

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 876**

51 Int. Cl.:

C08G 73/18 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2015 PCT/CA2015/000248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15157848**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2015 E 15780051 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3131951**

54 Título: **Ionenos estables en hidróxido**

30 Prioridad:

15.04.2014 US 201461979989 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.09.2018

73 Titular/es:

**SIMON FRASER UNIVERSITY (100.0%)
8888 University Drive
Burnaby, British Columbia V5A 1S6, CA**

72 Inventor/es:

**HOLDCROFT, STEVEN y
WRIGHT, ANDREW**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 683 876 T3

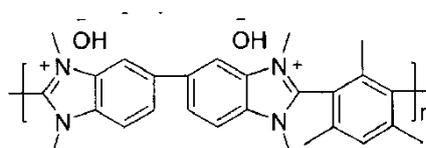
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ionenos estables en hidróxido

Antecedentes

5 Las células de combustible alcalinas con membrana de intercambio aniónico (MIA) han recibido un considerable interés como un convertidor de energía de alta eficiencia, baja emisión y bajo coste. El uso de catalizadores de metales no preciosos en las células de combustible MIA proporciona una ventaja potencial sobre las células de combustible de membrana de intercambio de protones predominantes. Las MIA pueden encontrar uso también en electrolizadores acuosos para el almacenaje de energía. Los grupos funcionales catiónicos típicos para las MIA incluyen amonio, sulfonio, fosfonio, piridinio, imidazolio, benzimidazolio y cationes metálicos, tales como rutenio. Sin embargo, estos se degradan generalmente cuando se exponen a disoluciones de alto pH y a elevada temperatura. Recientemente, se encontró que un polímero excepcionalmente estable en hidróxido, mes-PDMBI-OH⁻, que tiene la estructura



Mes-PDMBI-OH⁻,

15 no muestra una degradación observable en KOH 6M a temperatura ambiente o en KOH 2M a 60°C. La estabilidad en hidróxido se da introduciendo una acumulación estérica alrededor de la posición C2 de las unidades de benzimidazolio. Mes-PDMBI-OH⁻, sin embargo, es soluble en agua, por lo que necesita mezclarse para formar membranas insolubles en agua. La mezcla reduce la capacidad de intercambio iónico (CII) de 4,5 meq g⁻¹ a 1-2 meq g⁻¹, lo que limita la conductividad. Además, las mezclas necesitan el uso de un disolvente de alto punto de ebullición, DMSO, para el moldeo, lo que limita en gran medida la capacidad de procesamiento, especialmente para la fabricación de la capa catalítica.

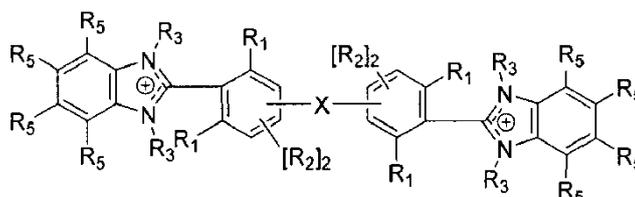
20 La solubilidad selectiva de polímeros conductores de hidróxido se ha probado anteriormente insuficiente. De los pocos ionómeros con base de amonio desarrollados, la mayoría son solubles en disolventes tales como NMP y DMSO, que necesitan mayores temperaturas para el recubrimiento por pulverizado y es más probable que contaminen la capa catalítica. Por ejemplo, se describió un poli(óxido de 2,6-dimetilfenileno) con base de amonio en Li et al., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 10124-10133 que tenía solubilidad en disolventes de metanol y etanol; aunque parece que degrada al 90% de su conductividad original después de 60 h en una célula de combustible y no se describió la estabilidad en su estado disuelto.

25 Por consiguiente, se necesitan polímeros que contengan grupos catiónicos en la estructura principal que sean estables y solubles en disolventes polares (por ejemplo, alcoholes) pero insolubles en agua. Los polímeros pueden ser adecuados para ionómeros en capas catalíticas para células de combustible y electrolizadores. La presente descripción busca satisfacer estas necesidades y proporciona más ventajas.

Compendio

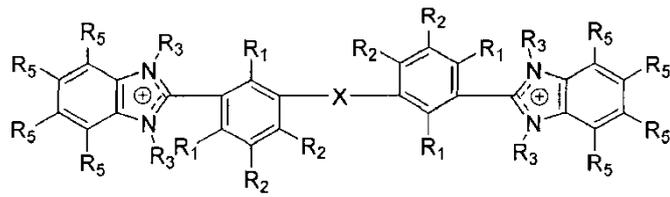
35 Este compendio se proporciona para introducir una selección de conceptos en una forma simplificada que se describen adicionalmente más adelante en la Descripción Detallada. Este compendio no está dirigido a identificar características clave de la materia reivindicada, ni está dirigido a usarse como una ayuda para determinar el alcance de la materia reivindicada.

En un aspecto, la presente descripción caracteriza un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye uno o más restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I)-(V):

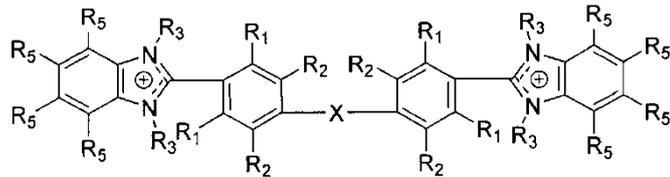


(I)

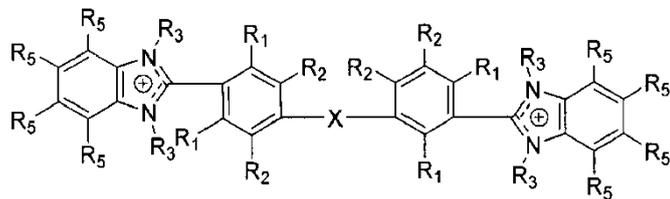
40



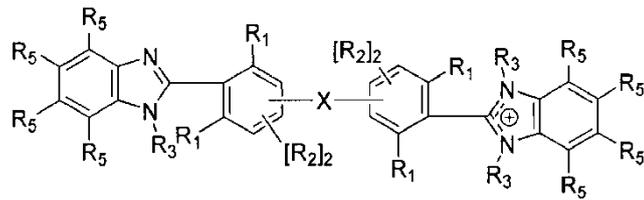
(II)



(III)



(IV)



(V)

5 en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

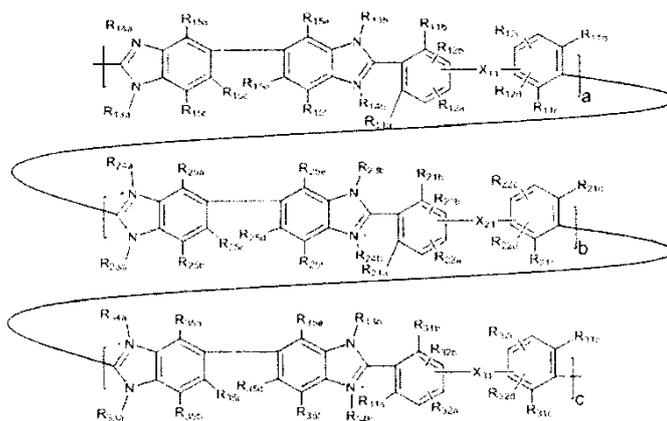
10 R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

15 En otro aspecto, la presente descripción caracteriza un polímero de Fórmula (VIII):



(VIII)

en donde:

R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R12a, R12b, R12c, R12d, R22a, R22b, R22c, R22d, R32a, R32b, R32c y R32d se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R13a, R13b, R14a y R14b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R13a, R13b, R14a y R14b estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo.

R23a, R23b, R24a y R24b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R23a, R23b, R24a y R24b esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R33a, R33b, R34a y R34b se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

R15a, R15b, R15c, R15d, R15e, R15f, R25a, R25b, R25c, R25d, R25e, R25f, R35a, R35b, R35c, R35d, R35e y R35f se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 X11, X21 y X31 se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquilenos C₁₋₆, haloalquilenos C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y a, b y c son porcentajes en moles, en donde

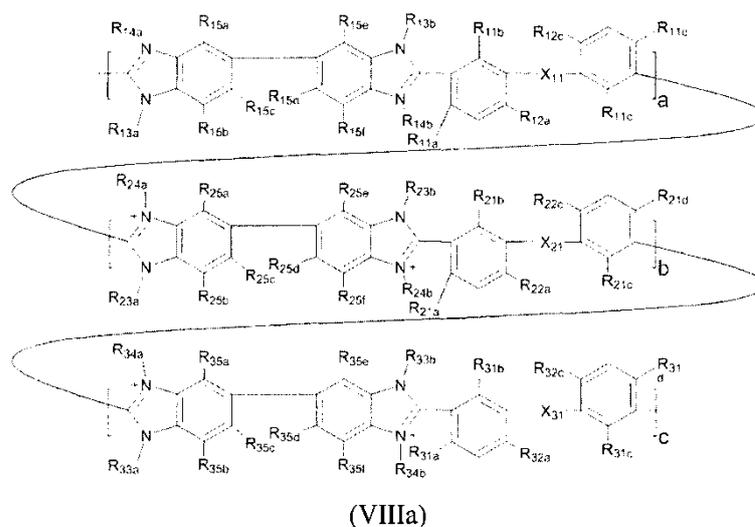
a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

25 $a+b+c=100\%$.

En aún otro aspecto, la presente descripción caracteriza un polímero que tiene la Fórmula (VIIIa)



en donde:

R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo.

R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquileno C₁₋₆, haloalquileno C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

25 $a+b+c=100\%$.

En aún otro aspecto, la presente descripción caracteriza una membrana iónica que incluye cualquiera de los polímeros catiónicos anteriores.

30 En aún otro aspecto, la presente descripción caracteriza un método de post-funcionalizado de un polímero que contiene un resto benzimidazol en una unidad de repetición para proporcionar un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula VI, que incluye las etapas de:

(a) desprotonar el polímero que contiene el resto benimidazol con un hidróxido alcalino calentando en un disolvente aprótico polar y opcionalmente una cantidad de agua para proporcionar un polímero que contiene benzimidazol desprotonado;

(b) filtrar y lavar opcionalmente el polímero que contiene benzimidazol desprotonado;

(c) añadir exceso de R-Y a la disolución polimérica y agitar para proporcionar un polímero neutro que contenga una unidad de repetición de Fórmula VI, en donde R representa un grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo o aralquilo; y en donde Y representa un grupo saliente aniónico que comprende yoduro, bromuro, cloruro o éster de sulfonato.

5 En aún un aspecto adicional, la presente descripción caracteriza un método de post-funcionalizado de un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula (VI) a un polímero catiónico que contiene un resto que contiene benzimidazol de Fórmulas (I), (V) y (VI) que incluye las etapas de:

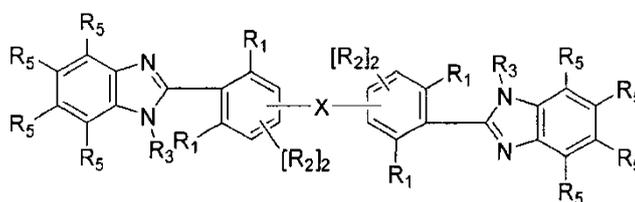
(a) disolver un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula VI en un disolvente orgánico para proporcionar una disolución polimérica;

10 (b) añadir una cantidad conocida de R-Y a la disolución polimérica y agitar la disolución polimérica durante un periodo de tiempo para proporcionar un polímero catiónico que contiene las Fórmulas (I), (V) y (VI).

Las realizaciones pueden incluir las siguientes características.

En algunas realizaciones, el polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye uno o más restos que contienen benzimidazol de Fórmulas (I)-(V), incluye además una segunda unidad de repetición definida por la Fórmula (VI):

15



(VI)

en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

20 R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

25 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

Descripción de los dibujos

Los aspectos precedentes y muchas de las ventajas relacionadas de esta invención se apreciarán más fácilmente del mismo modo que se entenderán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada, cuando se toman en conjunto con los dibujos acompañantes, en donde:

30

La FIGURA 1 es una ilustración esquemática de un procedimiento para sintetizar una realización de un polímero de la presente descripción.

La FIGURA 2 es una imagen de espectros ¹H RMN superpuestos (en DMSO-d₆) para realizaciones de un polímero de la presente descripción, teniendo el polímero 66%, 73%, 80%, 89%, 92% y >96% de grado de metilación (*gm*). Las flechas muestran la dirección del aumento del % de *gm*. Las flechas mezcladas muestran la altura aumentada del pico por la altura disminuida del pico como el aumento del % de *gm*.

35

La FIGURA 3 es un gráfico que muestra la conductividad iónica frente al grado de metilación (en porcentaje) para una realización de un polímero de la presente descripción, medida a 22°C.

La FIGURA 4 es una imagen de regiones de espectros ¹H RMN apiladas y las correspondientes estructuras químicas de una realización de un polímero de la presente descripción, que tiene un 92% de grado de metilación. El espectro (a) corresponde al polímero en su forma inicial, forma de yoduro, el espectro (b) corresponde al polímero después de 89 horas en KOD/CD₃OD/D₂O 2M a 60°C para intercambiar el

40

polímero a la forma de deuterio, y el espectro (c) corresponde al polímero después de 90 horas de que el polímero intercambiado por deuterio se sometiera a condiciones de KOH/CH₃OH/H₂O 2M a 60°C para devolver al polímero a su forma con base de hidrógeno original. Los aniones no se muestran por claridad.

5 La FIGURA 5 es una imagen de los espectros ¹H RMN (500 MHz en DMSO-*d*₆) que muestra la racemización de un compuesto de la presente descripción en disolución a concentraciones de 20, 50 y 80 g/L.

La FIGURA 6 es una ilustración esquemática de un procedimiento para sintetizar una realización de un polímero de la presente descripción.

Descripción Detallada

10 En esta memoria se describen polímeros de intercambio de ion hidróxido. Los polímeros incluyen ionenos, que son polímeros que contienen aminas iónicas en la estructura principal. Los polímeros son solubles en alcohol e insolubles en agua. Los polímeros tienen una absorción de agua y una conductividad iónica que están correlacionadas con un grado de N-sustitución. También se proporcionan métodos de formación de los polímeros y membranas que incluyen los polímeros. Los polímeros son adecuados, por ejemplo, para usar como ionómeros en
15 capas catalíticas para células de combustible y electrolizadores.

Definiciones

En varios sitios en la presente memoria, los sustituyentes de compuestos de la descripción se describen en grupos o en intervalos. Se pretende específicamente que la descripción incluya cada una y todas las subcombinaciones
20 individuales de los miembros de dichos grupos e intervalos. Por ejemplo, el término "alquilo C₁₋₆" se pretende específicamente que describa de forma individual metilo, etilo, alquilo C₃, alquilo C₄, alquilo C₅ y alquilo C₆.

Se pretende además que los compuestos de la descripción sean estables. Como se usa en esta memoria "estable" se refiere a un compuesto que es suficientemente fuerte para sobrevivir al aislamiento a un grado útil de pureza desde una mezcla de reacción.

25 Se aprecia además que ciertas características de la descripción, que por claridad se describen en el contexto de realizaciones separadas, puedan también proporcionarse en combinación en una única realización. De forma inversa, varias características de la descripción que se describen, por brevedad, en el contexto de una única realización, puedan proporcionarse de forma separada o en cualquier subcombinación adecuada.

30 Los grupos "opcionalmente sustituidos" pueden referirse a, por ejemplo, grupos funcionales que pueden sustituirse o no sustituirse por grupos funcionales adicionales. Por ejemplo, cuando un grupo no está sustituido, se le puede llamar como el nombre del grupo, por ejemplo alquilo o arilo. Cuando un grupo está sustituido con grupos funcionales adicionales, se le puede llamar de forma más genérica como alquilo sustituido o arilo sustituido.

