

20 00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUIMICAS

SINTESIS DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS A PARTIR
DE DERIVADOS DE NORBORNILENOS POR
CATALIZADORES DE METATESIS DE NUEVA GENERACION.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

ARMANDO PINEDA CONTRERAS

México, D.F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Algunos resultados de este trabajo de tesis se han publicado en:
Macromolecules, Chemistry and Physics **2002**, 203, 1811; *Macromolecules* **2002**,
35, 4677; *Polymer J.* **2002**, 34, 49; *7TH Pacific Polymer Conference Oaxaca, Oax.*
México, Diciembre **2001**; *VII Simposium Latinoamericano de Polímeros, La*
Habana, Cuba, Noviembre **2000**.

Mi agradecimiento para Miguel A. Canseco, Alfredo Maciel, Ruben Gabiño,
Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, Juan M. García y Leticia Baños.

Agradezco el apoyo económico otorgado por CONACyT e IIM.

Gracias a tod@s por el tiempo y el espacio.

...hasta aquí...

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A mi muñeco de carne
(por la ausencia)*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

| | Pag. |
|--|------|
| Abstract. | 1 |
| Resumen. | 2 |
| Glosario. | 3 |
| Indice de figuras. | 4 |
| Indice de tablas. | 6 |
| Lista de compuestos preparados. | 7 |
| | |
| I. Introducción y objetivos. | 9 |
| | |
| II. Generalidades. | 12 |
| | |
| 1. Metátesis de olefinas. | 12 |
| 2. Mecanismo de metátesis vía metal-carbeno. | 14 |
| 3. Catalizadores. | 21 |
| 4. Polimerización de cicloolefinas. | 29 |
| 5. Aplicaciones industriales. | 34 |
| 6. Permeabilidad a gases. | 37 |
| | |
| III. Parte experimental. | 42 |
| | |
| 1. Reactivos. | 42 |
| 2. Síntesis de monómeros. | 42 |
| 3. Síntesis de polímeros. | 51 |
| 4. Síntesis de copolímeros. | 54 |
| 5. Síntesis de catalizadores. | 57 |
| 6. Mediciones. | 59 |
| | |
| IV. Resultados y discusión. | 62 |
| | |
| 1. Síntesis de monómeros. | 62 |
| 2. Síntesis de catalizadores. | 72 |
| 3. Síntesis de polímeros. | 75 |
| 4. Síntesis de copolímeros. | 84 |
| 5. Permeabilidad a gases. | 92 |
| | |
| V. Conclusiones. | 102 |
| | |
| VI. Bibliografía. | 104 |
| | |
| VII. Anexo. | 117 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of new N-cycloalkyl norbornene-dicarboxiimides was performed using simple ruthenium complexes and well-defined vinylidene ruthenium (II) catalysts. These new catalysts were prepared using terminal alkynes as carbene source. Both the simple ruthenium phosphine complexes and $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ showed comparable activities in ROMP of monomers. These complexes produce the polymer with the *trans* configuration of the double bonds (90-95 % mol), whereas $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_3$ catalyst gives polymer with a mixture of *cis* and *trans* double bonds. Tricyclohexylphosphine containing vinylidene complexes demonstrated much higher catalytic activity than the triphenylphosphine containing catalyst. Copolymers of the monomers with norbornene demonstrated significant glass transition temperature (T_g) increases compared to unsubstituted polynorbornene. Copolymers at all compositions gave only one T_g and these values are in between the T_g values of the two homopolymers. Copolymer composition were determined by ^1H -RMN. Homopolymers showed better stability over unsubstituted polynorbornene and their decomposition temperatures are over 440 °C.

The transport of hydrogen, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, methane, ethylene and ethene across membranes prepared from the homopolymers and copolymers was determined using permeation techniques. The values of the permselectivity coefficient for different gases depend on the type of membranes. All the membranes exhibit rather high permselectivity for the separation of hydrogen from nitrogen, carbon monoxide and ethylene. In general, the membranes exhibit permselectivity characteristics higher than those reported for other polynorbornenes. For most membranes used in this study, diffusion rather than solubility is responsible for the discrimination of the gas transport.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

En este trabajo se reporta la polimerización por metátesis con apertura de anillo de nuevos monómeros derivados de norbornilen-dicarboxiimidias utilizando como catalizadores complejos simples de rutenio y viniliden-rutenio. Estos catalizadores se prepararon utilizando acetilenos terminales como fuente de carbeno. Los complejos simples y $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mostraron actividades similares en la polimerización de los monómeros. Con estos catalizadores se obtienen polímeros con dobles enlaces en configuración *trans* en 90-95 %, mientras que con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_3$ se obtienen polímeros con dobles enlaces *cis* y *trans*. Los copolímeros de los monómeros con norbornileno tienen un aumento considerable en la temperatura de transición vítrea (T_g) comparada con la del polinorbornileno. Los copolímeros a diferentes a diferentes presentan únicamente una T_g y este valor se encuentra entre los valores de T_g de los homopolímeros. La composición de los copolímeros se determinó por RMN- ^1H .

Se determinó la permeabilidad de membranas preparadas con los copolímeros y homopolímeros a hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, monóxido y bióxido de carbono, metano, etileno y eteno. Los valores de los coeficientes de selectividad de los diferentes gases dependen del tipo de membrana. Todas las membranas tienen una selectividad alta para la separación de hidrógeno de nitrógeno, monóxido de carbono y etileno. En general, las membranas presentan características de selectividad más altas que las reportadas para otros polinorbornilenos. Para muchas de las membranas utilizadas en este estudio, la difusión más que la solubilidad es la responsable de la discriminación del transporte del gas.

GLOSARIO

| | |
|--------------------------------|---|
| PMAA | polimerización por metátesis con apertura de anillo. |
| TMA | análisis termomacánico. |
| TGA | análisis termogravimétrico. |
| GPC | cromatografía de permeación en gel. |
| PVTMS | poliviniltrimetilsilano. |
| PTMSNB | poli-5-trimetilsililnorbornileno. |
| PNB | polinorbornileno. |
| PFMNB | poli[5,5'-difluoro-6,6'-bis(trifluorometil)norbornileno]. |
| TIPT | triisopropiltiofenilo. |
| THF | tetrahidrofurano. |
| OCDB | ortodiclorobenceno. |
| TCB | 1,2,4-triclorobenceno. |
| OTf | triflato. |
| Np | neopentilo. |
| Cp | ciclopentadienilo. |
| Et | etilo. |
| Bu | butilo. |
| Bu ⁱ | <i>iso</i> butilo. |
| Bu ^t | <i>tert</i> butilo. |
| Me | metilo. |
| Pr | propilo. |
| Pr ⁱ | <i>iso</i> propilo. |
| Cy | ciclohexilo. |
| Ph | fenilo. |
| Adam | adamantilo. |
| Ar | arilo. |
| M | metal de transición. |
| [M ₀] | concentración inicial de monómero. |
| M _n | peso molecular número promedio. |
| M _w /M _n | índice de polidispersidad. |
| RMN- ¹ H | resonancia magnética nuclear de proton. |
| RMN- ¹³ C | resonancia magnética nuclear de carbono. |
| RMN- ³¹ P | resonancia magnética nuclear de fósforo. |
| IR | infrarojo. |
| UV | ultravioleta. |
| TMS | tetrametilsilano. |
| T _g | temperatura de transición vítrea. |
| D | coeficiente de difusión. |
| S | coeficiente de solubilidad. |
| P | coeficiente de permeabilidad. |
| α | coeficiente de selectividad. |

INDICE DE FIGURAS

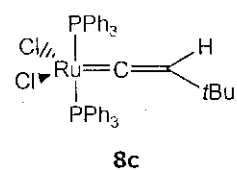
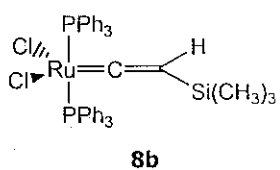
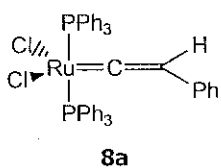
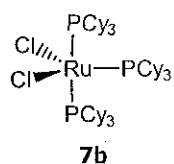
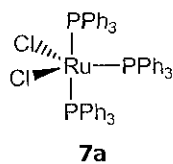
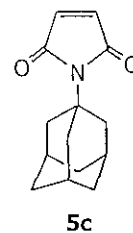
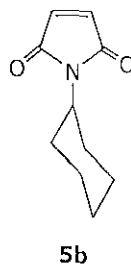
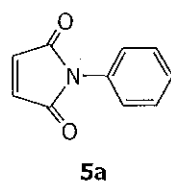
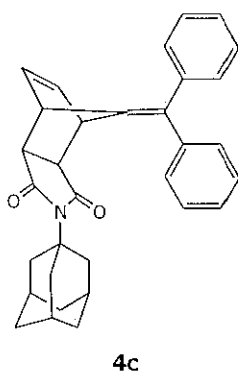
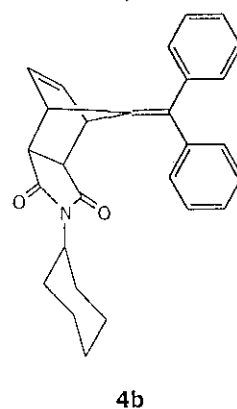
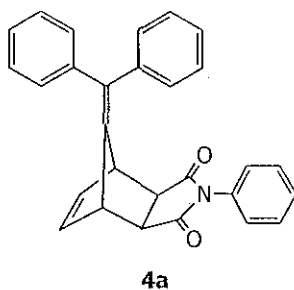
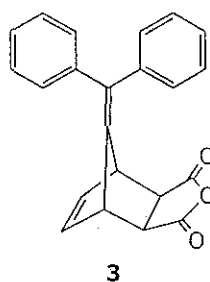
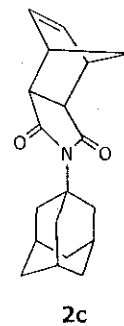
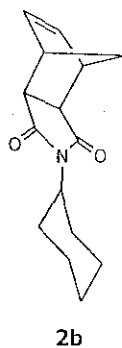
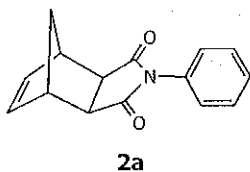
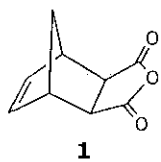
| FIGURA | Pag. |
|--|------|
| 1. Polimerización por adición y por apertura de anillo vía metátesis de norbornileno. | 12 |
| 2. Reacción productiva de metátesis de propeno. | 13 |
| 3. Principio general de la metátesis de olefinas simétricamente sustituidas. | 13 |
| 4. Mecanismo de metátesis vía "pseudo-ciclobutano". | 14 |
| 5. Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-carbeno. | 15 |
| 6. Metátesis cruzada entre ciclopenteno y 2-penteno según el mecanismo de "pseudo-ciclobutano". | 16 |
| 7. Metátesis cruzada entre cicloocteno y mezcla de 2-buteno y 4-octeno. | 18 |
| 8. Preparación del complejo estable titano-ciclobutano. | 20 |
| 9. Fórmula general de los catalizadores "tipo Schrock". | 27 |
| 10. Rutas de síntesis para la preparación de complejos rutenio-carbeno. | 29 |
| 11. PMAA de ciclobuteno. | 31 |
| 12. Síntesis de polímeros conductores a partir de derivados de ciclobutenos. | 31 |
| 13. Síntesis de poliacetileno a través de la PMAA de ciclooctatetraenos. | 32 |
| 14. Algunas policicloolefinas susceptibles a la PMAA. | 32 |
| 15. Síntesis de polinorbornilenos que incluyen fulereno. | 33 |
| 16. Proceso Norsorex. | 34 |
| 17. Proceso Hüls-Vestenamer. | 35 |
| 18. Diagrama de bloques del proceso Shell. | 36 |
| 19. Diagrama esquemático de separación de gases con membranas. | 37 |
| 20. Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación. | 61 |
| 21. Estereoisómeros de la reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y anhídrido maleico. | 63 |
| 22. Rutas de síntesis para la preparación de anhídrido <i>exo</i> -norbornilen-5,6-dicarboxílico. | 65 |
| 23. Espectro de RMN- ¹ H del anhídrido <i>exo</i> -norbornilen-5,6-dicarboxílico. | 66 |
| 24. Preparación del monómero <i>N</i> -fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida (2a) y de los nuevos monómeros <i>N</i> -ciclohexil (2b) y <i>N</i> -adamantil (2c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida. | 68 |
| 25. Síntesis de anhídrido derivado de norbornileno 100 % isómero <i>exo</i> a partir de difenilfulveno. | 69 |
| 26. Síntesis de los nuevos monómeros <i>exo</i> -7-difeniletiliden <i>N</i> -fenil (4a), <i>N</i> -ciclohexil (4b) y <i>N</i> -adamantil (4c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida. | 70 |
| 27. Ruta alterna para la síntesis de los nuevos monómeros <i>exo</i> -7- <i>N</i> -fenil (4a), <i>N</i> -ciclohexil (4b), <i>N</i> -adamantil (4c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida. | 71 |
| 28. Síntesis de complejos simples de rutenio. | 73 |
| 29. Síntesis de complejos rutenio-carbeno a partir de acetilenos terminales. | 74 |

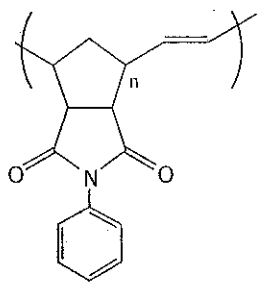
| | |
|--|-----|
| 30. PMAA del monómero <i>N</i> -fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida (2a) y de los nuevos monómeros sintetizados <i>N</i> -ciclohexil (2b) y <i>N</i> -adamantil (2c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida. | 75 |
| 31. Mecanismo de PMAA del monómero <i>exo-N</i> -R norbornilen-5,6-dicarboxiimida (R = Adam, Cy, Ph) con el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$. | 83 |
| 32. Copolimerización de los monómeros <i>N</i> -ciclo-alkuil, <i>N</i> -fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida con norbornileno. | 85 |
| 33. Copolímero 10c (<i>N</i> -adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida/ Norbornileno 90/10). | 86 |
| 34. Termogramas (TMA) del copolímero 10c . | 87 |
| 35. Dependencia de las propiedades mecánicas y T_g con la concentración del monómero de dicarboxiimida en el copolímero con norbornileno. | 89 |
| 36. Logaritmo natural del coeficiente de difusión de los gases como una función del cuadrado de sus diámetros cinéticos para las diferentes membranas. | 94 |
| 37. Coeficiente de selectividad de hidrógeno con respecto a etano como una función de la permeabilidad de hidrógeno en las membranas. | 98 |
| 38. Variación de los coeficientes de selectividad con respecto al coeficiente de permeabilidad del hidrógeno en las diferentes membranas. | 100 |
| 39. Permeabilidad del oxígeno con respecto al nitrógeno como una función del coeficiente de permeabilidad del oxígeno en las membranas. | 101 |

INDICE DE TABLAS

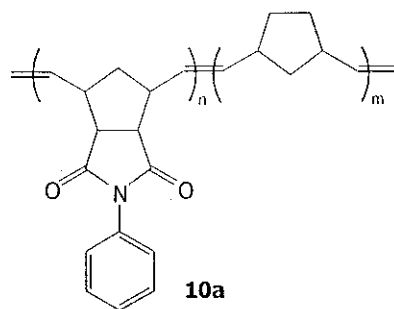
| TABLA | Pag. |
|---|------|
| 1. Ejemplos de complejos metal-carbeno con menos de 18 electrones; efectividad como iniciadores en metátesis de olefinas. | 24 |
| 2. Temperatura de fusión del anhídrido y de las dicarboxiimidas. | 68 |
| 3. PMAA de monómeros dicarboxiimida derivados de norbornileno. | 77 |
| 4. Propiedades mecánicas y temperatura de transición vítrea (T_g) de homopolímeros. | 79 |
| 5. Cristalinidad de los homopolímeros. | 80 |
| 6. Polimerización de los monómeros 2c y 2b catalizada por complejos rutenio-vinilideno. | 81 |
| 7. Copolimerización de los comonómeros <i>N</i> -adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 90 |
| 8. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros <i>N</i> -adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 90 |
| 9. Copolimerización de los comonómeros <i>N</i> -fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 90 |
| 10. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros <i>N</i> -fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 91 |
| 11. Copolimerización de los comonómeros <i>N</i> -ciclohexil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 91 |
| 12. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros <i>N</i> -ciclohexil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno. | 91 |
| 13. Coeficiente de permeabilidad a diferentes gases de las membranas. | 93 |
| 14. Coeficiente de difusión de diferentes gases en las membranas. | 94 |
| 15. Coeficientes de solubilidad de los gases en las diferentes membranas. | 96 |
| 16. Coeficientes de selectividad de las membranas a H_2 con respecto a diferentes gases. | 97 |
| 17. Coeficientes de selectividad de derivados de polinorbornileno. | 99 |

LISTA DE COMPUESTOS PREPARADOS

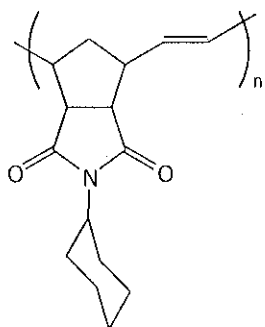




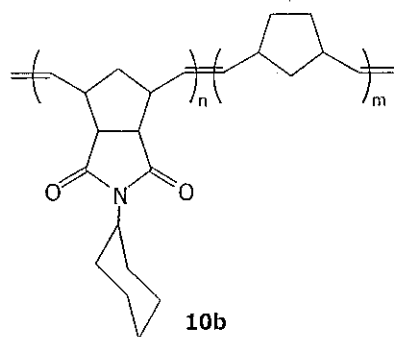
9a



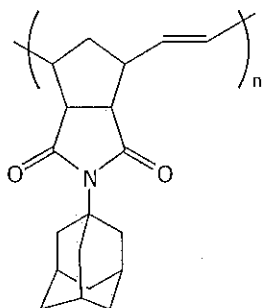
10a



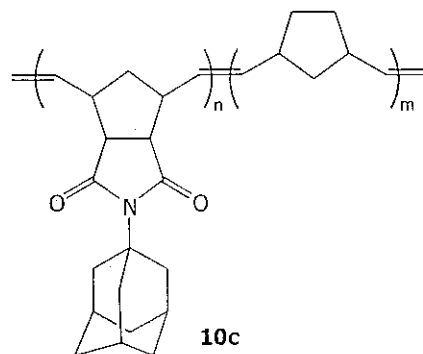
9b



10b



9c



10c

I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las olefinas cíclicas tensionadas, en especial las bicíclicas, pueden polimerizarse por catalizadores a base de metales de transición tanto vía metátesis con apertura de anillo como por adición.

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (PMAA) de cicloolefinas, como una nueva ruta de catálisis, hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos, los cuales no se pueden preparar por métodos de polimerización ordinarios. En especial las cicloolefinas derivadas de norbornileno han sido objeto de numerosos estudios por la facilidad en la preparación de estos monómeros a través de la reacción de Diels-Alder. Esta reacción hace posible la preparación de una gran variedad de derivados de norbornileno a partir de materias primas fácilmente accesibles como ciclopentadieno y olefinas. Las olefinas bicíclicas obtenidas por este método se caracterizan por tener una alta tensión en el anillo, lo que les proporciona una alta velocidad de polimerización y una alta conversión de monómero.

La aplicación de la PMAA ha tenido un gran desarrollo debido a la síntesis de complejos estables de alquilidenos con metales de transición con alta actividad catalítica. En contraste a los catalizadores clásicos, los cuales generalmente se ven afectados por la presencia de grupos funcionales polares, los modernos iniciadores metal-alquilideno permiten la obtención de polímeros con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares (polidispersidad) muy estrecha, debido a su alta velocidad de iniciación. Estos materiales poseen propiedades muy variadas

que van desde hules suaves a duros, termoplásticos y polímeros altamente entrecruzados. Desde hace algunos años se inició la producción comercial de polinorbornileno. Este nuevo elastómero se aplica para la recuperación de petróleo derramado y para la fabricación de materiales antivibrantes y antisonoros.

En este trabajo se reporta la síntesis de cinco nuevos derivados de norbornileno con grupos funcionales laterales dicarboxiimida, estos grupos proporcionan al polímero una temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura de degradación más altas que la del polinorbornileno. Estas propiedades térmicas son de gran importancia para la separación de gases en la industria petroquímica, en particular gas natural y diferentes hidrocarburos, así como la separación de oxígeno y nitrógeno del aire para la combustión industrial y para evitar oxidaciones, respectivamente.

Para la síntesis de los nuevos monómeros: *N*-ciclohexil y *N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida, se preparó inicialmente el anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico con un alto contenido del isómero *exo* (96-98 %). Por otro lado, utilizando difenilfulveno como materia prima se realizó la síntesis de tres nuevos monómeros: *exo*-7-difeniletiliden *N*-fenil, *N*-ciclohexil y *N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

Con los monómeros preparados se llevaron a cabo, tanto homopolimerizaciones, como copolimerizaciones con norbornileno a diferentes proporciones molares. Todos los polímeros obtenidos son solubles y de alto peso molecular, forman películas transparentes y duras cuando se disuelven en disolventes porogénicos como cloroformo y tolueno. Estos polímeros contienen 90 % de dobles enlaces con configuración *trans*. Las películas preparadas con estos polímeros presentan buenas propiedades mecánicas y térmicas para su aplicación como membranas. Los copolímeros preparados presentan una distribución al azar y una T_g en un intervalo desde 38 °C hasta 271 °C. Los valores de T_g de los copolímeros se encuentran entre los valores de T_g de los homopolímeros de las dicarboxiimidias y el homopolímero del norbornileno.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo utilizando catalizadores de nueva generación (complejos rutenio-carbeno). Estos complejos rutenio-vinilideno se prepararon utilizando tres diferentes acetilenos terminales como fuente de carbenos.

Con los homopolímeros y copolímeros se prepararon membranas para la separación de gases como por ejemplo N_2 , O_2 , H_2 y diferentes tipos de hidrocarburos. Estas membranas presentan características de permselectividad fuertemente dependientes de la naturaleza de los gases a separar. Los homopolímeros muestran características óptimas para la separación de hidrógeno de etano. Todas las membranas muestran una alta permselectividad para la separación de hidrógeno de nitrógeno, de monóxido de carbono, de hidrocarburos saturados e insaturados. Estas propiedades hacen de los polímeros sintetizados buenos candidatos para la aplicación en la industria petroquímica.

OBJETIVOS

- Realizar la síntesis de nuevos monómeros derivados de norbornileno a través de la reacción del anhídrido *exo*-norbornilen-5,6-dicarboxílico con *N*-fenil, *N*-adamantil y *N*-ciclohexil amina.
- Sintetizar catalizadores estables con nuevos complejos rutenio-carbenos utilizando diferentes acetilenos terminales como precursores de carbenos, para su potencial aplicación en reacciones de polimerización.
- Llevar a cabo la polimerización de imidas derivadas de norbornilenos a través de la reacción vía metátesis por apertura de anillo con catalizadores de complejos simples de rutenio y catalizadores de nueva generación a base de rutenio.
- Realizar el estudio de las propiedades de los polímeros obtenidos para la separación selectiva de gases del aire, gas natural y diferentes hidrocarburos de la industria petroquímica.

II. GENERALIDADES

1. METATESIS DE OLEFINAS

Uno de los logros más importantes en el campo de la química orgánica y de polímeros durante los últimos 30 años, es la reacción de metátesis de olefinas y de cicloolefinas por apertura de anillo.

Truett,¹ Anderson y Merckling² reportaron la polimerización de norbornileno por catalizadores de metales de transición "tipo Ziegler-Natta", y observaron que estos catalizadores no sólo producían polímeros por adición de olefinas sino que también efectuaban un proceso mecanísticamente diferente, esto es, una reacción de intercambio simultáneo de alquilidenos entre dos alquenos (Figura 1).

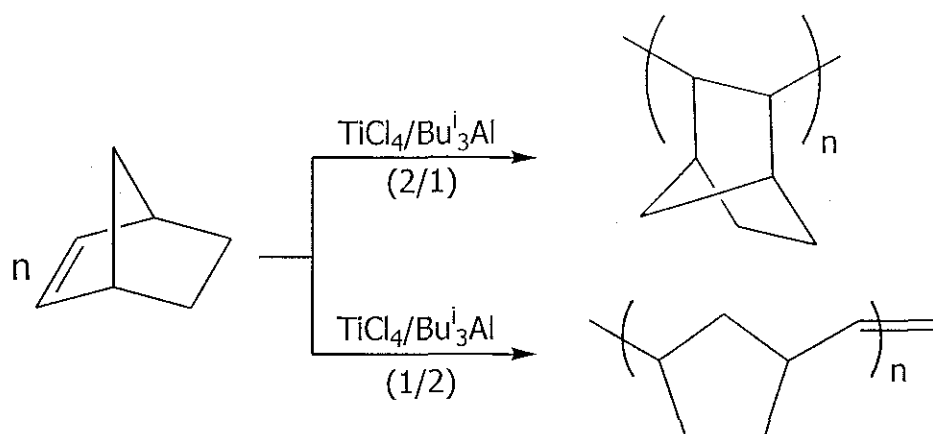


FIGURA 1. Polimerización por adición y por apertura de anillo vía metátesis de norbornileno.

Por otro lado Banks³ reportó la obtención de buteno y eteno a partir de propeno (Figura 2).

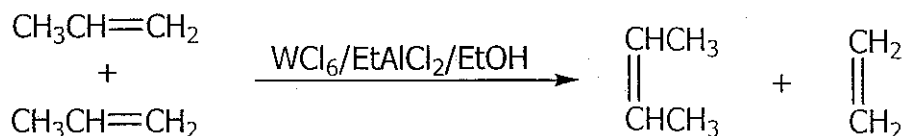


FIGURA 2. Reacción productiva de metátesis de propeno.

A través de diferentes investigaciones llevadas a cabo por Calderon⁴⁻⁶ se utilizó el término "metátesis de olefinas" para describir este tipo de reacciones.

El descubrimiento de que el sistema catalítico $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ (1/4/1) podría no sólo polimerizar de manera rápida cicloocteno y 1,5-ciclooctadieno⁷ sino también llevar a cabo la desproporción de 2-penteno a temperatura ambiente; aunado al hecho de que la reacción entre 2-buteno y 2-buteno- d_8 únicamente produce 2-buteno- d_4 , demostraron que los dobles enlaces se rompen completamente en el curso de la reacción, produciendo un intercambio de alquilidenos (Figura 3a).

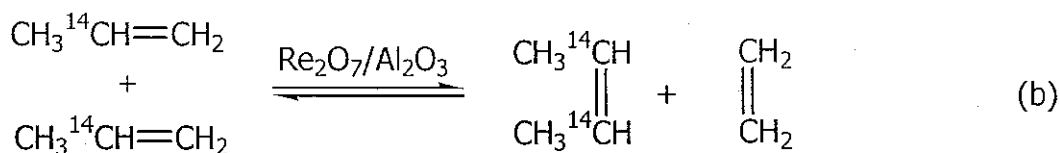


FIGURA 3. Principio general de la metátesis de olefinas simétricamente sustituidas.

Utilizando (2-¹⁴C)propeno, Mol⁸ demostró que el eteno, producto de la reacción de metátesis no presentaba actividad isotópica, mientras que el 2-buteno tenía dos veces más actividad que el producto inicial de partida (Figura 3b).

La metátesis de olefinas es una reacción catalizada por metales de transición en la cual ocurre un intercambio de grupos alquilidenos entre dos alquenos sustituidos, es decir ocurre la ruptura y la formación de dobles enlaces carbono-carbono. A pesar de que la formación de enlaces carbono-carbono juega un papel importante en la síntesis química y que el principio de la reacción se conoce en polimerizaciones desde hace tiempo, no ha sido sino hasta fechas recientes que la metátesis de olefinas ha encontrado un amplio campo de aplicación gracias a la preparación de nuevos catalizadores cada vez más activos y estables.⁹⁻¹²

2. MECANISMO DE METÁTESIS VIA METAL-CARBENO

El mecanismo inicialmente propuesto por Bradshaw,¹³ Lewandos¹⁴ y Grubbs,¹⁵ estaba sustentado por estudios teóricos, este mecanismo se centraba en un proceso de formación de un complejo de "seudo-ciclobutano".

