiento a la superficie del WE con el fin de obtener resultados reproducibles. El protocolo empleado para el tratamiento del electrodo fue el siguiente: se emplearon almohadillas para pulir (kit de pulido BASi) como substratos sobre los cuales se aplica una suspensión de partículas (alúmina). El WE es inicialmente pulido con papel lija (grado 2400), con el fin de remover defectos estructurales. Posteriormente, el segundo pulido se hace empleando la almohadilla Texmet y las suspensiones de partículas de alúmina de diferentes tamaños (primero de 15 µm, después 6 µm, luego 3 µm y por último 1 µm). Una vez que se realizó el pulido, la superficie del electrodo se lavó con agua destilada. Después del lavado, el electrodo fue colocado en un baño de ultrasonido en agua destilada por varios minutos para asegurar una completa remoción de las partículas de alúmina.

4.8. Preparación de electrodos compuestos

Para la preparación de electrodos a base de los polímeros conjugados PPEs como materiales activos (materiales redox) para baterías ion litio (ver Figura 13), fue utilizado carbón conductor CSP como aditivo, el cual además proporciona las características de porosidad necesaria para favorecer el transporte de iones litio desde el electrolito hasta los sitios activos (sitios redox) de las macromoléculas. Cabe mencionar, que dentro de las características particulares de las macromoléculas sintetizadas se encuentran las cadenas de unidades etilenglicol, de las cuales se espera que faciliten la aglomeración de las partículas CSP (con un tamaño de partícula promedio de 40 nm, adquirido de Denka Singapore) y de esta forma sea posible evitar el uso del clásico fluoruro de polivinilideno (PVDF) utilizado como aglomerante en la preparación de electrodos. La preparación de los electrodos fue realizada en dos etapas; la primera de ellas consiste en la disolución de los polímeros conjugados en THF mediante agitación magnética constante a 50 °C durante 1 hora, posteriormente se agrega 20 %w de carbón conductor CSP (previamente secado 120 °C y 200 mbar por 24 horas), este proceso fue realizado

en viales de vidrio con un agitador magnético recubierto de teflón y se mantuvo agitación vigorosa por dos horas a una temperatura de 50 °C, para garantizar de esta manera la homogeneidad de las muestras. En la segunda etapa de preparación de los electrodos, las soluciones preparadas fueron depositadas por *casting* sobre los colectores de corriente (láminas de aluminio recubiertas por carbón conductor) y secados a 120 °C y 200 mbar por 24 horas para garantizar la remoción del disolvente, y evitar reacciones secundarias por su interacción con otros componentes de las celdas durante el análisis electroquímico (ver Figura 14). Los electrodos preparados fueron nombrados de acuerdo a su composición de macromoléculas **HPBz**, **CP2Bz**, **CPAlBz**, y **CPSBz** con CSP como: **HPBz-CSP**, **CP2Bz-CSP**, **CPAlBz-CSP** y **CPSBz-CSP**, respectivamente.

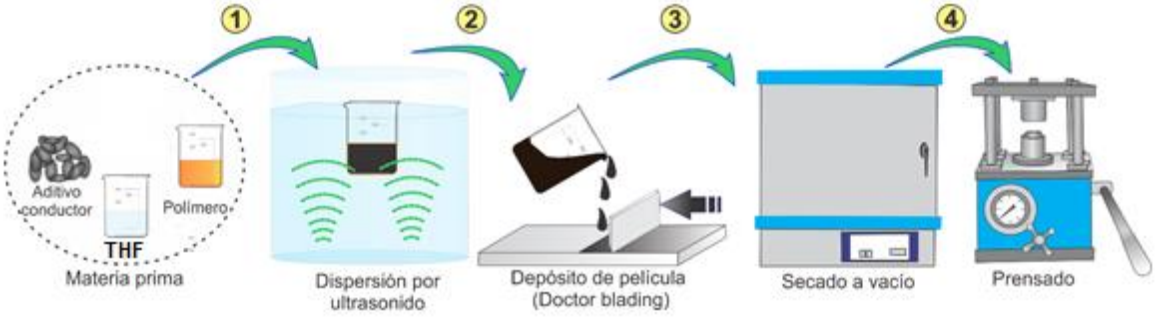


Figura 13. *Etapas de preparación de electrodos.*

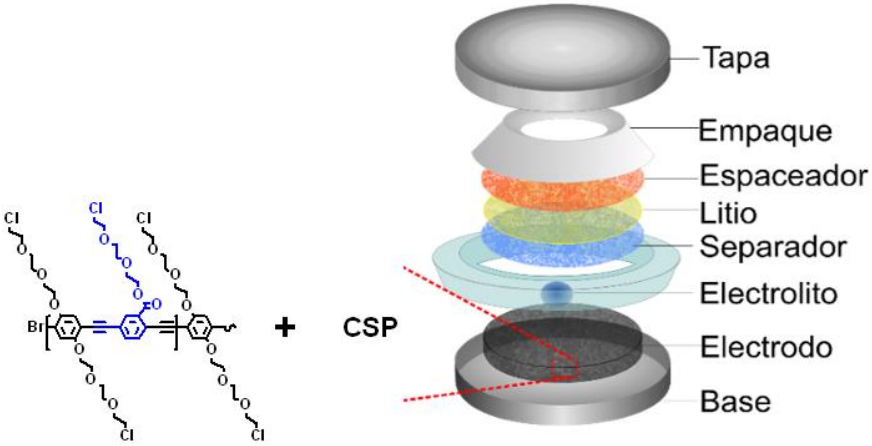


Figura 14. *Ejemplo de dispositivo ensamblado.*

4.8.1. Caracterización electroquímica de cátodos (polímero-CSP) como material activo.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica ECC-Combi de dos electrodos (EL-CELL) con litio metálico como contraelectrodo (ánodo) y electrodo de referencia, y una fibra de vidrio (Grado GF/C260 mm de espesor) Whatman, como separador. El electrolito usado fue 1 M $LiPF_6$ en carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dimetilo (EC/PC/DMC 1:1:1 %V). Las celdas se ensamblaron dentro de una caja de guantes llena de argón (MBraun UNILab, contenido de H_2O y O_2 <0.5 ppm). Después de 10 horas de estabilización (reposo) las celdas fueron caracterizadas por: voltametría cíclica a 0.1 mVs^{-1} y las pruebas de carga-descarga galvanostáticas se llevaron a cabo en la ventana de potencial de 0 a 3 V vs Li^0/Li^+. Se realizaron mediciones de EIS aplicando una perturbación de amplitud de 10 mV en el rango de frecuencia de 1 MHz a 10 mHz en condiciones de potencial de circuito abierto (OCV) en voltaje de descarga (antes de cada medición, el sistema se estabilizó durante 5 minutos). Los datos experimentales se normalizaron a la masa de los electrodos compuestos (polímero-CSP). Todas las técnicas electroquímicas descritas anteriormente se realizaron en un VMP3 Multi-Potenciostato/Galvanostato de Bio-Logic Science Instruments equipado con un módulo de espectroscopia de impedancia.

5. Discusión de resultados

5.1. Síntesis de monómeros y polímeros

Los polímeros portadores de unidades etilenglicol, identificados anteriormente como **HPBz**, **CPAlBz**, **CP2Bz** y **CPSBz**, fueron obtenidos mediante la reacción de poli condensación cruzada de Sonogashira por el efecto catalítico del paladio (0). Los monómeros empleados en las diferentes polimerizaciones, se sintetizaron empleando diversas rutas de síntesis. Dado que la reacción de polimerización involucra el acoplamiento de un arilo con terminaciones acetilénicas y un arilo con terminaciones halogenadas, ya sea con bromo o iodo, la estrategia consistió en sintetizar un (glicol)benzoato con terminaciones acetilénicas en las posiciones 2,5 y una serie de monómeros 2,5-dibromados con diferentes sustituyentes, ya sea con grupos benzoato o alcoxi, y portadores de diferentes números de cadenas de unidades etilenglicol; esto debido a que se estudió el efecto del número de cadenas etilenglicol en las ramificaciones sobre la conductividad iónica en los electrodos.

En la primera etapa, se sintetizó el monómero [2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi) etil] 2,5-dietinilbenzoato (**4**) portador de una cadena etilenglicol y dos grupos acetileno a partir del reactivo comercial ácido 1,4 dibromo benzoico **1** (Esquema 1). En una segunda etapa, se obtuvo el monómero 1,4-dibromo-2,5-bis(2- (2- (2-metoxietoxi) etoxi) etoxi) benceno (**6**) con dos cadenas etilenglicol y dos terminaciones bromo en posición 1 y 4 del anillo aromático, a partir del producto comercial 2,5-dibromohidroquinona **5** (Esquema 2). Posteriormente, en la tercera etapa, se llevó a cabo la síntesis de un segundo monómero bis(2-(2-(2-cloroetoxi) etoxi) etil) 5-((2,5-dibromobenzoil) oxi) isoftalato (**12**) portador de dos cadenas etilenglicol utilizando como materia prima el producto comercial ácido 5-hidroxiisoftálico **7** (Esquema 3). Finalmente, tras obtener los monómeros, se sintetizaron los cuatro polímeros mediante la reacción de acoplamiento Sonogashira del monómero diacetileno **4** con los cuatro diferentes co-monómeros dibromados: **2**, **6**, **12** y **13** (Esquema 4) [58].

A continuación, se presenta la discusión de la ruta de síntesis y la caracterización mediante RMN, tanto de los monómeros como de los polímeros obtenidos en este trabajo. El proceso de síntesis se discutirá con los espectros más representativos; para ver una asignación más detallada de cada producto de la ruta de síntesis, referirse a la sección del Apéndice de este documento.

5.1.1. Síntesis del 2,5-dietinilbenzoato de 2-(2-(2- cloroetoxi)etoxi)etilo (4)

5.1.1.1. Ruta de síntesis

La primera etapa (Esquema 1) consistió en la obtención del éster **2** utilizando el método de esterificación de Steglich [59], tratando al ácido 2,5-dibromobenzoico **1** con 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etan-1-ol en presencia de DMAP (catalizador) y DCC (agente de esterificación) en una solución de CH_2Cl_2:DMF (8:2) para dar lugar al éster (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo) 2,5-dibromobenzoato de **2** con un 74% de rendimiento. En la Figura 15 se describe el mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich.

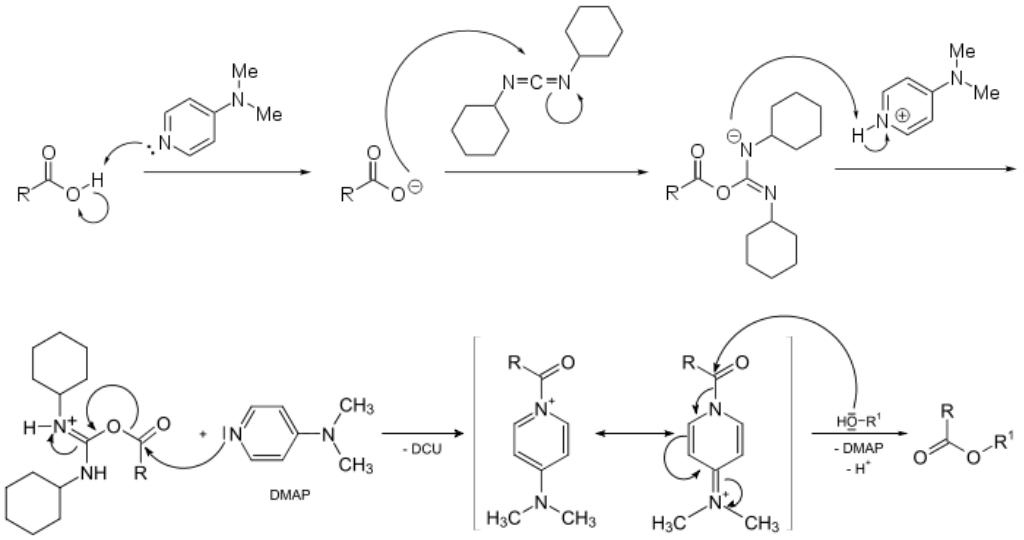


Figura 15. *Mecanismo de reacción general de la esterificación de Steglich [59].*

Como se puede apreciar en la Figura 15, el DMAP sustrae un protón del ácido carboxílico, de tal forma que la DCC y el carboxilato forman un intermediario *O*-acilisourea, el cual ofrece una reactividad similar al correspondiente anhídrido del ácido carboxílico. El DMAP, el cual es un nucleófilo fuerte, reacciona con la *O*-acilisourea produciendo una amida reactiva "éster reactivo". Este intermediario, a pesar de que no puede formar productos secundarios intramoleculares, reacciona rápidamente con los grupos alcohol. Mientras tanto, el DMAP actúa como un reactivo de transferencia y en una reacción subsecuente con el alcohol se produce el éster deseado [59].

Subsecuentemente, el éster **2** fue sometido a una reacción de acoplamiento de Sonogashira (ver mecanismo en la sección 2.4.4 de este documento) al tratarlo con 2 equivalentes de trimetilsililacetileno, dando lugar al precursor bis trimetilsilil **3** con un 76% de rendimiento. Finalmente, se obtuvo el monómero deseado **4** con un 97% de rendimiento al desproteger los alquinos terminales con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en una solución de THF/H_2O (dada la afinidad electrónica del flúor por el silicio [60]). En la reacción de desprotección, la cual ocurre generalmente en tiempos cortos (3 minutos), se forma un intermediario de fluorosilicato pentavalente, que después es eliminado en forma de fluoruro de trimetilsililo (con el correspondiente contra-ión), mientras que el agua permite la protonación para regenerar la función acetilénica.

5.1.1.2. Caracterización mediante RMN

En la Figura 16 se presentan los espectros RMN ^{1}H de los precursores **2** y **3** y el monómero diacetileno **4**. En todos los casos, se pueden observar los desplazamientos químicos asociados a los protones de la cadena portadora de unidades etilenglicol en δ = 3.60, 3.70, 3.76, 3.84 y 4.49 ppm, correspondientes a los protones del Cα al cloro (i); los protones de los Cγ y δ al éster (f, g); protones del Cβ al cloro (h); protones del Cβ al éster (e) y los protones del Cα al éster (d), respectivamente. Esta última señal es la que corrobora la sustitución de la cadena con unidades dietilenglicol y la formación del éster, como es de esperarse todas las

señales glicólicas no presentan variaciones significativas en cuanto a los desplazamientos químicos entre las moléculas **2**, **3** y **4**. Los espectros de RMN ^{13}C de cada uno de los productos se muestran en el Apéndice de este documento.

En cuanto a las señales aromáticas, los protones asociados a las posiciones 3, 4 (b, c) en el anillo aromático del ácido 2,5-dibromobenzoico **1** (espectro no mostrado), éstos inicialmente aparecen en **2** como un par de dobletes entre δ = 7.44-7.51 ppm debido a que el protón del ácido –OH tiene acoplamiento a larga distancia. Sin embargo, tras su esterificación ambos protones resuenan dando un singulete como señal en δ = ~7.5 ppm (tanto en **3** como en **4**, dado que los protones en esas moléculas son químicamente equivalentes), mientras que el protón de la posición 6 solo se desplaza hacia campos bajos debido al ambiente químico del TMSA. Las diferencias significativas entre este conjunto de moléculas pueden notarse al pasar de **2** a **3** en el acoplamiento de Sonogashira por la aparición de los protones del trimetilsilil como dos singuletes que integran para 18 protones, resonando en δ = 0.26 ppm aproximadamente (l y l´). Por último, en la molécula **4** se puede observar la aparición de un par de protones (j, k) correspondientes al alquino terminal en δ = 3.22 y 3.51 ppm, así como la ausencia de los protones de los metilos del TMS, lo cual confirma la estructura esperada tras la desprotección.