Como se usa en esta memoria, el término "sustituido" o "sustitución" se refiere a la sustitución de un átomo de hidrógeno con un sustituyente distinto de H. Por ejemplo, un "piperidin-4-ilo N-sustituido" se refiere a la sustitución de un átomo de H del NH del piperidinilo con un sustituyente que no es hidrógeno tal como, por ejemplo, alquilo.

35 Como se usa en esta memoria, el término "alquilo" se refiere a unos grupos hidrocarbonados lineales o ramificados que tienen el número indicado de átomos de carbono. Los grupos alquilo representativos incluyen grupos metilo, etilo, propilo (por ejemplo, n-propilo, isopropilo), butilo (por ejemplo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo), pentilo (por ejemplo, n-pentilo, terc-pentilo, neopentilo, isopentilo, pentan-2-ilo, pentan-3-ilo) y hexilo (por ejemplo, n-pentilo e isómeros).

40 Como se usa en esta memoria, el término "alquilenilo" se refiere a un grupo alquilo de unión.

Como se usa en esta memoria, el término "perfluoroalquilo" se refiere a cadenas de fluorocarbono lineales o ramificadas. Los grupos alquilo representativos incluyen trifluorometilo, pentafluoroetilo, etc.

Como se usa en esta memoria, el término "perfluoroalquilenilo" se refiere a un grupo perfluoroalquilo de unión.

45 Como se usa en esta memoria, el término "heteroalquilo" se refiere a unos grupos alquilos de cadena lineal o ramificada que tienen el número indicado de átomos de carbono y donde uno o más de los átomos de carbono está sustituido con un heteroátomo seleccionado de O, N o S.

Como se usa en esta memoria, el término "heteroalquilenilo" se refiere a un grupo heteroalquilo de unión.

50 Como se usa en esta memoria, el término "alcoxi" se refiere a un grupo alquilo o cicloalquilo como se describe en esta memoria unido a un átomo de oxígeno. Grupos alcoxi representativos incluyen grupos metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi.

Como se usa en esta memoria, el término "perfluoroalcoxi" se refiere a un grupo perfluoroalquilo o perfluoroalquilo cíclico como se describe en esta memoria unido a un átomo de oxígeno. Grupos perfluoroalcoxi representativos incluyen trifluorometoxi, pentafluoroetoxi, etc.

5 Como se usa en esta memoria, el término "arilo" se refiere a un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono. Grupos arilo representativos incluyen grupos fenilo. En algunas realizaciones, el término "arilo" incluye hidrocarburos aromáticos monocíclicos o policíclicos (por ejemplo, que tienen 2, 3 o 4 anillos condensados) tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno, fenantreno, indano e indenilo.

Como se usa en esta memoria, el término "arileno" se refiere a un grupo arilo de unión.

10 Como se usa en esta memoria, el término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo o cicloalquilo como se define en esta memoria con un grupo arilo como se define en esta memoria sustituido por uno de los átomos de hidrógeno de alquilo. Un grupo aralquilo representativo es un grupo bencilo.

Como se usa en esta memoria, el término "aralquileno" se refiere a un grupo aralquilo de unión.

15 Como se usa en esta memoria, el término "heteroarilo" se refiere a un anillo monocíclico o bicíclico aromático de 5 a 10 miembros que contiene 1-4 heteroátomos seleccionados de O, S y N. Los grupos anulares monocíclicos aromáticos de 5 o 6 miembros representativos incluyen piridina, pirimidina, piridazina, furano, tiofeno, tiazol, oxazol e isoxazol.

Los grupos anulares bicíclicos aromáticos de 9 o 10 miembros representativos incluyen benzofurano, benzotiofeno, indol, piranopirrol, benzopirano, quinolina, benzociclohexilo y naftiridina.

Como se usa en esta memoria, el término "heteroarileno" se refiere a un grupo heteroarilo de unión.

20 Como se usa en esta memoria, el término "halógeno" o "halo" se refiere a grupos fluoro, cloro, bromo y yodo.

Como se usa en esta memoria, el término "grupo voluminoso" se refiere a un grupo que proporciona volumen estérico que tiene un tamaño al menos tan grande como un grupo metilo.

25 Como se usa en esta memoria, el término "copolímero" se refiere a un polímero que es el resultado de la polimerización de dos o más monómeros diferentes. El número y la naturaleza de cada unidad básica puede controlarse de forma separada en un copolímero. Las unidades básicas pueden estar dispuestas en una configuración puramente aleatoria, aleatoria alterna, alterna regular, en bloques regulares o en bloques aleatorios a menos que se indique expresamente que es de otra forma. Una configuración puramente aleatoria puede ser, por ejemplo: x-x-y-z-x-y-y-z-y-z-z... o y-z-x-y-z-y-z-x-x.... Una configuración aleatoria alterna puede ser: x-y-x-z-y-x-y-z-y-x-z..., y una configuración alterna regular puede ser: x-y-z-x-y-z-x-y-z.... Una configuración de bloques regulares (es decir, un copolímeros de bloques) tiene la siguiente configuración general: ...x-x-x-y-y-y-z-z-z-x-x-x..., mientras que una configuración en bloques aleatorios tiene la configuración general: ...x-x-x-z-z-x-x-y-y-y-z-z-z-x-x-z-z-z....

30

35 Como se usa en esta memoria, el término "copolímero aleatorio" es un copolímero que tiene una mezcla no controlada de dos o más unidades básicas. La distribución de las unidades básicas a lo largo de una estructura principal (o cadena principal) de polímero puede ser una distribución estadística, o aproximación a una distribución estadística, de las unidades básicas. En algunas realizaciones, la distribución de una o más de las unidades básicas está favorecida.

40 Como se usa en esta memoria, el término "unidad básica" de un polímero se refiere a un átomo o grupo de átomos en un polímero, que comprende una parte de la cadena junto con sus átomos o grupos de átomos colgantes, si los hay. La unidad básica puede denominarse como unidad de repetición. La unidad básica puede también denominarse como un grupo final en una cadena polimérica. Por ejemplo, la unidad básica del polietilenglicol puede ser -CH₂CH₂O- que corresponde a una unidad de repetición, o -CH₂CH₂OH que corresponde a un grupo final.

Como se usa en esta memoria, el término "unidad de repetición" corresponde a la unidad básica menor, cuya repetición constituye una macromolécula regular (o molécula o bloque oligómero).

45 Como se usa en esta memoria, el término "grupo final" se refiere a una unidad básica con solo una unión a una cadena polimérica, situada al final de un polímero. Por ejemplo, el grupo final puede derivarse de una unidad monomérica al final del polímero, una vez que la unidad monomérica se ha polimerizado. Como otro ejemplo, el grupo final puede ser una parte de un agente de transferencia de cadena o agente de iniciación que se usó para sintetizar el polímero.

50 Como se usa en esta memoria, el término "término" de un polímero se refiere a una unidad básica del polímero que está situada al final de una estructura principal polimérica.

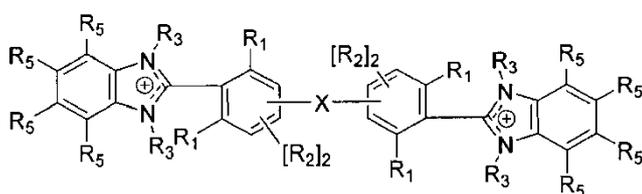
Como se usa en esta memoria, el término "catiónico" se refiere a un resto que está cargado de forma positiva, o ionizable a un resto cargado de forma positiva en condiciones fisiológicas. Ejemplos de restos catiónicos incluyen, por ejemplo, grupos amino, amonio, piridinio, imino, sulfonio, fosfonio cuaternario, etc.

Como se usa en esta memoria, el término "aniónico" se refiere a un grupo funcional que está cargado de forma negativa, o ionizable a un resto cargado de forma negativa en condiciones fisiológicas. Ejemplos de grupos aniónicos incluyen carboxilato, sulfato, sulfonato, fosfato, etc.

5 A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en esta memoria tienen el mismo significado que entiende normalmente un experto en la técnica. Aunque pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria en la práctica o prueba de la presente descripción, se describen a continuación métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en esta memoria se incorporan por referencia en su totalidad. En caso de
 10 conflicto, la presente memoria, incluyendo las definiciones, tendrá el control. Además, los materiales, métodos y ejemplos son ilustrativos solo y no pretenden ser limitantes.

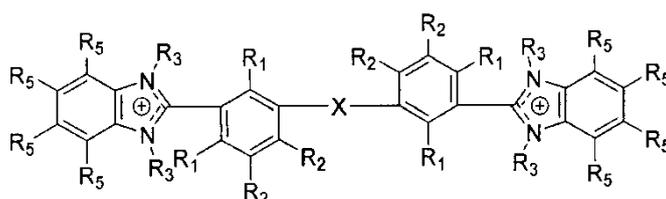
Estructura polimérica

Esta descripción proporciona, entre otros, un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye uno o más restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I)-(V):

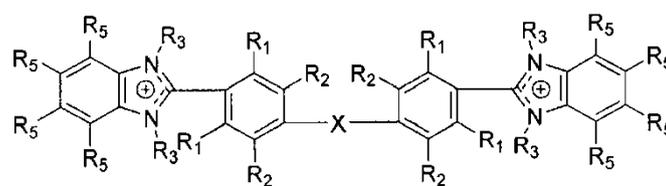


(I)

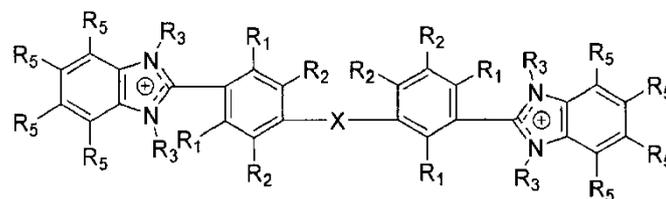
15



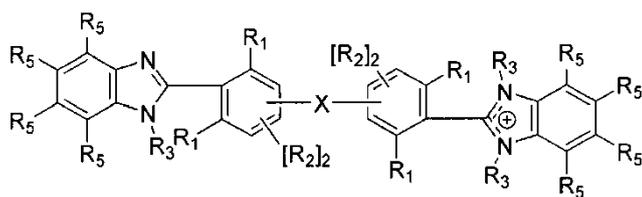
(II)



(III)



(IV)



(V)

20 en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

5 R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

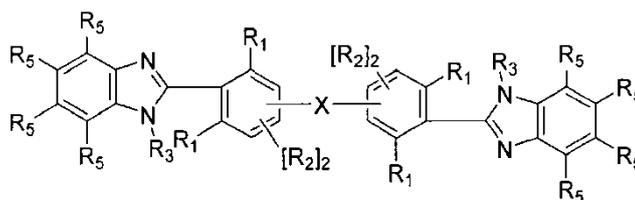
10 En algunas realizaciones, el polímero es una sal formada con un anión seleccionado del grupo que consiste en yoduro, triyoduro, hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, cianuro, acetato, carbonato, nitrato, sulfato, fosfato, triflato y tosilato.

En algunas realizaciones, el resto que contiene benzimidazolio está incluido en una cadena principal (es decir, la estructura principal) del polímero.

15 En algunas realizaciones, el resto que contiene benzimidazolio está incluido en un grupo colgante del polímero.

En algunas realizaciones, el resto que contiene benzimidazolio es parte de un reticulado del polímero.

En algunas realizaciones, el polímero incluye además una segunda unidad de repetición definida por la Fórmula (VI):



(VI)

en donde:

20 R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

25 R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cualquier grupo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

30 Sin pretender estar atados por la teoría, se cree que el amontonamiento estérico de los restos que contienen benzimidazolio resulta de la interacción de los grupos imidazolio o benzimidazolio R₃ en relación con grupos relativamente "voluminosos" en la posición R₁ en el anillo arilo. Por consiguiente, como se anota anteriormente, los grupos R₁ son al menos tan grandes como un grupo metilo. Se cree que las interacciones estéricas entre los grupos R₁ y R₃ alteran la geometría del enlace imidazolio o benzimidazolio-arilo de manera que los grupos R₁ están situados
35 cerca de la posición en el anillo imidazolio o benzimidazolio más propenso al ataque nucleófilo por hidróxido.

Los restos que contienen benzimidazolio pueden incorporarse a un polímero de cualquier manera conocida por los expertos en la técnica. Particularmente, los restos pueden estar unidos a una cadena polimérica en cualquiera de las posiciones R₁, R₂, R₃ o R₅. Como se usa en esta memoria, cuando un grupo R se define como un "polímero", la posición de ese grupo R conecta uno de los restos que contienen benzimidazolio con una cadena polimérica. Como se trata adicionalmente en esta memoria, múltiples grupos R pueden ser "polímero" y los restos que contienen

40

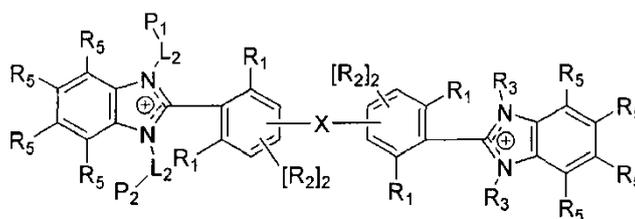
benzimidazolio pueden incorporarse en un polímero en un número de formas, incluyendo como parte de la estructura principal del polímero y/o como un resto colgante.

5 En una realización, los restos que contienen benzimidazolio se incorporan en la estructura principal polimérica, como se describe en más detalle experimental a continuación. Como se usa en esta memoria, un monómero que es parte de la cadena principal (o estructura principal) de un polímero es una unidad de repetición que está conectada en al menos dos extremos a la cadena polimérica. Se apreciará que el resto puede ser el único resto en el monómero de la estructura principal: - resto que contiene benzimidazolio_x. De forma alternativa, el resto puede ser uno de una pluralidad de restos en la estructura principal del monómero: [resto que contiene benzimidazolio]_x[A]_y[B]_z.

10 En una realización, el resto que contiene benzimidazolio se incorpora como un resto colgante unido a la estructura principal del polímero. Como se usa en esta memoria, el término "colgante" se refiere a un resto que está unido a solo un extremo a una estructura principal polimérica.

Se apreciará que los restos que contienen benzimidazolio pueden estar directamente conectados a la estructura principal del polímero o pueden ser restos adicionales (por ejemplo, grupos de unión) entre el resto y la estructura principal polimérica. Una vez más, la unión puede ocurrir en cualquiera de las posiciones R₁, R₂, R₃ o R₅.

15 Dadas las múltiples posiciones disponibles en los restos para la unión a una cadena principal polimérica, los restos pueden unirse a múltiples cadenas poliméricas (por ejemplo, como parte de un reticulado). Una realización ejemplar que ilustra el reticulado entre dos cadenas poliméricas, P₁ y P₂, por medio de las posiciones R₃, se ilustra en la Fórmula (VII) posterior. Se apreciará que las capacidades de reticulado de los restos no se limitan a la realización ilustrada.



(VII).

20 Como se describe anteriormente, el polímero de la presente descripción incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye uno o más restos que contienen benzimidazolio de las Fórmulas (I)-(V). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (I). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (II). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (III). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (IV). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (V). En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (VI).

35 En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluye restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I) y (II); Fórmulas (I) y (III); Fórmulas (I) y (IV); Fórmulas (I) y (V); Fórmulas (I) y (VI); Fórmulas (II) y (III); Fórmulas (II) y (IV); Fórmulas (II) y (V); Fórmulas (II) y (VI); Fórmulas (III) y (IV); Fórmulas (III) y (V); Fórmulas (III) y (VI); Fórmulas (IV) y (V); Fórmulas (IV) y (VI); o Fórmulas (V) y (VI).