En dicho mecanismo se postulaba que un par de moléculas de olefina se acercaban al sitio de reacción del metal de transición y los orbitales del metal traslapaban los orbitales de los dobles enlaces de tal manera que ocurriera la formación de un complejo tipo ciclobutano (Figura 4).^{9,16}

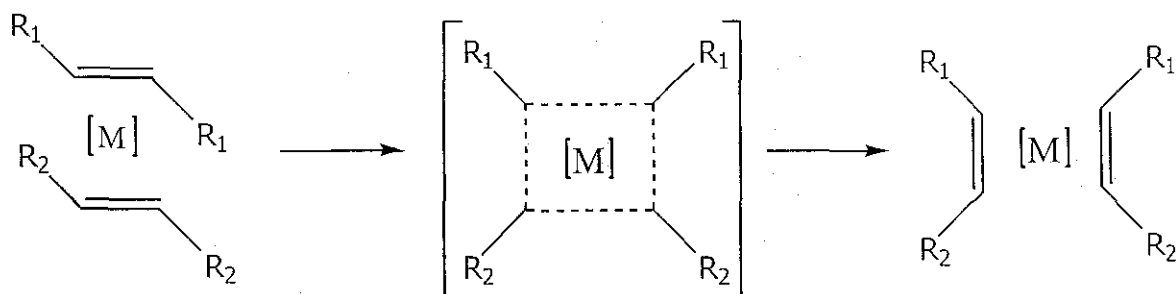
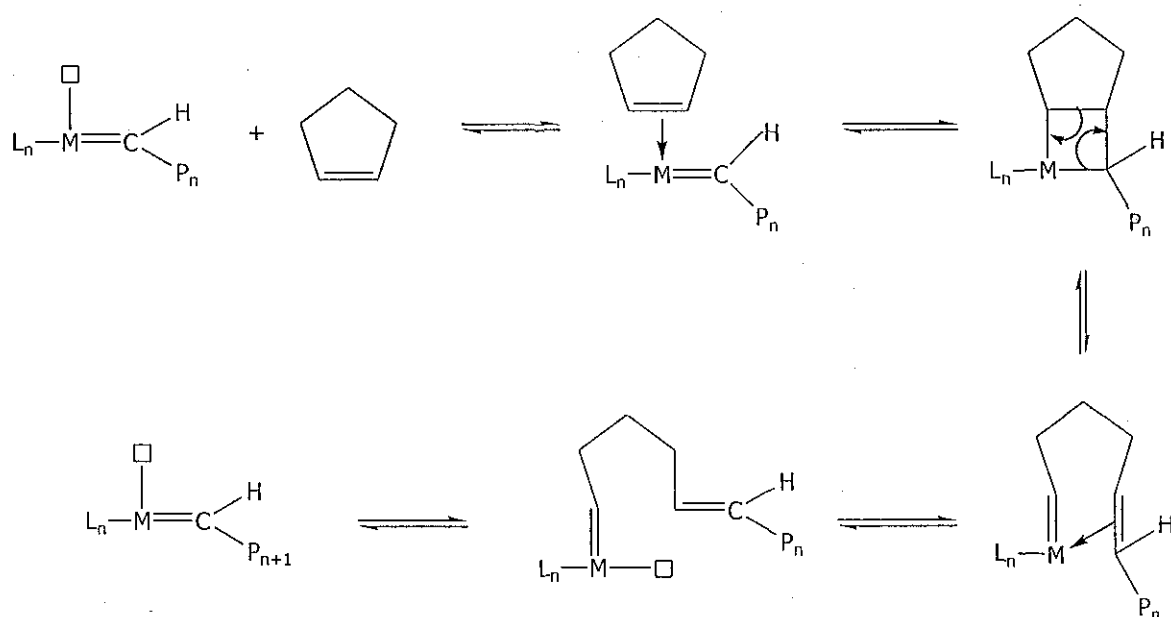


FIGURA 4. Mecanismo de metátesis vía "seudo-ciclobutano".

La idea de que una especie "metal-carbeno" pudiera estar involucrada en la metátesis de olefinas fue inicialmente propuesta por Hérisson y Chauvin.¹⁷ Numerosos estudios mecanísticos posteriores, como por ejemplo marcado isotópico, cinética, experimentos de reacciones de metátesis cruzada y la preparación y el estudio de intermediarios organometálicos, proporcionaron pruebas contundentes en favor del mecanismo metal-carbeno.¹⁸⁻²⁵ Este mecanismo generalmente aceptado para la metátesis de olefinas y cicloolefinas, postula que la reacción procede vía un intermediario metal-ciclobutano a través de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono y un complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición.



L_n = ligantes

M = W, Ru, Mo...

P_n = cadena polimérica

FIGURA 5. Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-carbeno.

En la Figura 5 se muestra el mecanismo para la PMAA del monómero de ciclopenteno. La reacción de propagación involucra un carbeno del metal de

transición (W, Mo, Ru ...) como la especie activa, la cual posee un sitio de coordinación vacante. Durante la propagación, el doble enlace carbono-carbono del cicloalqueno se coordina al sitio vacante para formar un complejo olefina(π)-metal típico. A este paso de complejación le sigue la formación de un intermediario metal-ciclobutano, el cual es inestable y se rompe para la formación de un nuevo carbeno metálico y un nuevo doble enlace carbono-carbono que se descoordina para la regeneración del carbeno metálico propagante.^{9-12,16}

Una de las evidencias que llevó al establecimiento de este tipo de mecanismo proviene de estudios de metátesis cruzada de cicloalquenos con alquenos lineales, particularmente asimétricos. Por ejemplo cuando se hace reaccionar ciclopenteno con 2-penteno utilizando $WOCl_4/Bu_4Sn$ y $WOCl_4/Et_2AlCl$ en clorobenceno, Hérisson y Chauvin¹⁷ demostraron que en los productos formados en el estado inicial de la reacción, no sólo estaba presente $MeCH=CH(CH_2)_3CH=CHEt$, el cual se espera a partir de un mecanismo como el de "seudo-ciclobutano", sino que también estaban presentes los productos simétricos. Estos productos no se esperarían a partir del mecanismo de "seudo-ciclobutano" como se muestra en la Figura 6, a menos que tuviera lugar una reacción entre dos moléculas de 2-penteno para formar una mezcla de 3-hexeno y 2-buteno antes de que tenga lugar la reacción entre el alqueno y ciclopenteno.

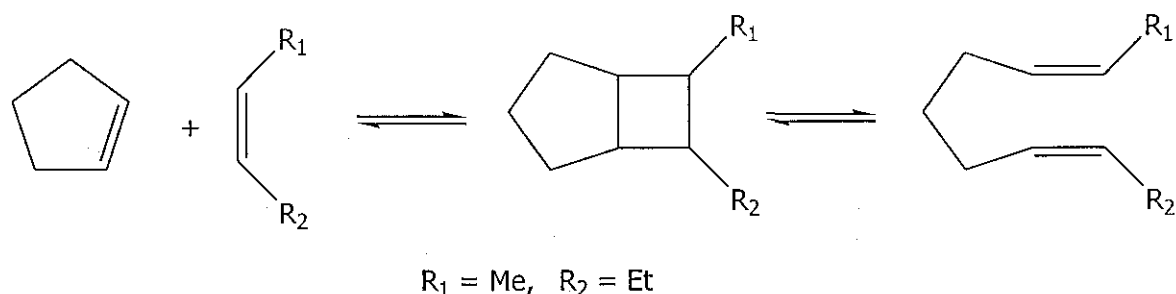
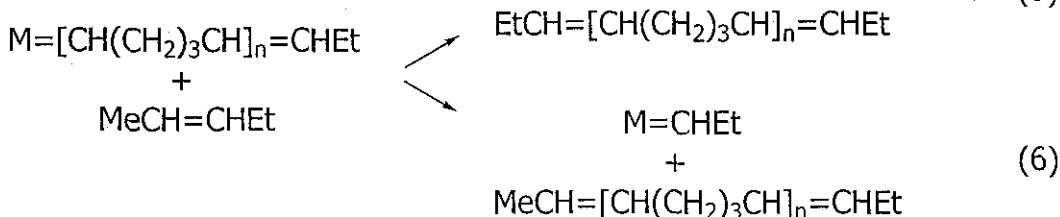
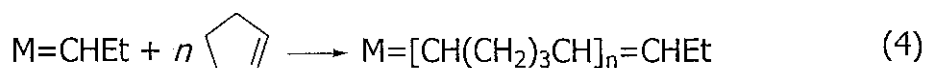
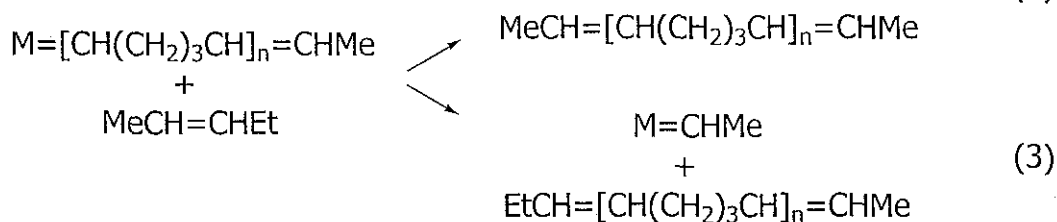
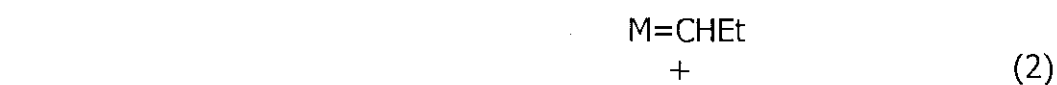


FIGURA 6. Metátesis cruzada entre ciclopenteno y 2-penteno según el mecanismo de "seudo-ciclobutano".

La secuencia de reacciones 1-6, indicadas abajo, muestran la formación de las tres series de productos $\text{MeCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{MeCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHEt}$ y $\text{EtCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHEt}$ en una relación estadística de 1:2:1, encontrados por Chauvin en la reacción de metátesis cruzada entre ciclopenteno y 2-penteno. Estos resultados le permitieron proponer el mecanismo para la metátesis de olefinas a través de un intermediario metal-ciclobutano involucrando un complejo metal-carbeno:



En numerosos estudios de metátesis cruzada, Katz²⁶ y Grubbs¹⁹ aportaron evidencia que apoyaba el mecanismo propuesto por Chauvin. La prueba más fuerte proviene de la reacción entre cicloocteno y una mezcla de 2-buteno y 4-octeno²⁶. Si el mecanismo a través del carbeno metálico es correcto, se esperaría

encontrar el producto $\text{MeCH}_3=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CHPr}$ como resultado de una doble metátesis cruzada (Figura 7).

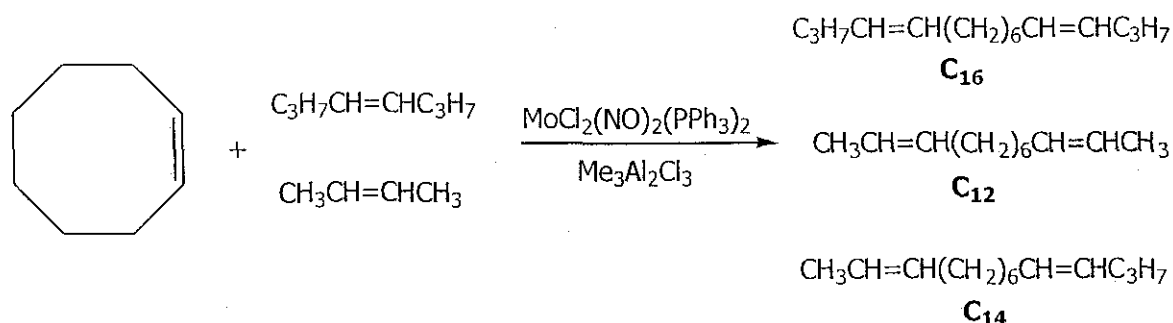


FIGURA 7. Metátesis cruzada entre cicloocteno y mezcla de 2-buteno y 4-octeno.

El producto de los cocientes $(C_{14}/C_{12})(C_{14}/C_{16})$ se determinó como una función del tiempo de reacción y se extrapoló a tiempo cero; para el mecanismo de "seudo-ciclobutano" se esperaría un valor igual a cero. Contrario a esta observación, el valor de los productos de los cocientes se encontró igual a 4.05 ± 0.05 para reactivos *cis* y 4.11 ± 0.09 para reactivos *trans*. Este valor experimental es muy cercano al valor predicho de 4.0 para un mecanismo de reacción vía carbeno metálico.

Otra evidencia que apoya el mecanismo vía metal-carbeno proviene de la estereoquímica de los productos de la metátesis de olefinas. Desde el punto de vista del mecanismo de "seudo-ciclobutano", si dos moléculas de olefinas *trans* intercambian alquilidenos en reacción de metátesis, los dos productos tendrían configuración *cis* o configuración *trans*; de igual manera, si las moléculas que reaccionan tienen configuración *cis*, los dos productos tendrían configuración *cis* o *trans*. Algunas veces esto es cierto, pero estudios realizados por Ofstead,²⁷ Garnier²⁸ y Tanaka,²⁹ con catalizadores de tungsteno, mostraron que en general la configuración de los productos tiende a ser la misma que la que inicialmente tenían las moléculas de los reactivos.

La PMAA de cicloalquenos presenta las siguientes características:

- 1) El producto generalmente consiste de dos partes distintas: una fracción con alto peso molecular (a menudo por arriba de 10^5) y una fracción de bajo peso molecular que consiste de una serie de oligómeros cíclicos. Este comportamiento se ha observado con ciclopenteno,^{30,31} cicloocteno,³²⁻³⁴ 1,5-ciclooctadieno,³⁵⁻³⁸ ciclododeceno,³⁹ ciclopentadeceno⁴⁰ y norbornileno^{41,42} entre otros.
- 2) Cuando la concentración de monómero inicial $[M]_0$ excede cierto valor se obtienen polímeros de alto peso molecular y se establece un equilibrio eventual entre el monómero, oligómeros cíclicos y el polímero.
- 3) La concentración de oligómeros en el equilibrio es casi constante. Cuando $[M]_0$ se encuentra por debajo del valor crítico no se forma polímero de alto peso molecular y los únicos productos son oligómeros cíclicos.⁴³
- 4) La relación catalizador/monómero que se requiere para alcanzar el equilibrio o altas conversiones de monómero son extremadamente bajas, del orden de 10^{-5} o menos. Con una relación de 10^{-9} es suficiente para polimerizar significativamente ciclopenteno utilizando $\text{MeC}\equiv\text{WBr}(\text{CO})_4/\text{TiCl}_4$ como catalizador.⁴⁴ Claramente se observa un mecanismo en cadena. Así, la producción simultánea de polímeros de alto peso molecular y oligómeros cíclicos se puede explicar en términos de competencia entre la reacción de propagación y reacciones intramoleculares de acuerdo con el mecanismo vía metal-carbeno. Cuando la concentración de monómero es baja, se favorece la formación de oligómeros cíclicos, mientras que a altas concentraciones de monómeros se prefiere la formación de polímeros de alto peso molecular.
- 5) Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en presencia de olefinas acíclicas el peso molecular del polímero se reduce drásticamente³¹ y si se utiliza suficiente olefina acíclica los alquilidenos de la olefina se pueden detectar como grupos terminales.^{45,46} Las olefinas acíclicas claramente actúan como agentes de transferencia de cadena.

En contraste, si el mecanismo ocurriera vía "seudo-ciclobutano", se esperaría un aumento gradual del peso molecular (como en las polimerizaciones por condensación) debido al incremento del tamaño de los oligómeros cíclicos; se presentaría un marcado cambio en la proporción de oligómeros cíclicos conforme la reacción progresara.

Los primeros complejos estables metal-carbeno como $W=C(OMe)Me(CO)_5$ fueron preparados por Fischer.⁴⁷ Estos complejos de 18 electrones pueden ser activados por calentamiento o por radiación U.V.⁴⁸⁻⁵¹ y ser empleados como catalizadores para la metátesis de 1-penteno y para la PMAA de cicloalquenos mediante el uso de co-catalizadores. La evidencia más contundente en apoyo al mecanismo metal-carbeno proviene del descubrimiento de que el metal del complejo con menos de 18 electrones y con 4 o 5 ligantes actúan directamente como iniciadores de la metátesis de olefinas.

El sistema Ti-Al reportado por Tebbe⁵² fue ideal para investigaciones mecanísticas como lo demuestra el trabajo de Howard⁵³ quien logró aislar el primer compuesto metal-ciclobutano, producto de la reacción de cicloadición de un complejo metal-carbeno y una olefina (Figura 8). Este estudio constituye la primera prueba directa en donde se involucra el intermediario complejo metal-ciclobutano en la metátesis de olefinas.

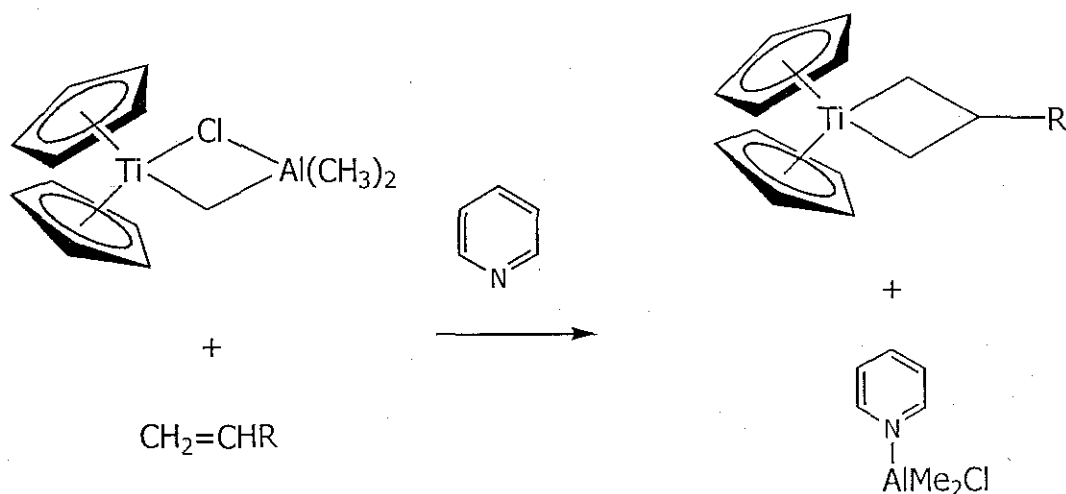


FIGURA 8. Preparación del complejo estable titano-ciclobutano.

Para obtener pruebas en apoyo al mecanismo propuesto por Chauvin, se han estudiado por espectroscopia de RMN-¹H las reacciones de complejos metal-carbeno con olefinas y se ha detectado el complejo metal-carbeno propagante en polimerizaciones de norbornileno⁵⁴⁻⁵⁶ o mediante polimerizaciones vivas en bloque,^{57,58} así como el complejo metal-ciclobutano propagante.⁵⁹⁻⁶²

En general, se ha aceptado que en las reacciones de metátesis de olefinas antes de la formación del complejo intermediario "metal-ciclobutano", primero se coordina la olefina al complejo metal-carbeno; después de la ruptura del "metal-ciclobutano", el nuevo doble enlace formado se coordina temporalmente al centro metálico. Mediante estudios de espectroscopía de RMN-¹H y ¹³C se ha aportado evidencia de la existencia de este intermediario metal-carbeno-olefina.^{63,64}

A partir del cálculo de compuestos modelo empleando métodos *ab initio*, se han proporcionado evidencias en apoyo al mecanismo propuesto vía metal-ciclobutano a través de carbenos metálicos.⁶⁵⁻⁷¹

3. CATALIZADORES

El establecimiento del mecanismo de la metátesis de olefinas vía complejos metal-carbeno y el posterior descubrimiento de los complejos metal-alquilideno⁷² impulsó el desarrollo de una nueva generación de catalizadores de alto rendimiento, razonablemente estables y lo más importante, tolerantes a diferentes grupos funcionales.

Los sistemas catalíticos clásicos para metátesis de olefinas invariablemente contienen un compuesto de un metal de transición. Estos compuestos son efectivos por si mismos, generalmente a temperatura ambiente, pero comúnmente la actividad se incrementa por la incorporación de un segundo compuesto conocido como co-catalizador y algunas veces por un tercer compuesto llamado promotor. Muchos de los sistemas catalíticos incluyen cloruros, óxidos u oxiclорuros de Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Tc, Ru, Os, Co, Rh, Ir y de los más activos Mo, W y Re.

Algunos co-catalizadores típicos son: EtAlCl_2 y R_4Sn ($\text{R} = \text{Ph, Me, Bu}$), mientras que los promotores a menudo contienen oxígeno: O_2 , EtOH , PhOH . Algunos sistemas de catalizadores homogéneos clásicos son: $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$, $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{O}/\text{SnR}_4$, $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2/\text{RAlCl}_2$.⁹⁻¹²

La efectividad de los catalizadores está gobernada por la exotermicidad de la reacción de metátesis. Así por ejemplo, norbornileno y ciclobuteno, que son cicloolefinas muy tensionadas, pueden polimerizarse con apertura de anillo por una gran variedad de sistemas catalíticos. La metátesis de olefinas acíclicas, por otro lado, sólo puede llevarse a cabo por los catalizadores más activos.

La actividad de un sistema catalítico en particular depende de varios factores: a) la proporción de los componentes; b) los procedimientos de pre-tratamiento, especialmente los catalizadores soportados en Al_2O_3 o SiO_2 ; c) el orden en el cual se mezclan los componentes y d) el periodo de incubación antes de adicionar la olefina.⁷³⁻⁷⁴

Aunque los catalizadores clásicos a base de las sales de los metales de transición se preparan fácilmente, no está muy bien definido cuál es el componente catalíticamente activo, ya que sólo una parte del metal está directamente involucrado en el proceso catalítico.

Los sistemas catalíticos se pueden dividir en tres grupos: a) los que contienen el metal-carbeno, como $\text{W}=\text{CPh}_2(\text{CO})_5$; b) los que contienen un grupo alquilo o alilo en alguno de los componentes, por ejemplo EtAlCl_2 , a partir del cual se generará el carbeno (catalizadores clásicos) y c) los que no poseen ni carbeno ni algún grupo alquilo. En este caso el metal-carbeno únicamente se formará a partir de la interacción entre la olefina y el metal de transición.

Los catalizadores de complejos metal-carbeno incluyen dos grandes clases: catalizadores "tipo Fischer" y catalizadores "tipo Schrock". El metal de los complejos de carbeno "tipo Fischer" poseen valencia baja y se caracterizan

generalmente por la presencia de uno o dos heteroátomos (O, N, o S) enlazados al carbono del carbeno. Estos complejos normalmente no inician la metátesis de olefinas por estar tanto coordinativa como electrónicamente saturados (18 e). Sin embargo, algunas veces pueden activarse para metátesis por calentamiento o por adición de un co-catalizador o fotoquímicamente.⁴⁸⁻⁵¹

Los complejos de carbeno "tipo Schrock" no tienen heteroátomo unido al carbono α y son de fórmula general $M=CR^1R^2L_n$ en donde $R^1, R^2 = H, \text{alquilo, arilo}$ y $L_n = n$ ligantes (no todos iguales), algunos ejemplos se muestran en la Tabla 1. La efectividad de estos iniciadores algunas veces depende del disolvente.^{76,77,81,92,93}

La manera correcta de llamar a los complejos estables alquilideno de metal de transición que se utilizan como catalizadores, es iniciadores, ya que primero deben convertirse en el complejo metal-carbeno catalíticamente activo mediante un intercambio de alquilideno con un doble enlace.

Para los complejos d^0 de Mo(VI), W(VI) y Re(VII) la reactividad se incrementa mucho cuando los ligantes alcóxido son más electroattractores: $OCMe(CF_3)_2 > OCMe_2CF_3 >> OCMe_3$.^{78-81,99,100} El mismo incremento de reactividad puede observarse con el uso de ácidos de Lewis como co-catalizadores, los cuales reducen la densidad electrónica en el centro metálico.^{82,83}

Por otro lado, para complejos d^4 de Ru(IV), la reactividad se incrementa sorprendentemente con ligantes ricos en electrones como PR_3 .⁹⁴

| Complejo | Nº de ligantes | Nº de electrones | Reactividad a la metátesis | | Ref. |
|--|----------------|------------------|----------------------------|--------------|----------|
| | | | 2-penteno | norbornileno | |
| Nb=(CHCMe ₃) ₂ (Cl)(OCMe ₃) ₂ (PMe ₃) | 5 | 12 | ✓ | - | 75 |
| Ta=(CHCMe ₃) ₂ (OAr) ₃ (THF) | 5 | 12 | ✓ | ✓ | 76,77 |
| Ta=(CHCMe ₃) ₂ (TIPT) ₃ | 4 | 10 | X | ✓ | 76,77 |
| Mo=(CHCMe ₃) ₂ (=NAr)(OCMe ₃) ₂ | 4 | 12 | X | ✓ | 78 |
| Mo=(CHCMe ₂ R)(=NAr)[(OCMe(CF ₃) ₂) ₂] (R=Me, Ar) | 4 | 12 | ✓ | ✓ | 79,80,81 |
| W=(CHCMe ₃) ₂ (O)(Cl) ₂ (PEt ₃) | 5 | 14 | ✓ | - | 52 |
| W=(CHCMe ₃) ₂ (Br) ₂ (ONp) ₂ | 5 | 12 | X | ✓ | 82,83 |
| W=(CHCMe ₃) ₂ (Cl)(Np)(OAr) ₂ (O-Pr ₂) | 6 | 14 | ✓ | ✓ | 84 |
| W=(CHCMe ₃) ₂ (Cl)(OAr) ₂ (O-Et) ₂ | 6 | 14 | ✓ | ✓ | 85 |
| W=(CHC ₆ H ₄ -o-OMe)(=NAr ^{''})[OCMe(CF ₃) ₂] ₂ | 4 | 12 | ✓ | ✓ | 86 |
| W(=CHSiMe ₃)(=NPh)(CH ₂ SiMe ₃)(C ₆ H ₄ CH ₂ NMe ₂ -2) | 5 | 14 | X | ✓ | 87,88 |
| Re(=CHCMe ₃)(=CCMe ₃)[OCMe(CF ₃) ₂] ₂ | 4 | 14 | ✓ | ✓ | 89 |
| Re(=CHCMe ₃)(=CCMe ₃)(CH ₂ CMe ₃)(OTf)(MeCN) | 5 | 16 | ✓ | - | 90 |
| Re(=CHCH=CPh ₂)(O)[OCMe(CF ₃) ₂] ₃ (THF) | 6 | 16 | ✓ | - | 91 |
| Ru(=CHCH=Ph ₂)(Cl) ₂ (PPh ₃) ₂ | 5 | 16 | X | ✓ | 92,93 |
| Ru(=CHCH=Ph ₂)(Cl) ₂ (PCy ₃) ₂ | 5 | 16 | ✓ | ✓ | 94,95,96 |
| Ru(=CHR)(Cl) ₂ (PR' ₃) ₂ ; R' = Ph, Cy R = H, Me, Et, Ph, <i>p</i> -ClC ₆ H ₄ | 5 | 16 | - | ✓ | 96,97,98 |

Ar = 2,6-Prⁱ₂C₆H₃; Ar' = 2,6-Ph₂-C₆H₃; Ar'' = 2,6-Me₂-C₆H₃; TIPT = 2,4,6-Prⁱ₃C₆H₂-S; Np = CH₂CMe₃; OTf = OSO₂CF₃; Cy = ciclohexilo

TABLA 1. Ejemplos de complejos metal-carbena con menos de 18 electrones; efectividad como iniciadores en metátesis de olefinas.

La PMAA con catalizadores a base de titanio produce polímeros que contienen más dobles enlaces con configuración *trans* que *cis*.¹⁰¹ Algunos compuestos de titanio, por ejemplo TiCl_4 , también se han utilizado para incrementar la actividad de otros sistemas catalíticos de metales de transición, como por ejemplo $\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}(\text{CO})_5$.¹⁰² Con complejos de titano-ciclobutanos (Figura 8) se ha realizado el intercambio de alquilidenos en el estudio del mecanismo de la reacción de metátesis¹⁰³ así como estudios cinéticos en la polimerización de norbornileno.¹⁰⁴

Los catalizadores de zirconio, $\text{ZrCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$, polimerizan ciclopenteno con apertura de anillo produciendo polímeros con dobles enlaces con configuración *trans* principalmente.¹⁰⁵ Algunos otros catalizadores se han utilizado en matrices de Al_2O_3 .^{106,107}

Muchos de los catalizadores a base de vanadio son del "tipo Ziegler-Natta" y polimerizan cicloalquenos por adición más que por apertura de anillo.¹⁰⁸⁻¹¹¹

Los catalizadores a base de niobio y tántalo, NbCl_5 y TaCl_5 , los cuales se activan con Et_2AlCl o EtAlCl_2 más un compuesto que contenga oxígeno, son efectivos para la PMAA de ciclopenteno¹¹² y derivados de norbornileno.¹¹³ Algunos catalizadores de niobio soportados en SiO_2 son activos para la metátesis de propeno, además se ha aportado evidencia espectroscópica de la formación de un complejo metal-carbeno en catalizadores sólidos.¹¹⁴

Aunque se conocen muchos complejos estables cromo-carbeno, no se han podido llevar a cabo reacciones de metátesis de olefinas con estas especies; sin embargo, existen algunos casos en los que estos compuestos se han empleado en reacciones de PMAA.^{115,116}

Los complejos de tecnecio $\text{TcCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ en combinación con EtAlCl_2 son moderadamente activos para la metátesis de 2-penteno.¹¹⁷

El primer reporte de la PMAA de norbornileno con catalizadores de cobalto lo realizó Goodall¹¹⁸ en donde la doble ligadura en el polímero obtenido presenta una configuración *cis*.¹¹⁸

Para el caso de catalizadores basados en Os únicamente se han reportado PMAA de norbornileno y sus derivados. Con el catalizador $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtienen polímeros con dobles enlaces de configuración *cis* en un 47 %.^{119,120} En el proceso de polimerización de norbornileno con OsO_4 se ha propuesto la formación de un complejo osmio-carbeno vía un compuesto metal-oxa-ciclobutano.^{121,122}

Es posible llevar a cabo PMAA de ciclopenteno, ciclohepteno y cicloocteno con compuestos de iridio del tipo $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{IrOCOCF}_3$,¹²³ así como copolimerizaciones de cicloocteno y ciclopenteno con norbornileno.¹²⁴ Con catalizadores a base de iridio no es posible llevar a cabo reacciones de metátesis de olefinas acíclicas, sin embargo éstas se utilizan como agentes de transferencia de cadena en polimerizaciones con apertura de anillo.^{120,125,126}

Con complejos de rodio como $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{COCl}$ es posible llevar a cabo reacciones de metátesis de olefinas ricas en electrones.¹²⁷ Los sistemas catalíticos a base de rodio son muy activos para reacciones de metátesis.¹²⁷

Muchos catalizadores a base de molibdeno producen reacciones de metátesis de olefinas con un alto grado de estereoselectividad hacia el producto *cis*.^{116,129,130} La PMAA de ciclopenteno iniciada con $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ produce un polímero con un contenido de 99 % de dobles enlace con configuración *cis*.¹³¹ Esta estereoselectividad *cis* también se observa para ciertas reacciones de degradación. La estereoselectividad algunas veces es opuesta, por ejemplo, la PMAA de ciclohepteno (que inicialmente contiene dobles enlaces con configuración *cis*) catalizada con $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ produce polímeros con un contenido de 93 % de dobles enlaces con configuración *trans*,¹³² mientras que la PMAA de norbornileno iniciada con $\text{MoCl}_5/\text{EtAlCl}_2$ produce polímeros con un 65 % de dobles enlaces *trans*.¹²⁰

Los catalizadores de óxido de molibdeno en soportes sólidos han recibido mucha atención debido a su amplia aplicación en procesos petroquímicos industriales, incluyendo la metátesis.¹³³⁻¹³⁷

La síntesis del primer alquilideno bien caracterizado de molibdeno con alto estado de oxidación fue reportado por Schrock y colaboradores.¹³⁸ A estos catalizadores y a sus análogos (Figura 9) comúnmente se les denomina "catalizadores de Schrock".