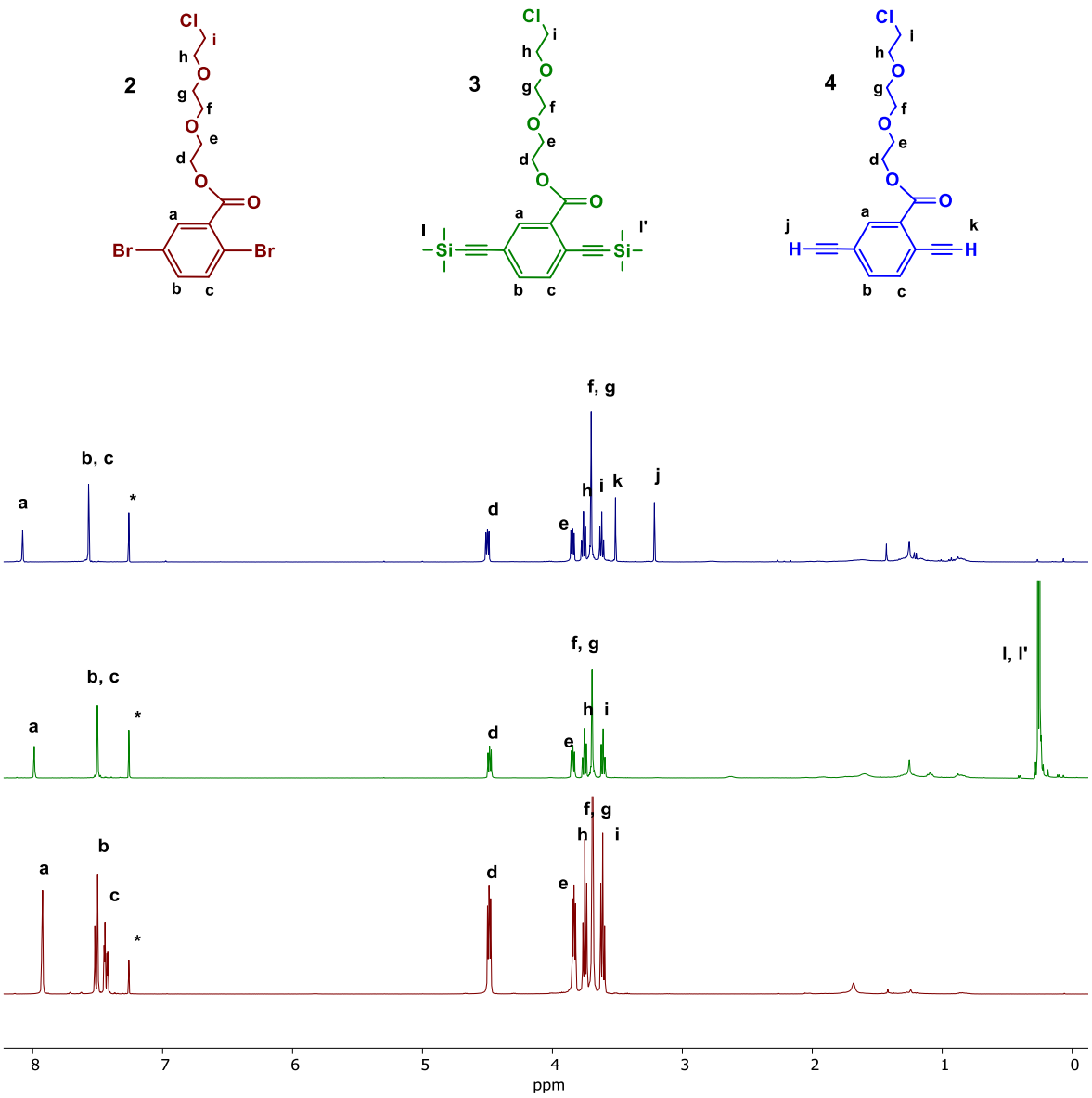


Figura 16. *Estructuras, asignación y espectros RMN ^{1}H del monómero (2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo) 2,5-dietinilbenzoato* ***4*** *y los precursores* ***2*** *y* ***3*** *en $CDCl_3$ (*).*

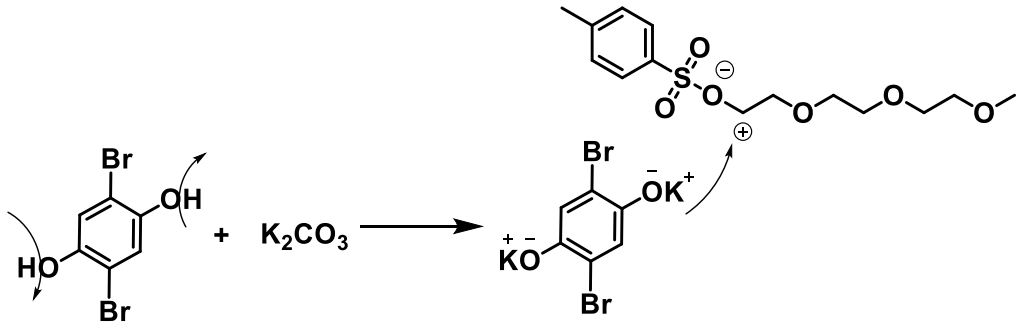
5.1.2. Síntesis del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi) etoxi)etoxi)benceno (6)

5.1.2.1. Ruta de síntesis

Con el fin de estudiar el efecto y la contribución del número de cadenas de etilenglicol, se procedió a la síntesis del co-monómero **6**, el cual es portador de 2 cadenas con unidades etilenglicol en comparación del homopolímero **HPBz**. De

este modo, sería posible la síntesis de un co-polímero **CPAlBz** a partir del acoplamiento del monómero diacetileno **4** y el co-monómero **6** (ver Esquema 4).

Para la síntesis del monómero **6** portador de dos unidades etilenglicol, se realizó una reacción de alquilación del producto comercial 2,5-dibromohidroquinona **5** empleando el 4-metilbencenosulfanato de 2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etilo, el cual es un alcohol tosilado como buen grupo saliente y auxiliar en la alquilación [61]. El éter de bencilo formado en el reactivo **15** (sintetizado previamente por el grupo de trabajo es estable en condiciones básicas y medianamente en ácidas del tipo de Lewis; La alquilación es una reacción de Williamson y se lleva a cabo en medio básico empleando K_2CO_3 [62] y DMF como disolvente polar aprótico, el cual disuelve parcialmente a la base auxiliar de K_2CO_3. El rendimiento obtenido en esta reacción fue del 90%. La alquilación de Williamson, es un proceso que consta de dos etapas: 1) formación de grupos fenolato mediante el tratamiento con la base fuerte de K_2CO_3, y 2) alquilación mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica SN2.



Esquema 5. *Mecanismo SN2 de la reacción de alquilación de Williamson.*

5.1.2.2. Caracterización mediante RMN

En la Figura 17 se muestra el espectro de RMN ^{1}H del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benceno **6**. En este espectro, se puede observar en δ = 4.1 ppm los protones del metileno α al oxígeno unido al anillo aromático (b y b'), lo cual indica que se llevó a cabo la reacción de alquilación de los grupos fenólicos del intermediario **5**. Por otra parte, se presentó un singulete como

multiplicidad de los protones aromáticos en aproximadamente δ = 7.12 ppm dado que la molécula es simétrica. El espectro de RMN ^{13}C del monómero **7** se muestra en el Apéndice de este documento.

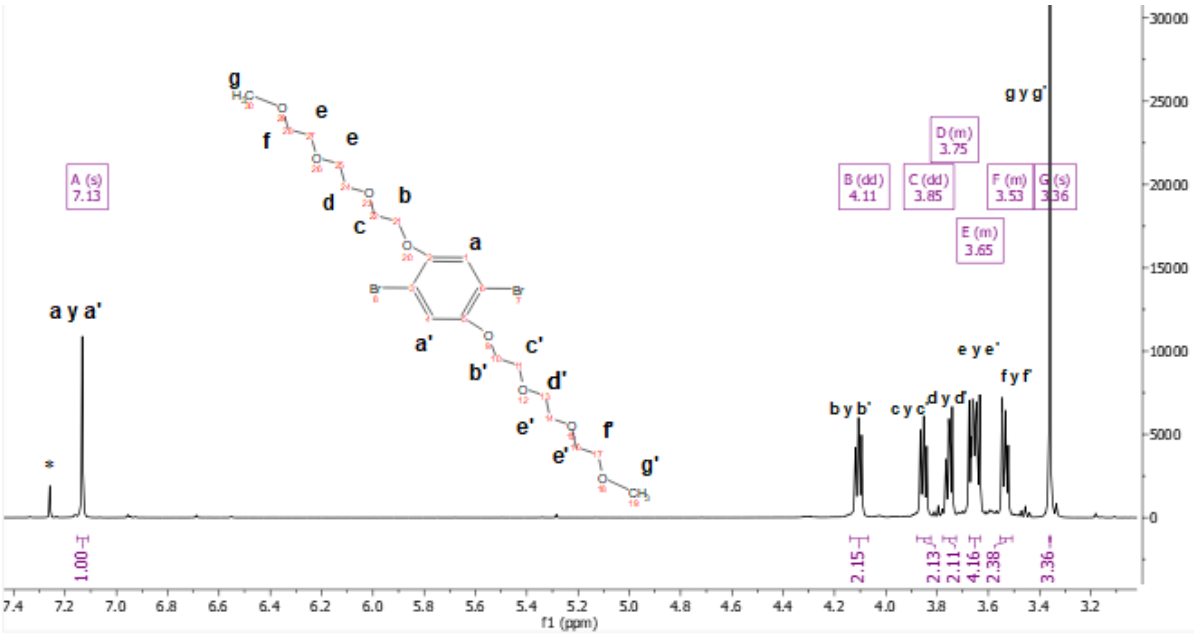


Figura 17. *Estructura y espectro de RMN ^{1}H del monómero 1,4-dibromo-2,5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benceno 6 en $CDCl_3$ (*).*

5.1.3. Síntesis del monómero 5-((2,5- dibromobenzoil)oxi)isoftalato de bis(2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo) (12)

5.1.3.1. Ruta de síntesis

El tercer co-monómero (**12**) portador de un mayor número de cadenas etilenglicol en comparación con el homopolímero **HPBz** se sintetizó a partir del ácido 5-hidroxiisoftálico **7** para así dar lugar a un nuevo copolímero **CP2Bz** con dos cadenas dietilenglicol mediante el acoplamiento del diacetileno **4** y el co-monómero dibromado **12**.

La ruta general de síntesis para la obtención del monómero **12** se lleva a cabo en 5 pasos, iniciando con la sililación de los grupos hidroxilo y carboxilo (para formar éter y éster, respectivamente) del ácido 5-hidroxi-isoftálico **7** (ver Esquema 4). En esta

etapa, se emplea TBDMSCl, el cual es un agente de protección muy estable, para hidrolizar de manera selectiva los grupos éster bajo condiciones básicas suaves, como la de la base conjugada del ácido acético. El éter protegido con grupo silil, en cambio, requiere de condiciones ácidas fuertes para su desprotección [63, 64].

El sistema TBDMSCl/imidazol/DMF, reportado por primera vez por Corey *et al.* en 1972 [65]), es un sistema altamente efectivo para la protección de alcoholes [66] y ácidos carboxílicos [67]. Particularmente, se utiliza un exceso de imidazol en DMF (6 eq), el cual actúa como catalizador nucleófilo y la reacción ocurre a través de la formación de la especie *N-tert*-butilmetilsililimidazol (un agente de sililación muy reactivo) y de intermediarios penta-coordinados (dada la capacidad del silicio para formar complejos pentavalentes), obteniéndose altos rendimientos por arriba del 80%. Para este caso, el análisis por RMN ^{1}H (presentado más adelante) demostró que bajo esas condiciones se obtuvo una mezcla de compuestos, la cual consistió en un producto completamente protegido y otro parcialmente protegido (uno de los dos ácidos carboxílicos no se protegió); los datos de RMN ^{1}H también mostraron que el compuesto mayoritario fue el producto que se protegió parcialmente (por lo tanto, se consideró éste para los cálculos de rendimiento de la reacción), obteniendo el intermediario **8** con un rendimiento del ~94%. No obstante, lo anterior no representó ser un problema para la síntesis del monómero **12**, ya que posteriormente el ácido carboxílico se desprotegió mediante la hidrólisis del éster.
Por lo general, los ésteres de sililo, pueden ser fácilmente hidrolizables en medio ácido o medio básico [68]. En este caso, el éster de sililo del producto **9** se hidrolizó de manera eficiente a temperatura ambiente, empleando ácido acético: H_2O:THF (4:4:1); liberándose el silanol correspondiente sin afectar el grupo siloxi para así obtener el intermediario **9**. Subsecuentemente, éste intermediario fue sometido a una reacción de esterificación de *Steglich* [59] con 2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etoxi)etan-1-ol, mediada por DCC como agente de esterificación, 4-PPy como base auxiliar (para esterificaciones de moléculas altamente impedidas [71]) y DPTS [69, 70], para liberar una proporción 1:1 de los catalizadores: ácido (ácido *p*-toluensulfónico, PTSA [71]) y de acilación (DMAP [72]) y así suprimir la *N*-

acilurea formada durante la reacción. Mediante esta ruta, se obtuvo el producto **10** con un rendimiento del 81%. Posteriormente, se realizó la hidrólisis del éter de sililo en presencia de un ácido prótico (HCl) y acetona/THF como sistema de disolventes para incorporar los reactivos no polares con el ácido de la parte acuosa. De esta forma, se llevó a cabo la desprotección selectiva del grupo hidroxilo del fenol en la molécula **11**, obteniendo un 60% de rendimiento [65].

Por último, se llevó a cabo la esterificación mediada por carbodiimidas, como lo mencionado en la sección 4.2.1; Steglich [59], para unir el carboxilo del ácido 2,5-hidroxibenzoico al hidroxilo del intermediario **11** y se obtuvo el compuesto **12** con un rendimiento del 79%.

5.1.3.2. Caracterización mediante RMN

En la Figuras 18 y 19 se muestran los espectros de RMN ^{1}H correspondientes a las moléculas intermediarias **8**-**11** y el monómero **12**. En el primer intermediario **8**, cabe mencionar que el espectro correspondiente mostró señales de una mezcla de compuestos total y parcialmente protegidos. Sin embargo, debido que claramente se muestra que el producto mayoritario fue el parcialmente protegido, se decidió mostrar las señales de este último; para ver los desplazamientos ampliados del producto totalmente protegido referirse al Apéndice de este documento. En el espectro del intermediario **9**, puede apreciarse que desaparecieron las señales de la protección con el grupo sililo de los carboxilos (d’ y e’) y solo permanecen las señales de la protección del grupo hidroxilo (d y e) en δ = ~1.10 y 0.27 ppm, respectivamente.