40 En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I), (II) y (III); Fórmulas (I), (II) y (IV); Fórmulas (I), (II) y (V); Fórmulas (I), (II) y (VI); Fórmulas (I), (III) y (IV); Fórmulas (I), (III) y (V); Fórmulas (I), (III) y (VI); Fórmulas (I), (IV) y (V); Fórmulas (I), (IV) y (VI); Fórmulas (I), (V) y (VI); Fórmulas (II), (III) y (IV); Fórmulas (II), (III) y (V); Fórmulas (II), (III) y (VI); Fórmulas (II), (IV) y (V); Fórmulas (II), (IV) y (VI); Fórmulas (II), (V) y (VI); Fórmulas (III), (IV) y (V); Fórmulas (III), (IV) y (VI); Fórmulas (III), (V) y (VI); o Fórmulas (IV), (V) y (VI).

45 En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I), (V) y (VI); En algunas realizaciones, la una o más unidades de repetición del polímero incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI). En ciertas realizaciones, la una o más unidades de repetición del polímero incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (II), (V) y (VI).

Los polímeros como se describen anteriormente pueden tener las siguientes realizaciones y características.

En algunas realizaciones, R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo y heteroarilo.

5 En algunas realizaciones, R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi y perfluoroalcoxi.

En algunas realizaciones, R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo.

En algunas realizaciones, R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo.

10 En algunas realizaciones, R₁ es alquilo.

En algunas realizaciones, R₁ es metilo.

En algunas realizaciones, R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y cualquier grupo.

En algunas realizaciones, R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo.

15 En algunas realizaciones, R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo.

En algunas realizaciones, R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo y aralquilo.

En algunas realizaciones, R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo y arilo.

20 En algunas realizaciones, R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo.

En algunas realizaciones, R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo.

En algunas realizaciones, R₃ es alquilo.

25 En algunas realizaciones, R₃ es metilo.

En algunas realizaciones, R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero.

En algunas realizaciones, R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un polímero.

30 En algunas realizaciones, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

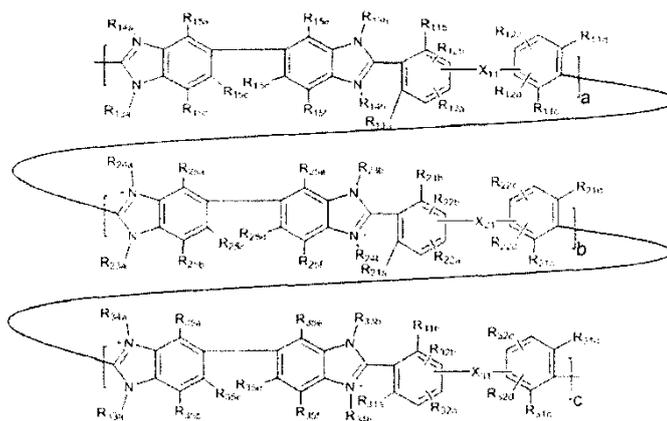
En algunas realizaciones, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, arileno y aralquileno.

En algunas realizaciones, X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno y arileno.

En algunas realizaciones, X es arileno.

35 En algunas realizaciones, X es fenileno (por ejemplo, 1,4-fenileno).

Esta descripción también proporciona, entre otros, un copolímero de Fórmula (VIII)



(VIII)

en donde:

R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R12a, R12b, R12c, R12d, R22a, R22b, R22c, R22d, R32a, R32b, R32c y R32d se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R13a, R13b, R14a y R14b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R13a, R13b, R14a y R14b estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo.

R23a, R23b, R24a y R24b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R23a, R23b, R24a y R24b esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R33a, R33b, R34a y R34b se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

R15a, R15b, R15c, R15d, R15e, R15f, R25a, R25b, R25c, R25d, R25e, R25f, R35a, R35b, R35c, R35d, R35e y R35f se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 X11, X21 y X31 se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquilenos C₁₋₆, haloalquilenos C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y

a, b y c son porcentajes en moles, en donde

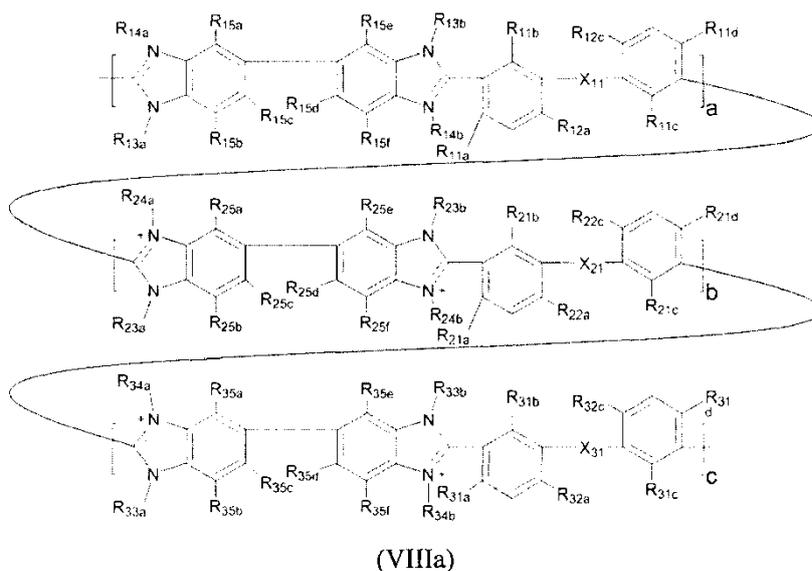
a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

b+c es 55 por ciento en moles a 100 por ciento en moles,

25 b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

En algunas realizaciones, el copolímero de Fórmula (VIII) es un copolímero de Fórmula (VIIIa)



en donde:

R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo.

R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquilenos C₁₋₆, haloalquilenos C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y

a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

25 b y c son cada uno más de 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%$$

Los copolímeros de Fórmula (VIII) (y de Fórmula (VIIIa)) como se describen anteriormente pueden tener las siguientes realizaciones y características.

En algunas realizaciones, los copolímeros de Fórmula (VIII) (y de Fórmula (VIIIa)) son copolímeros aleatorios.

30 En algunas realizaciones, los copolímeros de Fórmula (VIII) (y de Fórmula (VIIIa)) son copolímeros en bloque. Los copolímeros en bloque pueden hacerse, por ejemplo, como se describe en Maity S. y Jana T., Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6 (9), págs. 6851-6864. Por ejemplo, dos homopolímeros separados pueden sintetizarse y después hacerse reaccionar juntos en otra polimerización para proporcionar un copolímero en bloque. La funcionalización

posterior a la polimerización (descrita en mayor detalle a continuación) puede proporcionar después copolímeros en bloque que tienen estructuras principales de amina iónica, donde la N-sustitución se distribuye aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica.

- 5 En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- 10 En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de metilo y etilo.
- En algunas realizaciones, R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} es cada uno metilo.
- 15 En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- 20 En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H, metilo y etilo.
- 25 En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d} se selecciona cada uno independientemente de H y metilo.
- En algunas realizaciones R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- 30 En algunas realizaciones R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆.
- 35 En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H, metilo y etilo.
- En algunas realizaciones, R_{12a}, R_{12c}, R_{22a}, R_{22c}, R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H y metilo.
- 40 En algunas realizaciones R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- 45 En algunas realizaciones R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presente y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.

- En algunas realizaciones, R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y alquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆.
- 5 En algunas realizaciones, R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, metilo y etilo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de metilo y etilo.
- En algunas realizaciones, R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y metilo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y sean metilo.
- 10 En algunas realizaciones, R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- 15 En algunas realizaciones, R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- 20 En algunas realizaciones, R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- 25 En algunas realizaciones, R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, metilo y etilo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de metilo y etilo.
- En algunas realizaciones, R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y metilo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y sean metilo.
- En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- 30 En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ y haloalcoxi C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆.
- 35 En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de metilo y etilo.
- En algunas realizaciones, R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} son cada uno independientemente metilo.
- En algunas realizaciones, R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆ y halo.
- 40 En algunas realizaciones, R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆.
- En algunas realizaciones, R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆.
- 45 En algunas realizaciones, R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} son cada uno H.
- En algunas realizaciones, X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en alquileno C₁₋₆, haloalquileno C₁₋₆, arileno y heteroarileno.
- En algunas realizaciones, X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en arileno y heteroarileno.

En algunas realizaciones, X_{11} , X_{21} y X_{31} se selecciona cada uno independientemente de arileno.

En algunas realizaciones, X_{11} , X_{21} y X_{31} es cada uno fenileno (por ejemplo, 1,4-fenileno).

En algunas realizaciones, a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es 5 por ciento en moles o más,

5 b+c es 95 por ciento en moles o menos,

b y c es cada uno más de 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

En algunas realizaciones, a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 5 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

10 b+c es 55 por ciento en moles a 95 por ciento en moles,

b y c es cada uno más de 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

En algunas realizaciones, a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 2 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

15 b+c es 55 por ciento en moles a 98 por ciento en moles,

b y c es cada uno más de 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

En algunas realizaciones, a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

20 b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

b y c es cada uno más de 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

25 En algunas realizaciones, R_{11a} , R_{11b} , R_{11c} , R_{11d} , R_{21a} , R_{21b} , R_{21c} , R_{21d} , R_{31a} , R_{31b} , R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆; R_{12a} , R_{12c} , R_{22a} , R_{22c} , R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; R_{13a} , R_{13b} , R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a} , R_{13b} , R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; R_{23a} , R_{23b} , R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆, con tal que uno de R_{23a} , R_{23b} , R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆;

30 R_{33a} , R_{33b} , R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; R_{15a} , R_{15b} , R_{15c} , R_{15d} , R_{15e} , R_{15f} , R_{25a} , R_{25b} , R_{25c} , R_{25d} , R_{25e} , R_{25f} , R_{35a} , R_{35b} , R_{35c} , R_{35d} , R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; X_{11} , X_{21} y X_{31} se selecciona cada uno independientemente de arileno; a, b y c son porcentajes en moles, en donde a es de 2 por ciento en moles a 45 por ciento en moles, b+c es 55 por ciento en moles a 98 por ciento en moles, b y c es cada uno más de 0 por ciento, y $a+b+c=100\%$.

35 En algunas realizaciones, R_{11a} , R_{11b} , R_{11c} , R_{11d} , R_{21a} , R_{21b} , R_{21c} , R_{21d} , R_{31a} , R_{31b} , R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆; R_{12a} , R_{12c} , R_{22a} , R_{22c} , R_{32a} y R_{32c} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; R_{13a} , R_{13b} , R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y alquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a} , R_{13b} , R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆; R_{23a} , R_{23b} , R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y alquilo C₁₋₆, con tal que uno de R_{23a} , R_{23b} , R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆; R_{33a} , R_{33b} , R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada una independientemente de alquilo C₁₋₆; R_{15a} , R_{15b} , R_{15c} , R_{15d} , R_{15e} , R_{15f} , R_{25a} , R_{25b} , R_{25c} , R_{25d} , R_{25e} , R_{25f} , R_{35a} , R_{35b} , R_{35c} , R_{35d} , R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; X_{11} , X_{21} y X_{31} se selecciona cada uno independientemente de arileno; a, b y c son porcentajes en moles, en donde a es de 2 por ciento en moles a 45 por ciento en moles, b+c es 55 por ciento en moles a 98 por ciento en moles, b y c es cada uno más de 0 por ciento, y $a+b+c=100\%$.

5 En algunas realizaciones, el grado de N-sustitución (por ejemplo, N-alkilación) en los polímeros de la presente descripción es de más de 50 por ciento en moles (por ejemplo, desde 60 por ciento en moles, desde 70 por ciento en moles, desde 80 por ciento en moles o desde 90 por ciento en moles) a aproximadamente 95 por ciento en moles (a aproximadamente 92 por ciento en moles, a aproximadamente 90 por ciento en moles, a aproximadamente 80 por ciento en moles, a aproximadamente 70 por ciento en moles o a aproximadamente 60 por ciento en moles).

En cierta realización, los restos que contienen benzimidazolío catiónico descritos o el polímero de Fórmula (VIII) u (VIIIa) forman una sal con un anión. Puede usarse cualquier anión suficiente para equilibrar la carga del polímero que contiene el resto. Los aniones representativos incluyen yoduro, hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, cianuro, acetato, carbonato, nitrato, sulfato, triyoduro, fosfato, triflato y tosilato.

10 Los polímeros que contienen los restos y los polímeros de Fórmula (VIII) u (VIIIa) pueden ser de cualquier tamaño conocido por los expertos en la técnica.

Esquema sintético general

15 Los polímeros de la presente descripción pueden prepararse de una variedad de formas conocidas por un experto en la técnica de la síntesis orgánica. Los polímeros de la presente descripción pueden sintetizarse usando los métodos como se describen a continuación y en los Ejemplos, junto con métodos sintéticos conocidos en la técnica de la química orgánica sintética o variaciones de los mismos como se aprecia por los expertos en la técnica.

20 Los polímeros de esta descripción puede prepararse a partir de materiales de partida fácilmente disponibles usando los siguientes métodos y procedimientos generales. Se apreciará que donde se dan condiciones de proceso típicas o preferidas (es decir, temperaturas de reacción, tiempos, relaciones molares de reactivos, disolventes, presiones, etc.); también pueden usarse otras condiciones de proceso a menos que se indique otra cosa. Las condiciones de reacción óptimas pueden variar con los reactivos o disolvente particulares usados, aunque dichas condiciones pueden determinarse por un experto en la técnica mediante procedimientos de optimizado rutinarios.

25 Los procesos descritos en esta memoria pueden monitorizarse según cualquier método adecuado conocido en la técnica. Por ejemplo, la formación de producto puede monitorizarse por medios espectroscópicos, tales como espectroscopia de resonancia magnética nuclear (por ejemplo, ^1H o ^{13}C) espectroscopia infrarroja, espectrofotometría (por ejemplo, UV-visible), o espectrometría de masas, o por cromatografía tal como cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) o cromatografía de capa fina.

30 La preparación de polímeros y compuestos puede implicar la protección y desprotección de varios grupos químicos. La necesidad de protección y desprotección, y la selección de grupos protectores apropiados puede determinarse fácilmente por un experto en la técnica. La química de protección de grupos puede encontrarse, por ejemplo, en Greene, et al., Protective Groups in Organic Synthesis, 4^a Ed., Wiley & Sons, 2006.

35 Las reacciones de los procesos descritos en esta memoria pueden realizarse en disolventes adecuados que pueden seleccionarse fácilmente por un experto en la técnica de la síntesis orgánica. Los disolventes adecuados pueden ser esencialmente no reactivos con los materiales de partida (reactivos), los intermedios o productos a las temperaturas a las que las reacciones se llevan a cabo, es decir, temperaturas que pueden oscilar de la temperatura de congelación del disolvente a la temperatura de ebullición del disolvente. Una reacción dada puede realizarse en un disolvente o una mezcla de más de un disolvente. Dependiendo de la etapa de reacción particular, pueden seleccionarse disolventes adecuados para una etapa de reacción particular.

40 Los polímeros y compuestos de la descripción pueden prepararse, por ejemplo, usando las rutas y técnicas de reacción como se describen en la FIGURA 1, donde las etapas (a)-(j) son como sigue: a) bromación que usa, por ejemplo, bromo y ácido acético (AcOH); b) y c) formación de éster que usa, por ejemplo, KOH seguido por MeI; d) acoplamiento a 1,4-fenileno usando, por ejemplo, ácido 1,4-fenilendiborónico, K_2CO_3 , y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ catalítico; e) y f) des-esterificación usando, por ejemplo, H_2SO_4 seguido por H_2O ; g) formación de polímero usando la polimerización por condensación (por ejemplo, 3,3'-diaminobenzidina, reactivo de Eaton, calor); h) desprotonación (por ejemplo, usando KOH) e i) N-sustitución nucleófila (por ejemplo, usando MeI); y j) N-sustitución nucleófila controlada (por ejemplo, usando MeI estequiométrico). En algunas realizaciones, las etapas e) y f) pueden omitirse.