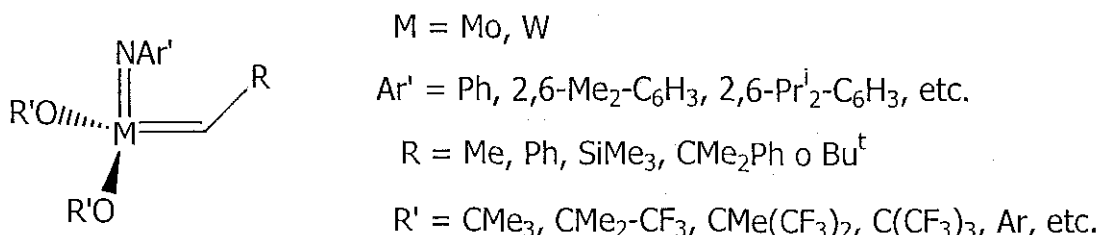


FIGURA 9. Fórmula general de los catalizadores "tipo Schrock".

Estos complejos ofrecen la posibilidad de obtener copolímeros en bloque con diferentes configuraciones *cis-trans* de los dobles enlaces en el esqueleto de la cadena polimérica.^{139,140} En general, los carbenos de molibdeno y tungsteno "tipo Schrock" son iniciadores muy reactivos para la PMAA de una gran variedad de alquenos cíclicos tales como norbornilenos sustituidos, norbornadienos, 7-oxanorbornilenos, ciclooctatetraenos, ciclooctadienos, etc, o alquenos policíclicos.^{139,141,142} A pesar de que estos complejos son muy sensibles a trazas de oxígeno y humedad, poseen una gran estabilidad frente a varios grupos funcionales entre los que se encuentran ciano, ésteres, anhídridos, amidas, éteres, aminas, imidas, etc.^{141,143,144}

Los catalizadores a base de tungsteno han sido probablemente de los más estudiados para la metátesis de olefinas. Se han realizado numerosos estudios con estos sistemas catalíticos para determinar la naturaleza de la especie activa y su modo de formación.^{5,84,145-147} La estereoespecificidad, especialmente en la PMAA de cicloalquenos, puede variar ampliamente de acuerdo a la naturaleza del sistema

catalítico. Sin embargo hay una marcada tendencia para la retención del doble enlace con configuración *cis*.^{120,148} Los complejos tungsteno-carbino presentan diferentes grados de actividad catalítica en metátesis dependiendo de los ligantes presentes en el compuesto.^{149,150}

El primer complejo bien caracterizado tungsteno(VI)-alquilideno fue reportado por Osborn y colaboradores,^{82,151} después de lo cual se han realizado numerosos estudios, entre los que se encuentran estudios mecanísticos,¹⁵² polimerizaciones *en vivo* de cicloolefinas,⁷⁸ preparación de nuevos tungsteno-alquilideno de fórmula general $W(CH-Bu^t)(NAr^i)(OTf)_2$,¹⁵³ etc.

Las sales de rutenio tales como: $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y tosilatos de rutenio(II) son efectivos como catalizadores para la polimerización de varios cicloalquenos. A pesar de que se han caracterizado varios complejos rutenio-alquilideno,¹⁵⁴⁻¹⁵⁸ no se ha definido aún la especie catalíticamente activa. Sin embargo, se ha iniciado una intensa investigación, principalmente por el grupo de Grubbs, sobre complejos de rutenio bien caracterizados tolerantes a grupos funcionales,¹⁵⁹ ya que estos sistemas catalíticos son efectivos para la PMAA aún en medio acuoso^{160,161} o en presencia de otros grupos funcionales próticos (alcoholes, ácidos carboxílicos etc.).^{155,156,162-167} Precisamente fue el grupo de Grubbs el que reportó la síntesis del primer complejo bien caracterizado rutenio-alquilideno utilizando ciclopropeno como fuente de carbenos^{168,169} (Figura 10, ruta 1). También se reportó la síntesis de estos complejos utilizando diazocompuestos (Figura 10, ruta 2) como fuente de carbenos.^{98,170,171} Una ventaja importante de estos nuevos catalizadores de rutenio es su alta velocidad de iniciación, lo que los hace muy eficientes para la PMAA de numerosas cicloolefinas como norbornileno, biciclo[3.2.0.]hepteno,¹⁷² y 7-oxanorbornilenos.⁹⁶

Por otro lado, tanto en nuestro grupo,¹⁷³ como en un grupo de investigadores en Japón,¹⁷⁴ se han desarrollado catalizadores de complejos estables rutenio-vinilideno utilizando acetilenos terminales como precursores de carbenos (Figura 10, ruta 3). Estos complejos de Ru han demostrado ser muy

eficientes en la reacción de degradación vía metátesis del hule natural¹⁷³ y en la polimerización de derivados de norbornileno.^{174,175} Wakatsuki y colaboradores¹⁷⁶ observaron la formación de complejos rutenio-alquilideno durante la oligomerización de acetilenos con complejos de rutenio.

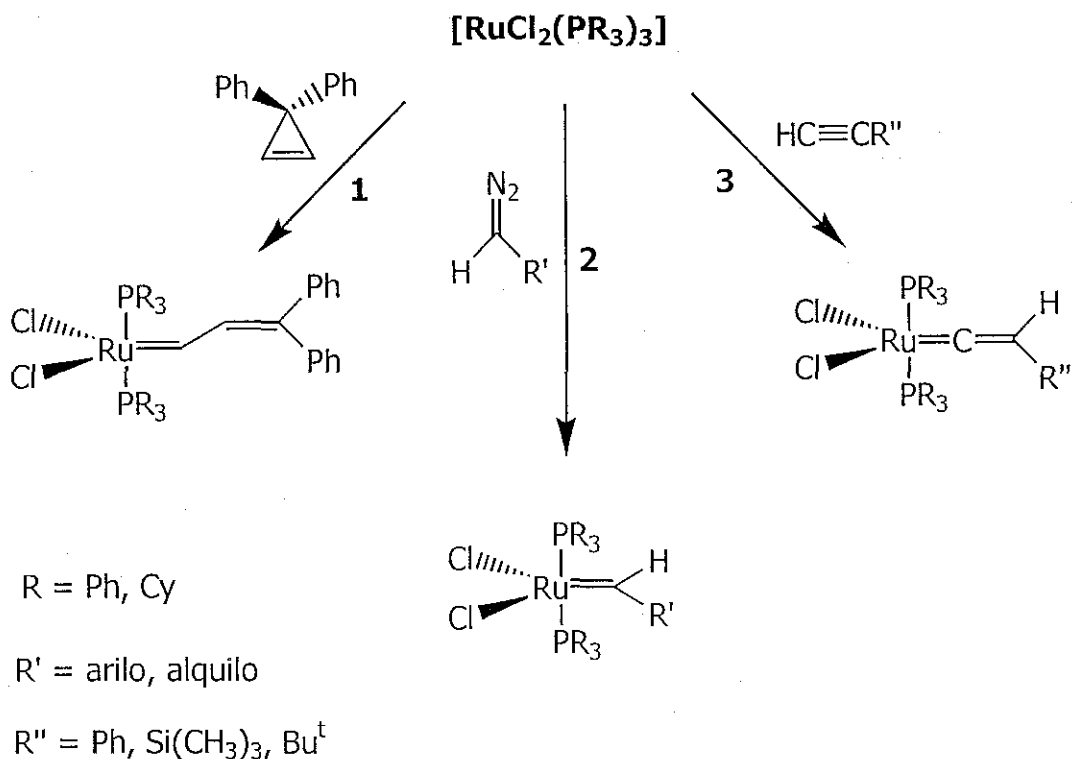


FIGURA 10. Rutas de síntesis para la preparación de complejos rutenio-carbeno.

4. POLIMERIZACIÓN DE CICLOOLEFINAS

Inicialmente mencionamos que a través de la reacción de Diels-Alder es posible preparar una gran variedad de derivados de norbornilenos, entre ellos se encuentran las olefinas bicíclicas. Estas olefinas tienen una alta tensión de anillo, lo que les proporciona una alta velocidad de polimerización.¹⁷⁷ Si la cicloolefina está altamente tensionada entonces la reacción de polimerización es esencialmente irreversible. Se han realizado diferentes estudios de PMAA de este tipo de monómeros utilizando sistemas catalíticos clásicos de titanio, tungsteno,

molibdeno, tántalo y rutenio.^{78,178,179} Sin embargo, debido a la alta actividad catalítica de muchos de estos catalizadores el doble enlace metal-carbono al final de la cadena polimérica, reacciona intramolecularmente con un doble enlace de la misma cadena causando la formación de oligómeros cíclicos.³⁷⁻⁴⁰ Esto es debido a que en sistemas clásicos el complejo metal-alquilideno se genera en muy bajo rendimiento y se descompone en el curso de la reacción de polimerización. Estos factores contribuyen a la formación de polímeros con una polidispersidad relativamente alta.⁷⁸

El potencial de aplicación de la PMAA ha tenido una gran expansión debido al desarrollo de complejos estables alquilideno-metal de transición con alta actividad catalítica. En contraste a los catalizadores clásicos, los cuales generalmente se ven afectados por la presencia de grupos funcionales polares, los modernos iniciadores metal-alquilideno permiten la obtención de polímeros con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares (polidispersidad) muy estrecha, debido a su alta velocidad de iniciación.⁷⁸

La PMAA de ciclobuteno la reportó Dall'Asta utilizando $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ (1/3) como catalizador.¹⁰¹ El polímero contiene dobles enlaces con configuración *cis* principalmente y pequeñas proporciones tanto de dobles enlaces *trans* como unidades cíclicas (Figura 11).

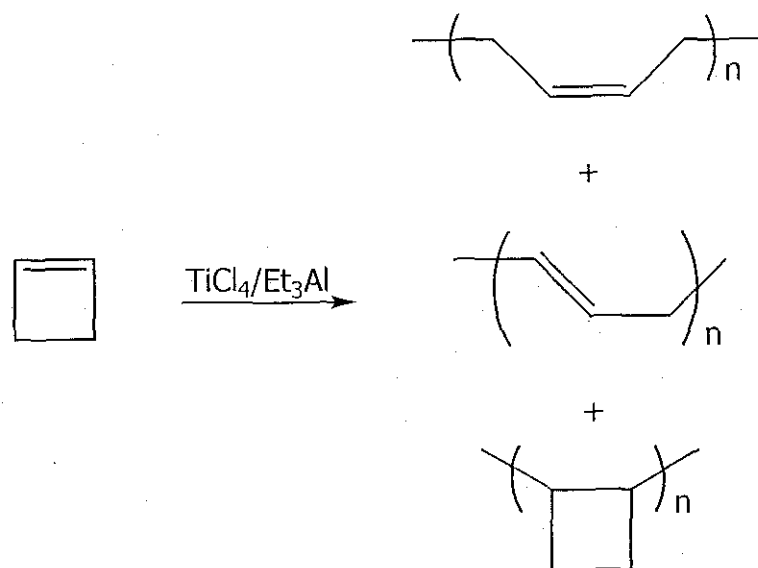


FIGURA 11. PMAA de ciclobuteno.

Utilizando ciclobutenos disustituídos, es posible obtener polímeros conductores después de doparlos con iodo (Figura 12).¹⁸⁰

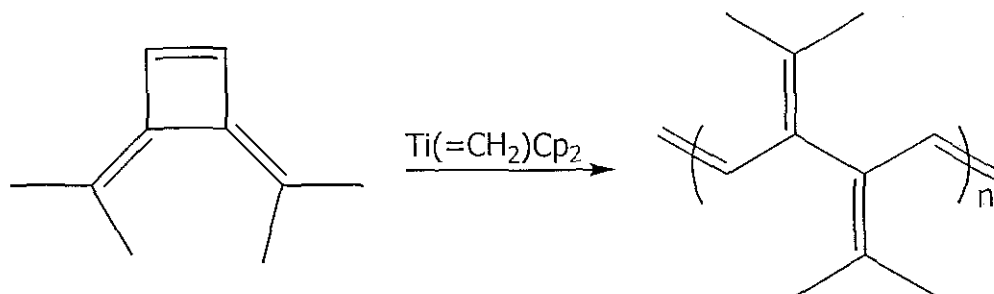


FIGURA 12. Síntesis de polímeros conductores a partir de derivados de ciclobutenos.

A partir del descubrimiento de la PMAA del ciclopenteno,¹⁸¹ la gran importancia del producto elastomérico ha estimulado una gran cantidad de trabajo sobre este monómero. La mayoría de los catalizadores producen polímeros con alto contenido de dobles ligaduras con configuración *cis*, entre los cuales están: $\text{W}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5$,¹⁸² $\text{W}(=\text{CPh})\text{Br}(\text{CO})_4$,¹⁸³ $\text{Ti}(=\text{CHCMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Cp}_2$,¹⁸⁴ etc. Muchos sistemas catalíticos producen polímeros con 80-90 % de dobles ligaduras con

configuración *trans*.¹⁸⁵ Este resultado es consecuencia de reacciones de metátesis secundaria, ocasionando la isomerización de los dobles enlaces *cis* originalmente formados.

Muchos de los polímeros conductores conocidos como los poliacetilenos, son insolubles y difíciles de procesar. La PMAA de ciclooctatetraenos proporciona una herramienta útil para la preparación de poliacetilenos solubles que pueden ser procesados (Figura 13).^{186,187}

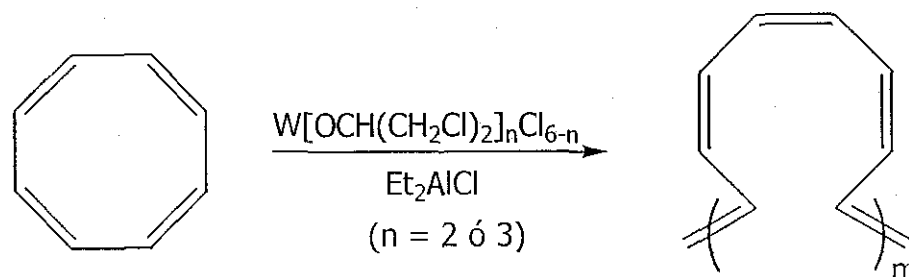


FIGURA 13. Síntesis de poliacetileno a través de la PMAA de ciclooctatetraenos.

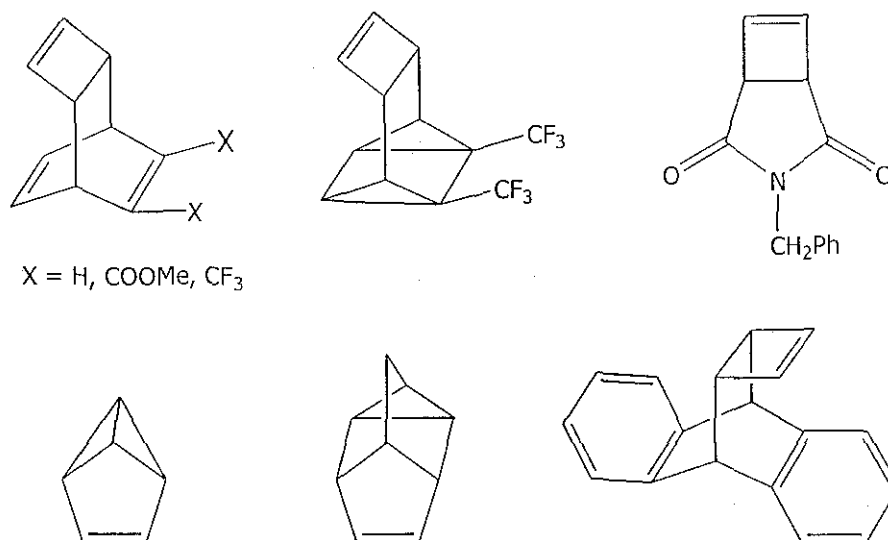


Figura 14. Algunas policicloolefinas susceptibles a la PMAA.

Desde que la PMAA de norbornileno fue reportada por Truett,¹ ha sido objeto de numerosos estudios debido a su bajo costo y a la facilidad en la preparación de toda clase de derivados.

Así mismo se han preparado otros tipos diferentes de policicloolefinas, con las cuales se ha reportado la PMAA (Figura 14).¹⁸⁸⁻¹⁹³

Con el desarrollo de nuevos complejos metal-carbeno, se ha logrado la preparación de una gran variedad de materiales cuyas propiedades van desde ser electroluminiscentes, fotoluminiscentes, cristales líquidos y materiales con propiedades ópticas no lineales.^{9,12} Por ejemplo, la copolimerización de derivados de fulereno con exceso de norbornileno produce un polímero de alto peso molecular, soluble y con 80 % de dobles enlaces con configuración *cis* (Figura 15). Este copolímero, que contiene 1 % de C₆₀, presenta buenas propiedades electroquímicas y electrónicas.¹⁹⁴

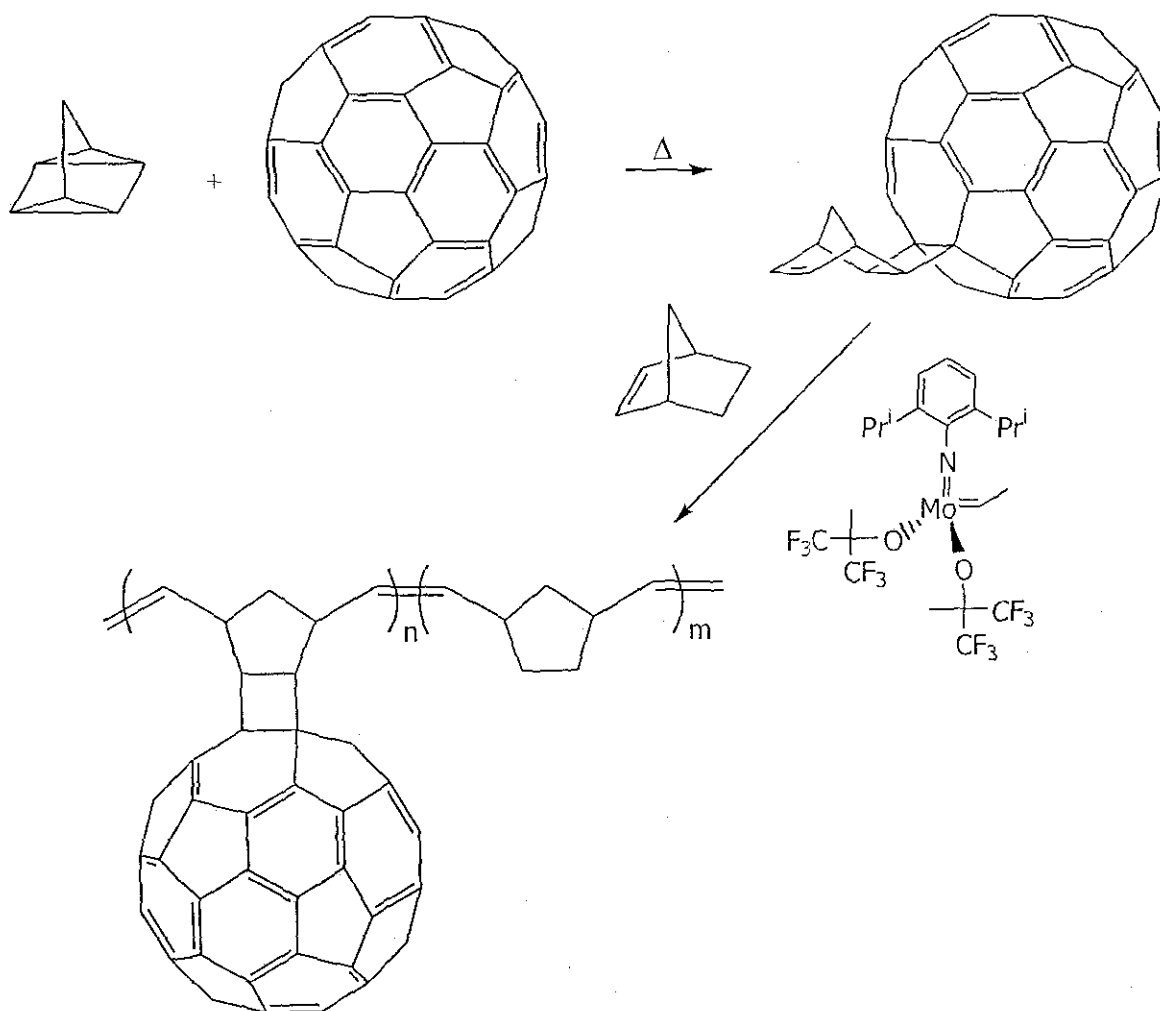


FIGURA 15. Síntesis de polinorbornenos que incluyen fulereno.

5. APLICACIONES INDUSTRIALES

Como se ha mencionado la PMAA de cicloolefinas hace posible la fabricación de nuevos materiales poliméricos de estructura controlada, los cuales no se pueden preparar por métodos de polimerización ordinarios. Por ejemplo, se han utilizado exitosamente reacciones de transferencia del alquilideno a acetonas y aldehídos tanto para proporcionar una terminación limpia con un grupo terminal bien definido o permitir posteriores funcionalizaciones de la cadena polimérica.¹⁷⁹ Una de las aplicaciones inmediatas de sistemas de polimerización viva es la síntesis de copolímeros en bloque con segmentos monodispersos.⁷⁸

Los materiales preparados por PMAA poseen propiedades que van desde hules suaves y duros, termoplásticos hasta polímeros altamente entrecruzados. Desde 1976 se inició la producción comercial de polinorbornileno (NORSOREX) a partir de la PMAA de norbornileno (Figura 16).¹⁹⁵ El polímero, que contiene 90 % de dobles ligaduras con configuración *trans* y con un peso molecular de 2×10^6 , lo produce actualmente Elf Atochem. El monómero se prepara a través de una reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y eteno. Este nuevo elastómero, con temperatura de transición vítrea de 35 °C, se aplica para la recuperación de petróleo derramado y para la fabricación de materiales antivibradores y antisonoros.

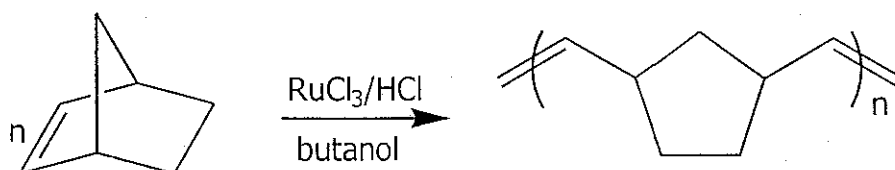


FIGURA 16. Proceso Norsorex.

Otro proceso industrialmente importante es el proceso Hüls-Vestenamer, que es la PMAA de cicloocteno¹⁹⁶ (Figura 17). El polímero contiene 80 % de dobles enlaces con configuración *trans* y propiedades inusuales para un elastómero: a 20

°C es duro y tiene una viscosidad excepcionalmente alta; mientras que por arriba de 60 °C es fluido. Este polímero se utiliza para la preparación de llantas para naves espaciales por su gran resistencia al esfuerzo y bajas temperaturas de transición vítrea (-65 °C).

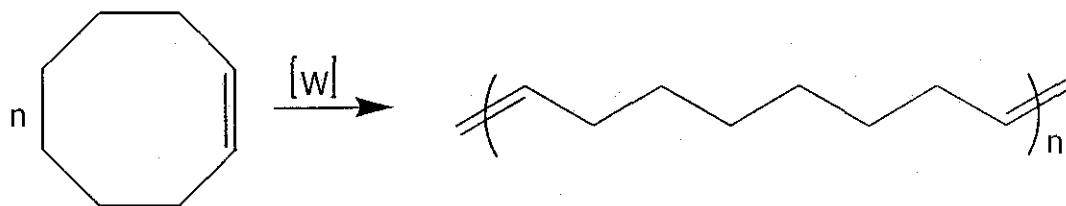


FIGURA 17. Proceso Hüls-Vestnager.

La aplicación técnica más importante de la metátesis de olefinas es el proceso Shell (Shell Higher Olefin Process SHOP). En este proceso se transforma el eteno en detergentes (Figura 18).¹⁹⁷

Históricamente la primera aplicación industrial de la reacción de metátesis de olefinas fue la producción de eteno y 2-buteno de alta pureza a partir de propeno. En este proceso, llamado triolefina Phillips, se utilizaba como catalizador WO_3/SiO_2 dopado con sodio. Varias compañías industriales han desarrollado un proceso de metátesis para la producción de 2-metil-2-buteno (isoamileno), el cual se utiliza para la producción de isopreno vía degradación oxidativa. El isoamileno se produce por metátesis cruzada entre isobuteno y 2-buteno y se utiliza WO_3/SiO_2 como catalizador. Con la tecnología de metátesis es posible producir una gran variedad de $\alpha-\omega$ olefinas de alta pureza: 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, 1,13-tetradecadieno, etc, utilizando WO_3/SiO_2 y Re_2O_7/Al_2O_3 como catalizadores. Estos productos tienen aplicación en las industrias farmacéutica, de aromatizantes y de agroquímicos. La metátesis de olefinas funcionalizadas tales como los ésteres de ácidos grasos insaturados proporcionan intermediarios para una gran variedad de productos de aplicación industrial, como por ejemplo feromonas y fragancias. La copolimerización de dicitopentadieno con norbornileno produce un polímero de

fácil procesamiento para la fabricación de productos rígidos, termoestables y con excelente resistencia al impacto.⁹

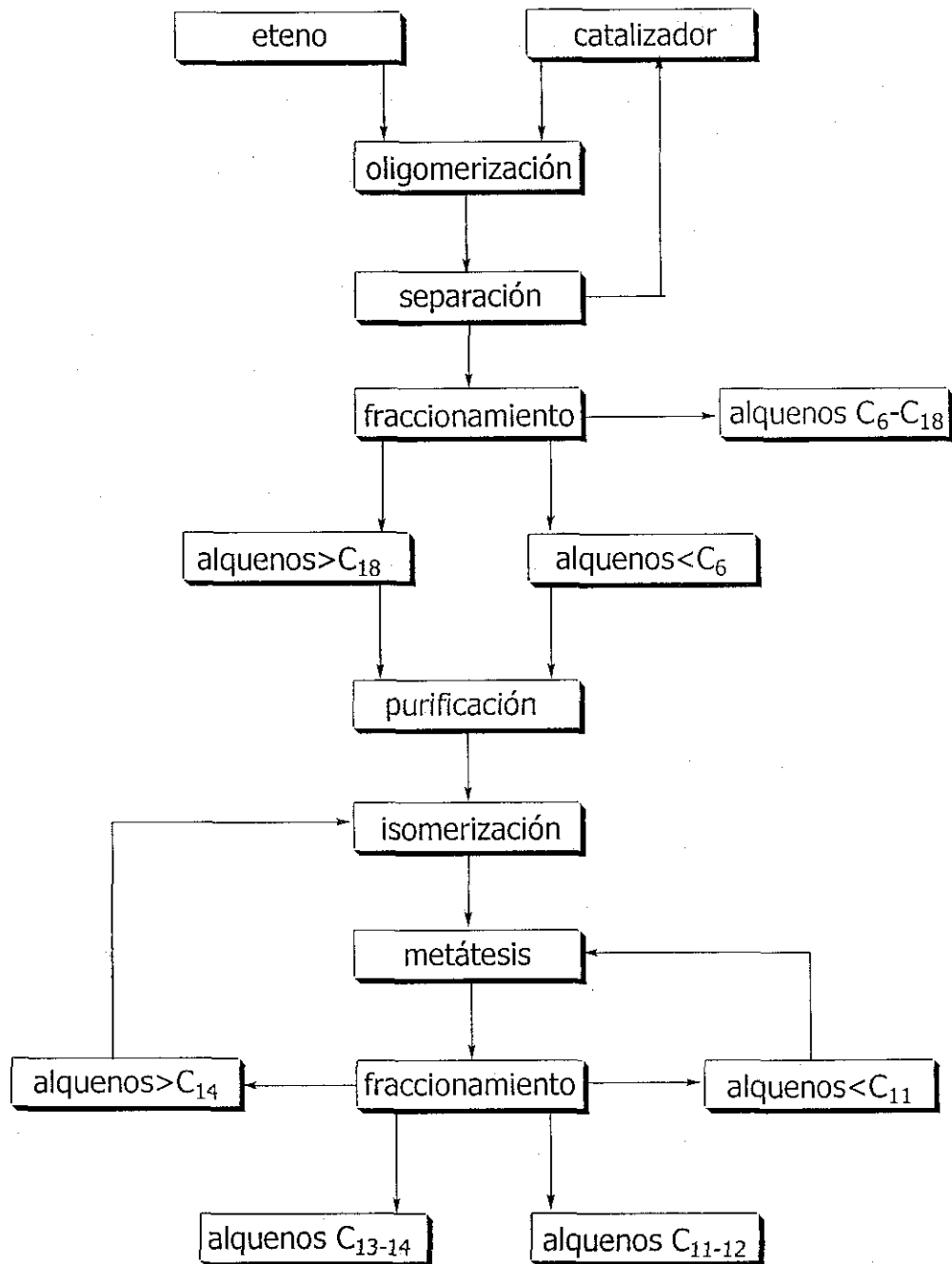


FIGURA 18. Diagrama de bloques del proceso Shell.