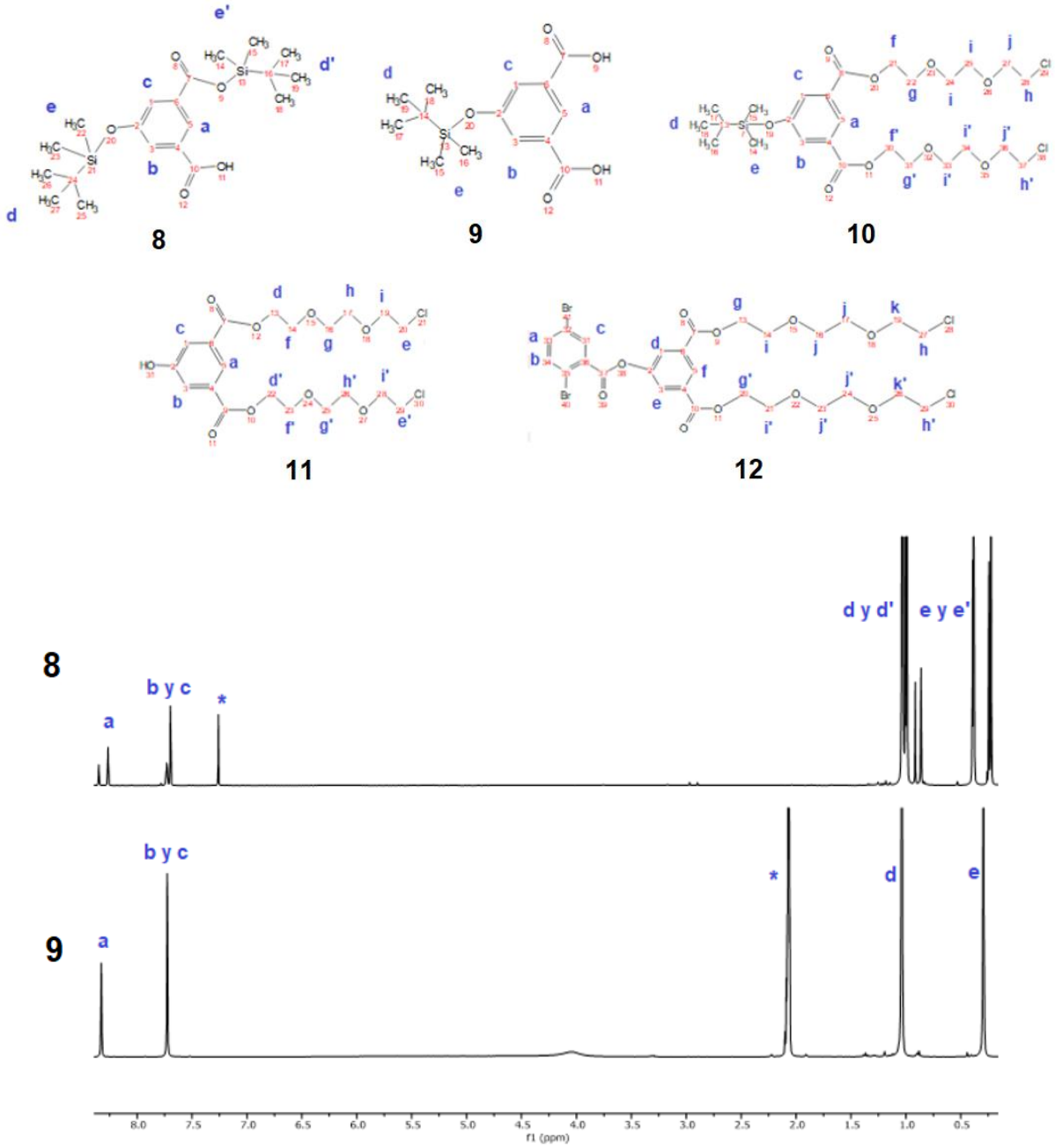


Figura 18. *Espectros de RMN ^{1}H de los intermediarios 8-11 y el monómero 12 en $CDCl_3$ (*) y $(CH_3)_2CO$ (para el intermediario 9).*

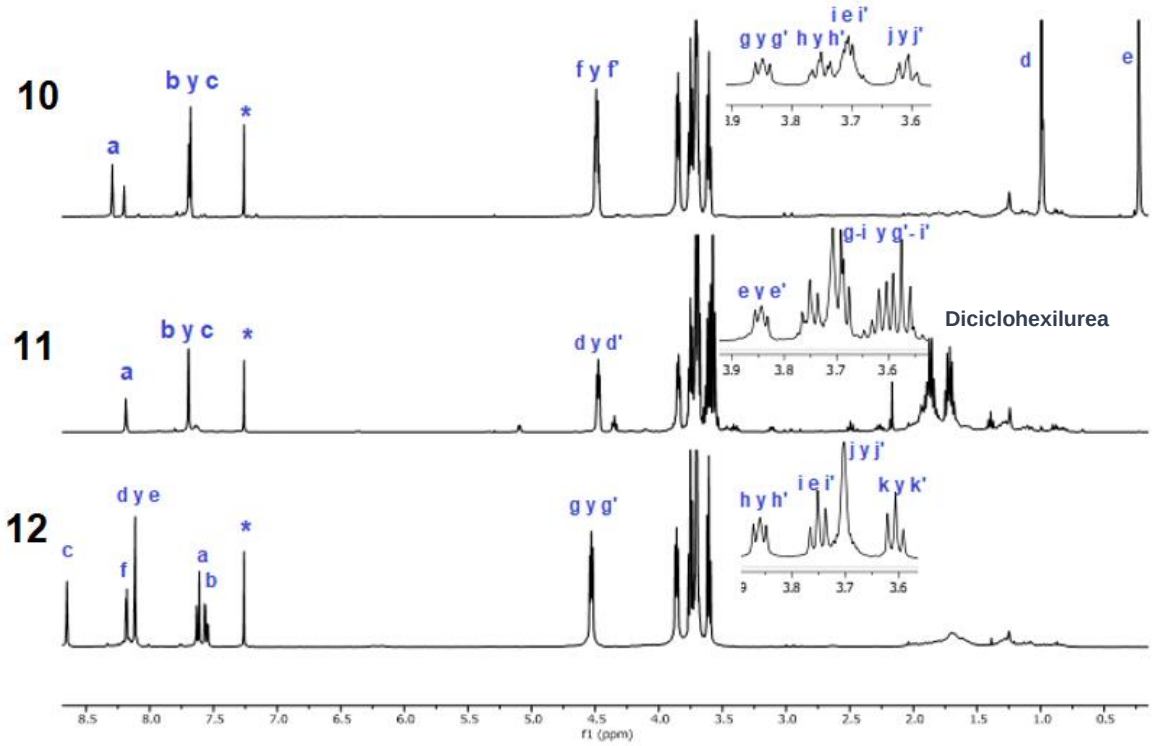


Figura 19. *Espectros de RMN ^{1}H de los intermediarios 8-11 y el monómero 12 en $CDCl_3$ (*) y $(CH_3)_2CO$ (para el intermediario 9).*

En los espectros correspondientes a los intermediarios **10**, **11** y **12** pueden apreciarse las señales correspondientes a los protones de los metilenos en posición α al oxigeno de los carboxilos en aproximadamente δ = 4.5 ppm, lo que corrobora la formación del éster de las cadenas glicólicas; además pueden observarse las señales correspondientes a los metilenos restantes de las cadenas de unidades etilenglicol de los intermediarios **10**, **11** y **12** entre δ = 4.0-3.5 ppm. En el espectro correspondiente al intermediario **11**, entre δ = 1.5-2.5 ppm se puede observar la presencia de diciclohexilurea, la cual es un subproducto de la esterificación

En el espectro de RMN ^{13}C (ver Apéndice) del precursor **8** pueden observarse señales en δ = 64 ppm (metileno en posición α al carbonilo) y las señales entre δ = 71 y 42 ppm correspondientes a los metilenos de la cadena de etilenglicol. En el espectro del intermediario **9** pueden observarse las señales que indican que el grupo hidroxilo aún está protegido por el grupo sililo, mientras que en los espectros de los intermediarios **10** y **11** desaparece esta señal. Por último, en el espectro de

RMN ^{1}H del monómero **12**, aparecen más señales en el área de los compuestos aromáticos (a (δ = 7.61 ppm), b (δ = 7.57 ppm) y c (δ = 8.66 ppm)) debido a que se dio la esterificación con el ácido 2,5-dibromobenzoico, esto también lo confirma el espectro de ^{13}C (ver Apéndice) en el cual aparecen varias señales entre δ = 134 y 137 ppm del anillo aromático del ácido 2,5-dibromobenzoico.

5.1.4. Síntesis de los polímeros fenilenetinilenos: HPBz, CPAlBz, CP2Bz y CPSBz

Una vez sintetizados los co-monómeros anteriormente mencionados (**6** y **12**) además del co-monómero acetilénico **4**, se realizó la reacción de copolimerización, obteniendo las macromoléculas con grupos funcionales de unidades etilenglicol y benzoato **CPAlBz**, **CP2Bz** y **CPSBz** mediante la reacción de policondensación de Sonogashira [74] (Esquema 4). Los rendimientos obtenidos para **CPAlBz** y **CPSBz** fueron de 71 y 82% respectivamente, cabe aclarar que el rendimiento del copolímero **CP2Bz** no se pudo calcular debido a problemas de cantidad de muestra. Este tipo de reacción consistió en hacer reaccionar 1 equivalente del diacetileno **4** con 1.1 equivalentes del correspondiente co-monómero dibromado **6**, **12** y **13** usando el catalizador $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ como fuente de paladio (0), combinado con el co-catalizador CuI en medio básico con Et_3N (la descripción del mecanismo de esta reacción se encuentra en la sección 2.4.4 de los antecedentes de este documento). Adicionalmente, se utilizaron diversos co-disolventes con el fin de solubilizar todos los reactivos a la solución (e.g. cloroformo y metanol). De igual manera, se sintetizó el homopolímero **HPBz** (rendimiento del 68%) como referencia bajo condiciones de reacción similares. Cabe destacar que el rendimiento de los polímeros se obtuvo mediante el coeficiente de extinción molar determinado por espectroscopia UV-vis de una alícuota de la disolución madre del polímero. Esto debido a que los polímeros no se pueden secar completamente ya que pierden solubilidad y no se pueden utilizar para su posterior etapa como electrodos.

5.1.4.1. Caracterización de las macromoléculas mediante RMN ^{1}H

En la Figura 20 se muestran los espectros de RMN ^{1}H de todas las macromoléculas sintetizadas (**HPBz**, **CPAlBz**, **CP2Bz** y **CPSBz**). Todos los espectros presentan la suma de señales de los monómeros de partida, como son los protones correspondientes a: unidades etilenglicol (-CH_2-CH_2-O- (δ = ~ 4.45-3.20 ppm)) del co-monómero tipo dietinilbenzoato, así como de los protones en posición α en el éster (-CH_2-α-O-C=O (δ = ~ 4.45 ppm), ver Figura 20. También se puede apreciar en δ = 4.2 ppm los protones vecinos al grupo alcoxi del anillo aromático (-CH_2-α-O-Ar-) en la macromolécula **CPAlBz**, además, en el espectro del polímero **CPSBz** se pueden apreciar las señales de los protones aromáticos de los anillos de piridina en δ = 7.70-9.30 ppm, así como las señales de los protones de los metilenos enlazados a azufre (-CH_2-CH_2-S-) del monómero en δ = 3.20-3.60 ppm. Sin embargo, se puede observar en todos los casos, que los espectros de la Figura 20 muestran señales anchas y poco definidas en cuanto a su multiplicidad, que es característico de los polímeros debido tanto al tamaño de las macromoléculas como a sus altas dispersidades. La ausencia de señales acetilénicas en δ = 3.46 y 3.20 ppm en todos los espectros es un claro indicio de la terminación bromo en las cadenas conjugadas. Cabe mencionar que en las regiones de δ = 0 a 3 ppm, se encuentran algunas señales de cadenas alifáticas de restos de disolventes que probablemente quedaron atrapados entre las macromoléculas durante el proceso de purificación [75, 76]. Es por este motivo, que las integraciones de los espectros no son confiables para comprobar la estructura de los polímeros.

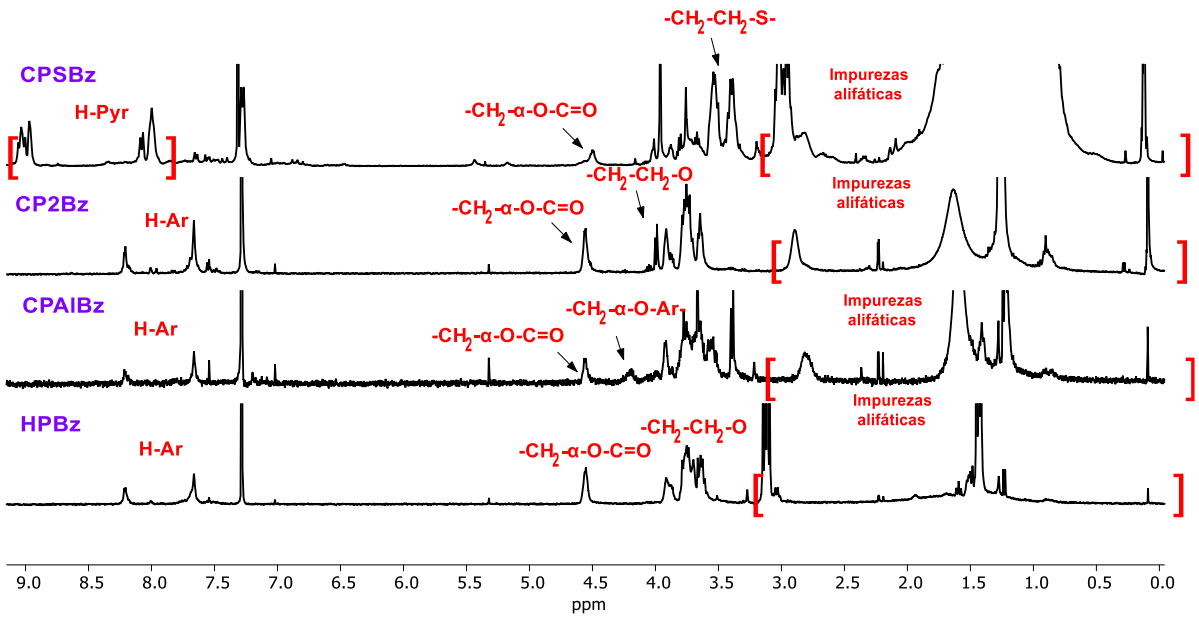


Figura 20. *Espectros de RMN ^{1}H del homopolímero* ***HPBz*** *y de las macromoléculas portadoras de benzoato con unidades etilenglicol* ***CPAlBz*** *y* ***CP2Bz*** *y de unidades piridina-azufre* ***CPSBz*** *en $CDCl_3$ (TMS como referencia).*

5.2. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) se utiliza para obtener información sobre la distribución de tamaños de las macromoléculas sintetizadas. Es bien sabido, que las mediciones son aproximadas debido a que se comparan los tiempos de elución (en relación a su volumen hidrodinámico) con respecto a estándares que adoptan una conformación de ovillo estadístico, mientras que las macromoléculas del tipo fenilenetinileno (debido a la rigidez de su sistema de enlaces), adoptan una conformación de barra rígida. No obstante, en este estudio la técnica de GPC fue utilizada para determinar la distribución de pesos moleculares de las macromoléculas sintetizadas, de acuerdo a las metodologías de análisis previamente reportadas [77, 78, 79].

En la Tabla 3 se resumen los pesos moleculares obtenidos de los cuatro polímeros.

Tabla 3. *Pesos moleculares de* ***HPBz****,* ***CPAlBz****,* ***CP2Bz*** *y* ***CPSBz*** *obtenidos por GPC.*

Muestra	M_p (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Dispersidad (Đ)	Unidades repetitivas
HPBz	4,029	7,053	29,758	4.22	~50
CPAlBz	51,722	17,454	49,407	2.83	~68
CP2Bz	52,215	33,784	55,988	1.66	~62
CPSBz	57,340	36,290	59,159	1.63	~88

Se reportaron altos pesos moleculares en todas las macromoléculas con altos grados de dispersión, lo cual es típico en polímeros obtenidos por policondensación. Para el caso de **HPBz** se calcularon 50 unidades repetitivas aproximadamente y una **Đ** = 4.22, mientras que para **CPAlBz** se estimaron 68 unidades repetitivas aproximadamente y una D = 2.83. En ambos casos la dispersidad es amplia, por lo cual es posible inferir la existencia de múltiples macromoléculas con diferente número de unidades repetitivas. Cabe destacar que las características mecánicas y geométricas (espirales flexibles) de poliestireno utilizado como estándar, pueden dar lugar a la sobreestimación de los pesos moleculares (generalmente pesos moleculares mayores) de los PPEs que poseen estructuras rígidas [80].