50 En algunas realizaciones, una vez que se ha sintetizado un polímero neutro que tiene un resto benzimidazol (por ejemplo, HMT-PBI), el polímero puede funcionalizarse para proporcionar un polímero N-sustituido (por ejemplo, HMT-PMBI con 50% de gm). La funcionalización posterior a la polimerización incluye desprotonar el polímero que contiene benimidazol con un hidróxido alcalino calentando en un disolvente aprótico polar y opcionalmente con una cantidad mínima de agua para proporcionar un polímero que contiene benzimidazol desprotonado. En algunas realizaciones, el polímero no es inicialmente soluble en el disolvente pero una vez que la reacción se completa, el polímero desprotonado se disuelve y permanece soluble una vez que se enfría a temperatura ambiente. En algunas realizaciones, el hidróxido alcalino es hidróxido de potasio y el disolvente es dimetilsulfóxido. En algunas realizaciones, la mezcla polimérica que contiene benzimidazol desprotonado puede filtrarse y lavarse para eliminar impurezas e hidróxidos alcalinos sin reaccionar. La funcionalización posterior a la polimerización puede incluir además la adición de R-Y en exceso a la disolución polimérica y la agitación para proporcionar un polímero N-sustituido neutro (por ejemplo, un polímero que contiene la Fórmula VI, o HMT-PMBI en la FIGURA 1), en donde R

representa un grupo metilo, trifluorometilo, alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo o aralquilo, y en donde Y representa un grupo saliente aniónico que comprende yoduro, bromuro, cloruro o éster de sulfonato.

5 El polímero neutro N-sustituido generado anteriormente puede estar más N-sustituido para proporcionar un polímero catiónico (por ejemplo, un polímero catiónico que contiene Fórmulas I, V y VI, o HMT-PMBI con >50% de gm). La N-sustitución puede incluir disolver el polímero neutro N-sustituido en un disolvente orgánico adecuado (por ejemplo, dimetilsulfóxido) para proporcionar una disolución polimérica; añadir una cantidad conocida de R-Y a la disolución polimérica y agitar la disolución polimérica durante un periodo de tiempo para proporcionar el polímero N-sustituido catiónico (por ejemplo, un polímero catiónico que contiene las Fórmulas I, V y VI, en donde mayores cantidades de R-Y y tiempos de reacción más largos llevan a una mayor relación molar en el orden de Fórmulas I > V > VI; o un HMT-PMBI con >50% de gm).

Formación de membrana

15 En otro aspecto, se proporciona una membrana iónica. En una realización, la membrana iónica incluye un polímero catiónico que incorpora el resto de cualquiera de las Fórmulas (I)-(VI) o un polímero de las Fórmulas (VIII) u (VIIIa) descritas en esta memoria. Las membranas creadas a partir de estos polímeros son estables en medios de alto pH, un logro que la mayoría de las actuales tecnologías no son capaces de resistir.

Como un ejemplo, la membrana iónica puede incluir un polímero de Fórmula (VIII) (por ejemplo, un polímero de Fórmula (VIIIa)), como se describe anteriormente.

20 Por ejemplo, la membrana iónica puede incluir un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (I). En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (II). En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (III). En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (IV). En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (V). En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición incluye un resto que contiene benzimidazolio de Fórmula (VI).

30 En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluye restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I) y (II); Fórmulas (I) y (III); Fórmulas (I) y (IV); Fórmulas (I) y (V); Fórmulas (I) y (VI); Fórmulas (II) y (III); Fórmulas (II) y (IV); Fórmulas (II) y (V); Fórmulas (II) y (VI); Fórmulas (III) y (IV); Fórmulas (III) y (V); Fórmulas (III) y (VI); Fórmulas (IV) y (V); Fórmulas (IV) y (VI); o Fórmulas (V) y (VI).

35 En algunas realizaciones, la membrana iónica incluye un polímero que incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluye restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I), (II) y (III); Fórmulas (I), (II) y (IV); Fórmulas (I), (II) y (V); Fórmulas (I), (II) y (VI); Fórmulas (I), (III) y (IV); Fórmulas (I), (III) y (V); Fórmulas (I), (III) y (VI); Fórmulas (I), (IV) y (V); Fórmulas (I), (IV) y (VI); Fórmulas (I), (V) y (VI); Fórmulas (II), (III) y (IV); Fórmulas (II), (III) y (V); Fórmulas (II), (III) y (VI); Fórmulas (II), (IV) y (V); Fórmulas (II), (IV) y (VI); Fórmulas (II), (V) y (VI); Fórmulas (III), (IV) y (V); Fórmulas (III), (IV) y (VI); Fórmulas (III), (V) y (VI); o Fórmulas (IV), (V) y (VI).

40 En algunas realizaciones, el polímero incluye una o más unidades de repetición, en donde la una o más unidades de repetición incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (I), (V) y (VI). En algunas realizaciones, la una o más unidades de repetición del polímero incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (II), (III), (IV), (V) y (VI). En ciertas realizaciones, la una o más unidades de repetición del polímero incluyen restos que contienen benzimidazolio de Fórmulas (II), (V) y (VI).

45 En algunas realizaciones, los polímeros de la presente descripción pueden disolverse fácilmente en disolventes alcohólicos, tales como metanol, etanol y propanol, además de disolventes orgánicos, tal como dimetilsulfóxido. Una vez disuelta, la disolución polimérica puede moldearse por goteo en un sustrato, y puede obtenerse una película independiente del polímero una vez que el disolvente se ha evaporado en condiciones de temperatura y presión controladas de forma apropiada. En otras realizaciones, una disolución que incluye un polímero disuelto puede recubrirse por pulverizado, recubrirse por inmersión, o aplicarse de otra forma en un sustrato.

50 Un derivado de poli(benzimidazol) protegido estéricamente en C2 que incorpora un grupo hexametil-p-terfenileno se describe en los Ejemplos 1 y 2 posteriores. Usando un procedimiento de metilación escalable e insensible al aire, la N-metilación del polímero se controló para dar un ioneno de poli(benzimidazolio) estable en hidróxido, soluble en metanol e insoluble en agua. Este polímero, después de la N-metilación, era también soluble en etanol acuoso, que lo hizo adecuado para usar como un ionómero procesable para las capas catalíticas. La absorción de agua y la conductividad iónica se correlacionaron al grado de la N-metilación. La conductividad aniónica alcanzó los $9,7 \pm 0,6$

mS cm⁻¹ para polímeros con un grado de metilación del 92%. De forma adicional, la unidad de hexametil-*p*-terfenileno mostró un atropisomerismo interesante que puede influir en sus propiedades físicas.

Ejemplos

5 Todos los compuestos químicos se obtuvieron de Caledon Laboratories Ltd. a menos que se indique otra cosa. El ácido mesitoico (98%) y el ácido 1,4-fenilendiborónico (97%) se compraron en Combi-Blocks, Inc.. La disolución de deuteróxido de potasio (40% en peso en D₂O, 98% de átomos de D), 3,3'-diaminobenzidina (>99% por HPLC) diclorometano (grado HPLC) y cloroformo (grado HPLC) se compraron en Sigma-Aldrich. La tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (99%) se compró en Strem Chemicals Inc.. El dimetilsulfóxido (anhidro, empaquetado en argón) y 1,4-dioxano (99+%) se compraron en Alfa Aesar. El cloruro de metileno-*d*₂ (D, 99,9%), dimetilsulfóxido-*d*₆ (D, 99,9%), metanol-*d*₄ (D, 99,8%) y óxido de deuterio (D, 99,9%) se compraron en Cambridge Isotope Laboratories, Inc.. Los experimentos de degradación se realizaron en tubos cónicos de polipropileno de 15 mL (BD Falcon). La 3,3'-diaminobenzidina se purificó según los procedimientos de la bibliografía. El agua desionizada se purificó usando un sistema de purificación de agua Millipore Gradient Milli-Q® a 18,2 MΩ cm. El ¹H RMN y el ¹³C RMN se obtuvieron en un AVANCE III Bruker de 500 MHz que funciona con instrumentos IconNMR en TopSpin 2.1 y los picos de disolvente residual para DMSO-*d*₆, CDCl₃, CD₂Cl₂ y CD₃OD se fijaron a 2,50 ppm, 7,26 ppm, 5,32 ppm y 3,31 ppm para los espectros de ¹H RMN, respectivamente y 39,52 ppm y 77,16 ppm para los espectros de ¹³C RMN de DMSO-*d*₆ y CDCl₃, respectivamente.

Esquema sintético general

20 Un esquema sintético general de polímero HMT-PMBI se muestra en la FIGURA 1. En referencia a la FIGURA 1, los reactivos y condiciones para las etapas de reacción (a)-(j) son como sigue: (a) bromo, ácido acético (AcOH), 2h, ta, 74% de rendimiento; (b) KOH, DMSO, ta, 15 min; (c) MeI, 2h, ta, 93% durante dos etapas; (d) ácido 1,4-fenilendiborónico, K₂CO₃ 2M, 1,4-dioxano, 0,2% en moles de Pd(PPh₃)₄, reflujo, 22h, 60%; (e) H₂SO₄, 30 min, ta; (f) H₂O, 15 min, 97% durante dos etapas; (g) 3,3'-diaminobenzidina, reactivo de Eaton, 120-140°C, 1,5h, 102%; (h) KOH, DMSO, 70°C, 30 min; (i) MeI, ta, 3 min, 84% durante dos etapas; y (j) MeI, diclorometano (DCM), 30°C, 16-18h.

Síntesis de ácido 3-bromomesitoico (1)

30 El compuesto 1 se sintetizó como se describe en Beringer, F. M.; Sands, S. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 3319-3322. Más específicamente, el ácido mesitoico (39,41 g, 240 mmoles) se disolvió en 560 mL de ácido acético glacial. Una disolución separada que contenía bromo (12,3 mL, 239 mmoles) y 160 mL de ácido acético glacial se añadió después y la disolución resultante se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La disolución se vertió entonces en 3 L de agua destilada en agitación y el precipitado se filtró. Después de lavar el sólido blanco con agua, el sólido se recristalizó dos veces desde etanol/agua y el sólido recogido se secó a 70°C al vacío, dando por resultado 43,1 g (74% de rendimiento) de 1 como agujas blancas. ¹H RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ 13,34 (s, 1H), 7,09 (s, 1H), 2,32 (m, 6H), 2,19 (s, 3H). ¹³C RMN (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ 170,47, 138,54, 135,56, 133,30, 132,64, 130,39, 124,89, 23,88, 21,32, 19,16.

Síntesis de 3-bromomesitoato de metilo (2)

40 El compuesto 2 se sintetizó usando un procedimiento de metilación generalizado como se describe, por ejemplo, en Ávila-Zárraga, J. G.; Martínez, R. Synth. Commun. 2001, 31, 2177-2183. Más específicamente, se agitó de forma vigorosa hidróxido de potasio en polvo (14,82 g, 264 mmoles) en dimetilsulfóxido (300 mL) a temperatura ambiente durante 30 minutos. Una disolución que contenía 1 (43,1 g, 177 mmoles) disuelto en dimetilsulfóxido (150 mL) se añadió a la disolución anterior. Después de 15 minutos de agitación, se añadió yodometano (16,3 mL, 262 mmoles) y se agitó durante 2 horas. La mezcla se vertió entonces en una disolución en agitación de hidróxido de potasio (10,0 g) en 3 L de hielo-agua. El precipitado se filtró, se lavó cuidadosamente con agua destilada, se secó brevemente al vacío a 80°C (fundido) y se enfrió de nuevo a temperatura ambiente para dar 42,1 g (93% de rendimiento) de 2 como un cristal incoloro. ¹H RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ 7,11 (s, 1H), 3,85 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,15 (s, 3H). ¹³C RMN (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ 168,85, 138,92, 133,59, 133,30, 132,94, 130,01, 124,46, 52,24, 23,44, 20,84, 18,59.

Síntesis de 2,2",4,4",6,6"-hexametil-*p*-terfenil-3,3"-diéster de dimetilo (3)

50 En un matraz de fondo redondo de 1 L purgado con argón con barra de agitación y condensador, se añadieron 2 (25,00 g, 97,2 mmoles), ácido 1,4-fenilendiborónico (8,16 g, 49,2 mmoles), 1,4-dioxano (500 mL), K₂CO₃ 2M (156 mL) y aliquat 336 (6 gotas). La mezcla se burbujeó con argón durante 20 minutos y se añadió tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (0,198 g, 0,2% en moles). Después de estar a reflujo durante 22 horas en argón, la disolución se enfrió a 80°C y se vertió en una disolución de etanol (800 mL)-agua (1000 mL) en agitación a 55°C. La mezcla se enfrió lentamente a temperatura ambiente y el precipitado resultante se filtró, se lavó con agua y se secó. 55 El sólido se purificó por cromatografía rápida en sílice con cloroformo. El producto recogido y seco se recristalizó en hexanos y se secó al vacío a 110°C, dando por resultado 12,61 g (60% de rendimiento) de 3 como pequeños cristales blancos. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, δ 7,15 (s, 4H), 7,01 (s, 2H), 3,93 (s, 6H), 2,33 (s, 6H), 2,05-2,02 (m,

12H). ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3 , δ 171,09, 139,79, 139,05, 137,70, 137,68, 133,44, 132,79, 132,78, 132,28, 132,26, 129,46, 129,16, 129,15, 52,05, 21,02, 20,98, 19,55, 18,17, 18,13.

Síntesis de ácido 2,2",4,4",6,6"-hexametil-*p*-terfenil-3,3'-dicarboxílico (**4**)

5 En un matraz de fondo redondo de 100 mL con barra de agitación se añadieron **3** (12,00 g, 27,9 mmoles) y ácido sulfúrico concentrado (75 mL). La mezcla se agitó vigorosamente durante 30 minutos a temperatura ambiente, donde todo el sólido se disolvió. La disolución se vertió entonces en agua destilada en agitación (2 L) y se agitó durante 15 minutos. El precipitado se filtró, se lavó cuidadosamente con agua, y se secó al vacío a 110°C. El sólido recogido se movió a un matraz de fondo redondo de 250 mL y se agitó en ácido sulfúrico concentrado (100 mL) durante 45 minutos. La disolución totalmente disuelta se vertió entonces en agua destilada en agitación (2 L) y se agitó durante 15 minutos. Después de filtrar el precipitado, lavar cuidadosamente con agua y secar al vacío a 110°C, se recogieron 10,92 g de **4** (97% de rendimiento como un polvo de color crudo y se usaron sin purificación adicional. ^1H RMN (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ 7,18 (s, 4H), 7,04 (s, 2H), 2,28 (s, 6H), 1,99 (s, 6H), 1,97 (s, 6H). ^{13}C RMN (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ 171,08, 139,05, 138,56, 136,03, 136,00, 133,87, 132,02, 131,00, 130,98, 129,24, 128,73, 20,50, 20,44, 19,06, 17,79, 17,73.

15 Síntesis de poli[2,2'-(2,2",4,4",6,6"-hexametil-*p*-terfenil-3,3"-diil)-5,5'-bibenzimidazol] (**HMT-PBI**)

En un matraz de fondo redondo de 3 cuellos, de 500 mL, con un tubo de secado de CaCl_2 , tapón de vidrio y entrada de argón, se añadió **4** (10,0003 g, 24,85 mmoles), 3,3'-diaminobenzidina (5,3240 g, 24,85 mmoles) y reactivo de Eaton (400 mL). La mezcla agitada vigorosamente se calentó a 120°C durante 30 minutos en flujo de argón y después se aumentó a 140°C durante 1 hora. La disolución se vertió entonces en 3 L de agua destilada en agitación para precipitar el polímero. El material se filtró, se lavó cuidadosamente con agua y después se agitó en 3 L de agua destilada que contenía carbonato de potasio (200 g) durante 2 días a temperatura ambiente. El material se filtró de nuevo, se lavó con agua, agua hirviendo y después con acetona, y se secó al vacío a 110°C, dando por resultado 13,8 g de **HMT-PBI** (102% de rendimiento) como un sólido de textura parecida al papel, marrón claro. El ^1H RMN, como se muestra a continuación, se tomó disolviendo **HMT-PBI** en $\text{DMSO}-d_6$ caliente con algunas gotas de KOD al 40% en peso (en D_2O). ^1H RMN (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ 7,62 (m, 2H), 7,37 (m, 2H), 7,23 (s, 4H), 7,07 (m, 2H), 6,96 (m, 2H), 2,08-1,83 (m, 18H).