6. PERMEABILIDAD A GASES

El concepto de separación de gases con membranas poliméricas tiene más de 100 años de aplicarse, pero en los últimos 15 años ésta técnica de separación ha tenido un gran auge. La comercialización de este tipo de materiales depende del desarrollo de membranas con gran habilidad en la separación para hacerlas económicamente atractivas en aplicaciones industriales.

Un proceso típico para la separación de gases con membranas se muestra en la Figura 19. El flujo del gas a separar se alimenta al equipo a altas presiones donde el gas pasa a través de la membrana de un lado a otro. El lado opuesto de la membrana se mantiene a bajas presiones. La diferencia de presiones a través de la membrana proporciona la fuerza motriz para la difusión del gas por la membrana.²²³

La separación se lleva a cabo debido a la diferencia en las velocidades relativas de transporte. Los componentes que se difunden más rápidamente enriquecen el flujo del gas separado en la cámara de baja presión, mientras que los componentes que se difunden lentamente se concentran en el gas residual.²²³

El grado de separación de los componentes está gobernado por la habilidad de la membrana para discriminar a los mismos. Una membrana separará gases sólo si algún componente pasa a través de ella más rápidamente que otros.²²³

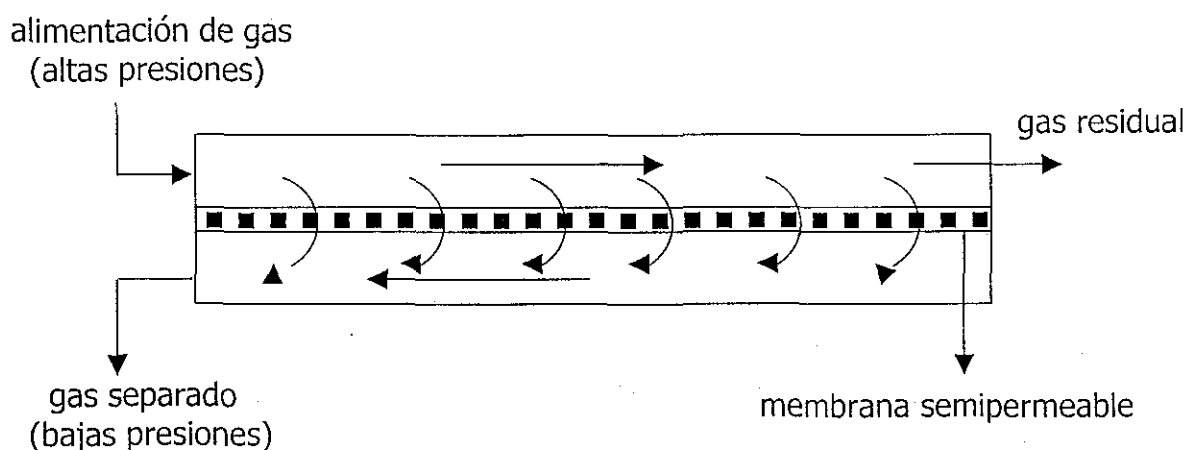


FIGURA 19. Diagrama esquemático de separación de gases con membranas.

El proceso de permeación a través de una película de polímero generalmente se explica en términos del modelo "disolución-difusión". Este modelo postula que la permeación de un gas a través de una película polimérica ocurre en tres estados: (1) sorción del gas en el polímero, (2) difusión a través del polímero y (3) la salida del gas por la cara opuesta de la película.²²⁴ La permeabilidad de membranas poliméricas a gases, mediante el mecanismo disolución-difusión, se describe por el coeficiente de permeabilidad P y se define por la siguiente relación isotérmica:

$$P = \frac{J_s \cdot \delta}{p_h - p_l}$$

en donde J_s es la velocidad de permeación del gas por unidad de área de una membrana de espesor δ en el estado estacionario cuando las presiones p_h y p_l se mantienen en las caras de la membrana ($p_h > p_l$).^{225,226} J_s se obtiene de la relación:²²⁵

$$J_s = \frac{\pi d^2}{4A} \left(\frac{273.15 p_b}{76 T} \right) \left(\frac{dh}{dt} \right)$$

d es el diámetro del capilar (cm)

A es el área efectiva de la membrana expuesta al gas (cm²)

p_b es la presión barométrica (cm Hg)

T es la temperatura experimental (°K)

H es la altura de la columna de mercurio a tiempo t

dh/dt es la velocidad de desplazamiento de la columna de mercurio en el capilar del aparato.

El término sorción se utiliza generalmente para describir la penetración inicial y la dispersión de las moléculas del gas en la matriz polimérica. El término incluye adsorción, absorción, incorporación en microporos y formación de cúmulos.

El gas puede presentar diferentes modos de sorción simultáneamente en el mismo polímero.

Para gases tales como H_2 , N_2 y O_2 , los cuales tienen una temperatura crítica elevada y en donde las interacciones de los gases con el polímero tienden a ser débiles, la solubilidad se incrementa con la temperatura. En contraste, para gases más condensables como CO_2 , SO_2 , NH_3 e hidrocarburos la solubilidad disminuye con el incremento de la temperatura. La solubilidad también se incrementa con el aumento de tamaño de las moléculas del gas.^{224,227}

Cuando las interacciones entre el gas y el polímero son débiles, el coeficiente de difusión D es independiente de la concentración del gas. Por otro lado cuando el gas interactúa fuertemente con el polímero, D es dependiente de la concentración del gas y de otros factores como: el tamaño y la forma de las moléculas del gas, del tiempo y de la temperatura. La dependencia del coeficiente de difusión D con la concentración se puede explicar por el hecho de que la presencia de las moléculas del gas debilita las interacciones entre cadenas poliméricas adyacentes lo que conduce a la observación del efecto comúnmente llamado plastificación y por lo tanto se incrementa la difusión.

Para polímeros vidriados, el coeficiente de difusión disminuye enormemente con el incremento del tamaño de las moléculas del gas. Este efecto en polímeros ahulados es menos marcado. Las moléculas alargadas se difunden mucho más rápidamente que las moléculas esféricas.

El coeficiente de difusión depende mucho de la temperatura de transición vítrea T_g del polímero y conforme disminuye T_g se incrementa D . Esta gran dependencia de D con respecto a la temperatura de transición vítrea conduce a una disminución de la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración.

La variación del coeficiente de difusión con la concentración, la temperatura, la T_g y el tamaño de las moléculas del gas, se explica en términos de volumen libre

del sistema. Una molécula se mueve de un lado a otro cuando el volumen libre local al rededor de ellas excede cierto volumen crítico.^{224,228,229}

Un incremento en tamaño en una serie de gases químicamente similares, generalmente conduce a un incremento en el coeficiente de solubilidad, a su vez este incremento en el tamaño lleva a una disminución del coeficiente de difusión debido a un incremento en la energía de activación necesaria para la difusión. El efecto total de estos efectos opuestos es que la permeabilidad generalmente disminuye con el incremento del tamaño de las moléculas del gas, ya que, para muchos pares polímero/gas, el coeficiente de sorción se incrementará por un factor pequeño mientras que el coeficiente de difusión lo hará por varios órdenes de magnitud.

La forma del gas tiene un efecto notable sobre la permeabilidad. Por ejemplo, moléculas con forma alargada poseen un coeficiente de difusión más alto (10^3 veces o más) que las moléculas esféricas de igual volumen molecular. Una correlación similar se ha encontrado para el coeficiente de solubilidad. Generalmente, los efectos del tamaño y de la forma de las moléculas del gas son mucho más marcados en polímeros vidriados que en polímeros ahulados. En polímeros ahulados se requiere de energía para generar sitios que sean ocupados por las moléculas del gas pero, puesto que un aumento en el tamaño de las moléculas del gas tiende a incrementar el calor de sorción, moléculas de gas grandes se incorporarán rápidamente conduciendo a un incremento en la plastificación de las cadenas poliméricas. Consecuentemente, moléculas de gas pequeñas tendrán un coeficiente de difusión grande y el polímero tenderá menos a la plastificación; por su parte el bajo coeficiente de difusión de las moléculas grandes de gas está compensado por un alto grado de sorción.

La separación de oxígeno y nitrógeno del aire para combustión industrial y para prevenir oxidaciones, respectivamente, se lleva a cabo utilizando la tecnología de membranas. Además, esta tecnología también se utiliza para separar hidrógeno de mezclas con nitrógeno o hidrocarburos en procesos petroquímicos.²³⁰ El control en la permeabilidad y selectividad de gases en membranas poliméricas ha sido

objeto de extensas y numerosas investigaciones debido a su importancia para el desarrollo de nuevas membranas en procesos de separación. Para tener éxito en el desarrollo de nuevas membranas se requiere de un buen entendimiento de la relación entre la estructura química del polímero y su permeabilidad al gas. La rigidez de la cadena polimérica en estado vítreo impide el movimiento de tales cadenas, lo que permite la formación de canales a través de los cuales el gas puede emigrar a una cavidad vecina. Aquí, tanto la difusión como la solubilidad controlan la separación de gases en igual medida, pero cuando el tamaño de los gases difiere considerablemente, la difusión es el paso que controla la separación de los gases. Lo anterior sugiere que polímeros rígidos que poseen grupos laterales voluminosos en su estructura, poseen cavidades que facilitan la permeabilidad de gases sin afectar negativamente la selectividad. Estos polímeros, en general, tienen una temperatura de transición vítrea alta. Entre los polímeros que comúnmente se utilizan para la separación de gases se encuentran los policarbonatos,²³¹ polisulfonas,²³² poliimidas.²³⁰⁻²³⁷ También se han estudiado propiedades de permeabilidad y adsorción de polinorborenos preparados por metátesis con apertura de anillo, los cuales contienen grupos laterales tales como: silanos, flúor y tosيلات.^{175,238-240}

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS

El tolueno, el monoclorobenceno, el 1,2-dicloroetano, el diclorometano, el hexano, todos de J.T.Baker se secaron con CaH_2 y se destilaron. El 1,2,4-triclorobenceno, el cloroformo, el metanol, el etanol, el anhídrido acético todos de J.T Baker se utilizaron sin purificación alguna. El acetato de sodio, el anhídrido maleico (J.T Baker), el dicitopentadieno, la 1-adamantamina, la ciclohexilamina, la anilina, el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la trifenilfosfina, la triciclohexilfosfina, el *tert*-butilacetileno, el trimetilsililacetileno y el fenilacetileno se utilizaron como se recibieron de Aldrich.

2. SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico 1. En un matraz de tres bocas se disuelven 18 g (0.18 mol) de anhídrido maleico en 60 ml de triclorobenceno (TCB) y se calienta la disolución a 180 °C. A esta temperatura y con agitación se agregan lentamente 12 g (0.09 mol) de dicitopentadieno; la reacción de Diels-Alder se lleva a cabo entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno el cual es producto de la descomposición del dímero dicitopentadieno. Terminada la adición se mantiene la mezcla de reacción durante 1.5 horas a 180 °C. El precipitado que se obtiene después de que se enfría la disolución se recristaliza tres veces de monoclorobenceno. El producto final se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: 70 %.

P_f = 139-141 °C.

FT-IR: 3077 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2952 cm⁻¹ (tensión asimétrica C-H), 2885 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1860 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1777 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1650 cm⁻¹ (tensión C=C), 1325 cm⁻¹ (deformación C=C-H), 941 cm⁻¹ (deformación C-C), 920 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-O-C), 769 cm⁻¹ (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.34 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.51 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 3.00 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 1.69-1.65 (H-CH, m, 1H); 1.46-1.43 (H-CH, d, 1H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 171.5 ppm (C=O), 138.0 ppm (C=C), 48.8 ppm (CH-C=O), 46.9 ppm (CH-C=C), 44.1 ppm (H₂C-C-C=C).

N-fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2a. Se disuelven 5 g (0.030 mol) del anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico **1** en 15 ml de tolueno, con agitación se adicionan 2.8 g de anilina disueltos en 5 ml de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se mantiene con agitación durante una hora. Se enfría, se filtra y se seca. El ácido ámico obtenido con un 98 % de rendimiento es un polvo blanco muy fino. Se mezclan 6 g (0.023 mol) del ácido ámico anterior con 0.89 g (0.011 mol) de acetato de sodio y 18 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a reflujo durante 1.5 horas. Enfriar casi a temperatura ambiente y adicionar la mezcla de reacción a 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío. El producto se recristaliza dos veces de tolueno. El monómero puro se obtiene en forma de cristales ligeramente amarillos.

Rendimiento: 81 % con respecto al ácido ámico.

P_f = 195-196 °C.

Análisis elemental: Calculado para (C₁₅H₁₃O₂N): C = 75.31 %, H = 5.44 %, N = 5.85 %. Encontrado: C = 75.15 %, H = 5.41 %, N = 5.86 %.

FT-IR: 3064 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2946 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2877 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1770 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1701 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1594 cm^{-1} (tensión C=C), 1454, 1325, 1289 cm^{-1} (deformación C-H), 1382 cm^{-1} (tensión C-N), 1325 cm^{-1} (deformación C=C-H), 1000 cm^{-1} (deformación C-C), 799 cm^{-1} (vibración C=C-H), 749, 700 cm^{-1} (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.49-7.25 ppm (H aromáticos, m, 5H); 6.34 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.40 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 2.82 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 1.64-1.60 (H-CH, m, 1H); 1.50-1.47 (H-CH, d, 1H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 177.0 ppm (C=O), 138.0 ppm (C=C), 131.9 ppm (C-N), 129.1, 128.6, 126.4 ppm (CH aromáticos), 47.9 ppm (CH-C=O), 45.8 ppm (CH-C=C), 42.9 ppm ($\text{H}_2\text{C-C-C=C}$).

***N*-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2b.** A una disolución de 7 g (0.043 mol) del anhídrido **1** en 40 ml de tolueno se adicionan a temperatura ambiente 4.2 g de ciclohexil amina disuelta en 8 ml de tolueno. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora. El precipitado obtenido se filtra y se seca. El ácido ámico producto de la reacción, un polvo blanco muy fino, se obtiene con un 98 % de rendimiento. Se mezclan 7 g (0.026 mol) de este ácido ámico con 1.04 g (0.012 mol) de acetato de sodio y 21 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 100 °C y se mantiene con agitación durante 2 horas. Después del tiempo de reacción se enfría la mezcla y se adiciona a 300 ml de agua con hielo. El precipitado se filtra y se lava en repetidas ocasiones con agua y se seca con vacío. Finalmente se recrystaliza de metanol. El monómero puro se obtiene en forma de cristales de color blanco.

Rendimiento: 87 % con respecto al ácido ámico.

P_f = 132-133 °C.

Análisis elemental: Calculado para ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$): C = 73.47 %, H = 7.75 %, N = 5.71 %. Encontrado: C = 73.22 %, H = 7.50 %, N = 5.85 %.

FT-IR: 3062 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2984 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2857 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1762 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1700 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1664 cm^{-1} (tensión C=C), 1465, 1329, 1255 cm^{-1} (deformación C-H), 1396 cm^{-1} (tensión C-N), 1346 cm^{-1} (deformación C=C-H), 983 cm^{-1} (deformación C-C), 794 cm^{-1} (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.28 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.94 ppm (H-C-N, m, 1H); 3.25 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 2.60 ppm (H-C-C=O, d, 2H); 2.21-2.07 ppm (H_{eq}-C-C-N, m, 2H); 1.83-1.79 ppm (H_{ax}-C-C-N, m, 2H); 1.67-1.63 ppm (H-C-C=C, m, 1H); 1.60-1.55 ppm (CH₂ en posición 4 del ciclohexilo, m, 2H); 1.50-1.46 ppm (H-C-C-C=C, m, 1H); 1.38-1.18 (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 178.2 ppm (C=O), 137.8 ppm (C=C), 51.6 ppm (C-N), 47.4 ppm (CH-C=O), 45.4 ppm (CH-C=C), 42.5 ppm (H₂C-C-C=C), 28.7, 25.8, 25.0 ppm (CH₂ del grupo ciclohexilo).

***N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2c.** Se disuelven 6 g (0.036 mol) del anhídrido **1** en 30 ml de éter etílico y con agitación se agrega una disolución, 5.52 g en 30 ml de éter etílico, de adamantamina. Se mantiene en agitación durante una hora. Se obtiene un precipitado blanco con un 99 % de rendimiento el cual se filtra y se seca. 5.5 g (0.017 mol) del ácido ámico anterior se mezclan con 0.82 g (0.01 mol) de acetato de sodio y 18 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 90 °C y se mantiene con agitación durante dos horas. Después del tiempo de reacción se enfría la mezcla y se vierte en 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío. El monómero que se obtiene, después de dos recristalizaciones de etanol, es en forma de escamas blancas.

Rendimiento: 87 % con respecto al ácido ámico.

P_f = 159-161 °C.

Análisis elemental: Calculado para (C₁₉H₂₃O₂N): C = 76.76 %, H = 7.74 %, N = 4.71 %. Encontrado: C = 76.30 %, H = 8.05 %, N = 4.70 %.

FT-IR: 3062 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2911 cm⁻¹ (tensión asimétrica C-H), 2883 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1762 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1689 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1667 cm⁻¹ (tensión C=C), 1456, 1337, 1290 cm⁻¹ (deformación C-H), 1373 cm⁻¹ (tensión C-N), 1337 cm⁻¹ (deformación C=C-H), 975 cm⁻¹ (deformación C-C), 784 cm⁻¹ (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.25 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.22 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.48 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.40 ppm (H-C-C-N, d, 6H); 2.10 ppm (H-C-C-C-N, s, 3H); 1.76-1.64 ppm (CH₂, m, 6H); 1.47-1.43 ppm (H-C-C-C=C, d, 1H); 1.32-1.29 ppm (H-C-C-C=C, d, 1H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 181.5 ppm (C=O), 138.7 ppm (C=C), 65.9 ppm (C-N), 52.9 ppm (CH-C=O), 48.9 ppm (CH-C=C), 44.5 ppm (H₂C-C-C=C), 42.2, 36.7 ppm (CH₂ del grupo adamantilo), 30.7 ppm (CH del grupo adamantilo).

N-fenil-maleimida 5a. Se disuelven 5 g (0.051 mol) del anhídrido maleico en 20 ml de éter, con agitación se adiciona una disolución de anilina 5 ml disueltos en 20 ml de éter. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora, se filtra y se seca. El ácido ámico obtenido con un 99 % de rendimiento es un polvo blanco muy fino. Se mezclan 6.5 g (0.034 mol) del ácido ámico anterior con 1.33 g (0.016 mol) de acetato de sodio y 14 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 85 °C durante 1 hora. Terminado el tiempo de reacción se enfría y se adiciona la mezcla de reacción a 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío a temperatura ambiente. El producto se recristaliza dos veces de tolueno obteniéndose cristales de color amarillo intenso.

Rendimiento: 76 % con respecto al ácido ámico.

P_f = 87-89 °C.

FT-IR: 3093 cm^{-1} (tensión C=C-H), 1775 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1708 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1596 cm^{-1} (tensión C=C), 1405 cm^{-1} (tensión C-N), 1010 cm^{-1} (deformación C-C), 696 cm^{-1} (vibración fuera del plano C=C-H).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.48-7.32 ppm (H aromáticos, m, 5H); 6.83 ppm (H-C=C, d, 2H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 169.5 ppm (C=O), 134.2 ppm (C=C), 131.2 ppm (C-N), 129.1, 127.9, 126.0 ppm (C aromáticos).

N-ciclohexil-maleimida 5b. Se utiliza el mismo procedimiento que para la N-fenil-maleimida. La purificación de la maleimida se hace por cromatografía en columna. El producto es un polvo de color blanco ligeramente amarillo.

Rendimiento del ácido ámico: 100 %.

Rendimiento de 5b: 69 %.

P_f = 83-85 °C.

FT-IR: 3090 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2931 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2860 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1762 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1701 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1600 cm^{-1} (tensión C=C), 1404 cm^{-1} (tensión C-N), 988 cm^{-1} (deformación C-C), 696 cm^{-1} (vibración fuera del plano C=C-H).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 6.64 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.91 ppm (H-C-N, m, 1H); 2.10-2.00 ppm (H_{eq} -C-C-N, m, 2H); 1.85-1.81 ppm (H_{ax} -C-C-N, d, 2H); 1.68-1.64 ppm (CH_2 en posición 4 del ciclohexilo, d, 2H); 1.37-1.16 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 170.9 ppm (C=O), 133.9 ppm (C=C), 50.8 ppm (C-N), 29.9, 25.9, 24.9 ppm (CH_2 del grupo ciclohexilo).

N-adamantil-maleimida 5c. La preparación de esta maleimida se hace siguiendo el mismo procedimiento que para 5a. La purificación se hace por cromatografía en columna. El producto final es un polvo de color crema.

Rendimiento del ácidoámico: 93 %.

Rendimiento de 5b: 71 %.

$P_f = 113-115$ °C.

FT-IR: 3085 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2910 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2849 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1758 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1685 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1597 cm^{-1} (tensión C=C), 1395 cm^{-1} (tensión C-N), 972 cm^{-1} (deformación C-C), 682 cm^{-1} (vibración fuera del plano C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.46 ppm (H-C=C, s, 2H); 2.35 ppm (HC-C-N, d, 6H); 2.10 ppm (CH, s, 3H); 1.74-1.56 ppm (HC-C-C-C-N, m, 6H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 172.3 ppm (C=O), 133.7 ppm (C=C), 59.8 ppm (C-N), 40.1, 36.1, 29.7 ppm (C del grupo adamantilo).

Anhídrido *exo*-7-difeniletiliden-norbornilen-5,6-dicarboxílico 3. Se mezclan 2.1 g (0.22 mol) de anhídrido maleico y 5 g de difenilfulveno en 20 ml de tolueno. La disolución se calienta a 100 °C y se mantiene en agitación durante 30 minutos. Terminado el tiempo de reacción se enfría la mezcla y el precipitado se filtra, se seca y se recristaliza de una mezcla de tolueno-hexano. El producto final son cristales muy finos ligeramente amarillos.

Rendimiento: 66 %.

$P_f = 161-162$ °C.

Análisis elemental: Calculado para (C₂₂H₁₆O₃): C = 80.48 %, H = 4.87 %.
Encontrado: C = 81.05 %, H = 4.81 %.

FT-IR: 3070 cm^{-1} (tensión C=C-H), 1862 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1794 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1597 cm^{-1} (tensión C=C), 1324 cm^{-1} (deformación C=C-H), 936 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 700 cm^{-1} (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.35-7.03 ppm (H aromáticos, m, 10H); 6.54 ppm (H-C=C, t, 2H); 4.00 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 3.74-3.72 ppm (H-C-C=O, m, 2H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 170.2 ppm (C=O), 150.2 (=C-Ph₂), 139.6 ppm (*Cipso*), 136.1 ppm (C=C), 129.2, 128.3, 127.6 ppm (C aromáticos), 124.7 ppm (=C-C-C=C), 47.0 ppm (CH-C=O), 46.2 ppm (CH-C=C).

Exo-7-difeniletilden *N*-fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 4a. En un matraz se disuelven 3 g (0.017 mol) de *N*-fenil-maleimida en 20 ml de xilenos y se adicionan 4 g de difenilfulveno. La mezcla de reacción se calienta a 120 °C y se mantiene en agitación durante 8 horas. La coloración roja, causada por el difenilfulveno, desaparece conforme la reacción de Diels-Alder avanza. Terminado el tiempo de reacción y al enfriarse la mezcla aparece un precipitado, el cual se filtra, se seca con vacío y se recristaliza de tolueno. El monómero final son cristales de color crema.

Rendimiento: 75 %.

P_f = 232.5 °C con descomposición.

Análisis elemental: Calculado para (C₂₈H₂₁O₂N): C = 83.37 %, H = 5.21 %, N = 3.48 %. Encontrado: C = 82.85 %, H = 4.80 %, N = 4.10.

FT-IR: 3069 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 1775 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1703 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1598 cm⁻¹ (tensión C=C), 1391 cm⁻¹ (tensión C-N), 694 cm⁻¹ (vibración fuera del plano C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.42-7.07 ppm (H aromáticos, m, 15H); 6.48 ppm (H-C=C, t, 2H); 4.01 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 3.59 ppm (H-C-C=O, m, 2H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 176.1 ppm (C=O), 151.8 ppm (=C-Ph₂), 140.4 ppm (*Cipso*), 135.7 ppm (C=C), 132.2, 129.8, 129.5, 128.6, 127.7, 127.2, 126.9 ppm (C aromáticos), 124.3 ppm (=C-C-C=C), 45.4 ppm (CH-C=O), 45.3 ppm (CH-C=C).

Exo-7-difeniletilden *N*-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 4b. Para la preparación de este monómero se sigue el mismo procedimiento que para 4a. El monómero final son cristales muy finos de color blanco.

Rendimiento: 72 %.

P_f = 236.5 °C con descomposición.

Análisis elemental: Calculado para (C₂₈H₂₇O₂N): C = 82.15 %, H = 6.60 %, N = 3.43 %. Encontrado: C = 82.50 %, H = 5.12 %, N = 3.45 %.

FT-IR: 3075 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2934 cm⁻¹ (tensión asimétrica C-H), 2853 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1768 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1695 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1598 cm⁻¹ (tensión C=C), 1442, 1329, 1282 cm⁻¹ (deformación C-H), 1392 cm⁻¹ (tensión C-N), 1351 cm⁻¹ (deformación C=C-H), 990 cm⁻¹ (deformación C-C), 769 cm⁻¹ (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.37-7.04 ppm (H aromáticos, m, 10H); 6.31 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.88 ppm (H-C-C=C, m, 2H); 3.83 ppm (HC-N, m, 1H); 3.34-3.32 ppm (H-C-C=O, m, 2H); 2.12-1.99 ppm (H_{eq}-C-C-N, m, 2H); 1.79-1.75 ppm (H_{ax}-C-C-N, d, 2H); 1.63-1.46 ppm (CH₂ en posición 4 del ciclohexilo, m, 2H); 1.32-1.15 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 176.8 ppm (C=O), 151.6 ppm (=C-Ph₂), 140.1 ppm (*Cipso*), 134.8 ppm (C=C), 129.4, 128.1, 127.2 ppm (C aromáticos), 123.5 ppm (=C-C-C=C), 51.8 ppm (C-N); 46.4 ppm (CH-C=O), 44.2 ppm (CH-C=C); 28.8, 25.8, 25.0 ppm (CH₂ del grupo ciclohexilo).

Exo-7-difeniletiliden *N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 4c. El procedimiento para la preparación de este monómero es igual que para **4a**. El monómero final son cristales de color blanco.

Rendimiento: 75 %.

P_f = 209.8 °C con descomposición.

Análisis elemental: Calculado para (C₃₂H₃₁O₂N): C = 83.30 %, H = 6.72 %, N = 3.04 %. Encontrado: C = 82.85 %, H = 6.80 %, N = 4.10.

FT-IR: 3051 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2909 cm⁻¹ (tensión asimétrica C-H), 2851 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1761 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1697 cm⁻¹

(vibración simétrica C=O), 1598 cm^{-1} (tensión C=C), 1455, 1370, 1304 cm^{-1} (deformación C-H), 1373 cm^{-1} (tensión C-N), 1334 cm^{-1} (deformación C=C-H), 972 cm^{-1} (deformación C-C), 765 cm^{-1} (vibración C=C-H).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.32-7.05 ppm (H aromáticos, m, 10H); 6.35 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.85 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 3.22 ppm (H-C-C=O, t, 2H); 2.31 ppm (HC-C-N, d, 6H); 2.07 ppm (CH, s, 3H); 1.72-1.57 ppm (HC-C-C-C-N, m, 6H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 178.6 ppm (C=O), 152.0 ppm (=C- Ph_2), 140.6 ppm (*Cipso*), 135.3 ppm (C=C), 129.8, 128.5, 127.5 ppm (C aromáticos), 123.6 ppm (=C-C-C=C), 61.8 ppm (C-N); 47.2 ppm (CH-C=O), 44.5 ppm (CH-C=C); 39.8, 36.5, 30.1 ppm (C del grupo adamantilo).