Tour *et al.* encontraron que los pesos moleculares de estos polímeros son sobreestimados por un factor de 2-3, lo cual indica que los pesos moleculares son dos o tres veces menores a los determinados mediante GPC [81].

5.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Los copolímeros (**CPAlBz**, **CP2Bz**, **CPSBz**) y el homopolímero (**HPBz**) se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) de manera cualitativa, usando cloroformo como disolvente. La Figura 21 muestra una comparación de los espectros de absorción en el UV-Vis de las macromoléculas en cloroformo, junto con los de los co-monómeros correspondientes.

En todos los espectros (Figuras 21a-d), se observa que las macromoléculas presentan una banda ancha que se extiende desde ~300 nm hasta los 550 nm, la cual se asigna a la transición electrónica “HOMO-LUMO” del cromóforo correspondiente a la cadena conjugada y cuya anchura puede explicarse por la dispersidad de las macromoléculas y por el gran número de sus confórmeros en el estado basal [82], los cuales son producto de la rotación de los enlaces en los grupos fenilo-triple enlace (**HPBz**, **CP2Bz**, **CPSBz**) y de los tipos éter del grupo bis-alcoxi (**CPAlBz**), que afecta la planaridad del cromóforo principal (cadena conjugada) [83]. En la Tabla 4 se encuentran los valores de longitud de onda de absorción máxima de las macromoléculas.

Continuando con las señales de los polímeros, además de la banda principal anteriormente mencionada también se observan otros picos por debajo de los 300 nm, los cuales pueden deberse a transiciones electrónicas HOMO-1 a LUMO tal y como se ha reportado en sistemas similares [84], en particular impartido por los grupos alcoxi, ya que son grupos electrón donadores, sin embargo también se presenta en copolímeros del tipo benzoato, dado que el grupo benzoato es atractor de electrones, genera una transición HOMO-2 a LUMO de alta energía. Además, se observa un desplazamiento hacia la región del rojo (efecto batocrómico) al comparar las longitudes máximas de absorción **CPAlBz** con **HPBz** (de ~10 nm), que podría estar relacionado al impedimento estérico, ya que éste promueve la rigidez de la macromolécula, aumentando la planaridad del esqueleto conjugado al reducir la posibilidad de torsión del ángulo diedro (entre anillos de fenilo adyacentes), llevando a una mayor conjugación efectiva. Diversos estudios han demostrado que los fenilenetinilenos tienden a desviarse de un ángulo diedro de 180° a medida que la cadena conjugada crece, así como el número y tamaño de los sustituyentes laterales [80, 85, 86]. En cuanto a las macromoléculas **CP2Bz** y **CPSBz** se presenta un desplazamiento hacia el azul (efecto hipsocrómico) probablemente porque los grupos laterales promueven el movimiento de la macromolécula y por lo tanto disminuyen su conjugación efectiva [78]. En sí, es difícil atribuir este desplazamiento de longitud máxima de absorción a un solo efecto, dado que no se trata de una comparación entre sistemas cuyo cromóforo principal tiene la misma longitud. En

cuanto a la absorbancia de las señales de los polímeros, se puede inferir que esto tiene que ver con la concentración del polímero (señal cercana a 400 nm) con respecto a las transiciones HOMO-LUMO dentro de la molécula (señal cercana a 300 nm). Estudios teóricos adicionales fuera de los objetivos de este trabajo de tesis son necesarios para analizar el efecto estérico de los sustituyentes laterales sobre la planaridad y la conjugación efectiva, así como estudios fotofísicos.

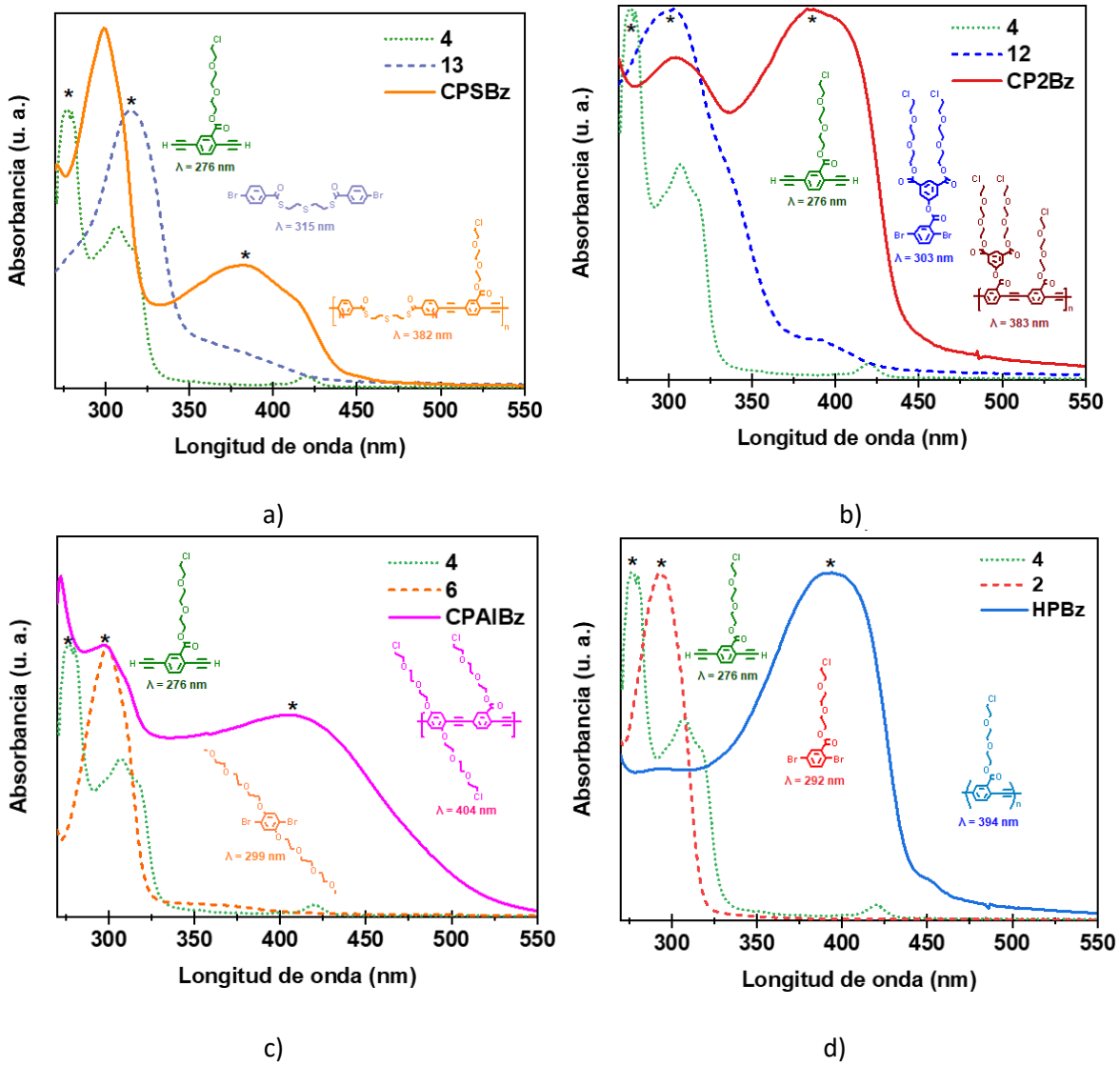


Figura 21. *Espectros de UV-Vis normalizados al pico máximo en cloroformo de las macromoléculas: (a)* ***CPAIBz****,(b)* ***CP2Bz****, (c)* ***CPSBz*** *y (d)* ***HPBz*** *con sus correspondientes monómeros precursores.*

Tabla 4. *Longitudes máximas de absorción de los polímeros.*

Polímero	λ_{abs} (nm)
HPBz	394
CPAlBz	404
CP2Bz	383
CPSBz	382

5.4. Voltametría cíclica en solución

En general el análisis por voltametría (Figura 22) reveló que los polímeros tienen actividad electroquímica, pero el proceso redox es irreversible. En la región anódica se observan picos intensos en el caso de todos los polímeros, los cuales indican el potencial necesario para la remoción de un electrón del sistema conjugado y, por lo tanto, la formación de un polarón [87]. El siguiente pico de oxidación indica el potencial requerido para remover un segundo electrón, generándose un bi-polarón; sin embargo, en los voltagramas no se distingue la posible presencia de éste debido a que los procesos de formación de polarones y bi-polarones pueden ser tan cercanos en energía que electroquímicamente coalescen en un solo pico (Figura 22) [84]. Por otra parte, en la región catódica los picos son apenas perceptibles. No obstante, estos picos podrían deberse al electrolito o a la presencia de agua en la solución. En polímeros altamente ricos en electrones es común que no sean sensibles a la reducción, pero sí a la oxidación. Los picos de oxidación y reducción están relacionados con el intercambio de electrones, pero la irreversibilidad sugiere que los radicales catión y anión son inestables electroquímicamente. Dado que el pico de oxidación es muy intenso en los voltagramas de todos los polímeros, éstos se podrían clasificar como materiales del tipo p.

En el potencial de oxidación, la intensidad de las señales disminuye a medida que se incrementa la cantidad de grupos con unidades etilenglicol unidos a la cadena principal, este comportamiento puede ser asociado al incremento de la capacidad de donar electrones de la molécula conjugada. Esto puede explicarse debido al impedimento estérico que producen estas cadenas, el cual proporciona una rigidez que promueve la planaridad del esqueleto conjugado y aumenta así su conjugación

efectiva [78], como se mencionó en la sección 5.3. La Tabla 4 muestra los valores de potencial de oxidación y reducción máxima de la caracterización electroquímica de las cuatro macromoléculas estudiadas, las cuales fueron analizadas a una concentración de ~$5x10^{-4}$ M en cloruro de metileno anhidro. En general, los potenciales redox de los cuatro polímeros nos indican que los fenilenetinilenos son difíciles de oxidar con potenciales hasta de Eg = +1.99 V y de reducir con potenciales de hasta Eg =-1. 10 V, lo que los convierte en materiales muy estables al oxígeno y a procesos de electrólisis [88,89].

Los valores de reportados en la Tabla 5, muestran que el polímero **CPSBz** posee la más amplia diferencia entre sus picos de oxidación (1.996 V) y su pico de reducción (-1.024 V), lo que da lugar a una amplia ventana de electroactividad. Por lo tanto, la macromolécula **CPSBz**, fue analizada modificando su concentración a 0.1 y 0.2 M, y velocidades de escaneo a 10 y 50 mV/s, disminuyendo el rango de potencial del análisis de -2 a 2 V, con la finalidad de incrementar la resolución del análisis. Sin embargo, las señales no mostraron mejor resolución al aumentar la concentración del electrolito ni al disminuir el intervalo de potencial de análisis (ver Figura 23), por el contrario, el incremento del ancho de las respuestas de corriente, son reflejo del incremento de la corriente capacitiva en el sistema, generado por la acumulación de especies en la superficies de los electrodos (mediciones realizadas a 50 mV s^{-1} (Figuras 23a y 23c), estas contribuciones a la corriente capacitiva son más importantes con el incremento de la concentración de las especies iónicas en la solución (Figura 23b).

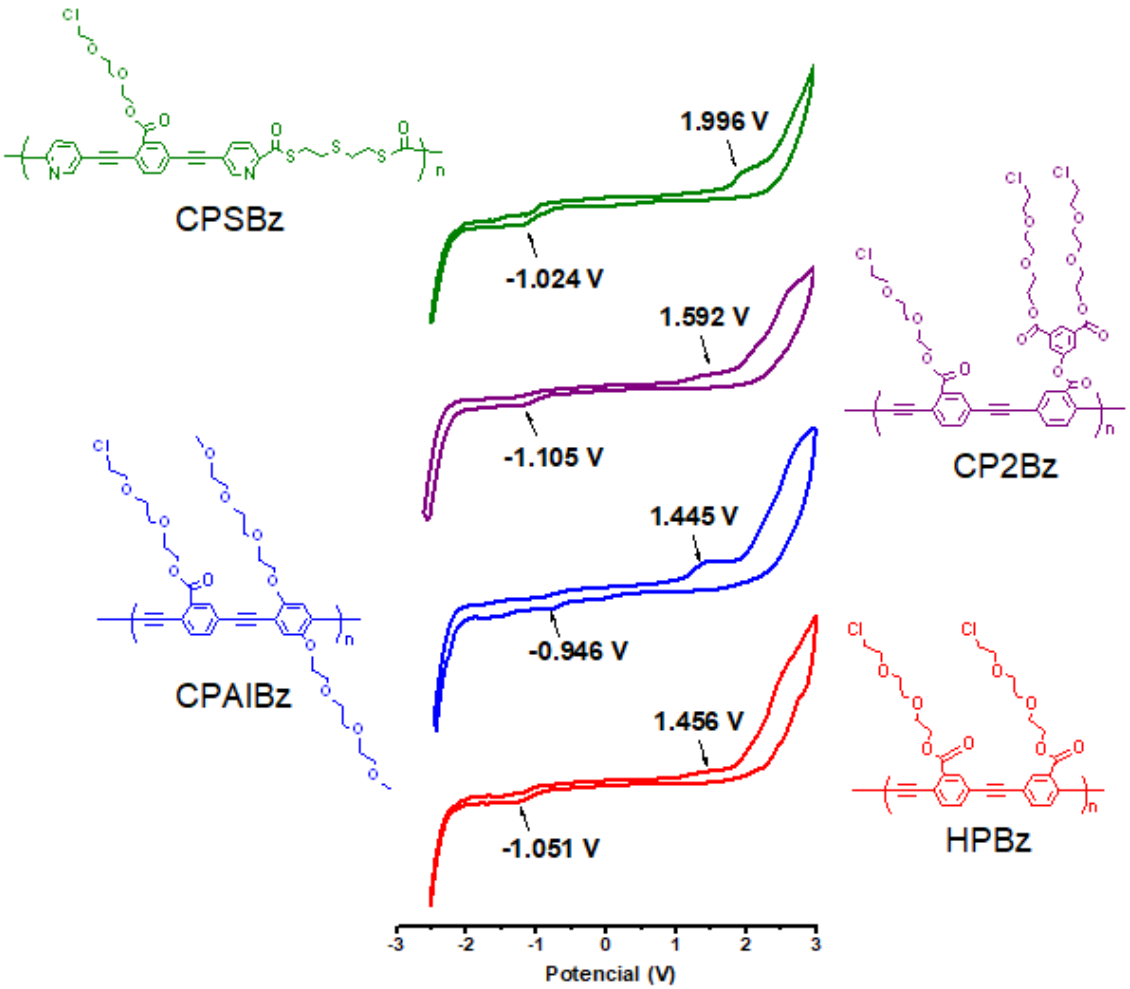


Figura 22. *Voltagramas comparativos de los polímeros señalados estudiados en este trabajo en CH_2Cl_2, empleando como electrolito 0.1 M $TBAPF_6$ a una velocidad de barrido de 10 mV/s.*

Tabla 5. *Valores de potenciales de oxidación y reducción de las macromoléculas estudiadas.*