Síntesis de **HMT-PMBI-I⁻** (**HMT-PMBI-I⁻** con >96% de *gm*)

Un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 250 mL, con septo, condensador y tapón de vidrio se purgó con argón y se añadieron **HMT-PBI** (2,00 g, 3,67 mmoles), dimetilsulfóxido anhidro (128 mL) e hidruro de litio (varias puntas de espátula). La mezcla se calentó a 70°C durante 45 minutos en argón y se enfrió de nuevo a temperatura ambiente. Se añadió hidruro de litio adicional (varias puntas de espátula) y después la mezcla se calentó a 70°C durante 45 minutos. La disolución marrón oscura se enfrió a temperatura ambiente y se añadió yodometano (4,0 mL, 64,3 mmoles), dando por resultado la precipitación inmediata. La mezcla se calentó a 70°C durante 30 minutos lo que redisolvió el precipitado. Se añadió yodometano adicional (6,0 mL, 96,4 mmoles) y la disolución se agitó a 70°C en argón durante 20 horas. La disolución se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua destilada en agitación (1,5 L). Se añadió yoduro de potasio (5,0 g) a la mezcla, el precipitado se filtró y se lavó con agua. El sólido se secó a 80°C al vacío, dando por resultado 3,02 g de **HMT-PMBI-I⁻** con >96% de *gm* (96% de rendimiento) como un sólido rojo oscuro. Como este sólido aún contenía una pequeña cantidad de impurezas, una pequeña parte de este sólido rojo se disolvió en KOH_{aq} 0,2 M caliente, las impurezas sólidas se filtraron y el polímero se precipitó del filtrado por adición de yoduro de potasio. Este sólido se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío a 60°C, dando por resultado un producto coloreado en amarillo claro, cuyo ^1H RMN se tomó, mostrado a continuación. ^1H RMN (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ 8,74 (m, 2H), 8,37 (m, 4H), 7,45 (m, 6H), 4,03 (s, 6H), 3,98 (s, 6H), 2,16 (m, 12H), 1,86 (s, 6H).

Síntesis de **HMT-PMBI-I⁻** con ~50% de *gm*

45 En un matraz de fondo redondo de 500 mL con barra de agitación se añadió **HMT-PBI** (10,00 g, 18,36 mmoles). Una disolución que contenía hidróxido de potasio (2,35 g) en 7,2 mL de agua se añadió al polímero seguido por 250 mL de dimetilsulfóxido. La mezcla se calentó a 70°C en aire. Unos 50 mL adicionales de DMSO se añadieron después mediante una disolución de hidróxido de potasio (1,92 g) disuelto en 5,5 mL de agua mientras estaba a 70°C. Después de 30 minutos, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró al vacío en un matraz de fondo redondo limpio. Mientras se agitaba vigorosamente la disolución, se añadió rápidamente yodometano (2,75 mL, 44,17 mmoles) y se agitó manualmente durante 3 minutos debido al precipitado inmediato que se formó. La mezcla se vertió en 3 L de agua en agitación, el sólido se recogió y se lavó con agua y acetona. El sólido se movió a 3 L de agua que contenían yoduro de potasio (20,00 g) y se agitó a temperatura ambiente durante una hora. El sólido se recogió de nuevo y se lavó con agua y acetona. El sólido se agitó en 2 L de acetona durante 3 días, se recogió, se lavó con acetona y se secó al vacío a 80°C para dar un polvo marrón fino de **HMT-PMBI-I⁻** con 52% de *gm* (8,85 g, 84% de rendimiento). ^1H RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , δ 8,20-8,01 (m, 1,19H), 7,97-7,44 (m, 5,01H), 7,41-7,04 (m, 6,00H), 4,20-3,86 (m, 0,41), 3,85-3,31 (m, 5,92H), 2,29-1,51 (m, 18,42H).

Procedimiento sintético general usado para **HMT-PMBI-I⁻** con 66-92% de *gm*

En un matraz de fondo redondo, se disolvió **HMT-PMBI-I⁻ con 52% de gm** en diclorometano en aire (1,5 g de polímero por 25 mL de diclorometano). Un pequeño exceso de yodometano se añadió para conseguir el grado de metilación deseado y el matraz se tapó con un tapón de vidrio. La mezcla se calentó a 30°C durante 16-18 horas. Dependiendo del grado de metilación, el material se purificó de forma diferente. Por ejemplo, el polímero con **66% de gm** se purificó por evaporación del disolvente por vacío dinámico y la película resultante se empapó en acetona, se recogió, y se secó al vacío a 80°C para dar una película marrón oscura rígida. El polímero con **92% de gm** se purificó por precipitación en acetona, filtración y secado al vacío a 80°C para dar fibras marrones claras. El procedimiento puede repetirse también usando un % de gm de partida diferente, tal como la síntesis de polímero con **89% de gm** a partir del de **66% de gm**. Los espectros ¹H RMN de estos polímeros, a una concentración de 20 mg de polímero por 1 mL de DMSO-d₆, se tomaron de la película moldeada con DMSO que se había empapado anteriormente en agua desionizada toda la noche para eliminar las trazas de DMSO y se habían secado al vacío a 100°C. Véase la FIGURA 2 para sus espectros ¹H RMN superpuestos junto con los de **HMT-PMBI-I⁻ con >96% de gm**.

La FIGURA 2 muestra los espectros ¹H RMN superpuestos (en DMSO-d₆) para **HMT-PMBI-I⁻** con 66%, 73%, 80%, 89%, 92% y >96% de gm. Las flechas muestran la dirección del % de gm creciente. Las flechas mixtas muestran la altura del pico aumentada seguida por la altura de pico disminuida mientras el % de gm aumenta, probablemente debido a la formación de la unidad B en el polímero que se convierte entonces en unidad C.

Procedimiento de moldeo

Los polímeros se moldearon disolviendo primero 0,20 g de polímero en 12 mL de DMSO caliente. La disolución resultante se filtró en una placa de Petri plana, limpia, y se dejó secar a 86°C durante 48 horas al aire. Las películas marrones, transparentes, resultantes se eliminaron por adición de agua, despegando las películas del cristal, y transfiriéndolas a agua desionizada durante al menos 48 horas antes de las etapas de intercambio iónico. Las películas eran de aproximadamente 50 micras de espesor.

Cálculo de gm

Solo para este cálculo, los espectros ¹H RMN se corrigieron en la base usando la función "Full Auto (Ajuste polinómico)" encontrada en MestReNova 6.0.4. El grado de metilación se calculó ajustando primero el área de integración entre 4,300-3,780 ppm a 12,00 para los espectros ¹H RMN de HMT-PMBI-I⁻ en DMSO-d₆. Esto representa los grupos N-metilo para los grupos benzimidazolio cargados. El área de 3,780-3,500 ppm se integró entonces, cuyo valor es "x", que representa los picos de N-metilo de los grupos benzimidazol no cargados. La **ecuación S1**, mostrada a continuación, se usa después para calcular el % de gm:

$$\% \text{ de gm} = 50\% \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{6}} \right) + 50\% \quad \text{S1}$$

Cálculo de CII

La capacidad de intercambio iónico en la forma hidróxido (CII) se calculó a partir del % de gm usando la **Ecuación S2**, mostrada a continuación.

$$IEC \left(\frac{meq.}{g} \right) = \frac{\left(\frac{1000 \text{ meq.}}{1 \text{ eq.}} \right) \left(\frac{2[2(\text{gm} - 0,50)] \text{ eq. OH}^-}{1 \text{ unidad de repetición}} \right)}{MR_{100}[2(\text{gm} - 0,50)] + MR_{50}[1 - 2(\text{gm} - 0,50)]} \quad \text{S2}$$

Donde gm es la fracción porcentual del grado de metilación $\left(\frac{\% \text{ de gm}}{100} \right)$ MR₁₀₀ es la masa de una unidad de repetición en HMT-PMBI-OH⁻ con 100% de gm $\left(\frac{636,8244 \text{ g}}{\text{unidad de repetición}} \right)$ y MR₅₀ es la masa de una unidad de repetición en HMT-PMBI-OH⁻ con 50% de gm $\left(\frac{572,7406 \text{ g}}{\text{unidad de repetición}} \right)$.

Procedimiento de intercambio iónico

La película en forma de yoduro húmeda se empapó en 300 mL de disolución de KOH 1M durante 48 horas a temperatura ambiente al aire. La membrana se transfirió entonces a 300 mL de agua desionizada que se

intercambió con agua desionizada fresca múltiples veces durante al menos 5 días antes de que se tomaran las medidas de conductividad y absorción de agua.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

5 Un trozo de película convertida en hidróxido, húmeda, se cortó en un trozo pequeño (aproximadamente $6 \times 10 \times 0,05 \text{ mm}^3$) y se puso entre dos bloques PTFE con dos electrodos de platino en lados contrarios de uno de los bloques y una cavidad en el centro de los bloques (medida en el plano). La cavidad central se llenó con suficiente agua desionizada para cubrir la película durante la medida y se tomó la resistencia iónica (R_p) a partir del mejor ajuste del modelo de circuito equivalente de Randles, usando un analizador de impedancia/ganancia de fase Solartron SI 1260. La conductividad iónica (σ) se calculó entonces a partir de la **Ecuación S3**, como se muestra a continuación.

$$10 \quad \sigma (\text{mS cm}^{-1}) = 10000 * \frac{L}{R_p \cdot T \cdot W} \quad \text{S3}$$

15 Donde L es la longitud, en mm, entre los dos electrodos de platino (longitud de la cavidad), R_p es la resistencia, en Ω , calculada a partir del circuito de Randles, T es el espesor de la película, en mm, y W es la anchura de la película entre los electrodos, en mm. Para cada polímero, se tomaron cuatro medidas de cuatro trozos diferentes (16 medidas por polímero) y la desviación estándar se usó como la incertidumbre. Una representación de la conductividad iónica frente al porcentaje de grado de metilación de HMT-PMBI-OH⁻ medidos a 22°C se muestra en la FIGURA 3.

Absorción de agua

20 La película de intercambio de hidróxido húmeda se colocó entre dos toallitas kimwipes para eliminar agua superficial y su masa se midió rápidamente ($m_{\text{húmeda}}$). La película se secó a 100°C al vacío durante al menos 18 horas y su masa seca se midió rápidamente (m_{seca}). La absorción de masa de agua se calculó como se muestra en la **Ecuación S4** posterior.

$$\text{Absorción de agua}(\%) = \frac{m_{\text{húmedo}} - m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}}} \quad \text{S4}$$

Se midieron cuatro películas diferentes para cada polímero y la desviación estándar se usó como la incertidumbre.

Procedimiento de degradación

25 En un tubo de polipropileno se añadieron 54,0 mg de HMT-PMBI-I⁻ al 92% de *gm*. En un cilindro graduado se añadió 1,00 g de KOD (en D₂O) al 40% en peso y después se diluyó a 3,5 mL con metanol-*d*₄ (disolución de KOD/CD₃OD/D₂O 2M). Esta mezcla básica se añadió después al polímero y se tapó. La mezcla se calentó a 60°C durante 159 horas, donde se tomaron muestras de forma periódica para el análisis de ¹H RMN (500 MHz, CD₃OD). El polímero se disolvió en 30 minutos después del calentamiento y no se observó precipitación durante las 159 horas. Un experimento de control se operó también usando las mismas condiciones exactas pero sin el polímero.

Experimento de intercambio de deuterio

35 En un tubo de polipropileno se añadió HMT-PMBI-I⁻ con 92% de *gm* (46,1 mg) seguido por 3,5 mL de disolución KOD/CD₃OD/D₂O (1,00 g de KOD en D₂O al 40% en peso que se diluyó a 3,5 mL con metanol-*d*₄). Después de calentar la disolución durante 89 horas a 60°C, la disolución se pipeteó en una disolución de agitación de agua desionizada (100 mL) que contenía 30,01 g de yoduro de potasio. El precipitado se recogió y se lavó con H₂O. Una pequeña cantidad de D₂O se usó para lavar el sólido y aproximadamente un tercio del sólido se disolvió en metanol-*d*₄ para el análisis espectroscópico ¹H RMN.

40 El sólido restante se lavó con H₂O de nuevo y se transfirió a un tubo limpio de polipropileno, seguido por 3,5 mL adicionales de disolución de KOH/CH₃OH/H₂O (1,00 g de KOH en H₂O al 40% en peso que se diluyó a 3,5 mL con metanol). La disolución se calentó a 60°C durante 90 horas y la disolución se pipeteó entonces a una disolución de agitación de agua desionizada (100 mL) que contenía 30,01 g de yoduro de potasio.

El precipitado se recogió, se lavó con H₂O y una pequeña cantidad de D₂O,

y todo el sólido se disolvió en metanol-*d*₄ para el análisis espectroscópico ¹H RMN. No se observó precipitado durante el calentamiento.

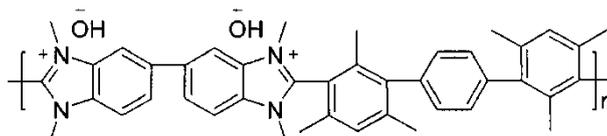
45 ¹H RMN a temperatura variable

Los espectros de ¹H RMN a temperatura variable se grabaron con un espectrómetro Bruker AVANCE III de 500MHz usando una sonda TXI de 5 mm, refrigerador BCU-05 y unidad de control de temperatura BVT-3000 calibrada con

etilenglicol. El compuesto 4, a concentración de 50 g/L en DMSO- d_6 dentro de un tubo de RMN, se colocó en una turbina cerámica y se grabaron los espectros ^1H RMN a 25, 50, 75, 101, 125 y 148°C, con suplementación manual realizada a cada temperatura. El pico de DMSO- d_6 residual se fijó a 2,50 ppm.

Resultados

- 5 Se eligió 2,2",4,4",6,6"-hexametil-p-terfenileno (HMT) para sustituir el grupo mesitileno en mes-PDMBI para aumentar la hidrofobicidad de la estructura principal y dar el polímero insoluble en agua, mientras se mantiene la protección C2 estérica del catión. HMT aumenta también la distancia entre los dos cationes adyacentes, que se ha mostrado que aumenta la estabilidad térmica y química de esta clase de polímeros. Este nuevo ioneno, HMT-PDMBI-OH $^-$ tiene un CII $_{\text{OH}^-}$ de 3,14 meq g $^{-1}$, y se sintetizó por medio del nuevo poli(benzimidazol) protegido en C2, de carga neutra, **HMT-PBI**, como se muestra en la FIGURA 1.



HMT-PDMBI-OH $^-$

- 15 **HMT-PBI** es insoluble en los disolventes DMSO, DMF y NMP, que se usan habitualmente para disolver los PBI, aunque es soluble en DMSO básico (LiH o KOH), lo que permite la posterior metilación completa con yodometano para formar **HMT-PDMBI-I**. Sin embargo, el polímero totalmente metilado, después del intercambio de ion hidróxido, es soluble en agua por su alto CII $_{\text{OH}^-}$.

- La metilación parcial de PBI se ha mostrado que reduce la disolución por medio de la reducción en CII. Sin embargo, la metilación usa una reacción en un recipiente en LiH-NMP que necesita una estequiometría exacta de reactivos (que incluyen yodometano volátil) en un medio inerte con calentamiento, que vuelve a la metilación difícil de controlar. Para controlar el grado de metilación de forma más reproducible, se desarrolló un procedimiento de metilación, escalable, insensible al aire, de dos etapas, en donde la primera metilación (que necesita DMSO/KOH/H $_2$ O) dura solo 3 min a temperatura ambiente (ta) para dar el polímero neutro, **HMT-PMBI con 50% de gm**, como se muestra en la FIGURA 1. El **HMT-PMBI con 50% de gm** es insoluble en DMSO aunque soluble en cloroformo y diclorometano (DCM). La metilación parcial, controlada en el nitrógeno básico, realizada en DCM que usa cantidades controladas de yodometano a 30°C durante 16-18 horas llevó al 66%, 73%, 80%, 89% y 92% de grado de metilación (gm). Los polímeros son solubles en DMSO, ayudando así al análisis ^1H RMN (FIGURA 2).