3. SINTESIS DE POLÍMEROS

Para la síntesis de los polímeros se utilizaron los diferentes catalizadores preparados, diferentes relaciones molares monómero/catalizador, diferentes disolventes, diferentes tiempos de reacción y a diferentes temperaturas. A continuación se describe de manera general el método de preparación de los polímeros con los que se obtuvieron los mejores resultados.

Poli(*N*-fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 9a. En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1 g (4.18 mmol) de **2a** en 6 ml de monoclorobenceno. Con agitación, la disolución se calienta a 80 °C y a continuación se agregan 0.040 g (0.042 mmol) del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas. Después del tiempo de reacción y de enfriada la mezcla el polímero se precipita en un exceso de metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene tiene la apariencia de un hule color gris el cual es soluble en tolueno, cloroformo y dicloroetano entre otros.

Rendimiento: 88 %.

$T_g = 233$ °C.

$M_n = 1.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.1$

FT-IR: 3030 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2930 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2877 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1775 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1710 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1594 cm^{-1} (tensión C=C), 1455, 1325, 1289 cm^{-1} (deformación C-H), 1382 cm^{-1} (tensión C-N), 1320 cm^{-1} (deformación C=C-H), 1000 cm^{-1} (deformación C-C), 770, 750, 630 cm^{-1} (vibración C=C-H), 745, 710 cm^{-1} (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.44-7.25 ppm (H aromáticos, m, 5H); 5.78 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.13 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.87 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.20 ppm (H-CH, s, 1H); 1.70 (H-CH, s, 1H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 177.1 ppm (C=O), 132.2 ppm (C=C), 131.8 ppm (C-N), 129.1, 128.6, 126.4 ppm (C aromáticos), 50.9 ppm (CH-C=O), 46.3 ppm (CH-C=C), 41.9 ppm (CH_2).

Poli(*N*-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 9b. Se disuelve 1 g (4.10 mmol) de **2b** en 4 ml de dicloroetano, manteniendo atmósfera de nitrógeno. Con agitación, la disolución se calienta a 60 °C y a continuación se agregan 0.032 g (0.041mmol) del catalizador $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 3 horas. Después del tiempo de reacción y de enfriada la mezcla el polímero se precipita en un exceso de metanol y se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero tiene la apariencia de un hule color blanco el cual es soluble en tolueno, cloroformo y dicloroetano entre otros.

Rendimiento: 90 %.

$T_g = 129$ °C.

$M_n = 1.9 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.4$

FT-IR: 3036 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2934 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2857 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1768 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1704 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1655 cm^{-1} (tensión C=C), 1455, 1370, 1257 cm^{-1} (deformación C-H), 1393 cm^{-1} (tensión C-N), 1346 cm^{-1} (deformación C=C-H), 987 cm^{-1} (deformación C-C), 785, 761, 628 cm^{-1} (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.72 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.89 ppm (H-C-N, t, 1H); 2.92 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.66 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.14-2.11 ppm (H_{eq}-C-C-N y H-CH, d, 3H); 1.80 ppm (H_{ax}-C-C-N, d, 2H); 1.65-1.58 ppm (H-CH y CH₂ en posición 4 del ciclohexilo, m, 3H); 1.31-1.24 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 178.5 ppm (C=O), 132.0 ppm (C=C), 51.3 ppm (HC-N), 50.6 ppm (CH-C=O), 46.1 ppm (CH-C=C), 42.0 ppm (H₂C-C-C=C), 28.7, 25.8, 25.0 ppm (CH₂ del grupo ciclohexilo).

Poli(*N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 9c. Se disuelve 1 g (3.36 mmol) de **2c** en 3 ml de dicloroetano, manteniendo atmósfera de nitrógeno. Con agitación, la disolución se calienta a 60 °C y a continuación se agregan 0.027 g (0.033mmol) del catalizador Cl₂Ru(PCy₃)₂=C=CHC(CH₃)₃. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 3 horas. Después del tiempo de reacción y de enfriada la mezcla el polímero se precipita en un exceso de metanol y se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero tiene la apariencia de un hule color blanco el cual es soluble en tolueno, cloroformo y dicloroetano entre otros.

Rendimiento: 90 %.

T_g = 129 °C.

M_n = 5.9 × 10⁻⁵, **M_w/M_n** = 1.2

FT-IR: 3038 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2924 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2853 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1768 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1700 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1655 cm^{-1} (tensión C=C), 1455, 1322, 1198 cm^{-1}

(deformación C-H), 1371 cm^{-1} (tensión C-N), 1340 cm^{-1} (deformación C=C-H), 971 cm^{-1} (deformación C-C), $762, 748, 621\text{ cm}^{-1}$ (vibración C=C-H).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 5.67 ppm (H-C=C, s, 2H); 2.76 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.61 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.35 ppm (H-C-C-N, d, 6H); 2.07 (H-C-C-C=C y H-C-C-C-N, s, 4H); 1.68-1.65 ppm (H-C-C-C=C y H-C-C-C-C-N, d, 7H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 179.8 ppm (C=O), 132.0 ppm (C=C), 60.6 ppm (C-N), 50.7 ppm (CH-C=O), 46.3 ppm (CH-C=C), 41.7 ppm ($\text{H}_2\text{C-C-C=C}$), 39.2, 36.1 ppm (CH_2 del grupo adamantilo), 29.7 ppm (CH del grupo adamantilo).

4. SINTESIS DE COPOLÍMEROS

Copoli(*N*-fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) 10a. Los cuatro copolímeros se prepararon de manera similar, a continuación se detalla la metodología utilizada para el copolímero 50/50 y su caracterización. Con atmósfera de nitrógeno se disuelve 1 g (4.18 mmol) de **2a** en 4.2 ml de monoclorobenceno, se adicionan 0.40 g de norbornileno. La disolución se calienta a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y con agitación se adicionan 0.04 g (0.042 mmol) del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas. A continuación el polímero se precipita en un exceso de metanol y se purifica por reprecipitación, se filtra y se seca a vacío. El producto obtenido es un hule de color gris soluble en cloroformo y tolueno entre otros.

Rendimiento: 82 %.

T_g = $135\text{ }^\circ\text{C}$.

M_n = 2.6×10^5 , **M_w/M_n** = 2.4

FT-IR: 3040 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2930 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2875 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1770 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1716 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1598 cm^{-1} (tensión C=C), $1450, 1335, 1290\text{ cm}^{-1}$ (deformación C-H), 1385 cm^{-1} (tensión C-N), 1325 cm^{-1} (deformación C=C-H),

1000 cm^{-1} (deformación C-C), 770, 750, 630 cm^{-1} (vibración C=C-H), 740, 715 cm^{-1} (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.44-7.26 ppm (H aromáticos, m, 5H); 5.78 ppm (H-C=C *trans* de **2a**, s, 2H); 5.56 ppm (H-C=C *cis* de **2a**, m, 2H); 5.34 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 5.21 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, d, 2H); 3.12-3.10 ppm (H-C-C=O *cis* y *trans* de **2a**, d, 2H); 2.85-2.79 ppm (H-C-C=C de **2a** y H-C-C=C *cis* de norbornileno, m, 2H); 2.43 ppm (H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 2.18 ppm (H-C-C-C= de **2a**, s, 1H); 1.88-1.77 ppm (=C-C-CH₂-C-C=, m, 2H); 1.61 ppm (H-C-C-C= de **2a**, s, 1H); 1.37-1.35 ppm (H-C-C-C= *trans* de norbornileno, d, 4H); 1.11-1.03 ppm (H-C-C-C= *cis* de norbornileno, m, 4H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 177.1 ppm (C=O), 137.6 ppm (C=C *cis* de **2a**), 136.4 ppm (C=C *trans* de **2a**), 133.9 ppm (C=C *cis* de norbornileno), 133.0 ppm (C=C *trans* de norbornileno), 131.9 ppm (C-N), 129.0, 128.4, 126.4 ppm (C aromáticos), 50.9 ppm (CH-C=O), 46.4 ppm (CH-C=C de **2a**), 42.9 ppm (CH-C=C de norbornileno), 41.3 ppm (H₂C-C-C=C de **2a**), 41.04 ppm (H₂C-C-C=C de norbornileno), 32.2 ppm (CH₂-CH₂).

Copoli(*N*-ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) 10b.

Para la preparación de estos copolímeros se utilizó el mismo procedimiento que el utilizado para la preparación de **10a**.

Rendimiento: 53 %.

$T_g = 80$ °C.

$M_n = 1.2 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.6$

FT-IR: 3027 cm^{-1} (tensión C=C-H), 2940 cm^{-1} (tensión asimétrica C-H), 2863 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1769 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1701 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1664 cm^{-1} (tensión C=C), 1450, 1345, 1308 cm^{-1} (deformación C-H), 1393 cm^{-1} (tensión C-N), 1347 cm^{-1} (deformación C=C-H), 967 cm^{-1} (deformación C-C), 785, 760, 628 cm^{-1} .

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.75 ppm (H-C=C *trans* de **2b**, s, 2H); 5.54 ppm (H-C=C *cis* de **2b**, m, 2H); 5.36 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 5.21 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, d, 2H); 3.91 ppm (H-C-N, t, 1H); 2.87 ppm (H-C-C=O, m, 2H); 2.62-2.44 ppm (H-C-C=C de **2b** y de norbornileno, m, 4H); 2.16-2.09 ppm (H_{eq}-C-C-N y H-C-C-C= de **2b**, m, 3H); 1.80 ppm (H_{ax}-C-C-N y H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H); 1.67-1.56 ppm (H-C-C-C= de **2b** y CH₂ en posición 4 del ciclohexilo, m, 3H); 1.36-1.24 ppm (H-C-C-C= *trans* de norbornileno y H-C-C-C-N, m, 8H); 1.12-1.04 ppm (H-C-CH₂-C-C= *cis* de norbornileno, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 178.6 ppm (C=O), 137.0 ppm (C=C *cis* de **2b**), 136.0 ppm (C=C *trans* de **2b**), 133.9 ppm (C=C *cis* de norbornileno), 133.0 ppm (C=C *trans* de norbornileno), 51.2 ppm (C-N), 50.8 ppm (CH-C=O), 46.2 ppm (CH-C=C de **2b**), 43.1 ppm (CH-C=C de norbornileno), 41.3 ppm (H₂C-C-C=C de **2b**), 41.07 ppm (H₂C-C-C=C de norbornileno), 32.2 ppm (CH₂-CH₂), 28.7, 25.8, 25.0 ppm (CH₂ del grupo ciclohexilo).

Copoli(*N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) 10c.

Para la preparación de estos copolímeros se siguió el mismo procedimiento que el utilizado para la preparación de **10a**.

Rendimiento: 65 %.

T_g = 117 °C.

M_n = 1.6 × 10⁵, **M_w/M_n** = 1.9

FT-IR: 3038 cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2920 cm⁻¹ (tensión asimétrica C-H), 2864 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1768 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1697 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1655 cm⁻¹ (tensión C=C), 1450, 1370, 1310 cm⁻¹ (deformación C-H), 1372 cm⁻¹ (tensión C-N), 1336 cm⁻¹ (deformación C=C-H), 971, 936 cm⁻¹ (deformación C-C), 765, 748, 631 cm⁻¹ (vibración C=C-H).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.69 ppm (H-C=C *trans* de **2c**, s, 2H); 5.48 ppm (H-C=C *cis* de **2c**, m, 2H); 5.32 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 5.26

ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, d, 2H); 2.71 ppm (H-C-C=O y H-C-C=C *cis* de norbornileno, m, 4H); 2.57 ppm (H-C-C=C de **2c**, s, 2H); 2.36 ppm (H-C-C-N y H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 8H); 2.07 (H-C-C-C=C de **2c** y H-C-C-C-N, d, 4H); 1.85-1.61 ppm (H-C-C-C=C de **2c**, H-C-C-C-C-N y H-C-C-C=C de norbornileno, m, 9H); 1.33 ppm (H-C-C-C= *trans* de norbornileno, m, 4H); 1.07-1.01 ppm (H-C-C-C= *cis* de norbornileno, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 179.9 ppm (C=O), 136.5 ppm (C=C *cis* de **2c**), 135.6 ppm (C=C *trans* de **2c**), 133.9 ppm (C=C *cis* de norbornileno), 133.0 ppm (C=C *trans* de norbornileno), 60.5 ppm (C-N), 51.0 ppm (CH-C=O), 46.4 ppm (CH-C=C de **2c**), 43.1 ppm (CH-C=C de norbornileno), 41.3 ppm (H₂C-C-C=C de **2c**), 41.09 ppm (H₂C-C-C=C de norbornileno), 39.2, 36.1 ppm (CH₂ del grupo adamantilo), 32.1 ppm (CH₂-CH₂), 29.7 ppm (CH del grupo adamantilo).

5. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Activación de RuCl₃•3H₂O. Se disuelven 0.40 g (1.93 mmol) del complejo comercial RuCl₃•3H₂O en 36 ml de etanol y se pone a refluir con agitación durante tres horas.

RuCl₂(PPh₃)₃ 7a. En 84 ml de etanol se disuelven 0.42 g (2.02 mmol) de RuCl₃•3H₂O, la disolución se pone a refluir con agitación en atmósfera de N₂ durante una hora. A continuación se adicionan 1.75 g (6.65 mmol) de trifenilfosfina y se continúa el reflujo y la agitación durante dos horas más. Después del tiempo de reacción y de enfriada la mezcla, se decanta el etanol y se lava el precipitado en repetidas ocasiones con éter y se seca a vacío. El producto final es un polvo cristalino de color café.

Rendimiento: 79 %.

$P_f = 132-134\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN- ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): 41.0 ppm [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, s], 28.9 ppm [$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, s], -5.1 ppm (PPh_3 , s).

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_3$ 7b. Se disuelven 0.50 g (0.52 mmol) de **7a** en 12 ml de diclorometano, la disolución se mantiene en agitación durante 24 horas. Después del tiempo de reacción, el producto se precipita con hexano, se decanta y se seca a vacío. El producto final es un polvo de color café claro.

Rendimiento: 70 %.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ 8b. 0.31 g (0.32 mmol) de **7a** se disuelven en 10 ml de diclorometano; a esta disolución con agitación se adicionan 0.45 ml (3.2 mmol) de trimetilsililacetileno. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, la disolución tiene una coloración café rojizo. De esta disolución no se ha podido aislar el producto de reacción por lo que el catalizador se utiliza directamente.

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 3.85 ppm ($\text{HC}=\text{C}$, t, 1H).

RMN- ^{31}P (400 MHz, CDCl_3): 29.0 ppm (s).

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 8a y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2=\text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ 8c. 724 mg de **7a** (0.755 mmol) se disuelven en 39 ml de diclorometano, a continuación se adicionan 0.93 ml (7.55 mmol) de *tert*-butilacetileno para **8c** ó 1 ml de fenilacetileno para **8a**. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Después del tiempo de reacción el producto se recristaliza de hexano. El producto final es un polvo de color mate. Para el intercambio de ligantes se sigue el mismo procedimiento que para **7a**. El complejo **8a** es muy inestable y puede descomponerse durante la purificación.

Rendimiento: 71 % para **8a**.

66 % para **8c**.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): (H-C=C=, t, 1H) 4.03 ppm para **8a** y 3.59 ppm para **8c**.

RMN-³¹P (400 MHz, CDCl₃): 28.6 ppm (s) para **8a** y 26.5 ppm para **8c**.

6. MEDICIONES

Las espectroscopias de RMN-¹H y RMN-¹³C se determinaron utilizando un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400; para RMN-³¹P se utilizó el equipo Bruker modelo Avance 400. Las muestras se disolvieron en CDCl₃ con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

La composición de los copolímeros se obtuvo a partir de los espectros de RMN-¹H. Se utilizaron las señales que aparecen en la región de los protones olefínicos: 5.78-5.56 ppm para el comonomero **2a**, 5.7-5.5 ppm para el comonomero **2b**, 5.68-5.46 ppm para el comonomero **2c** y 5.32-5.17 ppm para el comonomero de norbornileno.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea se determinaron por análisis termomecánico (TMA) en un equipo TA Instrument modelo 2940. Las muestras se analizaron en forma de película cuyos espesores variaban entre 0.3-0.7 mm y a una velocidad de calentamiento de 10 °C en atmósfera de nitrógeno

Las determinaciones de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno, en un equipo Du Pont modelo 951 con una cantidad de muestra entre 4-20 mg.

Para el análisis de IR las muestras se prepararon en pastillas utilizando KBr como agente dispersante para el caso de los monómeros, para los polímeros las muestras se utilizaron en forma de películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo 510P.

Las determinaciones de los pesos moleculares y la polidispersidad se realizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) con un equipo Waters modelo 150 C utilizando cloroformo como eluyente a 35 °C. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia.

Para determinar el esfuerzo a la tensión σ_u y el modulo de Young E, se prepararon películas de la evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. A partir de estas películas se prepararon especímenes y se cortaron de acuerdo a la norma ASTM D 1708. Las mediciones se realizaron a 25 °C a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 1125.

Las membranas de los polímeros se prepararon directamente de la evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. La evaporación del disolvente se realizó sobre un pequeño contenedor cilíndrico con un disco metálico poroso en el fondo el cual se utilizó como soporte de las membranas en las mediciones de permeación. El grosor adecuado para las membranas es de 110-180 μm , dependiendo de la membrana utilizada, con una área efectiva de 0.971 cm^2 . Las medidas de permeación de las membranas se llevaron a cabo utilizando el equipo experimental que se muestra en la Figura 20. Manteniendo las válvulas 3, 4 y 5 abiertas y la válvula 2 cerrada, se hace un alto vacío ($\sim 10^{-4}$ mmHg) durante 24 horas en las cámaras de alta y baja presión separadas por la membrana. Después las válvulas 4 y 5 se cierran y la válvula 2 se abre, entonces el gas que se mantiene en un recipiente dentro del termostato fluye hacia la cámara de alta presión. Tomando como cero el tiempo en el cual la válvula 2 se abrió, la evolución de la presión con el tiempo en la cámara de baja presión se monitorea con un sensor de presión (10^{-4} -1 mmHg). Después de cada serie de mediciones, el sistema se calibra a vacío por mediciones con aire en la cámara de baja presión.

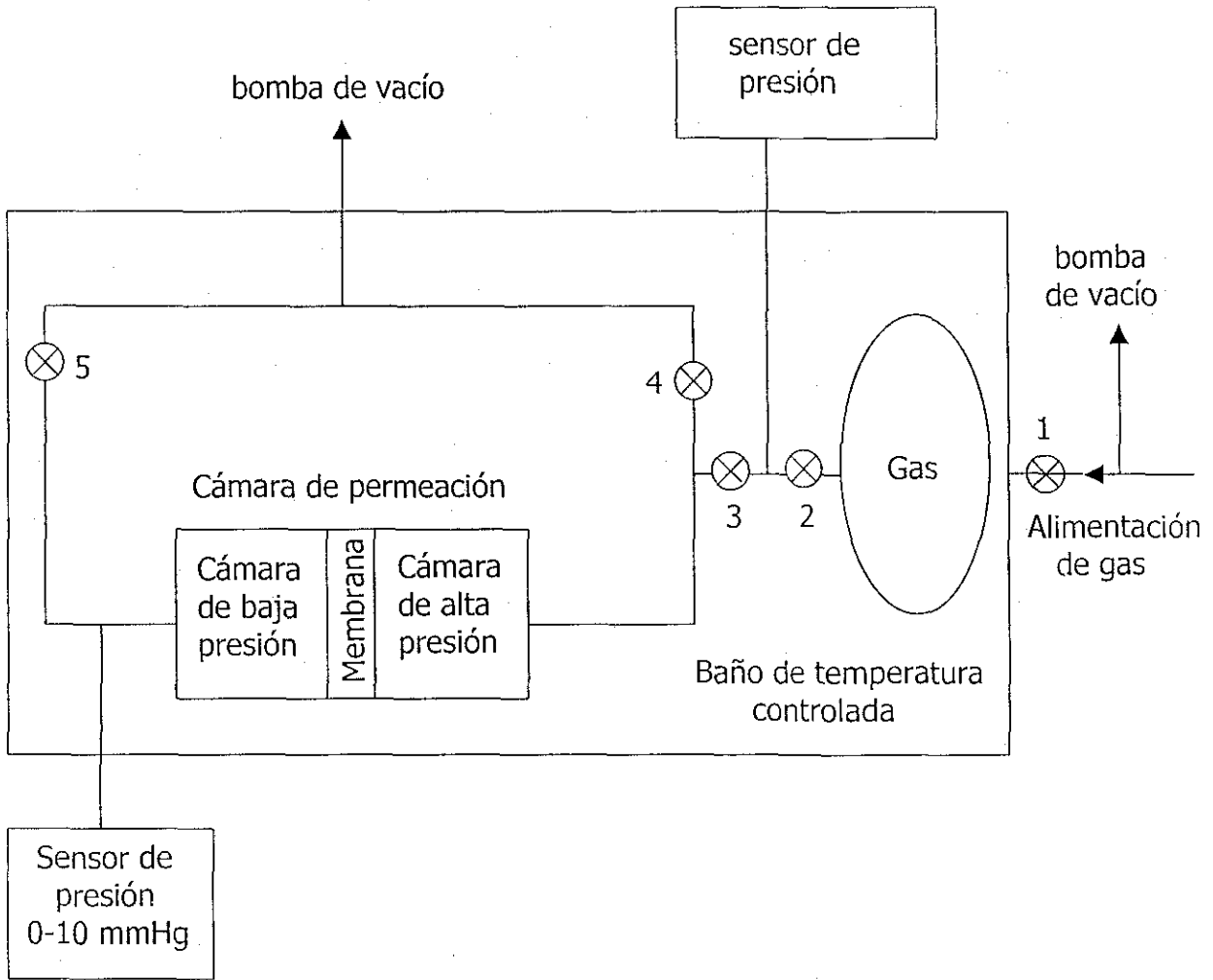


FIGURA 20. Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Los monómeros de norbornilenos han llamado la atención debido a su bajo costo, a su fácil funcionalización y a su alta reactividad a la polimerización vía metátesis por apertura de anillo. Este monómero bicíclico polimeriza fácil y cuantitativamente sin reacciones intramoleculares secundarias ni subproductos mayoritarios. El polímero que se obtiene es amorfo y con alto peso molecular.^{177,198}

Desde hace algunos años, en nuestro grupo de trabajo, se ha desarrollado la preparación de nuevos polinorbornilenos con grupos antioxidantes,^{157,199} fluoresceína, cumarina^{200,201}, azufre y sales de amonio.^{175,216} Así mismo, se están realizando estudios de polinorbornilenos iónicos y con grupos de azufre que podrían aplicarse como membranas para la extracción y separación de metales pesados de aguas residuales industriales y para la separación de los gases O₂ y N₂ del aire.^{175,216} Los polímeros de estos norbornilenos presentan un coeficiente de permeabilidad y selectividad moderado para la separación de gases. Sin embargo, estos polinorbornilenos presentan el inconveniente de no ser muy estables térmicamente.

En este trabajo se reporta la síntesis de nuevos derivados de norbornileno con grupos funcionales imida laterales y su polimerización con catalizadores de metátesis de nueva generación rutenio-carbeno. Los grupos funcionales imida incrementan las propiedades térmicas del polímero (una temperatura de transición vítrea, T_g y una temperatura de degradación más altas) comparadas con aquellas

del polinorbornileno. Estas propiedades térmicas son de gran importancia para la separación de gases, en particular para la separación de H_2S y CO_2 del gas natural en la industria petrolera, así como la separación de diferentes hidrocarburos importantes en la industria petroquímica.

En la síntesis de estos monómeros se empleó la reacción de Diels-Alder, con la cual es posible preparar una gran variedad de derivados de norbornilenos a partir de ciclopentadieno y olefinas. Las olefinas bicíclicas obtenidas por este método se caracterizan por tener una gran tensión de anillo, con lo cual se obtienen altas velocidades de polimerización.

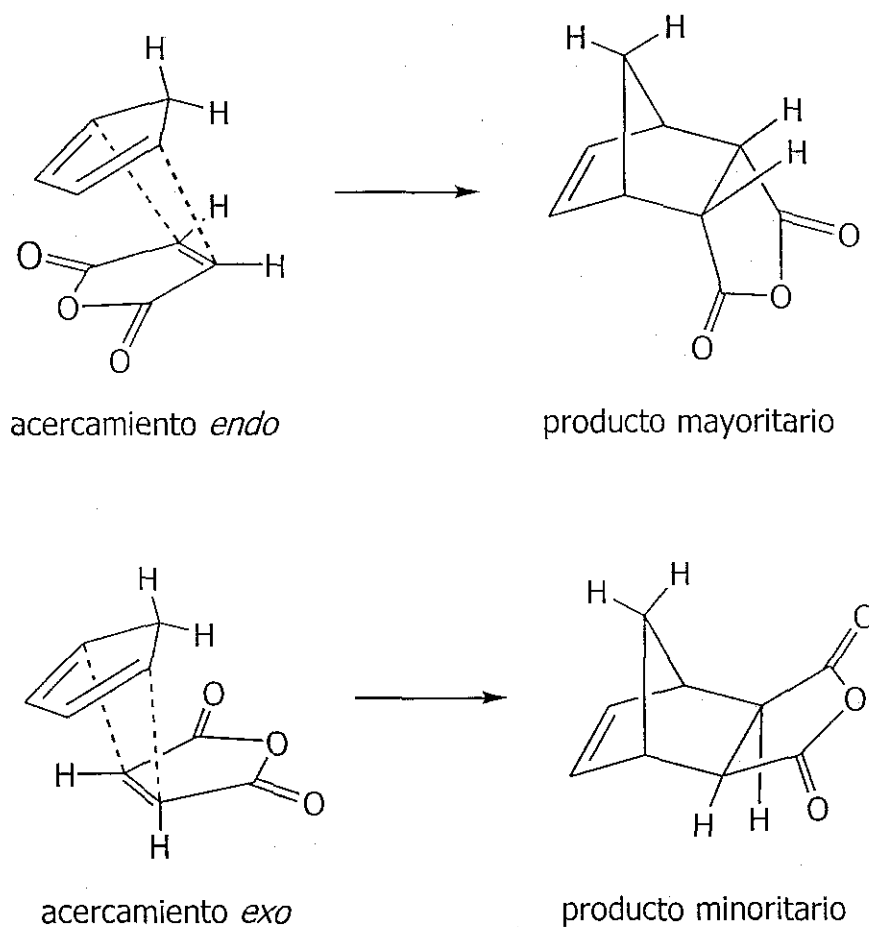


FIGURA 21. Estereoisómeros de la reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y anhídrido maleico.

El producto mayoritario de la reacción de Diels-Alder entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico, es aquel en el cual el grupo funcional anhídrido, $-\text{COOOC}-$, tiene la configuración *endo*, cuando la reacción se controla cinéticamente (Figura 21). El producto estereoquímico *endo* está favorecido por las interacciones de electrones π del doble enlace en formación en el dieno y los electrones π del grupo anhídrido $-\text{COOOC}-$.²⁰²

Sin embargo, los isómeros *endo* son esencialmente inertes a la PMAA.^{203,205} Aunque se han reportado ejemplos de polimerizaciones con derivados *endo* de norbornileno, estos polímeros son de bajo peso molecular y se obtienen con bajos rendimientos.²⁰⁴

Debido a nuestro interés en preparar membranas para la separación de gases e hidrocarburos importantes en la industria petroquímica, requerimos de polímeros con buenas propiedades mecánicas y altos pesos moleculares. Por tal motivo, los monómeros a sintetizar serán derivados del anhídrido *exo*-norbornileno-5,6-dicarboxílico, el cual polimeriza rápidamente vía metátesis con apertura de anillo.²⁰³ Los métodos que se han reportado para la síntesis de este monómero incluyen: a) reacción de Diels-Alder a altas temperaturas, a través de la cual se obtiene un producto que contiene 96 % del isómero *exo*; b) por isomerización térmica del isómero *endo*.²⁰³ (Figura 22).