Polímero	E_{max}^{OX} (V)	E_{max}^{RED} (V)
HPBz	1.456	-1.051
CPAlBz	1.445	-0.946
CP2Bz	1.592	-1.105
CPSBz	1.996	-1.024

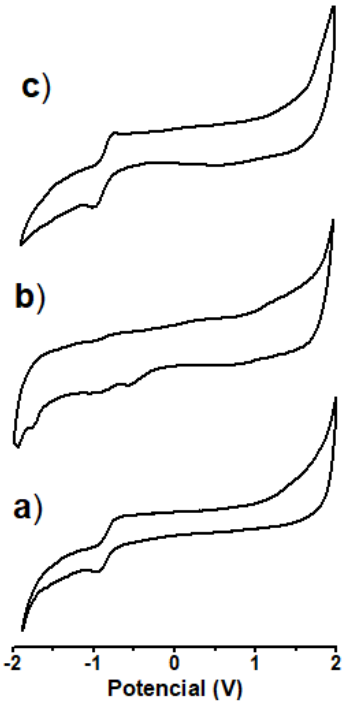


Figura 23. *Voltagramas del polímero CPSBz (ver Figura 18). Concentración del electrolito y velocidad de barrido: a) 0.2 M y 10 mV/s; b) 0.2 M y 50 mV/s; c) 0.1 M y 50 mV/s.*

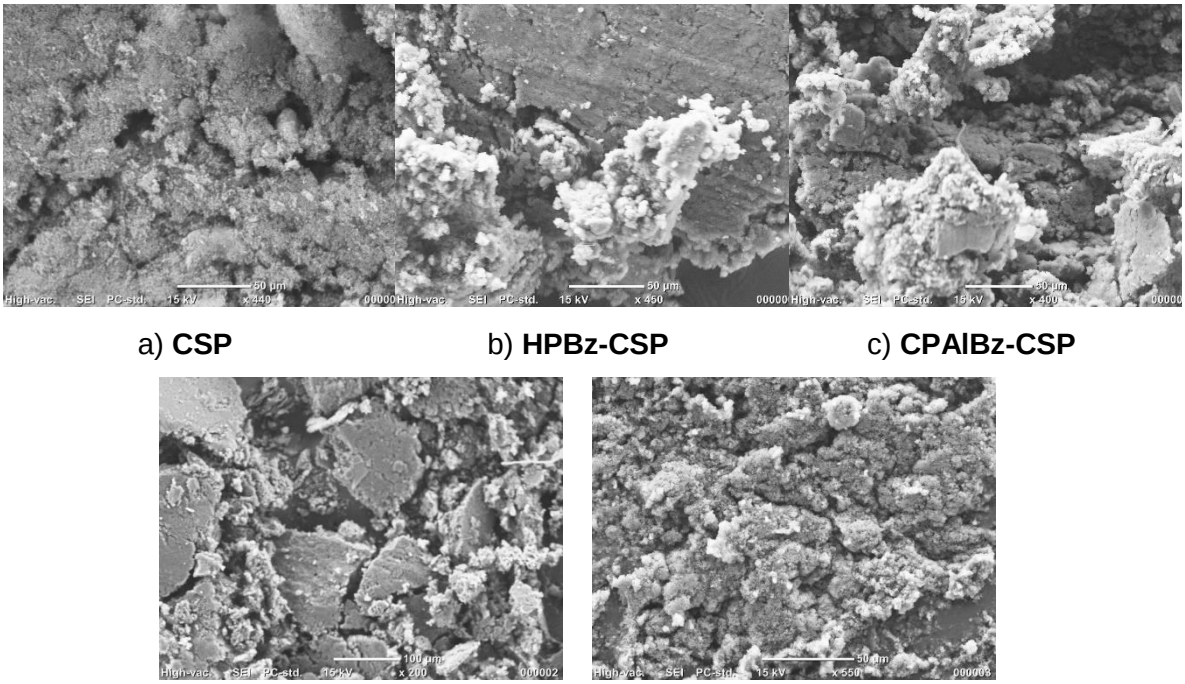
5.5. Desempeño de polímeros conjugados tipo PPEs como materiales activos para baterías ion litio

5.5.1. Caracterización de electrodos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los electrodos preparados fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido, las micrografías colectadas para los compuestos previo al análisis electroquímico (Figura 24).

La Figura 24a muestra el CSP, en el cual se puede apreciar un polvo poco denso, característico de material con alta porosidad. Las Figuras de 24b-e muestran la formación de granos compactos, que demuestran la capacidad intrínseca de aglomeración de las macromoléculas sintetizadas, no obstante, la formación de cúmulos de macromoléculas (regiones blancas) sobre la superficie de los granos compactos, pueden ser asociados a la saturación del CSP con las macromoléculas,

o bien a cambios en la solubilidad de las macromoléculas las cuales, son aparentemente favorecidas por el incremento de la cantidad de cadenas de polietilenglicol en la estructura molecular de los compuestos (Figura 24e). Los resultados mostraron que, a pesar de la buena dispersión de los polímeros sobre el CSP, es necesario realizar un estudio detallado sobre la concentración máxima de polímero que se puede dispersar sobre el CSP, y mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos, con la finalidad de evitar, tanto problemas relacionados con erosión de los electrodos, como de mejorar el contacto eléctrico entre los componentes de los electrodos, y en general el rendimiento electroquímico de los materiales. No obstante, los electrodos preparados fueron caracterizados electroquímicamente, con la finalidad de evaluar la factibilidad de uso de los polímeros sintetizados como materiales activos para baterías ion litio.



a) **CSP** b) **HPBz-CSP** c) **CPAlBz-CSP**

d) **CP2Bz-CSP** e) **CPSBz-CSP**

Figura 24. *Micrografías de SEM de materiales compuestos polímero-CSP.*

5.5.2. Análisis de rendimiento electroquímico de los polímeros conjugados del tipo PPEs como materiales activos para baterías ion litio

El análisis electroquímico para determinar la factibilidad del uso de los polímeros sintetizados en electrodos para baterías orgánicas ion litio, fue realizado en tres etapas; en la primera de ellas, cada una de las celdas ensambladas litio/electrolito/ CSP-polímero fueron analizadas por EIS (Figura 25) para identificar las condiciones del ensamble, posteriormente fueron estabilizadas mediante 10 horas de reposo previo a la tercera etapa de análisis que consiste en la evaluación de la capacidad de almacenamiento y retención de carga mediante pruebas de carga-descarga (Figura 26).

Los valores de resistencia total de la celda están en el orden de “MΩ” (Figura 25), que en general son altos para este tipo de sistemas electroquímicos; no obstante, como se ha comentado previamente, es necesaria la implementación de una metodología de ensamblaje que permita optimizar la respuesta electroquímica de las celdas ya que los altos valores de resistencia obtenidos afectarán significativamente el rendimiento electroquímico de los polímeros.

Del polímero **CPSBz** no se esperaban valores altos de resistencia, por la característica electrón-donador de los anillos de piridina en su estructura. Sin embargo, se puede observar que fue el que presentó el valor más alto de resistencia, probablemente debido a que solo contaba con una unidad de etilenglicol en su estructura. Situación que se confirma con el polímero **CPAlBz**, el cual al tener más unidades etilenglicol en su estructura presentó una resistencia menor.

Debido a los altos valores de resistencia obtenidos en las celdas ensambladas y con la finalidad de disminuir las contribuciones de la corriente capacitiva en el sistema, las celdas fueron cicladas con valores de corriente de 0.01 mA por gramo de material activo en el electrodo.

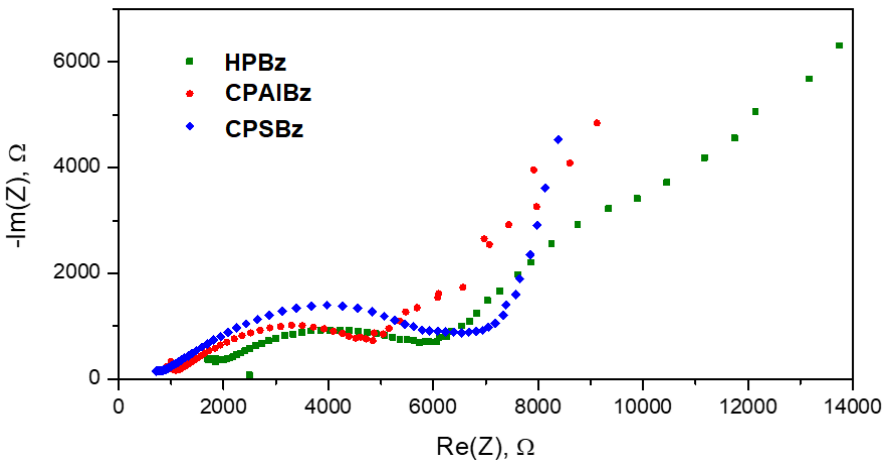


Figura 25. *Resistencia obtenida de la evaluación EIS, para celdas: Li^0/($LiPF_6$ 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz, b) CPAlBz y c) CPSBz.*

La Figura 26 muestra los perfiles de carga y descarga obtenidos en el segundo ciclo, los perfiles demuestran el comportamiento típico de electrodos basados en sustancias orgánicas (polímeros pi-conjugados) como materiales activos en cátodos para baterías ion litio. A pesar de la similitud entre los dos perfiles de carga-descarga mostrados por los materiales **HPBz** y **CPAlBz**, es posible observar una diferencia clara en los valores de capacidad. El polímero **CPAlBz** presentó una capacidad mayor, probablemente debido al mayor número de cadenas de unidades etilenglicol en su estructura.

Por otro lado, la capacidad de retención de carga como función del número de ciclos es presentado en la Figura 27. La capacidad de los materiales **HPBz**, **CPAlBz** y **CPSBz** es 240, 160 y 110 $mAhg^{-1}$, respectivamente. Este comportamiento podría ser consecuencia de la disminución de la densidad de enlaces π-π por gramo de material activo (polímero). Es decir, entre mayor sea la cantidad de enlaces π-π en la estructura molecular de los polímeros, mayor será la capacidad de almacenamiento de iones litio.

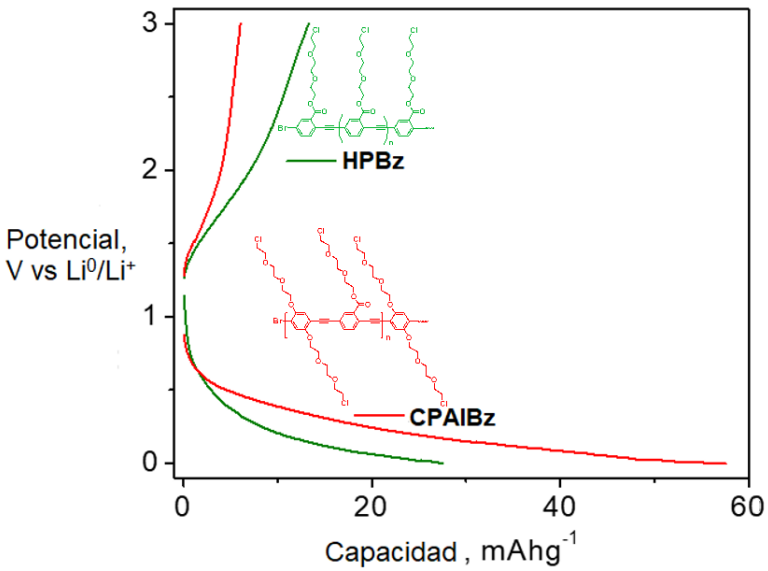


Figura 26. *Perfiles carga-descarga (segundo ciclo) para celdas: Li0/(LiPF6 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a) HPBz y b) CPAlBz.*

Los valores de capacidad de **HPBz** y de **CPAlBz** (240 y 160 $mAhg^{-1}$, respectivamente), son mayores que los valores reportados para $LiCoO_2$, el cual es el material catódico más utilizado actualmente [16]. De la misma forma, éstos valores son mayores a diferentes materiales catódicos utilizados para baterías de ion-litio como por ejemplo el $LiMn_2O_4$ y el $LiFePO_4$ (120 y 170 $mAhg^{-1}$, respectivamente) [16]. Por otra parte, aunque el valor de capacidad de **CPSBz** (110 $mAhg^{-1}$) es más bajo, se encuentra dentro del margen de la capacidad específica de los materiales más comunes.

La drástica disminución en la capacidad de carga en los ciclos posteriores, puede ser asociada a diferentes factores de degradación de los materiales activos, entre los que se encuentra la reactividad de los cloruros en los extremos de las cadenas de unidades etilenglicol. Cabe aclarar, que por problemas de cantidad de muestra de los polímeros no se pudieron hacer pruebas de cada uno de ellos en las tres diferentes pruebas realizadas.

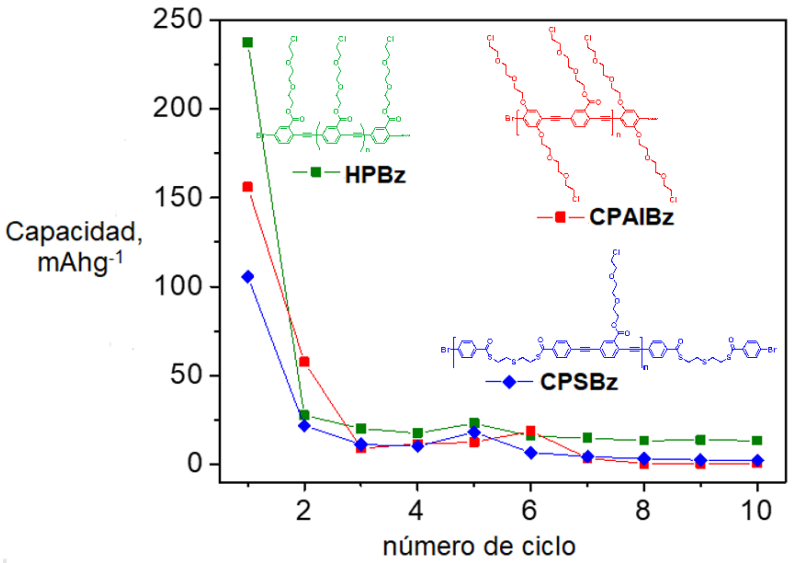


Figura 27. *Capacidad de descarga durante 10 ciclos, para celdas: Li^0/ (LiPF6 1M en DMC:PC:EC 1:1:1 v/v)/(Polímero-CSP). a)* ***HPBz****, b)* ***CPAlBz*** *y c)* ***CPSBz****.*

En general, se puede decir que los materiales preparados, son de interés para la aplicación deseada, debido a que, además de alta capacidad inicial intrínseca poseen las propiedades de los electrodos orgánicos. Sin embargo, se tienen problemas relacionados con las metodologías de ensamble para la evaluación electroquímica de los materiales. Es necesario contar con una mayor cantidad de los polímeros y de tiempo para poder obtener resultados contundentes y profundizar en los resultados obtenidos.

6. Conclusiones

En este trabajo de tesis, se llevó a cabo con éxito la síntesis de cuatro nuevos polímeros conjugados de tipo PPEs portadores de unidades etilenglicol por medio de reacciones de acoplamiento de Sonogashira. Para llevar a cabo la síntesis de los polímeros, se sintetizaron una serie de monómeros aplicando estrategias convergentes (paso a paso), logrando establecer las condiciones de reacción óptimas (atmósfera utilizada, cantidad de reactivos, solubilidades de los productos, rendimientos, etc.) y de purificación para la obtención de cada uno de los polímeros.

La estructura química de los intermediarios, monómeros y macromoléculas se corroboró por medio de espectroscopia de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C.

El estudio realizado por espectroscopia UV-Vis muestra que los PPEs absorben una amplia gama de longitudes de onda que se extiende desde los 300 a los 550 nm, la cual es característica de este tipo de polímeros conjugados.