- El **HMT-PMBI** consiste en cuatro unidades distribuidas aleatoriamente: A, B y C, donde B representa dos isómeros estructurales (véase la FIGURA 1). El **HMT-PMBI con 50% de gm** es 100% en moles de A; mientras que **HMT-PMBI con 100% de gm** es 100% en moles de C. La integración de los picos de N-metilo en los espectros ^1H RMN proporciona la cuantificación del % de gm (Ecuación S1). Todos los polímeros parcialmente metilados, que incluyen los de 92% de gm, eran insolubles en agua tanto en su forma yoduro como en su forma hidróxido. El moldeo a partir de disoluciones de DMSO, formaron películas marrones transparentes, flexibles, fuertes. El derivado de **HMT-PMBI con 89% de gm** era soluble en metanol en la forma yoduro e hidróxido, insoluble en etanol anhidro, aunque fácilmente soluble en mezclas de etanol/agua.

- El yoduro se intercambió por hidróxido empapando las películas en KOH 1M durante 48 h a ta, seguido por empapado en agua desionizada durante 120 h con intercambios repetidos de agua. El agua desionizada estaba expuesta al aire y por consiguiente carbonatada. Aunque se sabe que la presencia de CO $_2$ atmosférico convierte la forma hidróxido a una forma de hidróxido, carbonato y bicarbonato mezclada y que se necesitan sistemas especializados para caracterizar el polímero en su forma hidróxido, el polímero se marca como **HMT-PMBI-OH $^-$** para la discusión.

- 40 Las conductividades iónicas medidas por espectroscopia de impedancia electroquímica para los derivados de **HMT-PMBI-OH $^-$** se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de **HMT-PMBI-OH $^-$** a grados variables de metilación.

gm (%) ^a	CII (meq g $^{-1}$) ^b	absorción de agua (% en peso)	λ^c	σ (mS cm $^{-1}$) ^d
50	0,0	n/a ^e	n/a ^e	n/a ^e
66	1,1	29 \pm 4	15	0,10 \pm 0,03
73	1,5	36 \pm 3	13	0,45 \pm 0,06
80	2,0	42 \pm 3	12	1,4 \pm 0,2

89	2,5	80 ± 20	18	6,1 ± 1,2
92	2,7	180 ± 50	37	9,7 ± 0,6
100	3,1	n/a ^f	n/a ^f	n/a ^f

^aGrado de metilación como se determina por la espectroscopia 1H RMN.

^bCapacidad de intercambio iónico de hidróxido como se calcula a partir de la espectroscopia 1H RMN.

^cRelación molar de H₂O/OH⁻.

^dConductividad iónica a 22°C cuando está totalmente hidratado.

^eNo podría moldearse a partir de DMSO debido a su insolubilidad

^fMaterial soluble en agua.

La conductividad aumentó exponencialmente con el aumento del % de *gm*, de 0,10 ± 0,03 mS cm⁻¹ para **66% de gm** a 9,7 ± 0,6 mS cm⁻¹ para **92% de gm**. Estas van a ser probablemente mucho mayores en ausencia de CO₂. Por ejemplo, se ha encontrado anteriormente que la mayoría de hidróxido se convierte a bicarbonato al aire y que el coeficiente de difusión del bicarbonato del ion móvil se aproxima al del límite de la disolución diluida a números de hidratación (λ) por encima de 20. Con disoluciones diluidas, los coeficientes de difusión del hidróxido y del bicarbonato son 5,3 × 10⁻⁵ y 1,2 × 10⁻⁵ cm² s⁻¹, respectivamente.

Asumiendo que el **HMT-PMBI-OH con 92% de gm** estaba en forma bicarbonato, la conductividad de hidróxido sería 4,4 veces mayor, es decir, 43 mS cm⁻¹, que es del mismo orden de magnitud que para otros polímeros con base de imidazolio y benzimidazolio.

La estabilidad de hidróxido del **HMT-PMBI con 92% de gm** disuelto en KOD/CD₃OD/D₂O 2M a 60°C durante 7 días se monitorizó; se sabe que estas condiciones aceleran fuertemente la degradación. El ensayo de estabilidad se realizó en tubos de polipropileno ya que el cristal de sílice lleva a la formación de precipitados en condiciones fuertemente básicas. Las muestras se extrajeron periódicamente y se analizaron por espectroscopia 1H RMN. Los desplazamientos químicos de los picos asociados con el polímero no se cambiaron durante los 7 días. Sin embargo, varios de los picos aromáticos se desvanecieron lentamente después de 63 h, que sugiere el intercambio de deuterio, ya que es contrario a la degradación. Esto se probó llevando a cabo el mismo experimento durante 4 días en KOD/CD₃OD/D₂O seguido de 4 días en KOH/CH₃OH/H₂O. Los espectros de **HMT-PMBI con 92% de gm** (FIGURA 4) muestran la desaparición de dos picos aromáticos debido al intercambio de deuterio y la total recuperación después del intercambio con hidrógeno.

Varios picos nuevos aparecieron en todos los espectros del ensayo de degradación y continuaron creciendo con el tiempo a 1,27 ppm (singlete ancho), 1,23 ppm (singlete puntiagudo) y 0,83 ppm (multiplete). Se encontró que estos picos surgieron del tubo de polipropileno, como se observó en un experimento de control.

Como no se formaron nuevos picos RMN a partir del **HMT-PMBI con 92% de gm** durante 7 días, puede asumirse que la protección C2 estérica del grupo catiónico ha tenido éxito en la anulación de la degradación de la apertura del anillo. Como el **HMT-PMBI-OH con 92% de gm** no está totalmente metilado, los grupos N-metilo no cargados se usaron como un patrón estándar para la integración de 1H RMN respecto a los grupos N-metilo catiónicos. La integración de estos picos indica que el % de *gm* varía en <1% durante el experimento de degradación de 7 días y el experimento de intercambio de deuterio de 8 días, proporcionando así la evidencia de que también se da desplazamiento nucleófilo insignificante, que resalta la extraordinaria estabilidad en hidróxido de este polímero.

Un aspecto interesante del grupo HMT es la atropisomerización que muestra en disolución a temperatura ambiente, como se muestra en la FIGURA 5. La FIGURA 5 muestra la racemización del compuesto **4** en disolución como se observa por los espectros 1H RMN (500 MHz) en DMSO-*d*₆ a concentraciones de 20 g/L (fondo), 50 g/L (mitad) y 80 (arriba) g/L. Con una concentración de 50 mg de **4** por 1,0 mL de DMSO-*d*₆ (50 g/L), los picos RMN a 1,98 ppm aparecen como un cuarteto aunque de hecho son dos conjuntos superpuestos de dos singletes derivados de los grupos metilo 2, 2", 6 y 6" internos que resultan de la rotación impedida alrededor del anillo fenilo central. Los desplazamientos químicos están influidos además por la concentración, lo que sugiere agregación en disolución. Este efecto se observa también en disoluciones de **4** (50 g/L) que usan espectroscopia de 1H RMN con temperatura variable entre 25°C y 148°C. A 25°C, la isomerización es más lenta que la escala de tiempo de 1H RMN 500 MHz, pero es suficientemente rápida a 50°C para que el cuarteto evidente se simplifique a dos picos. Al aumentar más la temperatura, los dos picos coalescen a 101°C, después se separan a 148°C. Esto se explica por el ángulo promedio de preferencia alrededor del anillo fenilo central.

En resumen, se sintetizaron nuevos ionenos de intercambio aniónico alcalino que mostraron una estabilidad excepcionalmente alta bajo condiciones fuertemente básicas (que rápidamente degradan a otros polímeros) y eran

solubles en disolventes con base alcohólica; estas propiedades los dan una aplicación potencial en células de combustible y electrolizadores de agua. También se ha mostrado que estos materiales contienen una unidad atropisomérica.

Ejemplo 2

5 Síntesis a gran escala de HMT-PMBI

Un procedimiento sintético alternativo al descrito en el Ejemplo 1 se muestra en la FIGURA 6. En referencia a la FIGURA 6, los reactivos y condiciones para cada una de las etapas (a)-(j) son como sigue: (a) bromo, AcOH, 2 h, ta; (b) KOH, DMSO, ta, 15 min; (c) MeI, 2 h, ta; (d) ácido 1,4-fenilendiborónico, K₂CO₃ 2M, 1,4-dioxano, Pd(PPh₃)₄, reflujo, 22h; (e) H₂SO₄, 30 min, ta; (f) H₂O, 15 min; (g) 3,3'-diaminobenzidina, reactivo de Eaton, 120-140°C, 1,5h; (h) KOH, DMSO, 70°C, 30 min; (i) MeI, ta, 3 min; (j) MeI, DCM, 30°C, 16-18 h.

En referencia de nuevo a la FIGURA 6, el polímero **D** puede formarse directamente a partir del compuesto **C** más que a partir de **{C}**, lo que ahorra una etapa total del procedimiento sintético. El proceso se repitió a escalas mucho mayores para producir 730 g de **D** (1,34 de escala molar).

15 Los rendimientos fueron mejores en casi todos los casos, mostrando no solo la capacidad de reproducción de la síntesis sino también su potencial para aumentar incluso más. La síntesis a partir del material de partida al polímero final tiene un rendimiento total de 44%, ya que la etapa j tiene un rendimiento cuantitativo.

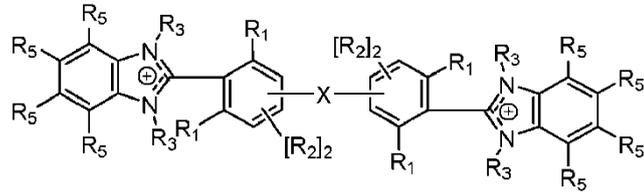
El polímero final **F (HMT-PMBI)** es soluble en mezclas de alcohol y disolventes apróticos polares. Sin pretender estar atado por la teoría, se cree que los disolventes más útiles para propósitos de ingeniería son metanol, isopropanol y dimetilsulfóxido.

20 Las membranas pueden moldearse a partir de estos disolventes y pueden usarse en muchas aplicaciones diferentes. La solubilidad en alcoholes es importante para hacer único este polímero, ya que permite que el material se use en aplicaciones recubiertas con pulverizador, tal como el ionómero en capas catalíticas.

25 Además, el grado de metilación permite la fabricación de membranas/ionómeros que son insolubles en agua. De forma ventajosa, los polímeros no necesitan mezclarse para formar membranas o ionómeros. Sin pretender estar atados por la teoría, se cree que la mezcla complica las propiedades del material resultante y no aprovecharía la solubilidad en alcohol del polímero F, porque los polímeros ácidos usados para combinarse con ellos son insolubles en alcohol (tendría que usarse un disolvente normal para una mezcla).

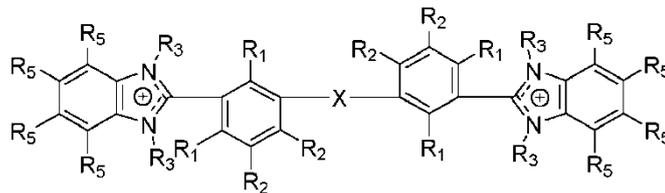
REIVINDICACIONES

1. Un polímero que comprende una o más unidades de repetición, en donde al menos una de las unidades de repetición comprende uno o más restos que contienen benzimidazolío de Fórmulas (I)-(V):

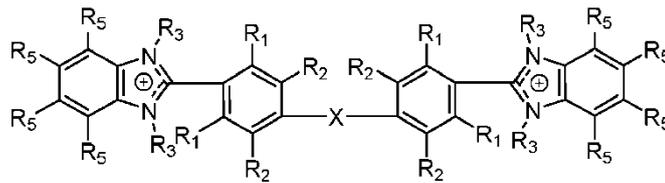


5

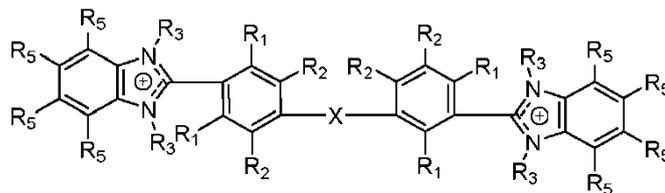
(I)



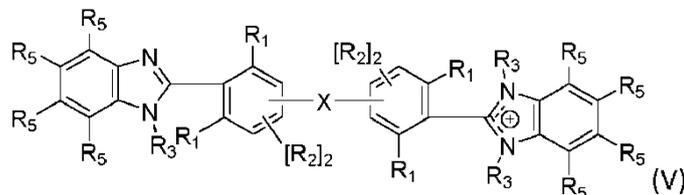
(II)



(III)



(IV)



(V)

10 en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

15

R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

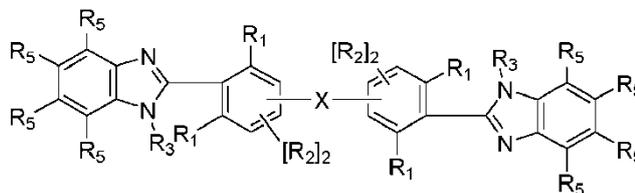
X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo.

5 2. El polímero según la reivindicación 1, en donde el polímero es una sal formada con un anión seleccionado del grupo que consiste en yoduro, triyoduro, hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, cianuro, acetato, carbonato, nitrato, sulfato, fosfato, triflato y tosilato.

3. El polímero según la reivindicación 1, en donde el resto que contiene benzimidazolio está incluido en una cadena principal del polímero, o el resto que contiene benzimidazolio está incluido en un grupo colgante del polímero, o el resto que contiene benzimidazolio es parte de un reticulado del polímero.

10 4. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,

(a) que comprende además una segunda unidad de repetición definida por la Fórmula (VI):



(VI)

en donde:

15 R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

20 R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo; y/o

25 (b) en donde el polímero comprende al menos unidades de repetición definidas por las Fórmulas (I), (V) y (VI), en donde el polímero es un copolímero aleatorio de Fórmulas (I), (V) y (VI).

5. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde:

(a) R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi y perfluoroalcoxi; o R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo; o R₁ es alquilo; o R₁ es metilo; y/o

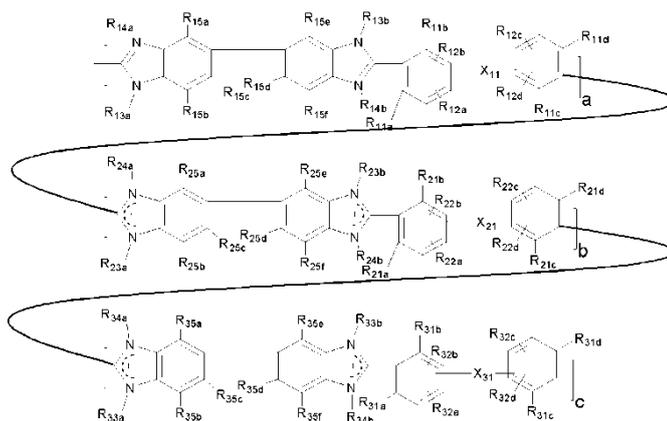
30 (b) en donde R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo, o R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo; y/o

(c) en donde R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo y heteroalquilo, o R₃ es alquilo o R₃ es metilo; y/o

35 (d) en donde R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero; o R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y un polímero; y/o

(e) en donde X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo<; o X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, arileno y aralquileno; o X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno y arileno; o X es arileno; o X es 1,4-fenileno.