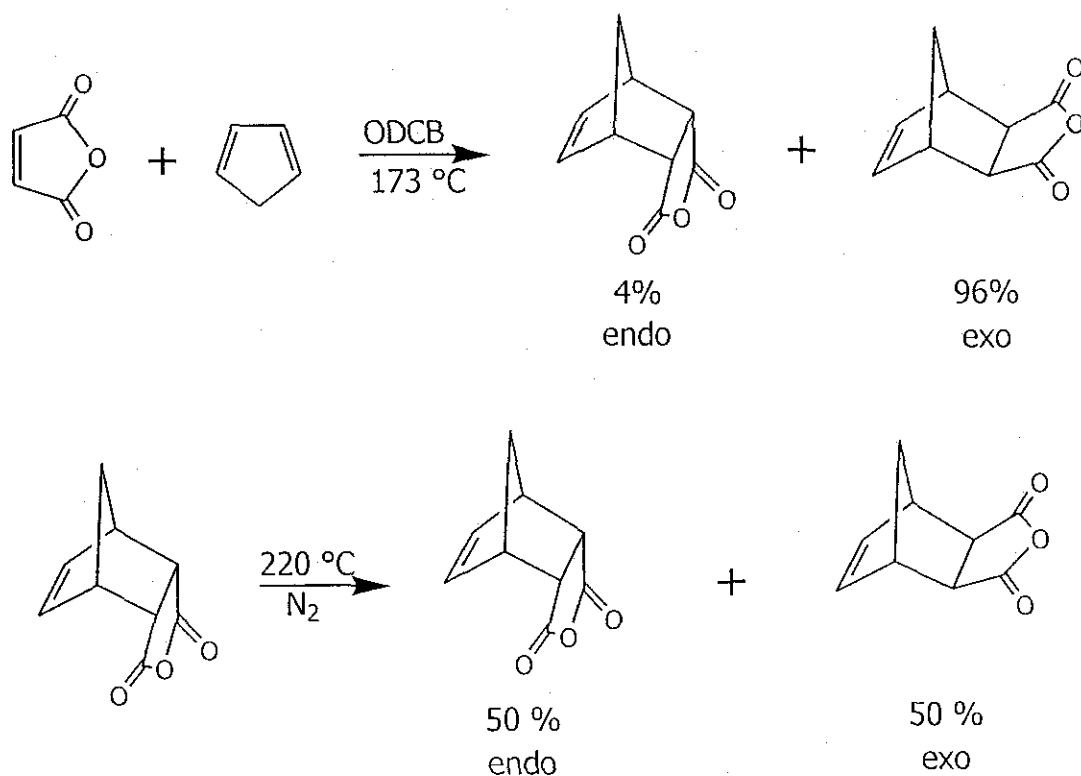


FIGURA 22. Rutas de síntesis para la preparación de anhídrido *exo*-norbornilen-5,6-dicarboxílico.

No obstante que se han reportado buenos rendimientos para la síntesis del anhídrido *exo*-norbornilen-5,6-dicarboxílico,²⁰³ en nuestro laboratorio se han tenido algunas dificultades en su preparación utilizando los métodos reportados. Debido a estas dificultades las condiciones de reacción reportadas para la reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno se han modificado. Para poder llevar a cabo la reacción a la temperatura de 173 °C, se empleó 1,2,4-triclorobenceno (TCB) en lugar de ortodichlorobenceno (ODCB). Además se observó que se obtiene mejor selectividad del isómero *exo* cuando la adición del dicitopentadieno se realiza a 183 °C. Después de sucesivas recristalizaciones del producto de reacción, se ha podido aislar el anhídrido con un contenido del isómero *exo* de 90-93 % (Tabla 2). Para determinar el contenido del isómero *exo* en el producto final utilizamos las señales de los protones olefínicos en 6.3 ppm del

espectro de resonancia magnética nuclear RMN- ^1H , estas señales integran para dos protones (Figura 23).

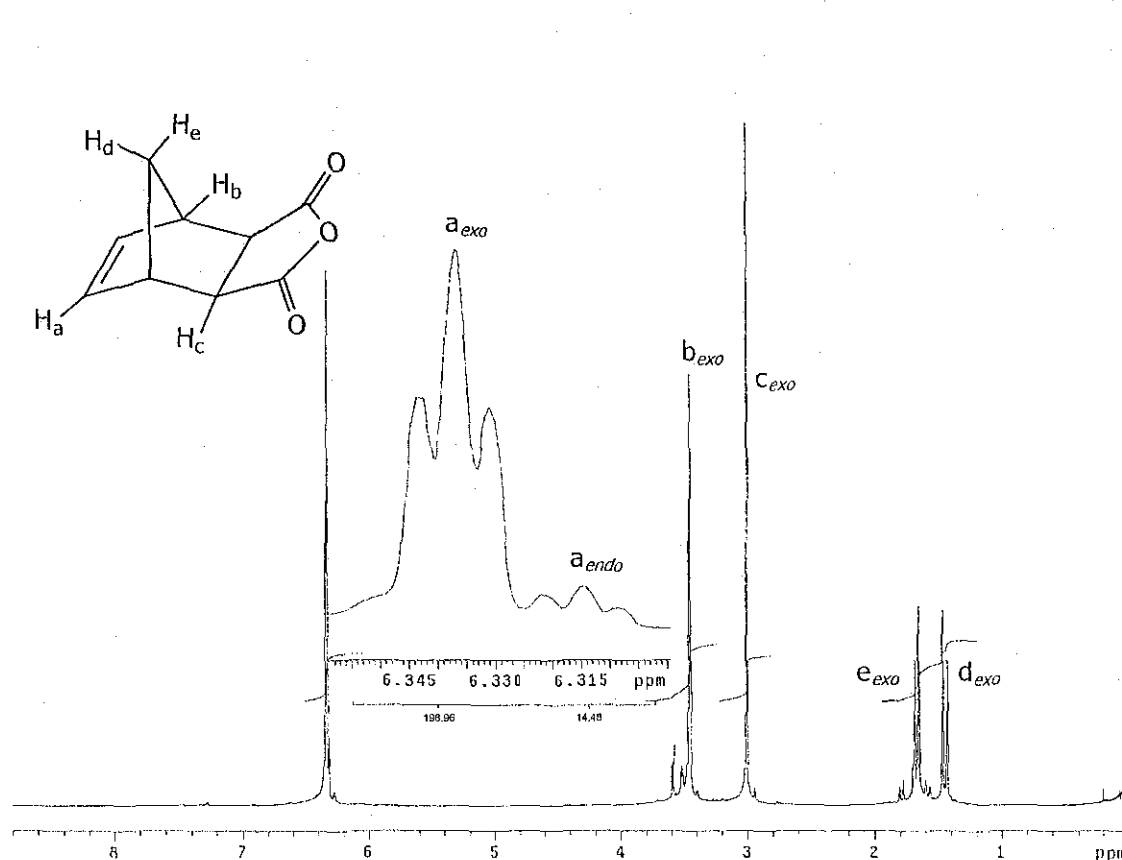


FIGURA 23. Espectro de RMN- ^1H del anhídrido *exo*-norbornilen-5,6-dicarboxílico.

En el espectro de RMN- ^{13}C se confirma la presencia del doble enlace carbono-carbono a 138 ppm y del grupo carbonilo a 171.5 ppm. Así mismo, en el espectro de IR se observa el pico característico del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a 1860 y 1777 cm^{-1} correspondiente a la vibración antisimétrica y a la vibración simétrica de dicho grupo (ver Anexo).

El método alternativo para la síntesis del anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico, que es la isomerización térmica resulta poco conveniente para nuestros objetivos, debido a que únicamente se logra obtener una relación de

isómeros *endo/exo* de 45/55 %.²⁰³ Esta ruta de síntesis no se empleó porque además de que se necesita contar al inicio con el isómero *endo* puro, la separación del isómero *exo* implica un número excesivo de recristalizaciones.

Una vez que se ha logrado la síntesis del anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico **1** con un alto contenido de isómero *exo*, el siguiente paso es la preparación del monómero *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida **2a** y de los nuevos monómeros *N*-ciclohexil **2b** y *N*-adamantil **2c** norbornilen-5,6-dicarboxiimida. La síntesis del monómero *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida ya se ha reportado con una metodología que proporciona muy buenos rendimientos.^{205,206} Para la síntesis de los monómeros *N*-ciclohexil **2b** y *N*-adamantil **2c** norbornilen-5,6-dicarboxiimida hemos seguido la misma metodología: la reacción del anhídrido, el cual contiene 90-93 % de isómero *exo*, con la correspondiente amina para formar ácido ámico seguido de una deshidratación y obtener finalmente la imida cíclica (Figura 24).

Debido a la menor solubilidad de los isómeros *exo*, por ejemplo en tolueno, cloroformo, 1,2-diclorobenceno, comparada con la de los isómeros *endo* de los monómeros *N*-adamantil, *N*-ciclohexil y *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida, es posible incrementar por medio de recristalizaciones el contenido del isómero *exo* en el monómero final, entre 96-98 %. Con este alto contenido de isómero *exo* es posible obtener buenos rendimientos en la reacción de PMAA de dichos monómeros. En la Tabla 2 se observan los rendimientos y puntos de fusión tanto del anhídrido como de las imidas. El análisis elemental así como los espectros de IR y RMN-¹H y ¹³C confirmaron las estructuras y pureza de estos monómeros. Los espectros de IR de los monómeros sintetizados son muy similares y se observan las siguientes señales: aproximadamente en 3060 cm⁻¹ una señal correspondiente a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono; entre 1700 y 1765 cm⁻¹ las señales debidas tanto a la vibración simétrica como a la vibración antisimétrica del grupo carbonilo y entre 1370 cm⁻¹ y 1400 cm⁻¹ la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno. En los espectros de

RMN-¹³C se observa una señal en 177-181 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo y una señal a 138 ppm debida al carbono del doble enlace. En el espectro de RMN-¹H se confirma la presencia del doble enlace en 6.20-6.35 ppm (ver Anexo).

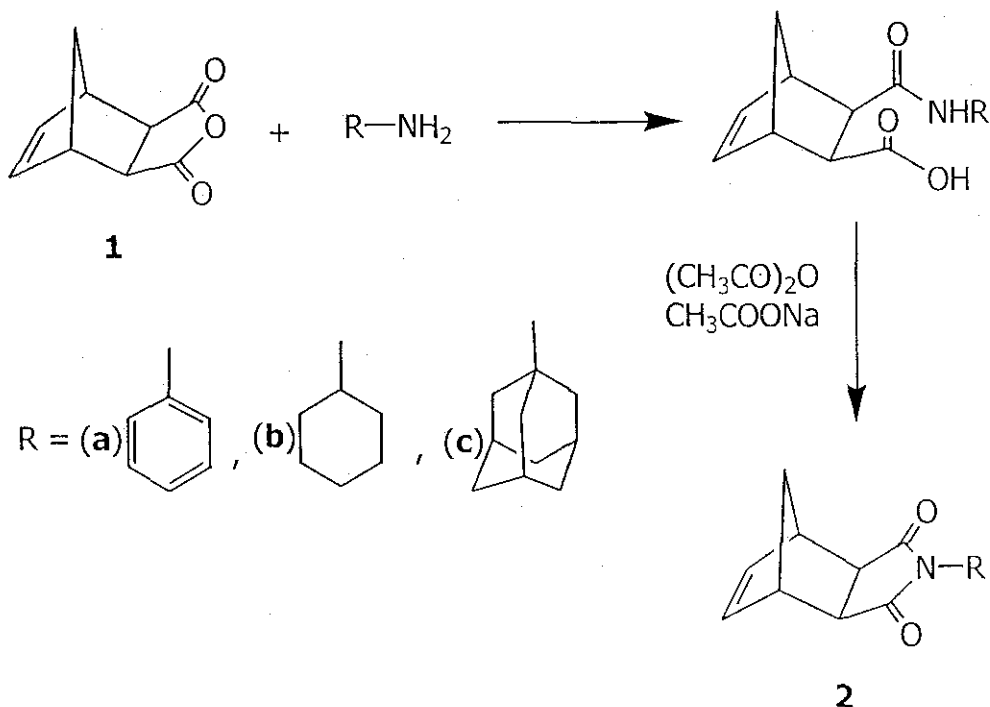


FIGURA 24. Preparación del monómero *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida (2a) y de los nuevos monómeros *N*-ciclohexil (2b) y *N*-adamantil (2c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

| Monómero | Rendimiento (%) | <i>endo/exo</i> (%) ^a | T _f (°C) |
|-----------|-----------------|----------------------------------|---------------------|
| 1 | 65-70 | 10/90 | 139-141 |
| 2a | 81 | 4/96 | 195-196 |
| 2b | 87 | 4/96 | 130-132 |
| 2c | 87 | 2/98 | 159-161 |

a) este porcentaje se determinó a partir de los espectros de RMN-¹H

TABLA 2. Temperatura de fusión del anhídrido y de las dicarboxiimidias.

Por otro lado, también se llevó a cabo la síntesis del anhídrido *exo*-7-difeniletilden-norbornilen-5,6-dicarboxílico **3** a partir de anhídrido maleico y difenil fulveno (Figura 25). Se ha reportado que la reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y fulvenos da lugar al isómero *exo* como producto único.²⁰⁷⁻²⁰⁹

El anhídrido *exo*-7-difeniletilden-norbornilen-5,6-dicarboxílico **3**, preparado a partir de anhídrido maleico y difenil fulveno, tiene una temperatura de fusión de 161-162 °C.

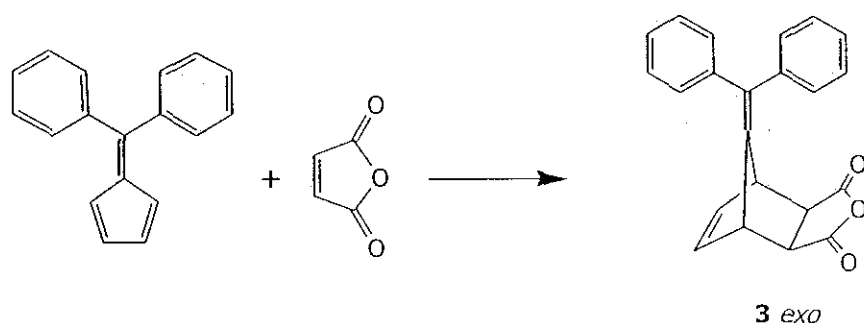


FIGURA 25. Síntesis de anhídrido derivado de norbornileno 100 % isómero *exo* a partir de difenilfulveno.

La estructura y pureza de este monómero fue confirmada por análisis elemental y por análisis espectroscópico de IR RMN-¹H y ¹³C. En el espectro de IR se observa una señal en 3070 cm⁻¹ correspondiente a la tensión de protones aromáticos y del doble enlace carbono-carbono; en 1862 y 1794 cm⁻¹ se observan las señales de la vibración antisimétrica y simétrica, respectivamente, del grupo carbonilo; en 936 cm⁻¹ se observa una señal correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace carbono-oxígeno-carbono. En el espectro de RMN-¹H, en la región de 7.30-7.00 ppm se observa un multiplete que integra para 10 protones aromáticos y en 6.54 ppm se observa una señal que corresponde a los protones olefínicos. En el espectro de RMN-¹³C se confirma la presencia del carbonilo en 170.2 ppm y del doble enlace del derivado de norbornileno en 136.1 ppm; los carbonos del doble enlace proveniente del fulveno se observan en 150.2 y 124.7 ppm (ver Anexo).

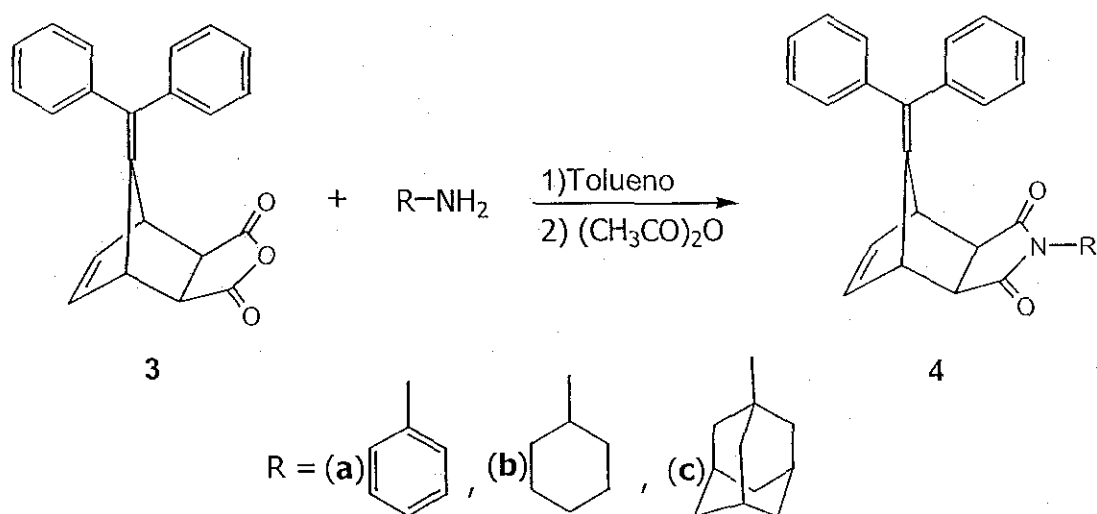


FIGURA 26. Síntesis de los nuevos monómeros *exo*-7-difeniletiliden *N*-fenil (**4a**), *N*-ciclohexil (**4b**) y *N*-adamantil (**4c**) norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

Para la obtención de los compuestos de dicarboxiimida: *exo*-7-difeniletiliden *N*-fenil, *N*-ciclohexil y *N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida, **4a**, **4b** y **4c** respectivamente, se siguió la ruta de síntesis utilizada para la preparación de los monómeros **2a**, **2b** y **2c** (Figura 26). Esta ruta de síntesis también se ha utilizado para la preparación de *exo*-7-isopropiliden *N*-fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida.²¹⁰ Sin embargo, en el paso donde se lleva a cabo la reacción de ciclización del ácido ámico correspondiente, con anhídrido acético, el rendimiento de la reacción es bajo. Por tal motivo hemos optado por invertir los pasos de la reacción: en primer lugar preparar la maleimida de la correspondiente amina (anilina **5a**, ciclohexilamina **5b** y adamantanamina **5c**) y después llevar a cabo la reacción de Diels-Alder con el difenilfulveno (Figura 27). Esta reacción de Diels-Alder nos permite también obtener únicamente los isómeros *exo*. Las espectroscopias de IR, RMN-¹³C y RMN-¹H así como el análisis elemental confirmaron las estructuras y pureza de estos monómeros.

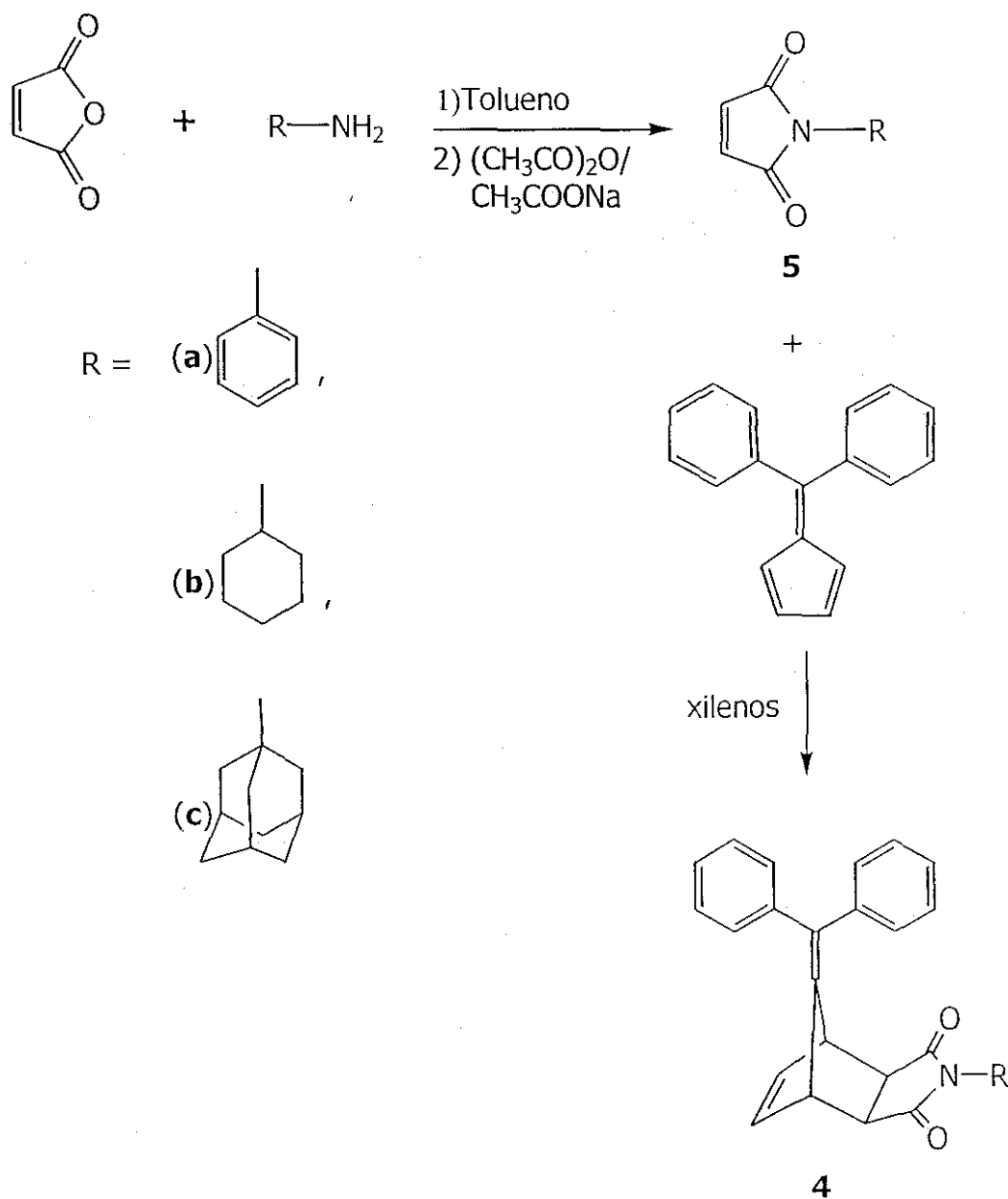


FIGURA 27. Ruta alterna para la síntesis de los nuevos monómeros *exo-7-N*-fenil (4a), *N*-ciclohexil (4b), *N*-adamantil (4c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

En los espectros de IR de los tres monómeros se observan las siguientes señales importantes: entre 3050 cm^{-1} y 3075 cm^{-1} una señal correspondiente tanto a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono como a los protones aromáticos; entre 1700 y 1765 cm^{-1} las señales debidas a la vibración simétrica y a

la vibración antisimétrica del grupo carbonilo; en 1598 cm^{-1} la señal correspondiente a la tensión del doble enlace carbono-carbono; entre 1370 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno. En los espectros de RMN- ^1H , en la región de 7.40-7.00 ppm se observan los protones de los anillos aromáticos y alrededor de 6.3 ppm se observan las señales de los protones olefínicos. En los espectros de RMN- ^{13}C se confirman la presencia del doble enlace del norbornileno y del grupo carbonilo en 140 ppm y en 176 ppm respectivamente. Además en estos monómeros se observa la presencia de otros dos carbonos olefínicos provenientes del difenilfulveno: alrededor de 152 ppm la señal correspondiente al carbono al que están unidos directamente los dos anillos aromáticos y en 115-123 ppm la señal correspondiente al otro carbono de este doble enlace (ver Anexo).

2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

El compuesto, comercialmente disponible, tricloruro de rutenio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) es efectivo como catalizador en la PMAA de varios ciclobutenos y norbornilenos. Estas polimerizaciones pueden llevarse a cabo tanto en disolventes orgánicos^{122,211} como en sistemas de emulsión acuosa.^{119,212,213}

Para la síntesis de polímeros en el presente trabajo utilizamos este complejo comercial $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como catalizador después de activarlo manteniéndolo a reflujo en etanol durante 3 horas.

El derivado de fosfina de rutenio más importante es el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, el cual se prepara rápidamente a partir de la sal comercialmente disponible $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y trifenilfosfina (PPh_3) a reflujo en etanol (Figura 28).^{214,215} El complejo tiene una temperatura de fusión de $132-4\text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro de RMN- ^{31}P se pueden observar tres señales, que de acuerdo a lo que se ha reportado en la literatura,²⁴³⁻⁴⁵

corresponden a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en 41.0 ppm, a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ en 28.9 ppm y a PPh_3 en -5.1 ppm (ver Anexo).

Una vez que se preparó el complejo de rutenio con trifenilfosfina se lleva a cabo un intercambio de ligantes de trifenilfosfina por triciclohexilfosfina con el fin de incrementar la actividad catalítica para la reacción de PMAA (Figura 28).

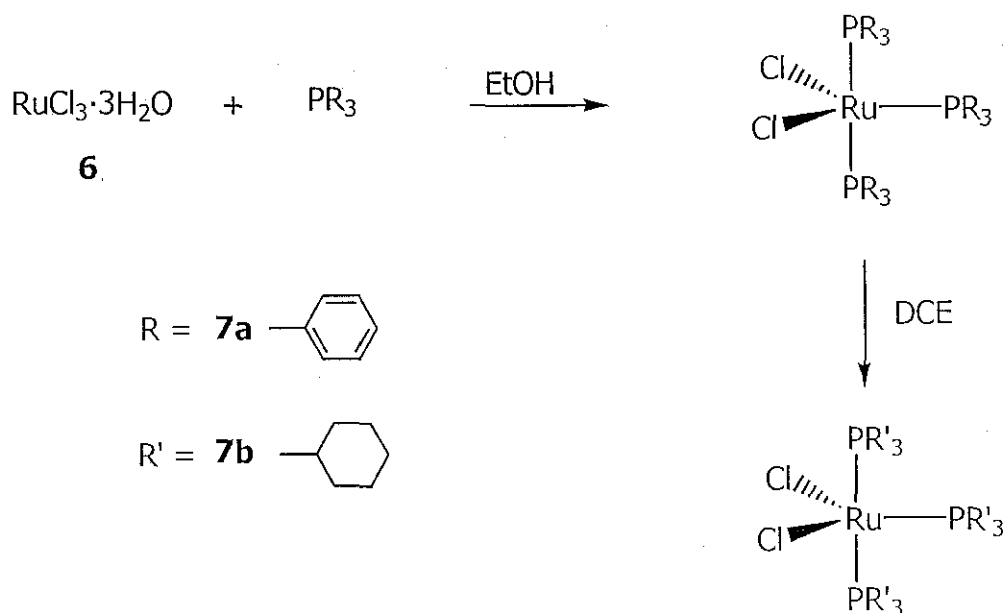


FIGURA 28. Síntesis de complejos simples de rutenio.

No obstante que se han preparado y caracterizado varios complejos del tipo rutenio-olefina¹⁵⁴⁻¹⁵⁸ aún no se sabe con certeza cuál es la especie catalíticamente activa. En años recientes se ha iniciado una intensa investigación sobre complejos de rutenio bien caracterizados y tolerantes a grupos funcionales polares.¹⁵⁹ Estos sistemas catalíticos a base de rutenio son efectivos para la PMAA aún en medios acuosos^{160,161} o en la presencia de otros grupos funcionales próticos (alcoholes, ácidos carboxílicos etc.).^{155,156,162-167}

Los catalizadores simples como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) son muy útiles para la polimerización de norbornileno y sus derivados. La desventaja de estos catalizadores es que no se pueden preparar polímeros con peso

molecular, polidispersidad y estructura controlables. Sin embargo con la aplicación de catalizadores de nueva generación es posible preparar polímeros con polidispersidad muy estrecha y con peso molecular controlado.

La síntesis del primer complejo bien caracterizado rutenio-alquilideno utilizando ciclopropeño (Figura 10, ruta A),^{168,169} o diazocompuestos (Figura 10, ruta B) como fuente de carbenos^{98,170,171} fue reportada por Grubbs y colaboradores. Una ventaja importante de estos nuevos catalizadores es su alta velocidad de iniciación, lo que los hace muy eficientes para la PMAA de numerosas cicloolefinas como norbornileno, biciclo[3.2.0.]hepteno,¹⁷² y 7-oxanorbornilenos.⁹⁶

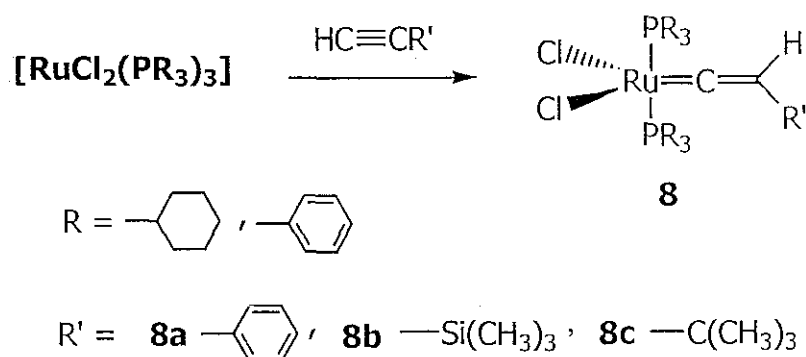


FIGURA 29. Síntesis de complejos rutenio-carbeno a partir de acetilenos terminales.