De acuerdo con el análisis por GPC, los pesos moleculares de los PPEs obtenidos presentaron altos pesos moleculares en el orden de ~29,000 a ~59,000 g/mol. Lo anterior puede ser atribuido a la sobreestimación de los pesos por el uso de poliestireno como estándar, y de los cuales pueden ser de 2 a 3 veces más pequeños de lo observado.

La caracterización por CV en solución reveló que los polímeros obtenidos presentan actividad electroquímica, pero con un proceso redox irreversible. De acuerdo con los voltagramas, se podrían clasificar a estos polímeros como materiales de tipo p.

Se elaboraron electrodos orgánicos constituidos por los polímeros conjugados de tipo PPEs para su posterior implementación en celdas electroquímicas ion litio. Durante el análisis preliminar del desempeño electroquímico de los electrodos por EIS se encontró que los electrodos presentaban altos valores de resistencia. Sin embargo, tras estabilizar los electrodos por 10 horas previo a la evaluación de su capacidad de almacenamiento y retención de carga mediante pruebas galvanostáticas carga-descarga, se encontró que los electrodos presentaban un

comportamiento típico de electrodos como cátodos para baterías ion litio además de presentar alta capacidad inicial intrínseca en el orden de 110 a 240 $mAhg^{-1}$. Por otro lado, en el estudio de capacidad de retención de carga se encontró que entre mayor sea la densidad de enlaces π-π en la estructura molecular de los polímeros, mayor es la capacidad de almacenamiento de iones litio. No obstante, al realizar estas pruebas, también se observó que los materiales activos presentaban cierta degradación, probablemente debido a los cloruros presentes en los extremos de las cadenas de etilenglicol. A pesar de la similitud en el comportamiento de los perfiles de carga-descarga de los polímeros estudiados, puede observarse una diferencia en la capacidad de ~10 $mAhg^{-1}$ en 3V de potencial.

El análisis morfológico por SEM evidenció que las dispersiones utilizadas para la fabricación de los electrodos orgánicos (polímero-CSP) presentaban aglomerados de macromoléculas, probablemente ocasionados por los cambios de solubilidad de los polímeros o por la saturación del aditivo conductor, lo cual podría ocasionar el deterioro parcial del contacto eléctrico entre los componentes de los electrodos. Lo anterior sugiere variar las relaciones en peso polímero/CSP a fin de encontrar la concentración máxima de los polímeros en CSP.

La investigación llevada a cabo en este trabajo de tesis representa una alternativa para el diseño y desarrollo de materiales activos con potencial aplicación en electrodos de dispositivos de almacenamiento de energía, en particular baterías ion litio. La adición de grupos funcionales solubles en disolventes orgánicos, el aumento de cadena π-conjugada, la optimización de la metodología para la manufactura de los electrodos y el ensamble de las celdas electroquímicas, son algunas de las estrategias recomendadas para continuar mejorando el desempeño electroquímico de los electrodos orgánicos basados en polímeros del tipo PPEs. Finalmente, en este mismo marco, sería de gran importancia realizar estudios teóricos exhaustivos que permitan analizar el efecto estérico de los sustituyentes laterales de las macromoléculas sobre la planaridad y la conjugación efectiva.

Referencias

[1] J.-M. Tarascon, M. Armand, (2001). Nature, 414, 359
[2] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Mater (2015). Today, 18, 252.
[3] Q. Cheng, Y. Okamoto, N. Tamura, M. Tsuji, S. Maruyama, Y. Matsuo, (2017) Sci. Rep., 7, 14782
[4] W. Ai, Z. Luo, J. Jiang, J. Zhu, Z. Du, Z. Fan, L. Xie, H. Zhang, W. Huang, T. Yu, (2014) Adv. Mater., 26, 6186.
[5] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. (1992). Electrochem. Soc., 139, 2091.
[6] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, (2016) Chem. Rev., 116, 9438.
[7] J. Xie, C. Zhao, Z. Lin, P. Gu, Q. Zhang, (2016) Chem. – An Asian J., 11, 1489.
[8] J. Xie, P. Gu, Q. Zhang, (2017) ACS Energy Lett., 2, 1985.
[9] Yoshio, M.; Brodd, Ralph J.; Kozawa, A. (2009). Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies. Springer Science & Business.
[10] Mikolajczak, C.; Kahn, M; White, K.; Thomas, R. (2012). Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment. Long Springer Science & Business Media.
[11] Xu, J., Dou, S., Liu, H., & Dai, L. (2013). Cathode materials for next generation lithium ion batteries. Nano Energy, 2(4), 439–442. http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.05.013
[12] Korthauer, R. (2018) Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. Springer Technology & Engineering.
[13] Jow, T. (2014) Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Springer Technology & Engineering.
[14] Warner, J. (2015) The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology.
[15] Wu, Y. (2015). Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications. CRC Press.
[16] Skotheim, T.; Reynolds, J. (2006) Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties.
[17] Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. I. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. SoutheastCon 2016, (1541108), 1–6. http://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639
[18] Chung, S. H., & Manthiram, A. (2013). Nano-cellular carbon current collectors with stable cyclability for Li-S batteries. Journal of Materials Chemistry A, 1(34), 9590–9596. http://doi.org/10.1039/c3ta11819c
[19] Bakshi, U. Bakshi, A. (2007) Electromagnetic Engineering. Technical Publications Pune. India.
[20] Sharma, H. (2006) Conducting Polymers: Polyaniline, its state of the art and applications. Thapar Institute of Engineering and Technology. India.
[21] Kakani, L. (2005) Electronics Theory and Applications S. New Age International.
[22] Stallinga, P. (2011). Electronic Transport in Organic Materials : Comparison of Band Theory with Percolation /(Variable Range) Hopping Theory, 3356–3362. http://doi.org/10.1002/adma.201101129

[23] Patrick, G. (2003) BIOS Instant Notes in Organic Chemistry. Garland Science, 5-18.
[24] Durango, L. (2005) Electrónica Orgánica, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellin Colombia.
[25] Z. Song and H. Zhou (2013), “Towards sustainable and versatile energy storage devices: An overview of organic electrode materials,” Energy Environ. Sci., vol. 6, no. 8, pp. 2280–2301.
[26] Xu, Q. Kobayashi, T. (2015) Advanced Materials for Clean Energy. CRC Press. 631 páginas.
[27] Kar, P. (2013) Doping in Conjugated Polymers. John Wiley & Sons. 176 páginas.
[28] Kissinger, P. T., Lafayette, W., & Heineman, W. R. (n.d.). Cyclic voltammetry, (d), 702–706.
[29] Carriedo, Gabino A. (1988) "The use of cyclic voltammetry in the study of the chemistry of metal-carbonyls: An introductory experiment." J. Chem. Educ., 65, 1020.
[30] Brédas, J.L., Silbey, R. (1991) Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials. Springer Science & Business. 624 páginas.
[31] Osakada, K. (2014) Organometallic Reactions and Polymerization. Springer. 301 páginas.
[32] Armand, M. (1994). The history of polymer electrolytes, c, 309–319.
[33] Zhang, J., Zhao, J., Yue, L., Wang, Q., Chai, J., & Liu, Z. (2015). Safety-Reinforced Poly (Propylene Carbonate) -Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries, 1–10. http://doi.org/10.1002/aenm.201501082
[34] MacDiarmid, A.D. (2001). ªSynthetic Metalsº: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). Reviews, Chem. Int., 40, 2581-2590
[35] Meyer, B. W. H. (1998). Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, 6, 439–448.
[36] Berthier, C., Gorecki, W., Minier, M., Armand, M. B., Chabagno, J. M., & Rigaud, P.
[37] Xie, J., Zhang, Q. (2016) Recent progres son rechargeable lithium batteries with organic materials as promising electrodes. Manuscript, A. Materials Chemistry A. http://doi.org/10.1039/C6TA01069E
[38] Song, S. (2013). Showcasing a review from Prof . Haoshen Zhou ’ s Energy Interface Technology Group at the National Institute of Advanced Industrial Science and an overview on organic electrode materials As featured in : Energy & Environmental Science, (207890). http://doi.org/10.1039/c3ee40709h
[39] Meza, D. (2014). Síntesis y Caracterización Fotofísica, Electroquímica y Estructural de Derivados de Fenilenetinileno y su Aplicación en Dispositivos Fotovoltaicos [Tesis doctoral]. Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
[40] Mitsubishi Chem. Industries, JP-Patent (1984) 59 102,912 [84, 102,9141; Chem. Abstr., 101, 172649
[41] Lauter, U., Meyer, W.H., Enkelmann, V.,and Wegner, G. (1998) Macromol. Chem. Phys., 199, 2129.

[42] Ratner, M. A., & Shriver, D. F. (1988). Ion Transport in Solvent-Free Polymers, 109–124. http://doi.org/10.1021/cr00083a006
[43] Pl, J., & Wycislik, H. (2000). Mixed conductivity in poly (p -phenylene) doped with iron chloride, 127, 337–344.
[44] Roncali, J., Garreau, R., Delabouglise, D., Garnier, F., & Lemaire, M. (1989). A molecular approach of poly(thiophene) functionalization. Synthetic Metals, 28(1–2), 341–348. http://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90544-4
[45] M. Lemaire, R. Garreau, J. Roncali, D. Delabouglise, H. K. Youssoufi, F. Garnier, (1989) New J. Chem., 13, 863.
[46] Roncali, J., Marque, P., Garreau, R., Gamier, F., Lemaire, M., Moléculaires, M.,Dunant, H. (1990). Structural Control of Conjugation in Functionalized Polythiophenes, 1347–1352. http://doi.org/10.1021/ma00207a019
[47] Javier, A. E., Patel, S. N., Hallinan, D. T., Srinivasan, V., & Balsara, N. P. (2011). Simultaneous electronic and ionic conduction in a block copolymer: Application in lithium battery electrodes. Angewandte Chemie - International Edition, 50(42), 9848–9851. http://doi.org/10.1002/anie.201102953
[48] Patel, S. N., Javier, A. E., Stone, G. M., Mullin, S. A., & Balsara, N. P. (2012). Simultaneous conduction of electronic charge and lithium ions in block copolymers. ACS Nano, 6(2), 1589–1600. http://doi.org/10.1021/nn2045664
[49] Costantini, N., Wegner, G., Mierzwa, M., & Pakula, T. (2005). Simultaneous ionic and electronic conductivity in polymeric materials. Macromolecular Chemistry and Physics, 206(14), 1345–1354. http://doi.org/10.1002/macp.200400553
[50] Li, J. (2009) Name Reactions for Homologation Part 1. John Wiley & Sons. 685 pages.
[51] Elangovan, A., Wang, Y., & Ho, T. (2003). Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling, (5), 4371–4374.
[52] Liang, B., Dai, M., & Chen, J. (2005). Copper-Free Sonogashira Coupling Reaction with PdCl 2 in Water under Aerobic Conditions (8), 391–393. http://doi.org/10.1021/jo048599z
[53] Chinchilla, R., & Na, C. (2007). The Sonogashira Reaction : A Booming Methodology in Synthetic Organic, 874–922. http://doi.org/10.1021/cr050992x
[54] Beller, M., Blaser, H. (2012). Organometallics as Catalysts in the Fine Chemical Industry. Springer. 156 páginas.
[55] Mohammad, A., Inamuddin. (2012) Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry. Springer Science & Business Media. 430 páginas.
[56] Santillán, M. (2018) Elaboración de Celdas Solares a Base De Poli (Hexil-tiofeno y Perilen-bis-imida Hidrosoluble). (Tesis de pregrado). Universidad Tecnológica de Coahuila/Centro de Investigación en Química Aplicada. Coahuila, México.
[57] Campos, E. V. R., Oliveira, J. L., Zavala-Betancourt, S. A., Ledezma, A. S., Arias, E., Moggio, I., Fraceto, L. F. (2016). Development of stained polymeric nanocapsules loaded with model drugs: Use of a fluorescent poly(phenyleneethynylene). Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 147, 442–449. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.08.031
[58] K. Sonogashira, (2002) Development of Pd–Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp2- carbon halides, Journal of Organometallic Chemistry, 653 46-49.

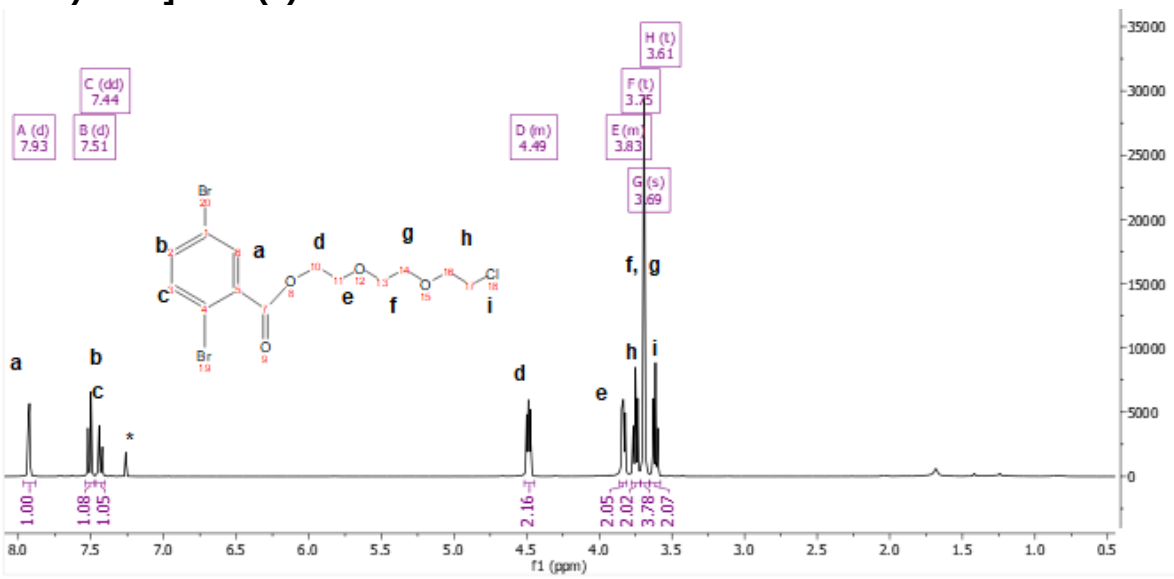
[59] Neises, B., & Steglich, W. (1978). Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 553(7), 12–14.
[60] Boons, G. (2010). One-Pot Three-Step Synthesis of Cycloaddition of Azides with Alkynes formed by a Sonogashira Cross-Coupling and Desilylation, (II), 2008–2011.
[61] Shirley, A., & Reedy, H. (1910). Alkylation with Long Chain p-Toluenesulfonates. I. Alkylation of Phenols with, 60, 8–9.
[62] Dewick, P. M. (2014) (n.d.). Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry Benzyl p-Toluenesulphonate as an 0-Benzylating Agent for the Protection of Phenols, 37–41. http://doi.org/10.1080/00397918108065666
[63] Yamamoto, K., & Takemae, M. (1989). The Utility of t-Butyldimethylsilane as an Effective Silylation Reagent for the Protection of Functional Groups. Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2111-2113.
[64] Taylor, P., Saxena, I., Deka, N., & Sarma, J. C. (2013), n.d.. Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry A Convenient Method for Protection and Deprotection of Alcohols and Phenols as Alkylsilyl Ethers Catalyzed by Iodine Under Microwave Irradiation Alkylsilyl Ethers Catalyzed by Iodine, 37–41. http://doi.org/10.1081/SCC-120026335
[65] Derivatives, Z. (1972). Communications to, 1491(1971), 6190–6191. http://doi.org/10.1021/ja00772a043
[66] Chaudhary, S. K., Hernandez, O. (1979) 4-Dimethylaminopyridine: An Efficient And Selective Catalyst For The Silylation of Alcohols. Tetrahedron Letters No. 2, pp 99-102. Great Britain.
[67] Morita, T. (1980). Use of Allylsilanes As a New Type Of Silylating Agent For Alcohols and Carboxylic Acids, 21, 3–6.
[68] Oyama, K., & Kondo, T. (2003). LETTERS A Novel and Convenient Chemoselective Deprotection Method for Both Silyl and Acetyl Groups on Acidic Hydroxyl Groups Such as Phenol and Carboxylic Acid by Using a Nitrogen Organic Base , (d), 1–4.
[69] Moore, S., & Samuel, I. (1990). Room Temperature Polyesterification Regiochemical Order in Condensation Polymers, 70(8), 65–70. http://doi.org/10.1021/ma00203a013
[70] Kang, S. H., Luo, J., Ma, H., Barto, R. R., Frank, C. W., Dalton, L. R., & Jen, A. K. (2003). A Hyperbranched Aromatic Fluoropolyester for Photonic Applications, 4355–4359. http://doi.org/10.1021/ma0217229
[71] Holmberg, K., Hansen, B. (1979) Ester Synthesis with Dicyclohexylcarbodiimide Improved by Acid Catalysts. Acta Chemica Scandinavica B 33, pp 410-412.
[72] Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. (1978), 553(7), 12–14.
[73] Loess, R., & Ce, S. (2007). Fullerene-containing liquid-crystalline dendrimers {, 2, 2814–2831. http://doi.org/10.1039/b103798f
[74] R. Chinchilla, C. Najera, Recent advances in Sonogashira reactions, Chemical Society Reviews, 40 (2011) 5084-5121.
[75] Babij, N. R., McCusker, E. O., Whiteker, G. T., Canturk, B., Choy, N., Creemer, L. C., Yang, Q. (2016). NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Industrially Preferred Solvents Used in Process and Green Chemistry. Organic Process