40 6. Un polímero de Fórmula (VIII):



(VIII)

en donde:

R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R12a, R12b, R12c, R12d, R22a, R22b, R22c, R22d, R32a, R32b, R32c y R32d se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R33a, R13b, R14a y R14b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R13a, R13b, R34a y R14b estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R23a, R23b, R24a y R24b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R23a, R23b, R24a y R24b esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, y el anillo que tiene el R23a, R23b, R24a o R24b ausente está sin cargar;

R33a, R33b, R34a y R34b se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 R15a, R15b, R15c, R15d, R15e, R15f, R25a, R25b, R25c, R25d, R25e, R25f, R35a, R35b, R35c, R35d, R35e y R35f se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquileno C₁₋₆, haloalquileno C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y

a, b y c son porcentajes en moles, en donde

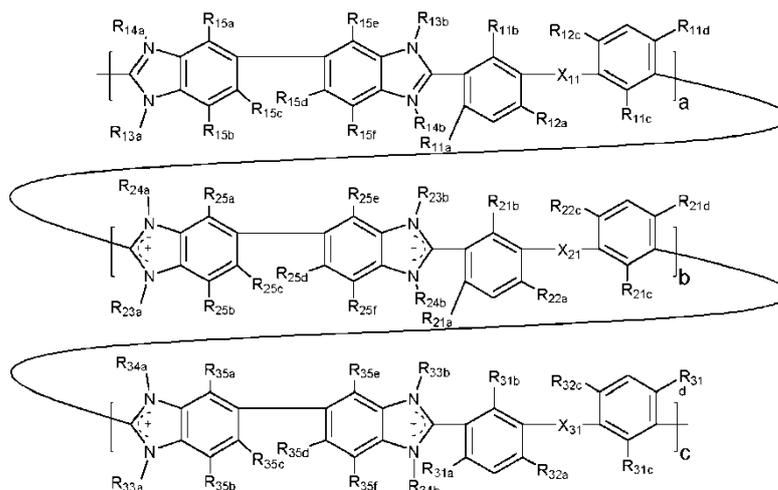
a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

25 b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

7. El polímero según la reivindicación 6, que tiene la Fórmula (VIIIa)



(VIIIa)

en donde:

R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

5 R12a, R12c, R22a, R22c, R32a y R32c se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

10 R33a, R13b, R34a y R14b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que dos de R13a, R13b, R34a y R14b estén ausente, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

15 R23a, R23b, R24a y R24b se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, con tal que uno de R23a, R23b, R24a y R24b esté ausente, y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo, y el anillo que tiene el R23a, R23b, R24a o R24b ausente está sin cargar;

R33a, R33b, R34a y R34b se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

20 R15a, R15b, R15c, R15d, R15e, R15f, R25a, R25b, R25c, R25d, R25e, R25f, R35a, R35b, R35c, R35d, R35e y R35f se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, halo, arilo y heteroarilo;

X11, X21 y X31 se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en ausente, alquilenos C₁₋₆, haloalquilenos C₁₋₆, arileno y heteroarileno; y

a, b y c son porcentajes en moles, en donde

a es de 0 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

25 b+c es 55 por ciento en moles a 100 por cien en moles,

b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

$$a+b+c=100\%.$$

8. El polímero según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en donde:

30 (a) R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; o en donde R11a, R11b, R11c, R11d, R21a, R21b, R21c, R21d, R31a, R31b, R31c y R31d se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆; o en donde R11a,

R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} se selecciona cada uno independientemente de metilo y etilo; o en donde R_{11a}, R_{11b}, R_{11c}, R_{11d}, R_{21a}, R_{21b}, R_{21c}, R_{21d}, R_{31a}, R_{31b}, R_{31c} y R_{31d} es cada uno metilo; y/o

5 (b) R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d}, cuando están presentes, se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; o en donde R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d}, cuando están presentes, se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; o en donde R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d}, cuando están presentes, se selecciona cada uno independientemente de H, metilo y etilo; o

10 en donde R_{12a}, R_{12b}, R_{12c}, R_{12d}, R_{22a}, R_{22b}, R_{22c}, R_{22d}, R_{32a}, R_{32b}, R_{32c} y R_{32d}, cuando están presentes, se selecciona cada uno independientemente de H y metilo; y/o

15 (c) R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; o en donde R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y alquilo C₁₋₆, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆; o en donde R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y metilo, con tal que dos de R_{13a}, R_{13b}, R_{14a} y R_{14b} estén ausentes, y los dos restantes estén presentes y sean metilo; y/o

20 (d) en donde R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y alquilo C₁₋₆, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente y los tres restantes estén presentes y se seleccionen independientemente de alquilo C₁₋₆, y el anillo que tiene el R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} o R_{24b} ausente no esté cargado; o en donde R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} se selecciona cada uno independientemente de ausente y metilo, con tal que uno de R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} y R_{24b} esté ausente, y los tres restantes estén presentes y sean metilo, y el anillo que tiene el R_{23a}, R_{23b}, R_{24a} o R_{24b} ausente no esté cargado; y/o

25 (e) en donde R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; o en donde R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de alquilo C₁₋₆; o en donde R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} se selecciona cada uno independientemente de metilo y etilo; o en donde R_{33a}, R_{33b}, R_{34a} y R_{34b} es cada uno independientemente metilo; y/o

30 (f) R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo C₁₋₆ y haloalquilo C₁₋₆; o en donde R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} se selecciona cada uno independientemente de H y alquilo C₁₋₆; o en donde R_{15a}, R_{15b}, R_{15c}, R_{15d}, R_{15e}, R_{15f}, R_{25a}, R_{25b}, R_{25c}, R_{25d}, R_{25e}, R_{25f}, R_{35a}, R_{35b}, R_{35c}, R_{35d}, R_{35e} y R_{35f} son cada uno H; y/o

35 (g) X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en arileno y heteroarileno; o en donde X₁₁, X₂₁ y X₃₁ se selecciona cada uno independientemente de arileno; o en donde X₁₁, X₂₁ y X₃₁ es cada uno 1,4-fenileno.

9. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde a, b y c son porcentajes en moles, en donde:

a es de 5 por ciento en moles a 45 por ciento en moles,

b+c es 55 por ciento en moles a 95 por ciento en moles,

40 b y c son cada uno más del 0 por ciento, y

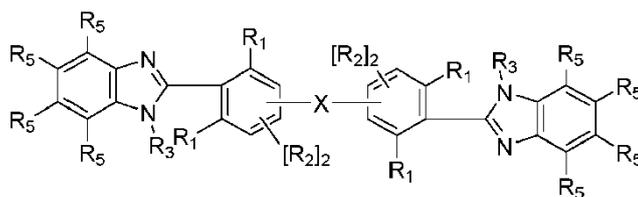
$$a+b+c=100\%.$$

45 10. El polímero según cualquiera de las reivindicaciones 6-9, en donde el polímero es una sal formada con un anión seleccionado del grupo que consiste en yoduro, triyoduro, hidróxido, cloruro, bromuro, fluoruro, cianuro, acetato, carbonato, nitrato, sulfato, fosfato, triflato y tosilato; y/o en donde el polímero es un copolímero aleatorio; y/o en donde el polímero es soluble en metanol, isopropanol y dimetilsulfóxido.

11. Una membrana iónica que comprende un polímero catiónico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. Un ionómero que comprende un polímero catiónico según cualquiera de las reivindicaciones 1-10; en donde el ionómero se incorpora a una capa catalítica de una célula de combustible.

50 13. Un método de post-funcionalización de un polímero que contiene un resto benzimidazol en una unidad de repetición para proporcionar un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula (VI),



(VI)

en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

5 R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

10 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo;

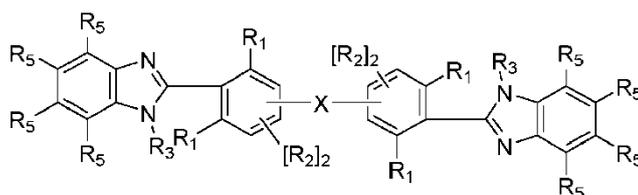
comprendiendo el método las etapas de:

15 (a) desprotonar el polímero que contiene el resto benzimidazol con un hidróxido alcalino calentando en un disolvente aprótico polar y opcionalmente una cantidad de agua para proporcionar un polímero que contiene benzimidazol desprotonado;

(b) filtrar y lavar opcionalmente el polímero que contiene benzimidazol desprotonado;

20 (c) añadir exceso de R-Y a la disolución polimérica y agitar para proporcionar un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula VI, en donde R representa un grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo o aralquilo; y en donde Y representa un grupo saliente aniónico que comprende yoduro, bromuro, cloruro o éster de sulfonato.

14. Un método para post-funcionalizar un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula (VI),



(VI)

en donde:

25 R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

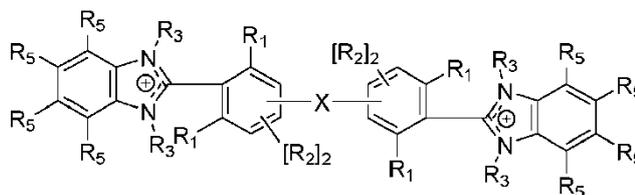
R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

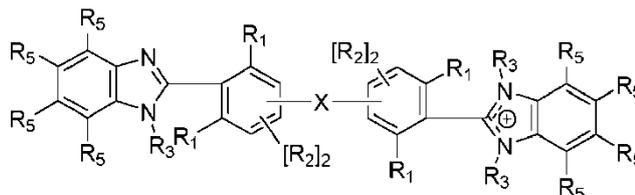
30 en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo;

a un polímero catiónico que contiene un resto que contiene benzimidazol de las Fórmulas (I), (V) y (VI),

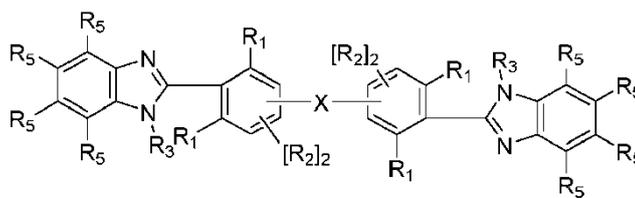


(I),



(V),

5 y



(VI)

en donde:

R₁ se selecciona independientemente del grupo que consiste en grupo alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, halo, arilo, heteroarilo y un polímero;

10 R₂ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

R₃ se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo, perfluoroalquilo, heteroalquilo, arilo, aralquilo y un polímero;

R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y un polímero;

en donde al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅, es un polímero; y

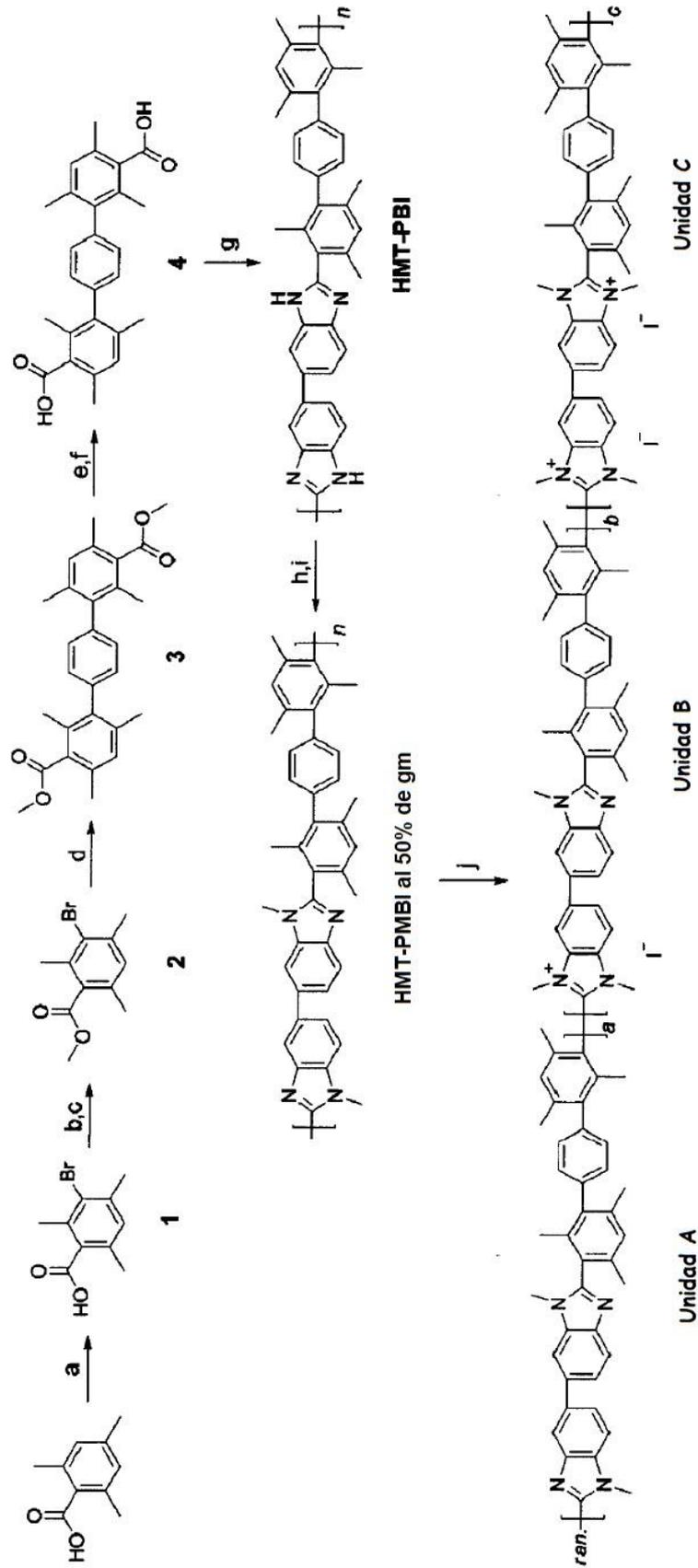
15 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquileno, perfluoroalquileno, heteroalquileno, arileno, aralquileno y ningún grupo;

comprendiendo el método las etapas de:

(a) disolver un polímero neutro que contiene una unidad de repetición de Fórmula VI en un disolvente orgánico para proporcionar una disolución polimérica;

20 (b) añadir una cantidad conocida de R-Y a la disolución polimérica y agitar la disolución polimérica durante un periodo de tiempo para proporcionar un polímero catiónico que contiene las Fórmulas (I), (V) y (VI).

15. Un método de formación de un polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende un método de post-funcionalizado según las reivindicaciones 13 y 14.