En nuestro laboratorio se han desarrollado y probado nuevos catalizadores de complejos estables rutenio-vinilideno.^{175,216} Para la síntesis de estos complejos se han utilizado diferentes acetilenos terminales (*tert*-butilacetileno, fenilacetileno y trimetilsililacetileno) como precursores de carbenos^{217,218} (Figura 29). La presencia del ligante vinilideno se confirmó por RMN-¹H en cuyos espectro aparece una señal característica, un triplete, en 4.03 ppm para **8a**, en 3.85 ppm para **8b** y en 3.59 ppm para **8c**. En los espectros de RMN-³¹P se observa una señal entre 26.5-29.0 ppm, que concuerda con lo reportado en la literatura^{174,176,246} (ver Anexo). Estos complejos rutenio-vinilideno se prepararon utilizando como materia prima el complejo de trifenilfosfina, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, posteriormente se lleva a cabo un intercambio de ligantes de trifenilfosfina por triciclohexilfosfina. Dichos

catalizadores han demostrado ser muy eficientes en la reacción de degradación vía metátesis del hule natural¹⁷³ y en la PMAA de norbornilenos.^{175,216}

3. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

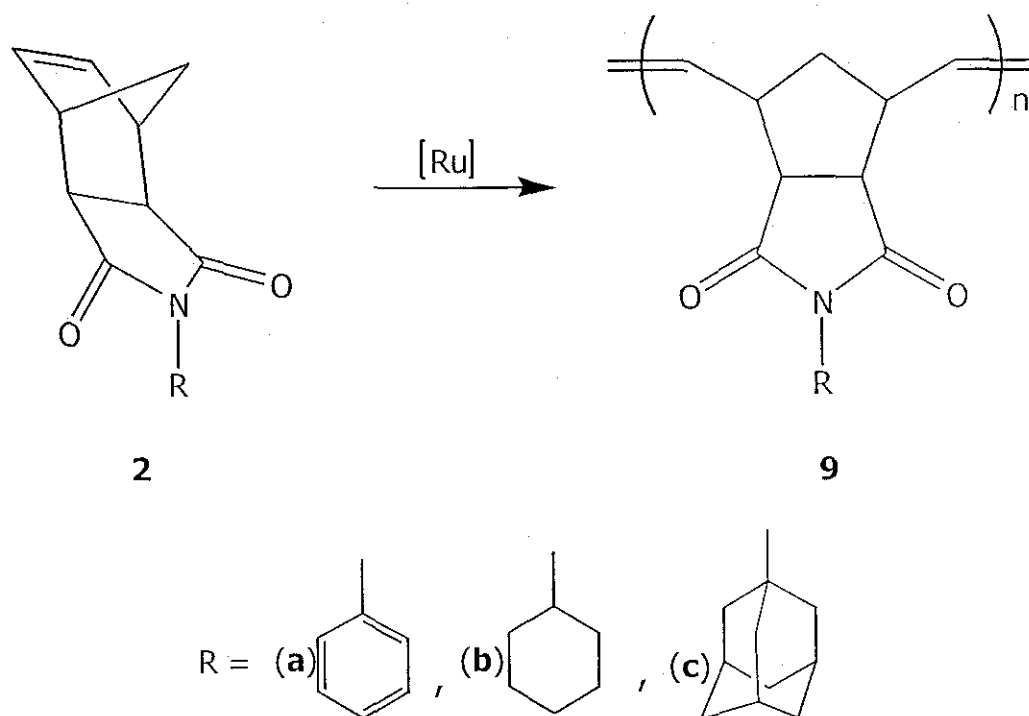


FIGURA 30. PMAA del monómero *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida (2a) y de los nuevos monómeros sintetizados *N*-ciclohexil (2b) y *N*-adamantil (2c) norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

Una vez obtenidos los nuevos monómeros (con un contenido de isómero *exo* del 90 % o más) se llevaron a cabo reacciones de homopolimerización (Figura 30) con diferentes tipos de catalizadores de rutenio [$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Cy) y $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2=\text{C}=\text{CHR}'$ ($\text{R} = \text{Ph}$, Cy , $\text{R}' = \text{Ph}$, Bu^t y $\text{Si}(\text{Me})_3$]. Las polimerizaciones se llevaron a cabo con diferentes relaciones monómero/catalizador y diferente concentración de monómero; los resultados de las polimerizaciones con catalizadores simples se presentan en la Tabla 3.

Las polimerizaciones de los monómeros **2a**, **2b** y **2c** se realizaron con éxito con los catalizadores **7a** y **7b**, para el monómero **2c** también se llevaron a cabo polimerizaciones con el complejo $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 3). Tanto los complejos simples derivados de fosfina **7a** y **7b** como el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mostraron actividades catalíticas muy similares para la PMAA de los monómeros sintetizados. En general, se puede observar que los rendimientos de los polímeros se ven afectados cuando la polimerización se lleva a cabo a una concentración menor que 1 M, esto se puede explicar por el mecanismo de reacción en el que en el paso de la iniciación se requiere de una alta concentración de monómero.

De la Tabla 3 se puede observar que el complejo **7b** que contiene como ligantes PCy_3 demostró una actividad catalítica mayor que el complejo **7a** el cual contiene PPh_3 . Efectos similares de ligantes de fosfina se han reportado para reacciones de metátesis utilizando catalizadores bien caracterizados rutenio-alquilideno.⁹²

La polimerización del monómero **2a**, utilizando como catalizador el complejo simple $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ya se ha reportado con buenos rendimientos y alto peso molecular.²⁰⁵ Sin embargo en nuestro laboratorio ha resultado difícil de llevarse a cabo dicha polimerización. Estas dificultades se deben a que el monómero **2a** presenta baja solubilidad a las condiciones de concentración utilizadas para la polimerización. Por ejemplo, en la Tabla 3 y en los renglones 1-3 no se obtuvo polímero debido precisamente a que a esa concentración y a esa temperatura el monómero **2a** no es soluble. En el renglón 4 la reacción de polimerización se llevó a cabo a 80 °C y utilizando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como catalizador, a esta temperatura el monómero si es soluble. En estas condiciones se obtuvo polímero con buenos rendimientos. A la temperatura de 80 °C y más alta, el catalizador del complejo simple de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no presenta actividad catalítica, debido posiblemente a una descomposición térmica.

| Nº | M | Catalizador | mon/cat (relación molar) | [M] mol/l | T (°C) | Rendimiento (%) | M _n x 10 ⁻⁵ | M _w /M _n |
|----|-----------|--|-----------------------------|--------------|-----------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 2a | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 100 | 1 | 65 | - | - | - |
| 2 | 2a | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 100 | 0.5 | 80 | - | - | - |
| 3 | 2a | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 100 | 1 | 65 | - | - | - |
| 4 | 2a | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 100 | 1 | 80 | 88 | 1.7 | 2.1 |
| 5 | 2a | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 100 | 0.5 | 80 | 87 | 2.3 | 2.1 |
| 6 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 100 | 1 | 65 | 77 | 0.4 | 2.2 |
| 7 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 300 | 1 | 65 | 66 | 1.2 | 1.6 |
| 8 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 500 | 1 | 65 | 58 | 1.6 | 2.2 |
| 9 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 100 | 0.8 | 65 | 66 | 1.1 | 1.6 |
| 10 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 300 | 0.8 | 65 | 53 | 1.1 | 2.7 |
| 11 | 2c | RuCl ₃ ·3H ₂ O | 500 | 0.8 | 65 | - | - | - |
| 12 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 100 | 1 | 65 | 80 | 1.2 | 2.1 |
| 13 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 300 | 1 | 65 | 71 | 1.4 | 1.7 |
| 14 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 500 | 1 | 65 | 68 | 1.9 | 1.6 |
| 15 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 100 | 0.8 | 65 | 72 | 0.6 | 1.6 |
| 16 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 300 | 0.8 | 65 | 66 | 1.3 | 1.7 |
| 17 | 2c | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 500 | 0.8 | 65 | 62 | 1.4 | 1.7 |
| 18 | 2c | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 100 | 1 | 65 | 90 | 2.1 | 1.8 |
| 19 | 2c | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 300 | 1 | 65 | 82 | 1.7 | 2.1 |
| 20 | 2c | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 500 | 1 | 65 | 80 | 1.6 | 1.8 |
| 21 | 2b | RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 100 | 1 | 65 | 88 | 1.7 | 1.9 |
| 22 | 2b | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 100 | 1 | 65 | 94 | 1.8 | 1.8 |
| 23 | 2b | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 300 | 1 | 65 | 85 | 1.9 | 2.0 |
| 24 | 2b | RuCl ₂ (PCy ₃) ₃ | 500 | 1 | 65 | 82 | 2.4 | 2.0 |

TABLA 3. PMAA de monómeros dicarboximida derivados de norbornileno.

Cuando se utiliza el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_3$ (renglón 5) en polimerizaciones a baja concentración de monómero, se obtubieron buenos rendimientos.

Para las series en los renglones 6-8, 9-11, 12-14, 15-17 y 22-24 se puede observar que a medida que aumenta la relación monómero/catalizador el peso molecular aumenta, efecto que es de esperarse cuando disminuye la cantidad de catalizador. Sin embargo los rendimientos se ven afectados en forma inversa: al aumentar la relación monómero/catalizador disminuye la conversión de polímero. Este efecto se hace más notorio cuando la polimerización se realiza a baja concentración de monómero.

Tanto los pesos moleculares como la polidispersidad de los polímeros no son dependientes del catalizador utilizado, pero los rendimientos más altos se obtienen cuando se utiliza el catalizador **7b**.

En la Tabla 4 se muestran algunas propiedades de los homopolímeros **9a**, **9b** y **9c**. Esta reacción de polimerización se llevó a cabo utilizando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**7a**) a una relación molar de monómero/catalizador de 100 y a una concentración 1 molar de monómero. En estas condiciones de polimerización se han obtenido buenos rendimientos. Para el caso del monómero **9a** la temperatura de polimerización es de 80 °C (Tabla 3). De la Tabla 4 se puede observar que el homopolímero con mayor resistencia a la tensión es el que posee el grupo fenilo como sustituyente, esto debido a interacciones electrónicas intercadena de esos grupos que hace de la película más resistente a la ruptura, además, el grupo fenilo es un sustituyente más rígido que los grupos ciclohexilo o adamantilo permitiéndole a las cadenas poca movilidad. El polímero que tiene un sustituyente más voluminoso, como el grupo adamantilo, presenta una mayor temperatura de transición vítrea (T_g). La transición es acompañada por una mayor movilidad molecular, una mayor libertad rotacional y por lo tanto un mayor movimiento segmental de las cadenas. Para este incremento de la movilidad, el espacio entre los átomos (el volumen libre) debe incrementarse, lo cual incrementa el volumen

específico. Con un sustituyente voluminoso como el grupo adamantilo el movimiento segmental de las cadenas se verá más restringido en comparación con los grupos fenilo o ciclohexilo. El polímero con el sustituyente ciclohexilo presenta los valores más bajos tanto de resistencia a la tensión como de temperatura de transición vítrea. Los tres homopolímeros se descomponen por arriba de los 430 °C. Los polímeros obtenidos tienen un buen peso molecular del orden de 10^5 (Tablas 3 y 4).

| Polímero | T_g (°C) (TMA) | $M_n \times 10^{-5}$ | M_w/M_n | Módulo de Young (MPa) |
|-----------|---------------------|----------------------|-----------|-----------------------|
| 9a | 233 | 1.7 | 2.1 | 1902 |
| 9b | 129 | 1.7 | 1.9 | 1429 |
| 9c | 271 | 1.2 | 2.1 | 1773 |

TABLA 4. Propiedades mecánicas y temperatura de transición vítrea (T_g) de homopolímeros.

Los espectros de IR de los homopolímeros sintetizados son muy similares y se confirmó la presencia del grupo carbonilo entre $1780-1700\text{ cm}^{-1}$ en donde se observan dos señales asignadas a las vibraciones antisimétrica de este grupo funcional, además se observa la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno en $1370-1390\text{ cm}^{-1}$. Entre 1590 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} se observa una señal que corresponde a la tensión del doble enlace carbono-carbono. En los espectros de RMN- ^{13}C también se observan las señales tanto del grupo carbonilo como del doble enlace en 177-180 ppm y 132 ppm respectivamente. En los espectros de RMN- ^1H , la señal correspondiente a los protones olefínicos se observa desplazada a alto campo (5.7 ppm) comparada con la señal de los monómeros (6.2 ppm) (ver Anexo).

Es importante hacer notar que los protones de los grupos metileno del esqueleto de la cadena polimérica no son equivalentes, por lo que se observan dos señales diferentes entre 1.6 ppm y 2.1 ppm. Este hecho ya ha sido reportado por Asrar²⁰⁵ y se observa claramente para el polímero 9a; para los otros polímeros estas señales se determinaron por los valores de las integraciones.

Para los polímeros sintetizados con el catalizador **7b** se observa una nueva señal en el espectro de RMN-¹H en 5.4 ppm. Esta señal corresponde al doble enlace del esqueleto de la cadena polimérica en configuración *cis*. La presencia de dobles enlaces carbono-carbono con configuración *cis* también se puede observar en el espectro de RMN-¹³C. En la región de los carbonos olefínicos se observan dos señales, una en 133.5 ppm correspondiente al doble enlace en configuración *cis* y otra en 132.0 para el doble enlace en configuración *trans*. El contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en los polímeros obtenidos con el catalizador **7b** se determinó a partir de los espectros de RMN-¹H y se encontró un valor aproximado de 20-30 %. Se sabe que la mayoría de los polímeros preparados utilizando catalizadores a base de rutenio tienen un alto contenido de dobles enlaces con configuración *trans*.^{120,126,159} Numerosos datos experimentales han demostrado que el contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en la cadena polimérica depende mucho de los efectos estéricos de los ligantes en el metal.⁹ Ligantes voluminosos incrementan el contenido de dobles enlaces *cis* en el polímero.

Los homopolímeros **9a**, **9b** y **9c** presentan una ligera cristalinidad, los resultados se muestran en la tabla 5.

| Polímero | % de cristalinidad |
|-----------|--------------------|
| 9a | 18 |
| 9b | 28 |
| 9c | 39 |

Tabla 5. Cristalinidad de los homopolímeros.

Con los complejos rutenio-vinilideno **8a**, **8b** y **8c**, como catalizadores, se llevaron a cabo reacciones de polimerización de los monómeros **2b** y **2c**. Algunos resultados se muestran en la Tabla 6. Cuando se utiliza trimetilsililacetileno como fuente de carbeno para la preparación del vinilideno (Figura 29) no se ha logrado aislar el complejo de rutenio con actividad catalítica para PMAA. Sin embargo cuando el compuesto se utilizó sin aislar, se observó actividad catalítica para polimerizar los monómeros sintetizados.

| M ^a | Catalizador ^b | T (°C) | t (h) | Rendimiento (%) | M _n × 10 ⁻⁵ | M _w /M _n |
|----------------|--|--------|-------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 2c | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHSi(CH ₃) ₃ | 40 | 24 | - | - | - |
| 2c | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHSi(CH ₃) ₃ ^c | 40 | 24 | 40 | 2.1 | 1.6 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ ^c | 30 | 24 | - | - | - |
| 2c | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ ^c | 60 | 6 | 84 | 2.6 | 1.5 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 60 | 6 | 80 | 1.6 | 1.4 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PCy ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 30 | 24 | 90 | 2.3 | 1.2 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PCy ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 50 | 4 | 90 | 2.3 | 1.4 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PCy ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ ^d | 60 | 6 | 60 | 1.6 | 1.5 |
| 2c | Cl ₂ Ru(PCy ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 60 | 2.5 | 90 | 5.9 | 1.2 |
| 2b | Cl ₂ Ru(PCy ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 60 | 3 | 95 | 2.0 | 1.4 |
| 2b | Cl ₂ Ru(PPh ₃) ₂ =C=CHC ₆ H ₅ | 60 | 3 | 90 | 1.9 | 1.4 |

a) Concentración de monómero 1M en dicloroetano.

b) Relación molar monómero/catalizador 100

c) Catalizador sin aislar de la mezcla de reacción entre RuCl₂(PPh₃)₃ y el acetileno correspondiente.

d) Disolvente: clorobenceno.

TABLA 6. Polimerización de los monómeros 2c y 2b catalizada por complejos de rutenio-vinilideno.

Por otro lado, cuando se utiliza *tert*-butilacetileno o fenilacetileno en la preparación del complejo rutenio-vinilideno, éste puede aislarse de la mezcla de reacción. Una vez aislados los complejos se realizó intercambio de ligantes. Estos complejos mostraron una alta actividad catalítica para la PMAA de los monómeros sintetizados.

Los complejos rutenio-vinilideno con ligantes de triciclohexilfosfina (PCy₃) mostraron una mayor actividad catalítica que los complejos que contienen como ligantes trifenilfosfina (PPh₃). En los espectros de RMN-¹³C y de RMN-¹H de los polímeros que se obtuvieron con los catalizadores con PCy₃ se observa la presencia de dobles enlaces carbono-carbono en configuración *cis*. De los datos de la Tabla 6 se puede observar que no existe una diferencia notable de actividad catalítica entre los complejos sintetizados con HC≡C-C(CH₃)₃ y HC≡C-C₆H₅. El disolvente dicloroetano resultó ser el más propicio para llevar a cabo las reacciones de polimerización.

En la Figura 31 se muestra el mecanismo de polimerización por metátesis de los monómero *exo-N*-R norbornilen-5,6-dicarboxiimida (R = Adam, Cy, Ph) utilizando el catalizador del complejo de vinilideno de rutenio RuCl₂(PPh₃)₂=C=CHC(CH₃)₃. Este mecanismo está basado en el propuesto por Grubbs y colaboradores después de realizar numerosos estudios cinéticos con una gran variedad de catalizadores del tipo Ru=CHR'L(PR₃)(X)₂.²¹⁹⁻²²¹ En dicho mecanismo se propone una sustitución de un ligante de trifenilfosfina por una olefina, previa disociación de la trifenilfosfina.

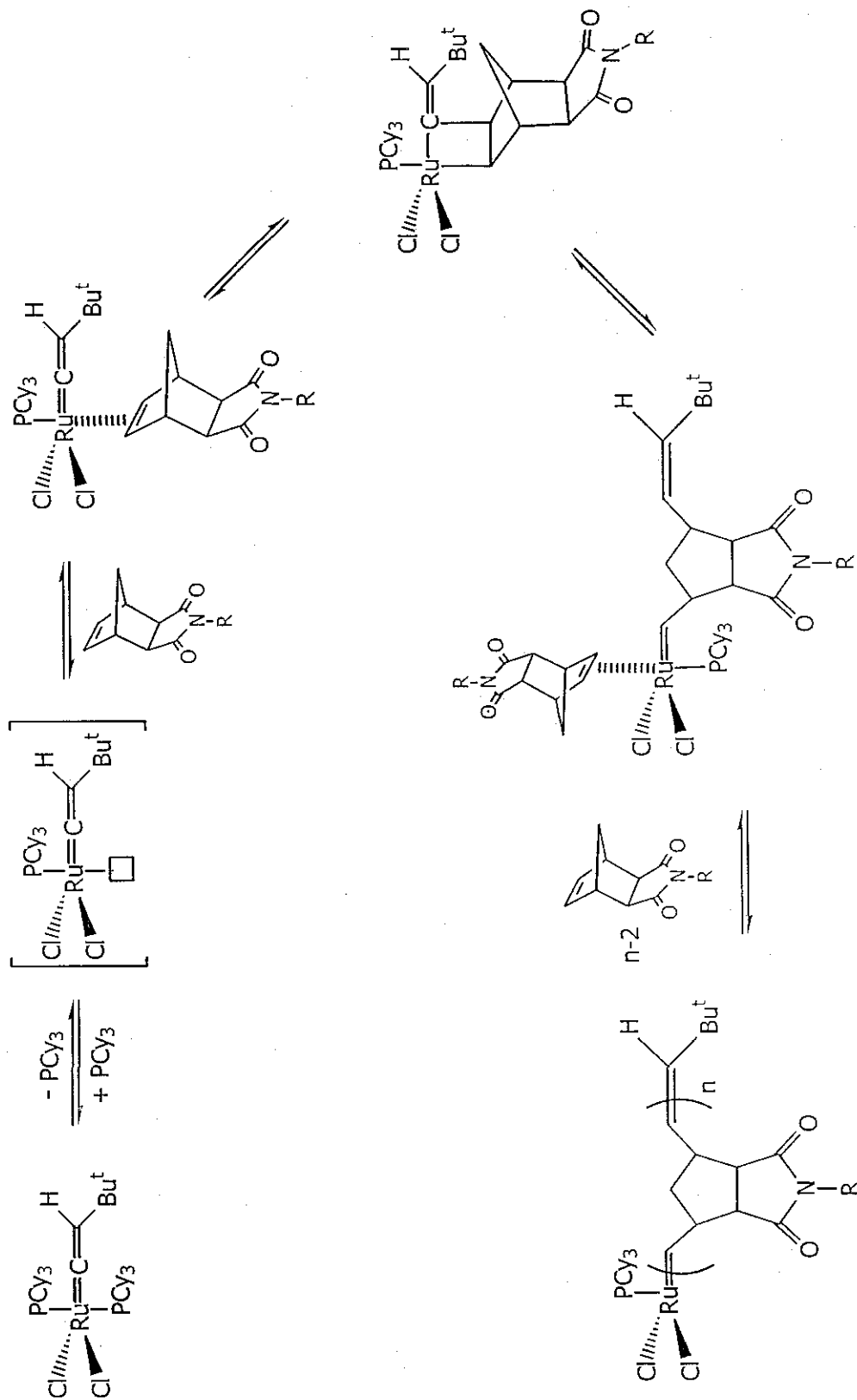


FIGURA 31. Mecanismo de PMAA del monómero *exo-N-R* norbornilen-5,6-dicarboximida ($R = \text{Adam}, \text{Cy}, \text{Ph}$) con el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2 = \text{C}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$.

4. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS

Las reacciones de copolimerización de los monómeros *N*-adamantil, *N*-ciclohexil y *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida con norbornileno (Figura 32) se realizaron con las condiciones de reacción optimizadas para la homopolimerización con los catalizadores **7a** y **7b**. Los monómeros **2a**, **2b** y **2c** no muestran diferencia en reactividad hacia la copolimerización con norbornileno y se obtuvieron polímeros con buenos rendimientos (70 - 98 %) y con alto peso molecular ($3.9 - 0.3 \times 10^5$).

Los espectros de IR de los copolímeros son muy similares a sus correspondientes homopolímeros, se confirmó la presencia del grupo carbonilo entre 1700 cm^{-1} y 1780 cm^{-1} , igualmente se observa la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno en $1370\text{-}1390 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RMN- ^{13}C y RMN- ^1H también son muy similares a los de los homopolímeros. Además de señales extra, correspondientes al comonómero de norbornileno, se observa una señal que nos indica la presencia de dobles enlaces en configuración *cis*. En el espectro de RMN- ^{13}C , se observa en aproximadamente 137 ppm la señal correspondiente al doble enlace *cis*, mientras que en 136 ppm se observa la señal del doble enlace *trans*. Por otra parte en el espectro de RMN- ^1H las señales *cis* y *trans* del doble enlace se observan en 5.5 ppm y 5.7 ppm respectivamente (ver Anexo).

Los copolímeros obtenidos presentan un porcentaje de incorporación del comonómero imida aproximadamente igual al porcentaje de alimentación (Tablas 7, 9 y 11). La composición de los copolímeros se determinó a partir los espectros de RMN- ^1H . Para esto se utilizó la integración de las señales correspondientes a los protones olefínicos de las dicarboxiimidias (5.4-5.8 ppm) y las señales olefínicas correspondientes al norbornileno (5.1-5.3 ppm).

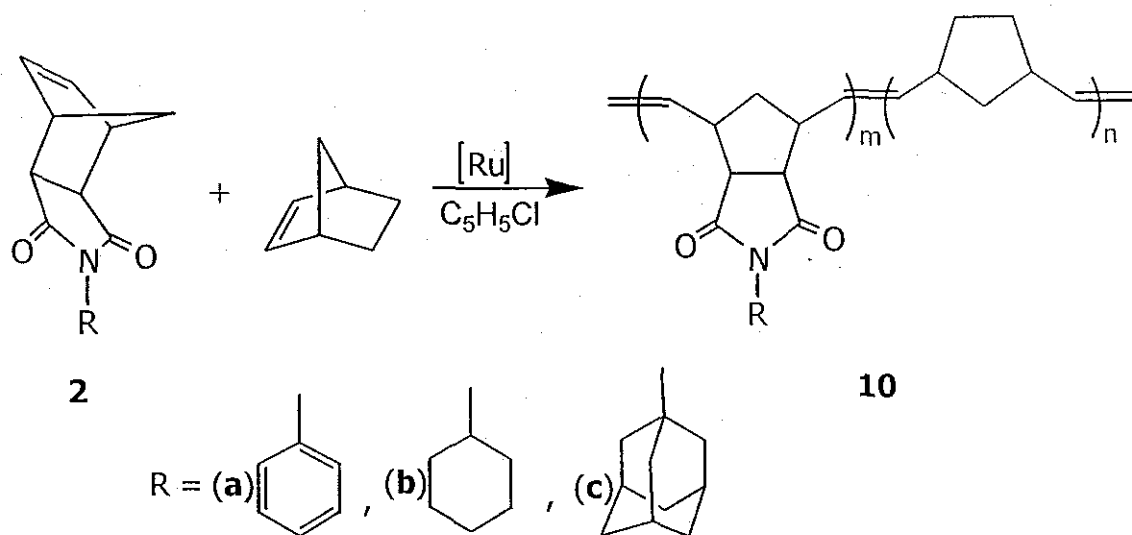


FIGURA 32. Copolimerización de los monómeros *N*-ciclo-alquil, *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida con norbornileno.

Para determinar las reactividades de los monómeros sintetizados con respecto a norbornileno, se realizaron reacciones de copolimerización y se inhibieron por debajo del 15 % de conversión. Los polímeros se precipitaron en metanol, se purificaron y se determinó por RMN-¹H el contenido de cada comonómero. En la Figura 33 se muestran los espectros de RMN-¹H para el copolímero **10c** (90/10) cuya relación de alimentación es la siguiente: 90 % para el comonómero de *N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y 10 % para el comonómero de norbornileno. Esta figura muestra los espectros obtenidos a los diferentes tiempos de inhibición de la reacción de polimerización. En estos espectros se puede observar en la región de C=C alquilo, señales que corresponden tanto a dobles enlaces en configuración *cis* como a dobles enlaces en configuración *trans*. La composición encontrada para cada copolímero es muy cercana a la composición de alimentación, esto nos indica que los monómeros tienen igual actividad y por lo tanto la determinación de las constantes de copolimerización no es de utilidad.

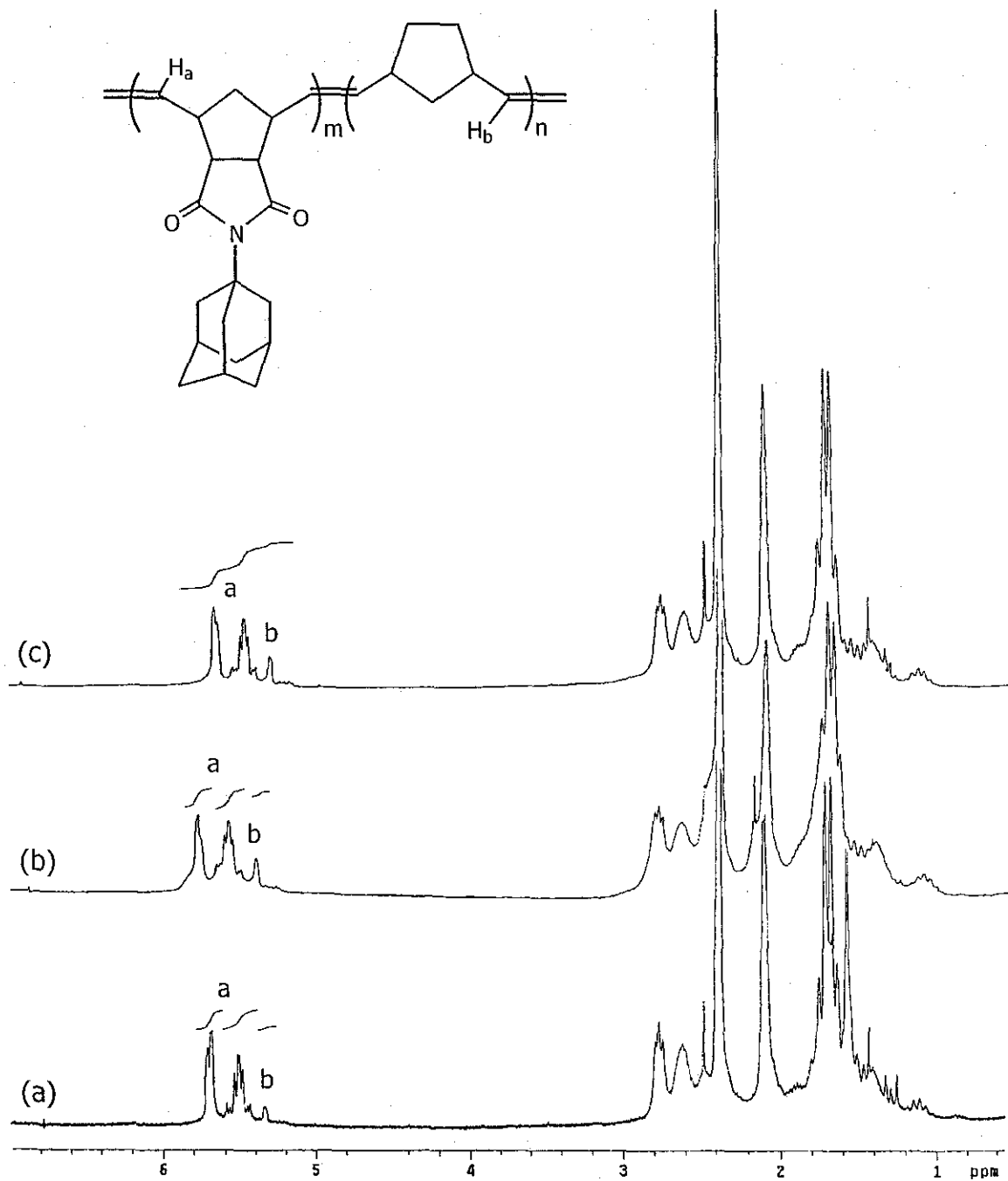


FIGURA 33. Copolímero 10c (*N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida/Norbornileno 90/10). Reacción inhibida a: (a) 20 minutos, (b) 40 minutos, (c) 60 minutos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Todos los copolímeros presentan una dependencia lineal de la temperatura de transición vítrea (T_g) con respecto a la concentración de la dicarboxiimida en el copolímero (Figura 35). Esto a su vez nos indica que los copolímeros formados son al azar y no en bloque ya que sólo presentan un valor de T_g . Los valores de T_g de los copolímeros se encuentran entre el valor de T_g del polinorbornileno y el valor de T_g de los homopolímeros **9a**, **9b** ó **9c**, en la Figura 34 se muestran los termogramas de TMA del copolímero **10c** en sus diferentes relaciones molares con norbornileno. Cuando el sustituyente en el grupo imida es ciclohexilo, los copolímeros presentan valores de T_g más bajos que para los otros sustituyentes.