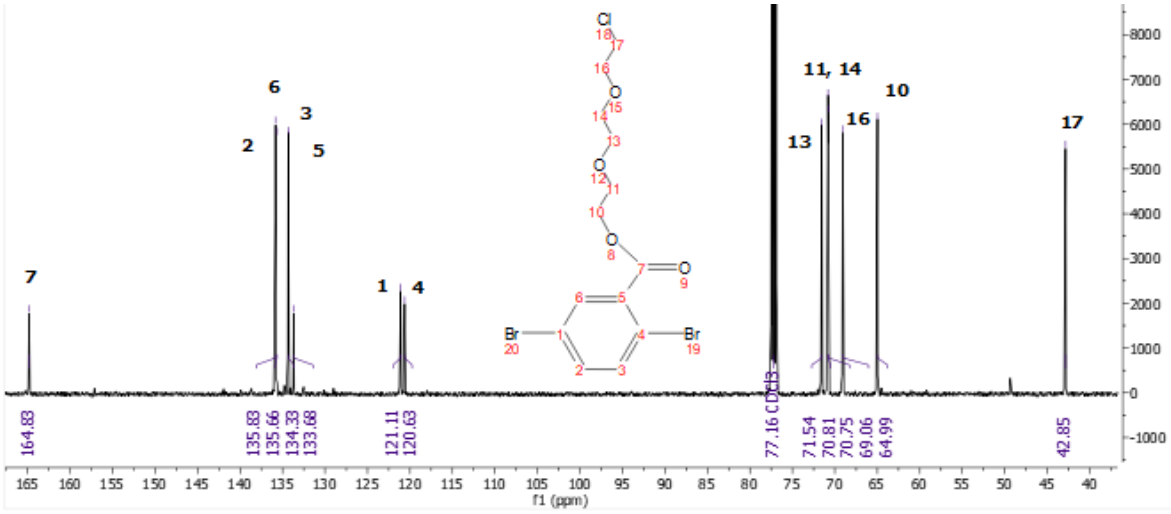
Research and Development, 20(3), 661–667. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00417
[76] Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., … Goldberg, K. I. (2010). NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. Organometallics, 29(9), 2176–2179. https://doi.org/10.1021/om100106e
[77] D.-L. Jiang, C.-K. Choi, K. Honda, W.-S. Li, T. Yuzawa, T. Aida, (2004) Photosensitized Hydrogen Evolution from Water Using Conjugated Polymers Wrapped in Dendrimeric Electrolytes, Journal of the American Chemical Society, 126, 12084-12089.
[78] P. Wautelet, M. Moroni, L. Oswald, J. Le Moigne, A. Pham, J.Y. Bigot, S. Luzzati, Rigid Rod Conjugated Polymers for Nonlinear Optics. (1996). Synthesis and Characterization of Phenylene−Ethynylene Oligomers, Macromolecules, 29 446-455.
[79] R. Giesa, R.C. Schulz (1990), Soluble poly(1,4-phenyleneethynylene)s, Die Makromolekulare Chemie, 191, 857-867.
[80] U.H.F. Bunz, (2000) Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, Properties, Structures, and Applications, Chemical Reviews, 100, 1605-1644.
[81] Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. Angew (1994). Chem., 33, 1360. Huang, S. L.; Tour, J. M. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4908
[82] M. Klessinger, J. Michl, (1995) Excited states and photochemistry of organic molecules, USA.
[83] B.A. Arbuzov, A.P. Timosheva, S.G. Vul'fson, A.N. Vereshchagin, (1977). Dipole moments, Kerr constants, and spatial structures of certain phenol esters, Russ Chem Bull, 26, 1234-1238.
[84] P.V. James, P.K. Sudeep, C.H. Suresh, K.G. Thomas, (2006). Photophysical and Theoretical Investigations of Oligo(p-phenyleneethynylene)s: Effect of Alkoxy Substitution and Alkyne−Aryl Bond Rotations, The Journal of Physical Chemistry A, 110, 4329-4337.
[85] N. Li, K. Jia, S. Wang, A. Xia, (2007). Theoretical Study of Spectroscopic Properties of Dimethoxy-p-PhenyleneEthynylene Oligomers: Planarization of the Conjugated Backbone†, The Journal of Physical Chemistry A, 111, 9393-9398.
[86] L.T. Liu, D. Yaron, M.I. Sluch, M.A. Berg, (2006). Modeling the Effects of Torsional Disorder on the Spectra of Poly- and Oligo-(p-phenyleneethynylenes)†, The Journal of Physical Chemistry B, 110, 18844-18852.
[87] Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C., (2000). Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. Applied Physics Letters, 77 (3), 406-408.
[88] Wilson, J. N.; Windscheif, P. M.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F. (2002). Band Gap Engineering of Poly(p-phenyleneethynylene)s: Cross-Conjugated PPE−PPV Hybrids. Macromolecules, 35, 8681-8683. DOI: 10.1021/ma025616i.
[89] Flores-Jarillo, M., Alvarez-Hernandez,A., Alvarez-Hernandez, Rosa Ángeles Vazquez-García, R., Arias, E., Moggio, I. Torres, J. (2016) Synthesis and photophysical properties of highly fluorescent 2-aryl-6-(aryleneethynylene)-1H-indoles. Dyes and Pigments, 133 41-50. 10.1016/j.dyepig.2016.05.017.

Apéndice

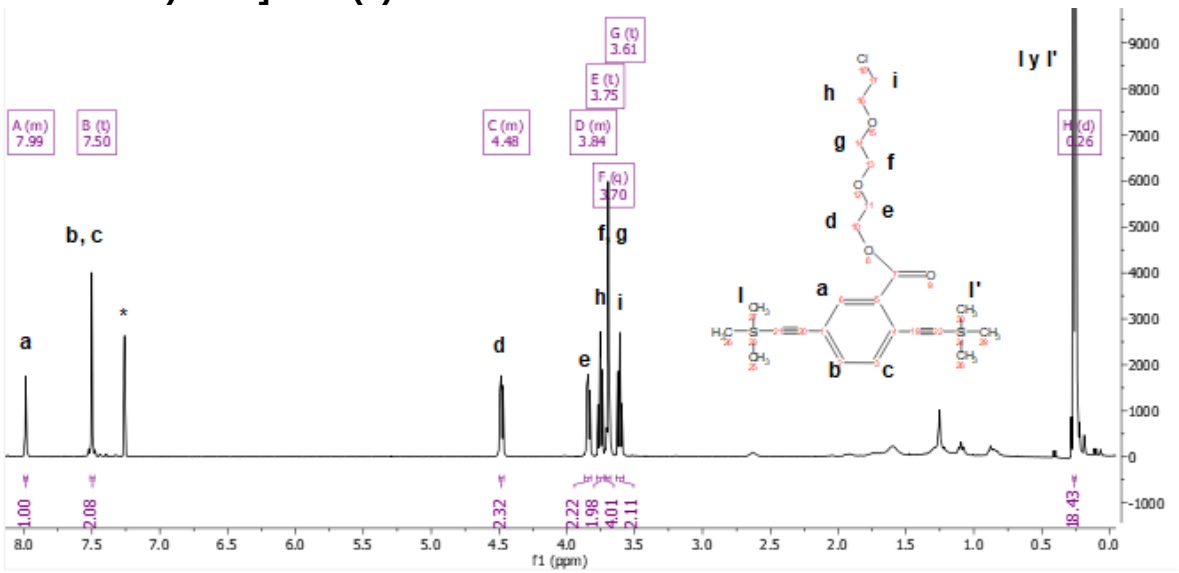
Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C.

A.1. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del dibromobenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (2)

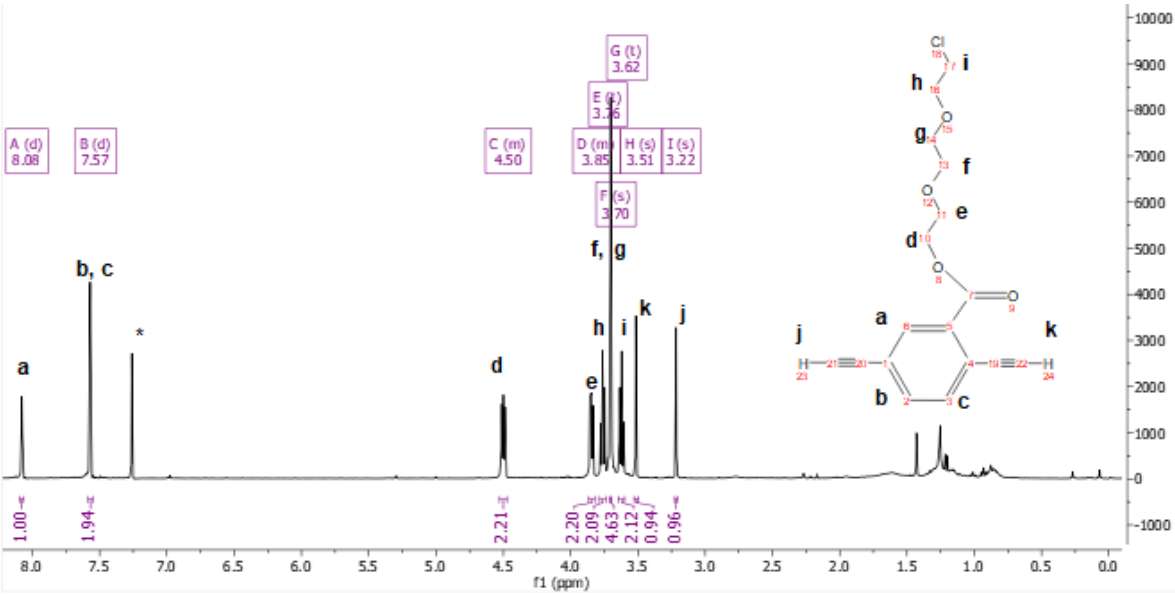


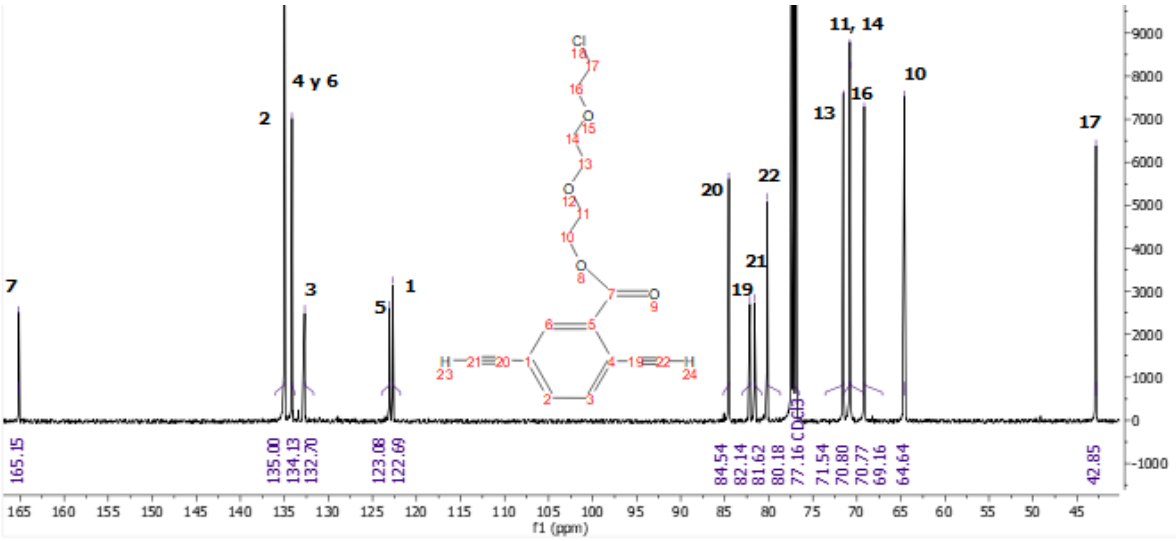


A.2. RMN ^{1}H del 2,5-bis[(trimetilsilil)etinil]benzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (3)

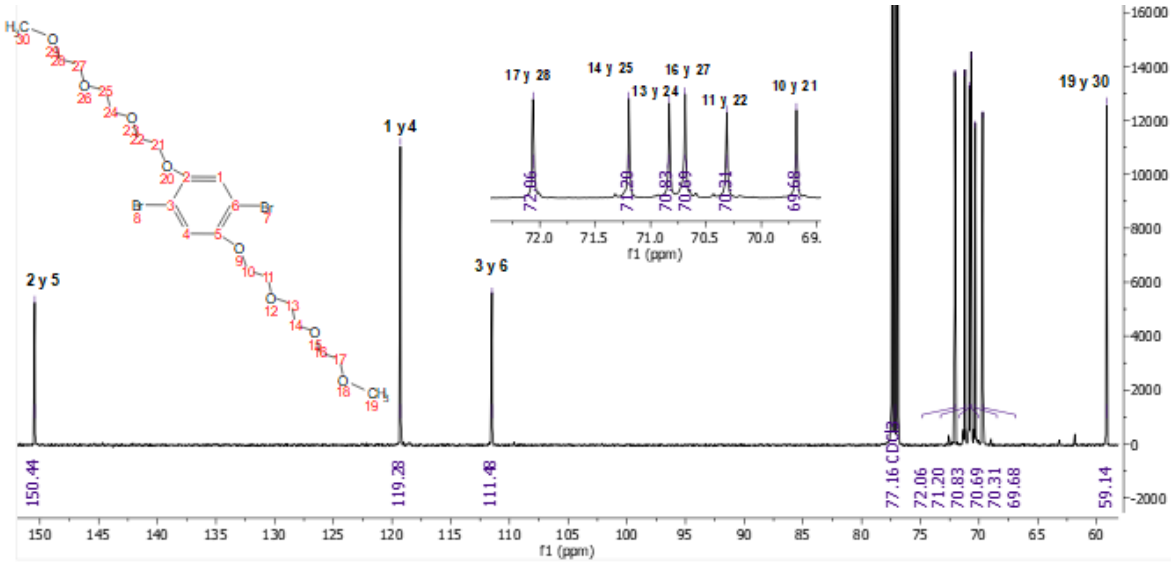


A.3. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del dietinilbenzoato de 2-[2-(2-cloroetoxi)etoxi]etilo (4)