HMT-PMBI al 66-92% de gm

FIG. 1

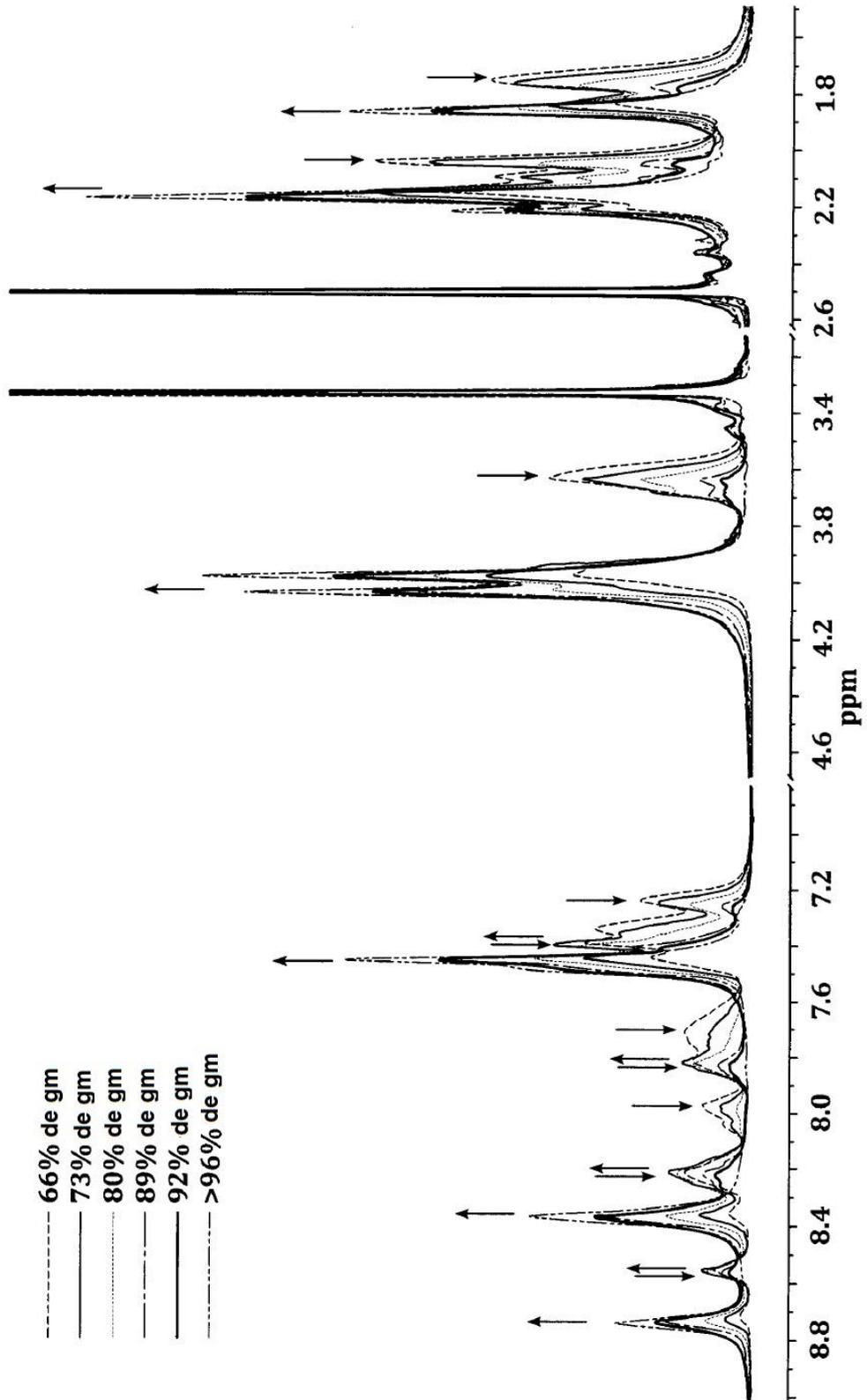


FIG. 2

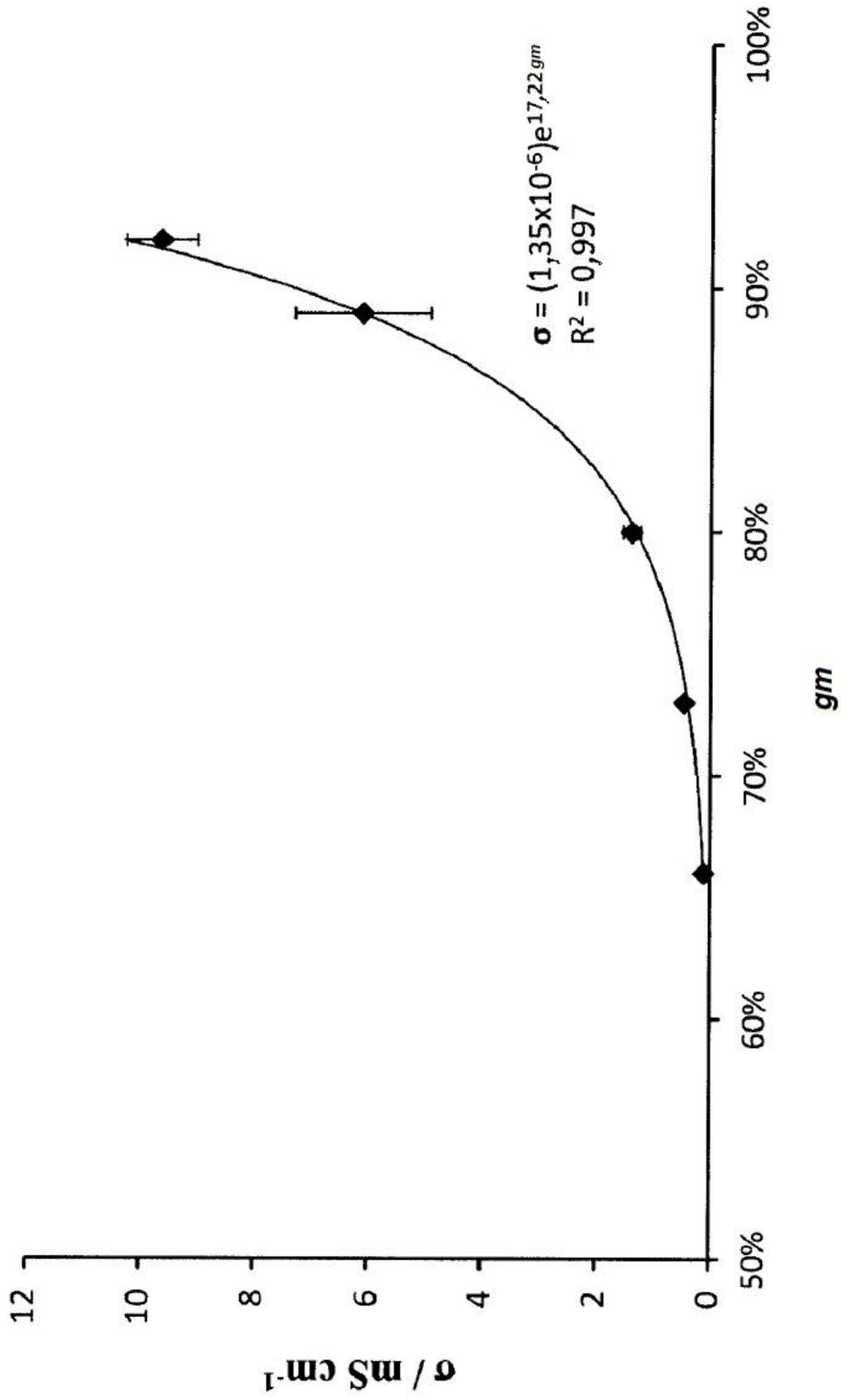


FIG. 3

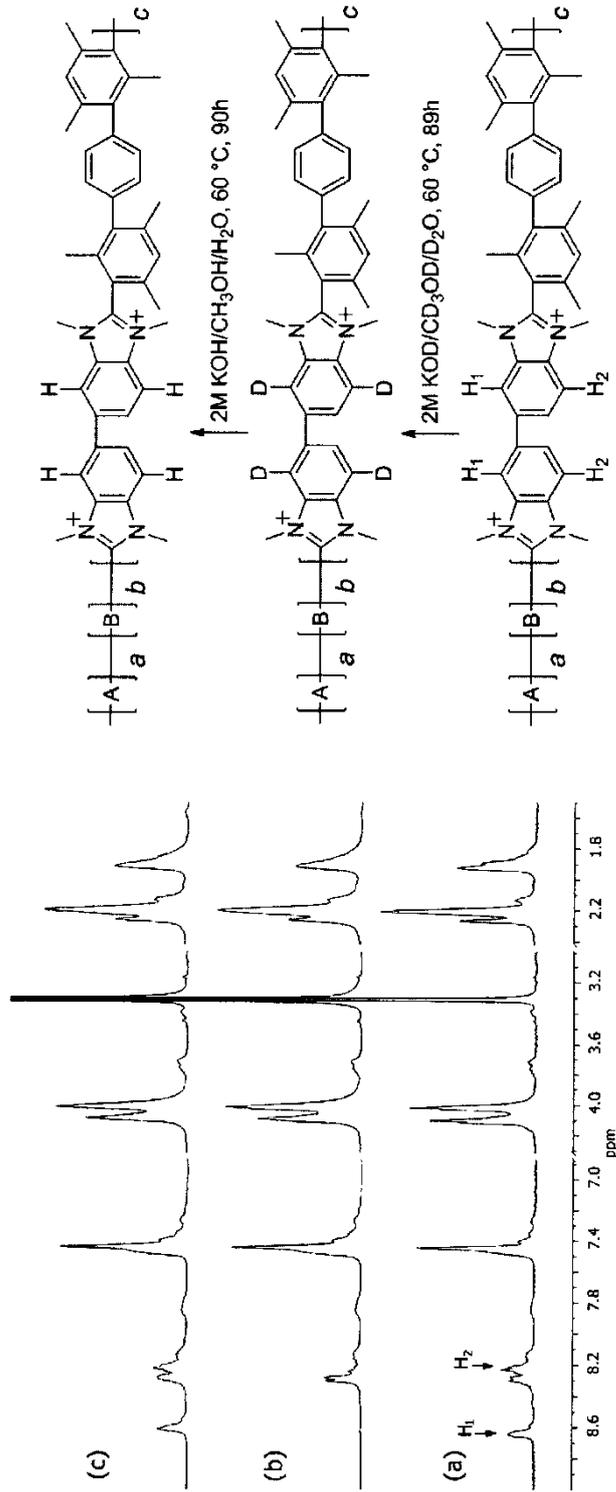


FIG. 4

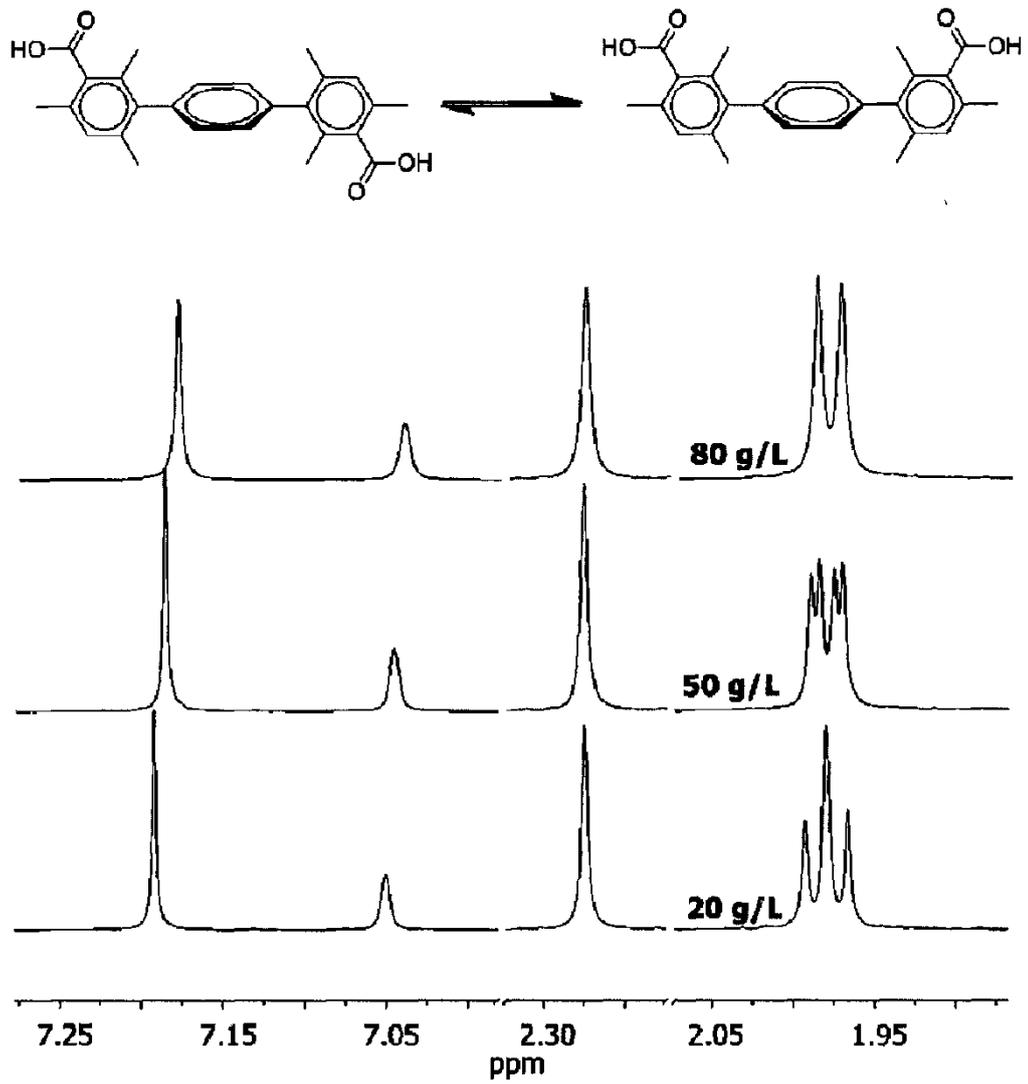


FIG. 5

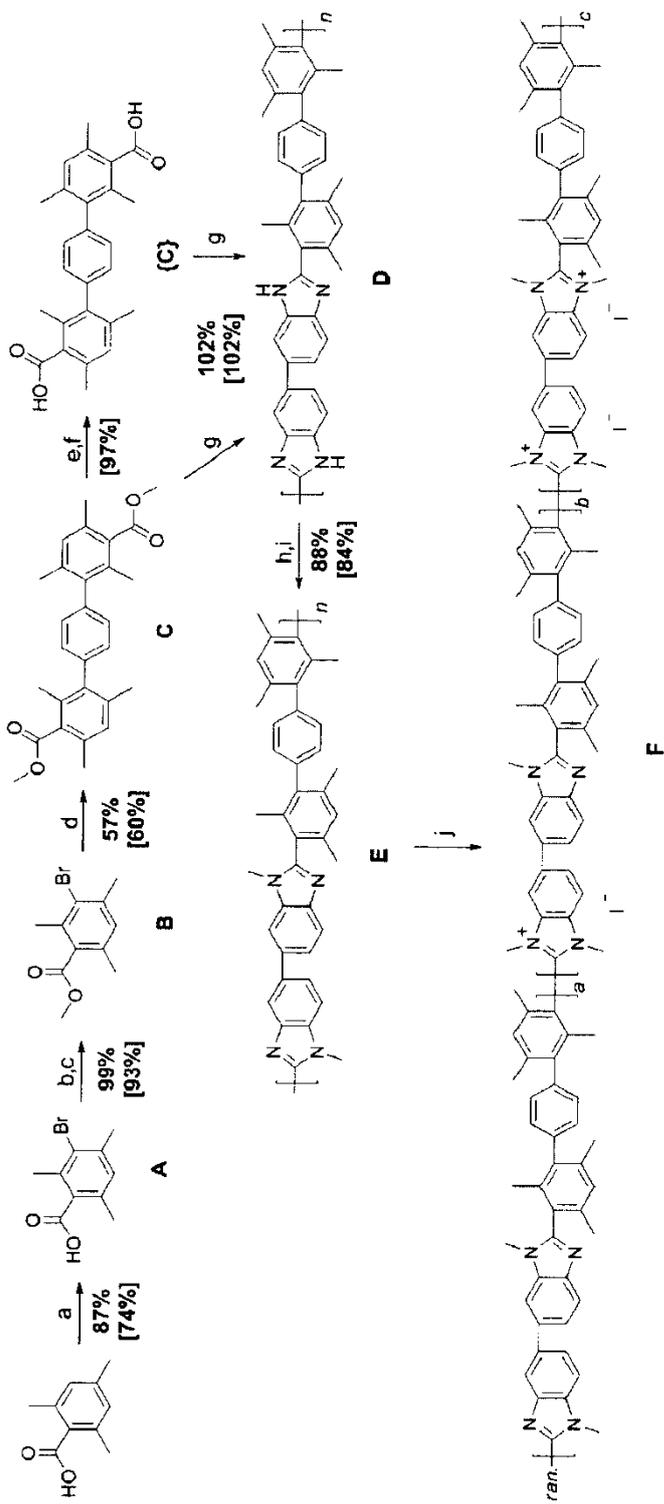


FIG. 6