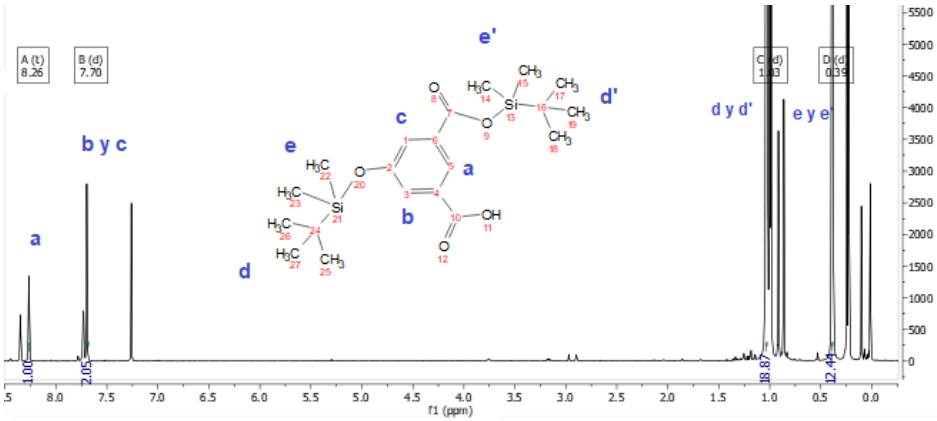


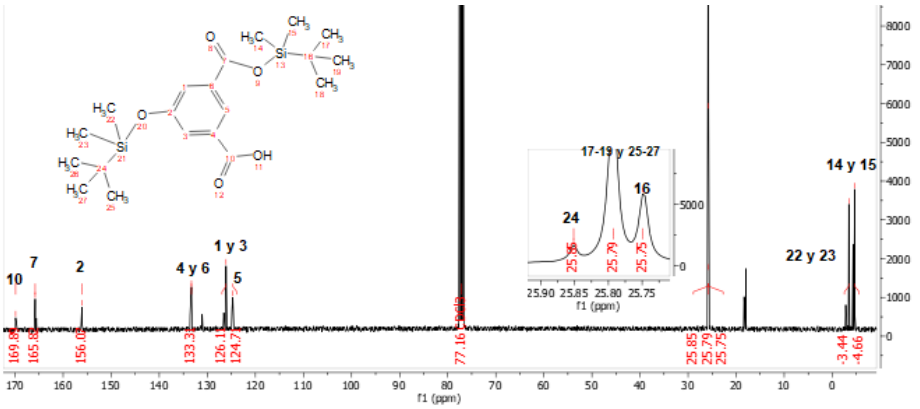


A.4. RMN ^{13}C del 1,4-dibromo-2,5-bis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)benceno (6)

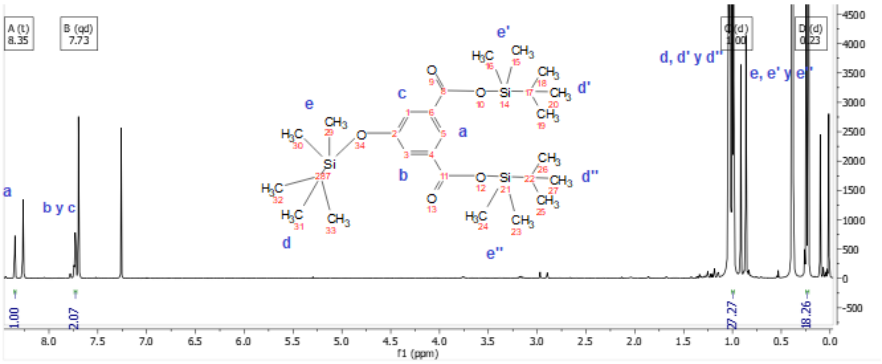


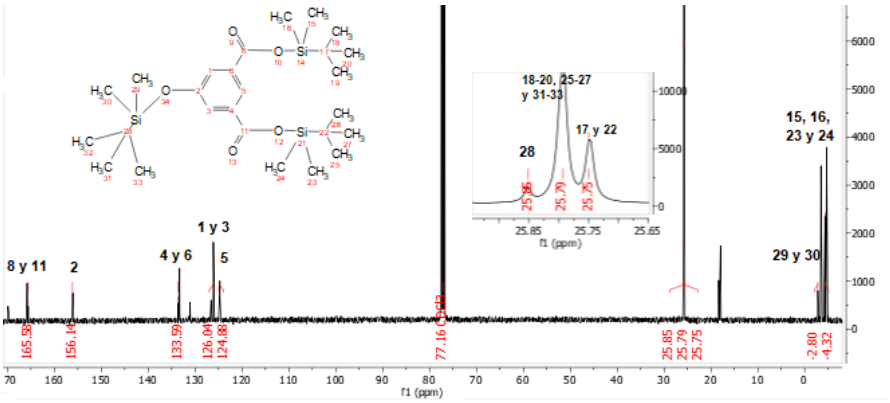
A.5. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftalato de bis(*terc*-butildimetilsililo) (8)



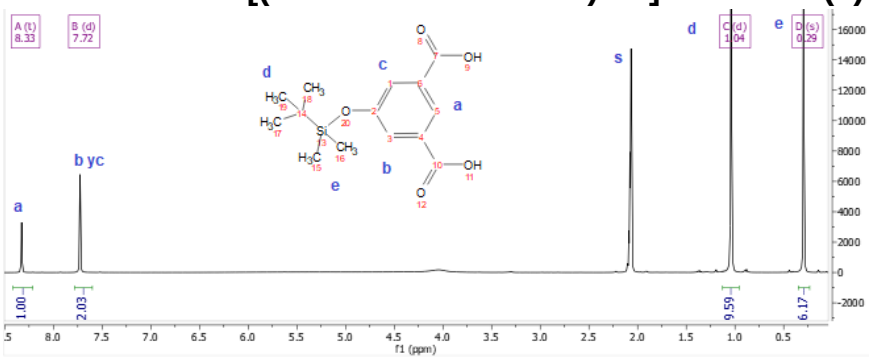


A.6. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftalato de bis(*terc*-butildimetilsililo)

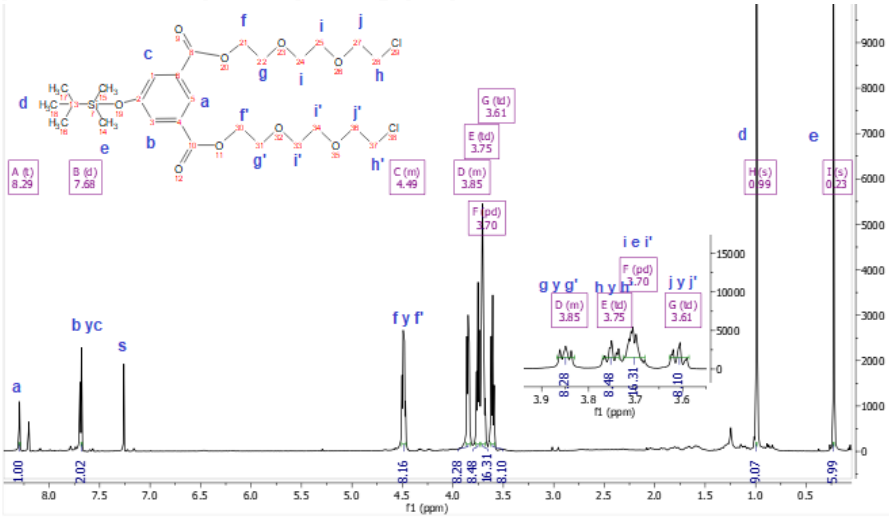


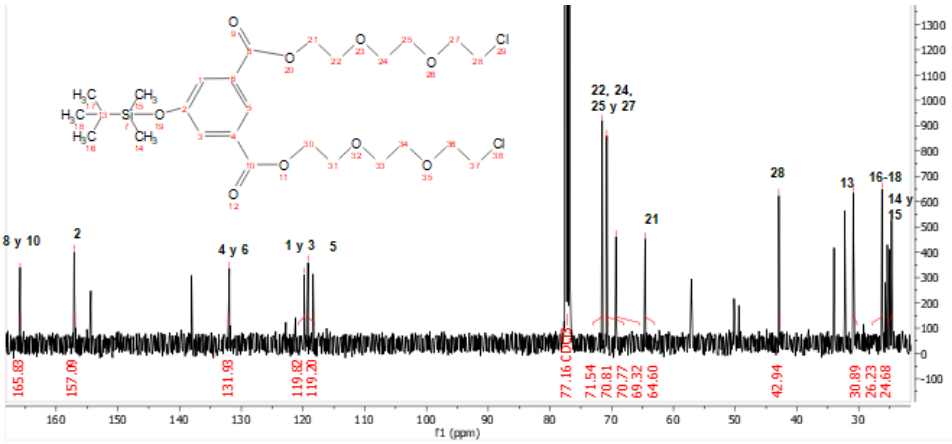


A.7. RMN ^{1}H del ácido 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftálico (9)

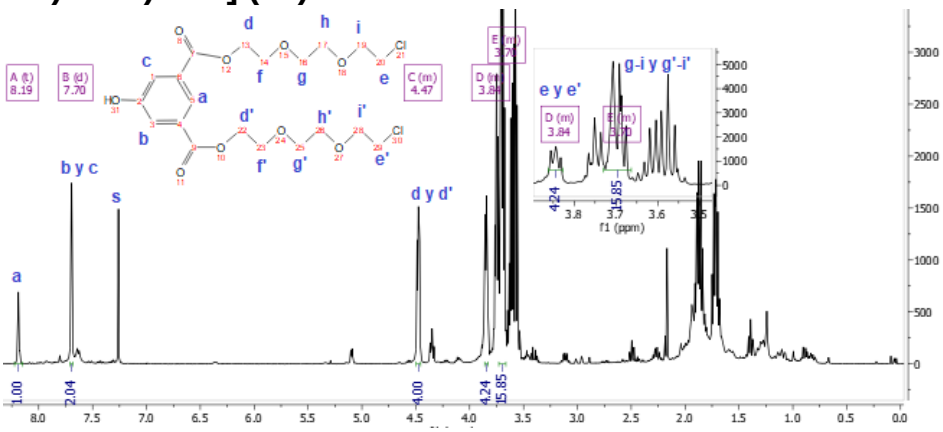


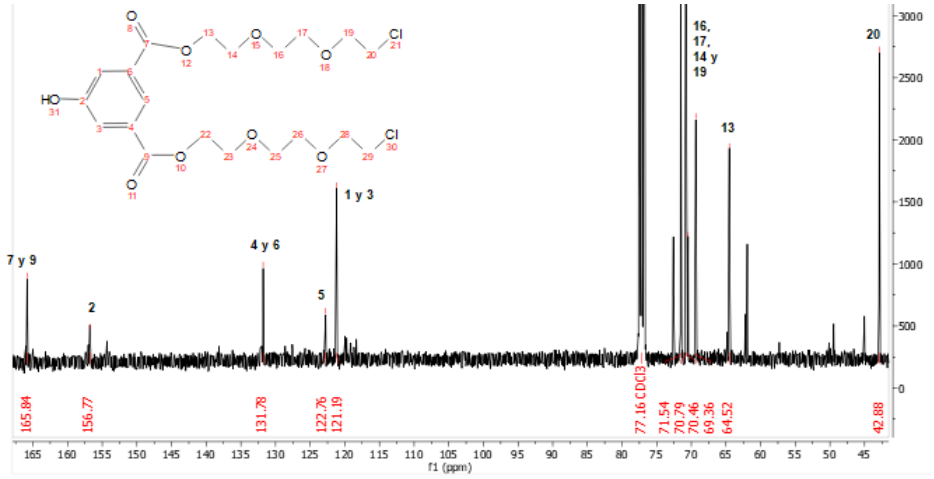
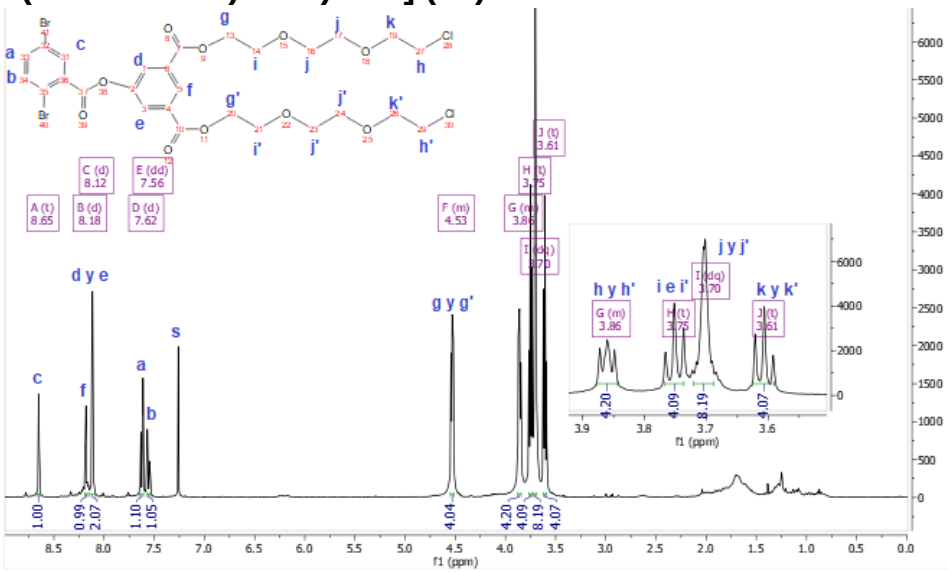
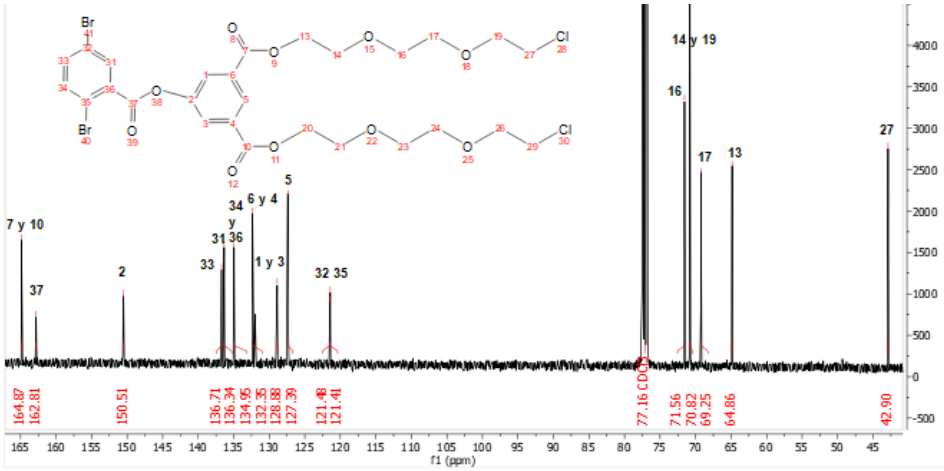
A.8. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del 5-[(*terc*-butildimetilsilil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (10)





A.9. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del 5-hidroxiisoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (11)





A.10. RMN ^{1}H y RMN ^{13}C del 5-[(2,5-dibromobenzoil)oxi]isoftalato de bis[2-(2-(2-cloroetoxi)etoxi)etilo] (12)