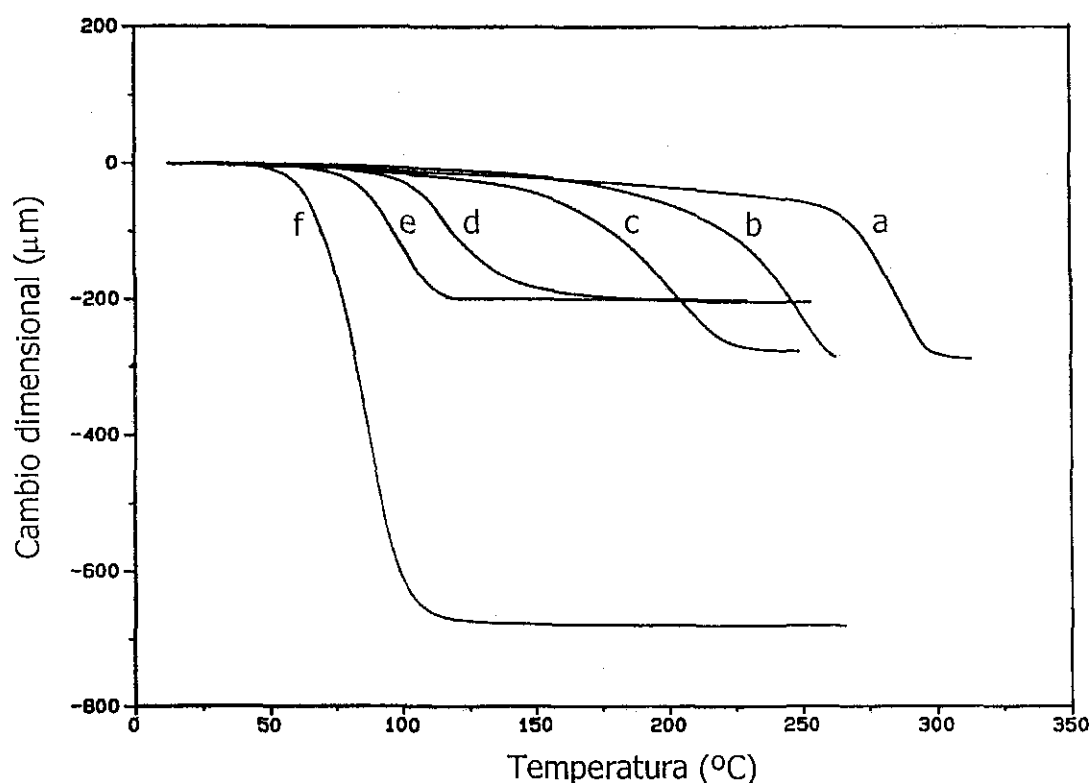


FIGURA 34. Termogramas (TMA) del copolímero **10c**. Relaciones molares comonómeros **9c**/norbornileno: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, (f) polinorbornileno.

Como mencionamos para los homopolímeros, la temperatura de transición vítrea es acompañada por un aumento en el movimiento segmental de las cadenas y el copolímero que requiere menos incremento en volumen libre, para dicho movimiento, es aquel que tiene como sustituyente el grupo ciclohexilo seguido del

sustituyente fenilo y finalmente el adamantilo que tiene los valores más altos de T_g . Las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tensión y módulo de Young) de los copolímeros siguen la misma tendencia que los homopolímeros (Tablas 8, 10 y 12). En la Figura 35 también se puede observar que a medida que aumenta la proporción del comonómero de dicarboxiimida en el copolímero, el esfuerzo que presentan las películas a la tensión va aumentando.

Con la introducción de el grupo dicarboxiimida, como grupo colgante en la cadena polimérica, todos los copolímeros presentan una temperatura de descomposición mayor que la del polinorbornileno (Tablas 8, 10 y 12). Mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) se observa una pérdida del 10 % en peso entre 430 °C y 490 °C; en comparación, el polinorbornileno pierde el 10 % en peso a los 410 °C. En general se observa que la temperatura de descomposición de los copolímeros no se ve afectada en gran medida por la proporción del comonómero de la dicarboxiimida en una cada una de las series.

Por otra parte, ya se ha reportado la síntesis del monómero *exo*-7-isopropiliden *N*-fenil-norbornileno-5,6-dicarboxiimida²¹⁰ y su polimerización con el catalizador comercial $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, no obstante que se utilizan largos tiempos de reacción el rendimiento es muy bajo y no se reportan mediciones del peso molecular. Los monómeros que se prepararon en este trabajo *exo*-7-difeniletiliden *N*-fenil (**4a**), *N*-ciclohexil (**4b**) y *N*-adamantil (**4c**) norbornileno-5,6-dicarboxiimida son poco solubles y hasta el momento no se han obtenido polímeros a bajas concentraciones del monómero. Para llevar a cabo las polimerizaciones hemos utilizado todos los catalizadores preparados en este trabajo: **6**, **7** y **8**. Así mismo, también hemos intentado realizar copolimerizaciones de dichos monómeros con norbornileno. En estas condiciones de polimerización los monómeros son solubles, sin embargo en el curso de la reacción el monómero precipita de la mezcla y el polímero aislado es el homopolímero de norbornileno. Para lograr la polimerización de los monómeros **4a**, **4b** y **4c** se utilizaran otros catalizadores y condiciones de reacción diferentes.

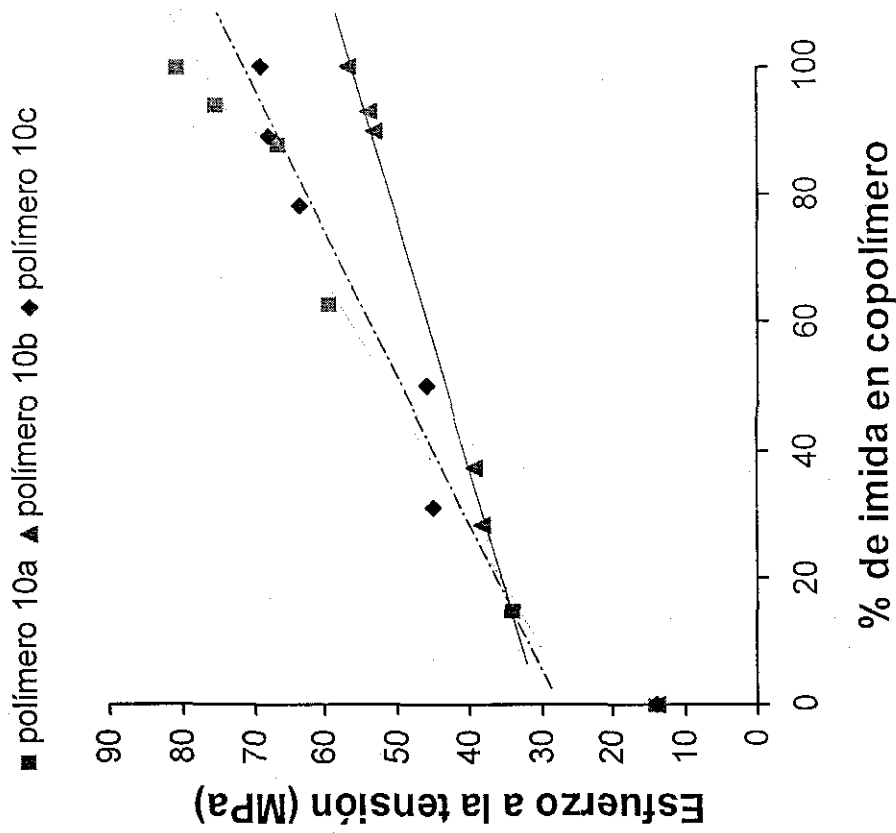
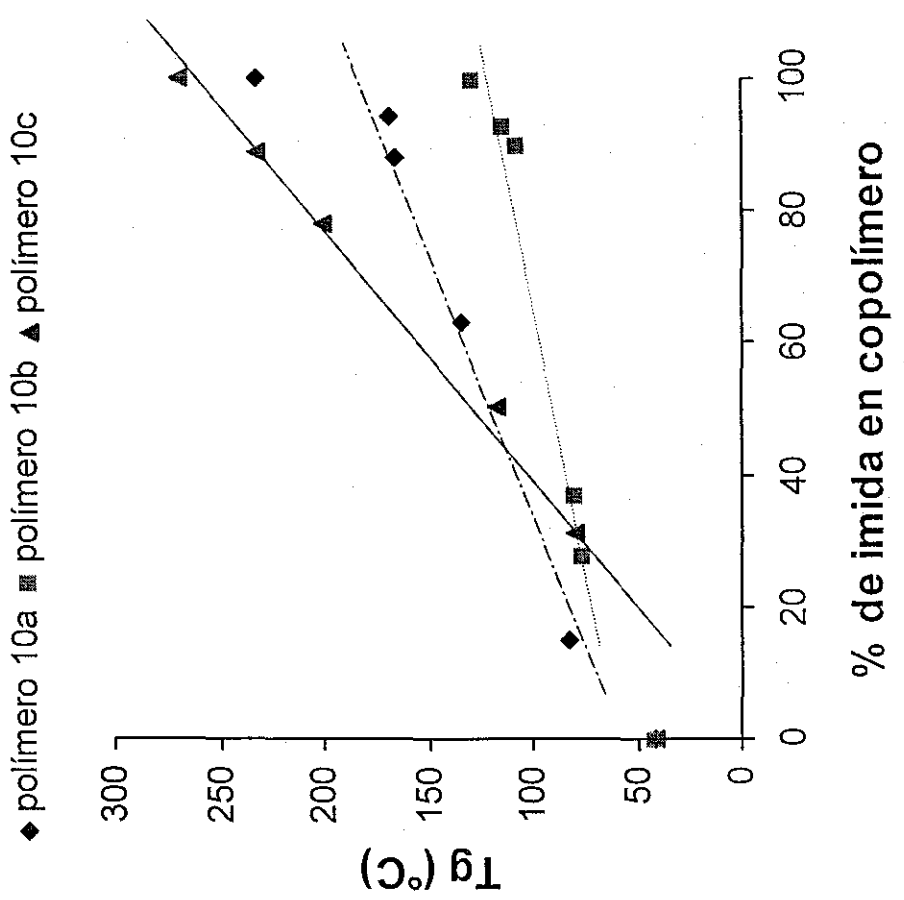


FIGURA 35. Dependencia de las propiedades mecánicas y T_g con la concentración del monómero de dicarboximida en el copolímero con norbornileno.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

| Nº | % de imida en alimentación ^a | Rendimiento (%) | % de imida en copolímero ^b | $M_n \times 10^{-5}$ ^c | M_w/M_n |
|----|---|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | 100 | 98 | 100 | 3.9 | 2.4 |
| 2 | 90 | 87 | 89 | 3.2 | 2.6 |
| 3 | 70 | 72 | 78 | 2.3 | 2.3 |
| 4 | 50 | 65 | 50 | 1.6 | 1.9 |
| 5 | 30 | 71 | 31 | 0.3 | 2.1 |
| 6 | 0 | 72 | 0 | 3.5 | 2.7 |

(a) La temperatura de reacción de copolimerización es 65 °C utilizando **7a** como catalizador.

(b) Determinado por RMN-¹H. (c) Determinado por GPC con estándares de poliestireno.

TABLA 7. Copolimerización de los comonómeros *N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

| Nº | % de imida en copolímero | Tg (°C) (TMA) | T de inicio de descomposición ^a (°C) | Esfuerzo a la tensión (MPa) | Modulo de Young (MPa) |
|----|--------------------------|---------------|---|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 | 271 | 442 | 69.1 | 1773 |
| 2 | 89 | 234 | 442 | 68.2 | 1678 |
| 3 | 78 | 202 | 441 | 63.6 | 1556 |
| 4 | 50 | 117 | 441 | 46.2 | 1328 |
| 5 | 31 | 80 | 435 | 44.9 | 1087 |
| 6 | 0 | 38 | 417 | 14.1 | 185 |

(a) Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10 % en peso, determinado por TGA.

TABLA 8. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros *N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

| Nº | % de imida en alimentación ^a | Rendimiento (%) | % de imida en copolímero ^b | $M_n \times 10^{-5}$ ^c | M_w/M_n |
|----|---|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | 100 | 88 | 100 | 1.8 | 2.1 |
| 2 | 90 | 88 | 94 | 2.3 | 2.5 |
| 3 | 70 | 79 | 88 | 3.0 | 2.5 |
| 4 | 50 | 82 | 63 | 2.6 | 2.4 |
| 5 | 30 | 52 | 15 | 1.2 | 2.6 |

(a) La temperatura de reacción de copolimerización es 80 °C utilizando **7a** como catalizador.

(b) Determinado por RMN-¹H. (c) Determinado por GPC con estándares de poliestireno.

TABLA 9. Copolimerización de los comonómeros *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

| Nº | % de imida en copolímero | Tg (°C) (TMA) | T de inicio de descomposición ^a (°C) | Esfuerzo a la tensión (MPa) | Modulo de Young (MPa) |
|----|--------------------------|---------------|---|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 | 233 | 437 | 80.7 | 1902 |
| 2 | 94 | 169 | 442 | 75.4 | 1859 |
| 3 | 88 | 167 | 439 | 66.7 | 1636 |
| 4 | 63 | 135 | 439 | 59.3 | 1488 |
| 5 | 15 | 83 | 437 | 33.7 | 1170 |

(a) Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10 % en peso, TGA.

TABLA 10. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros *N*-fenil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

| Nº | % de imida en alimentación ^a | rendimiento (%) | % de imida en copolímero ^b | $M_n \times 10^{-5}$ ^c | M_w/M_n |
|----|---|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | 100 | 82 | 100 | 2.7 | 2.5 |
| 2 | 90 | 86 | 93 | 1.8 | 2.5 |
| 3 | 70 | 89 | 90 | 1.0 | 2.1 |
| 4 | 50 | 53 | 37 | 1.2 | 2.6 |
| 5 | 30 | 57 | 28 | 1.8 | 2.5 |

(a) La temperatura de reacción de copolimerización es 65 °C utilizando **7a** como catalizador.

(b) Determinado por RMN-¹H. (c) Determinado por GPC con estándares de poliestireno.

TABLA 11. Copolimerización de los comonómeros *N*-ciclohexil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

| Nº | % de imida en copolímero | Tg (°C) (TMA) | T de inicio de descomposición ^a (°C) | Esfuerzo a la tensión (MPa) | Modulo de Young (MPa) |
|----|--------------------------|---------------|---|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 | 129 | 453 | 56.9 | 1429 |
| 2 | 93 | 115 | 482 | 54.1 | 1257 |
| 3 | 90 | 108 | 468 | 53.4 | 1162 |
| 4 | 37 | 80 | 463 | 39.4 | 820 |
| 5 | 28 | 76 | 460 | 38.2 | 700 |

(a) Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10 % en peso, TGA.

TABLA 12. Propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros *N*-ciclohexil norbornilen-5,6-dicarboxiimida y norbornileno.

5. PERMEABILIDAD A GASES

En el presente trabajo se realizaron medidas de los coeficientes de permeabilidad de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, bióxido de carbono, metano, etano y etileno en los homopolímeros **9a**, **9b** y **9c** y en el copolímero **10c** con las siguientes relaciones molares de los comonomeros de dicarboxiimida y norbornileno: 70/30, 50/50 y 30/70. Con estas medidas de permeabilidad se determinaron los valores de permselectividad a gases de las membranas preparadas con los polímeros sintetizados.

Las membranas de los polímeros se prepararon directamente por evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. La evaporación del disolvente se realizó sobre un pequeño contenedor cilíndrico con un disco metálico poroso en el fondo, el cual se utilizó como soporte de las membranas en las mediciones de permeación. El grosor adecuado para las membranas es de 380 μm con una área efectiva de 0.971 cm^2 .

En la Tabla 13 se observan valores del coeficiente de permeabilidad de la membranas preparadas con los polímeros **9a**, **9b**, **9c** y el copolímero **10c**. Todas las membranas presentan casi el mismo comportamiento cuando el gas permeante es nitrógeno, monóxido de de carbono, metano y etileno. El hidrógeno tiene el coeficiente de permeabilidad más alto seguido de CO_2 y O_2 . Se puede establecer la siguiente tendencia en la permeabilidad: $P(\text{H}_2) \gg P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{N}_2) \cong P(\text{CO}) \cong P(\text{C}_2\text{H}_4) \cong \text{CH}_4 > P(\text{C}_2\text{H}_6)$.

Los valores de los coeficientes de permabilidad de los gases en estudio presentan una dependencia significativa en la estructura química de las membranas. Así, el mayor y menor valor del coeficiente de permeabilidad de hidrógeno se presenta en el copolímero **10c**. El valor más alto lo tiene el copolímero cuyo contenido del comonomero de imida es de 70 % y el valor más bajo el copolímero con un contenido de comonomeros de 50/50. Este comportamiento sin duda se debe a una mayor densidad de empacamiento del

copolímero con 70 % del comonómero de dicarboxiimida. En general, la permeabilidad del hidrógeno en las membranas presenta la siguiente tendencia: $P(\text{H}_2, \mathbf{10c} \text{ 70/30}) > P(\text{H}_2, \mathbf{9b}) > P(\text{H}_2, \mathbf{9c}) \cong P(\text{H}_2, \mathbf{10c} \text{ 30/70}) > P(\text{H}_2, \mathbf{9a}) \cong P(\text{H}_2, \mathbf{10c} \text{ 50/50})$. El coeficiente de permeabilidad de las otras membranas no necesariamente siguen una tendencia similar.

Los valores de coeficientes de difusión de los gases utilizados en las membranas preparadas con los homopolímeros y copolímeros **10c** se muestran en la Tabla 14. En la tabla se puede observar que el hidrógeno presenta un coeficiente de difusión mucho mayor que los otros gases. La alta permeabilidad del hidrógeno en las membranas se debe principalmente a un valor alto de la difusión, D , lo que a su vez depende de una menor solubilidad del gas en los materiales. Independientemente del tipo de membrana, el coeficiente de difusión presenta la siguiente tendencia: $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) \cong D(\text{N}_2) \cong D(\text{CO}) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) \cong D(\text{C}_2\text{H}_6)$. Como efecto de la estructura de las membranas sobre el coeficiente de difusión del hidrógeno, se observa la siguiente tendencia: $D[\text{H}_2, \mathbf{10c}(30/70)] > D[\text{H}_2, \mathbf{10c}(70/30)] > D[\text{H}_2, \mathbf{10c}(50/50)] > D[\text{H}_2, \mathbf{9b}] > D[\text{H}_2, \mathbf{9c}] > D[\text{H}_2, \mathbf{9a}]$.

| Gas | 9a | 9b | 9c | 10c(70/30) | 10c(50/50) | 10c(30/70) |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H ₂ | 10.98 | 16.09 | 12.80 | 18.23 | 10.65 | 12.24 |
| O ₂ | 1.44 | 2.13 | 1.59 | 1.92 | 1.21 | 1.40 |
| N ₂ | 0.31 | 0.61 | 0.50 | 0.60 | 0.22 | 0.43 |
| CO | 0.52 | 1.04 | 0.51 | 0.92 | 0.37 | 0.54 |
| CO ₂ | 11.44 | 18.11 | 8.39 | 8.13 | 5.11 | - |
| CH ₄ | 0.54 | 1.12 | 0.58 | 0.96 | 0.42 | 0.60 |
| C ₂ H ₆ | 0.09 | 0.13 | 0.068 | 0.41 | 0.14 | - |
| C ₂ H ₄ | 0.58 | 0.99 | 0.48 | 0.58 | 0.48 | - |

TABLA 13. Coeficiente de permeabilidad a diferentes gases de las membranas en barreras [1 barrera = $10^{-10} \text{cm}^3 \text{ (STP)cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$].

Se puede observar en la Tabla 14 que el coeficiente de difusión del hidrógeno depende de la concentración del comonomero de norbornileno en el copolímero. El copolímero con mayor contenido del comonomero de norbornileno presenta una mayor difusión.

| Gas | 9a | 9b | 9c | 10c(70/30) | 10c(50/50) | 10c(30/70) |
|-------------------------------|-------|-------|-------|------------|------------|------------|
| H ₂ | 132 | 212 | 160 | 323 | 244 | 2060 |
| O ₂ | 6.26 | 10.41 | 6.38 | 5.81 | 11.21 | 8.30 |
| N ₂ | 2.24 | 3.41 | 3.28 | 1.03 | 2.15 | 0.583 |
| CO | 1.36 | 2.83 | 2.00 | 1.27 | 3.15 | 1.42 |
| CO ₂ | 1.82 | 3.36 | 2.39 | 2.10 | 3.64 | - |
| CH ₄ | 0.730 | 1.67 | 0.94 | 0.753 | 1.08 | 0.624 |
| C ₂ H ₆ | 0.416 | 1.69 | 0.687 | 0.670 | 0.469 | - |
| C ₂ H ₄ | 0.281 | 0.788 | 0.838 | 0.297 | 0.467 | - |

TABLA 14. Coeficiente de difusión de diferentes gases en las membranas en $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

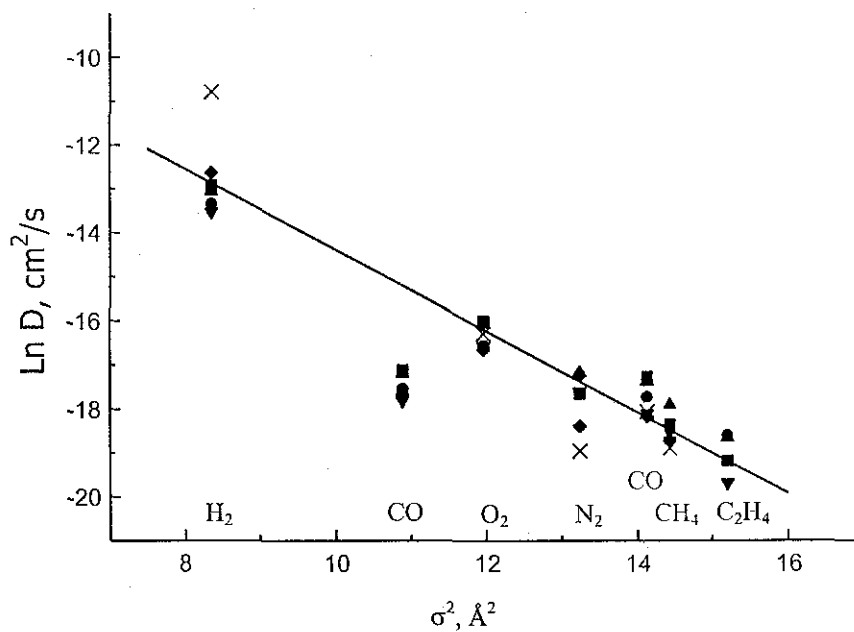


FIGURA 36. Logaritmo natural del coeficiente de difusión de los gases como una función del cuadrado de sus diámetros cinéticos para las diferentes membranas: (▼) 9a, (▲) 9b, (•) 9c, (♦) 10c(70/30), (■) 10c(50/50), (x) 10c(30/70).

Es de esperarse que moléculas de gas permeante de gran tamaño, a demás de interacciones polares, presenten un coeficiente de difusión bajo. En la Figura 36 se grafican valores del coeficiente de difusión como una función del tamaño del gas. A medida que el diámetro cinético del gas permeante se incrementa, el coeficiente de difusión D disminuye.^{229,230,241} En este sentido, en la Figura 36 se muestra una buena concordancia entre los valores de D y el diámetro cinético. Excepto para el bióxido de carbono, los valores de coeficiente de difusión para los otros gases caen muy bien en la línea recta de regresión. El tamaño de una molécula de gas permeante se estima a partir del diámetro de colisión Lennard-Jones (σ_c), el cual se determina de las interacciones moleculares del gas. El tamaño también se estima del diámetro cinético (σ_k) el cual es muy cercano al tamaño de tamizado molecular de la molécula.²⁴² Estos dos parámetros se aceptan ampliamente para la difusividad en el estado vítreo y en el estado ahulado respectivamente. Excepto para bióxido de carbono, los dos diámetros son muy similares, además de que las interacciones repulsivas entre la molécula polar del CO_2 y la polaridad de la matriz polimérica disminuyen la difusión del gas a través de la membrana.

Como mencionamos anteriormente, el coeficiente de difusión D es un parámetro cinético y está relacionado a la movilidad de un segmento del polímero, mientras que el coeficiente de solubilidad S es un parámetro termodinámico el cual depende de las fuerzas de interacción polímero-polímero. Puesto que D y S se ven afectados de diferente manera por variables tales como la concentración y el tipo del gas y puesto que el comportamiento de la permeación depende tanto de S como de D , el coeficiente de permeabilidad se puede expresar como una combinación del coeficiente de difusión D del gas disuelto en el polímero y la solubilidad del gas:

$$P = DS$$

A partir de esta relación se determinaron los valores de los coeficientes de solubilidad para los diferentes gases en las membranas. Los valores de solubilidad se presentan en la Tabla 15.

Los gases con la solubilidad más alta son el bióxido de carbono y el etileno, mientras que el hidrógeno, que tiene el coeficiente de difusión más alto, posee el coeficiente de solubilidad más bajo. De la Tabla 15 se puede observar que el coeficiente de solubilidad para el hidrógeno es dos órdenes de magnitud más pequeño que el coeficiente para el bióxido de carbono. En general los coeficientes de solubilidad presentan la siguiente tendencia: $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{CH}_4) > S(\text{CO}) > S(\text{O}_2) \cong S(\text{N}_2) \cong S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{H}_2)$. El valor del coeficiente de solubilidad relativamente alto del etileno en comparación con el etano es el responsable del coeficiente de permeabilidad relativamente alto para este hidrocarburo insaturado, en comparación con el coeficiente de permeabilidad del etano.

| Gas | 9a | 9b | 9c | 10c(70/30) | 10c(50/50) | 10c(30/70) |
|-------------------------------|------|------|------|------------|------------|------------|
| H ₂ | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| O ₂ | 0.23 | 0.20 | 0.25 | 0.33 | 0.10 | 0.16 |
| N ₂ | 0.13 | 0.17 | 0.15 | 0.58 | 0.10 | 0.73 |
| CO | 0.38 | 0.36 | 0.25 | 0.72 | 0.11 | 0.38 |
| CO ₂ | 6.28 | 5.39 | 3.51 | 3.87 | 1.40 | - |
| CH ₄ | 0.73 | 0.67 | 0.61 | 1.27 | 0.38 | 0.96 |
| C ₂ H ₆ | 0.21 | 0.07 | 0.09 | 0.61 | 0.29 | - |
| C ₂ H ₄ | 2.06 | 1.25 | 0.57 | 1.95 | 1.02 | - |

TABLA 15. Coeficientes de solubilidad de los gases en las diferentes membranas [en 10⁻² cm³ (STP)/ cm³ de polímero·cm Hg].

Por otro lado, la eficiencia de permselectividad de una membrana para transportar un gas A con respecto al gas B se define como:

$$\alpha(A/B) = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{D(A) S(A)}{D(B) S(B)}$$

Las selectividades de las membranas a hidrógeno con respecto a etano, etileno, metano y monóxido de carbono no presentan una clara correlación con los coeficientes de permeabilidad respectivos (Tabla 16). De hecho no se observa la regla de que a menor permeabilidad mayor permselectividad.

| | 9a | 9b | 9c | 10c(70/30) | 10c(50/50) | 10c(30/70) |
|---|-----------|-----------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| H ₂ /O ₂ | 7.63 | 7.55 | 8.05 | 9.50 | 8.80 | 8.74 |
| H ₂ /N ₂ | 35.42 | 26.37 | 25.60 | 30.38 | 48.41 | 28.46 |
| H ₂ /CO | 21.11 | 15.47 | 25.10 | 19.81 | 28.78 | 22.66 |
| H ₂ /CO ₂ | 0.96 | 0.88 | 1.53 | 2.24 | 2.08 | - |
| H ₂ /CH ₄ | 20.33 | 14.36 | 22.07 | 19.00 | 25.36 | 20.40 |
| H ₂ /C ₂ H ₆ | 122.00 | 123.77 | 188.23 | 44.46 | 76.07 | - |
| H ₂ /C ₂ H ₄ | 18.93 | 16.25 | 26.66 | 31.43 | 22.18 | - |

TABLA 16. Coeficientes de selectividad de las membranas a H₂ con respecto a diferentes gases.

Como se muestra en la Figura 37 la selectividad del hidrógeno con respecto a etano se incrementa conforme aumenta el coeficiente de permeabilidad del hidrógeno en las membranas alcanzando un máximo para la membrana del polímero **9c**, luego disminuye al seguir aumentando el coeficiente de permeabilidad. Ya se ha mencionado con anterioridad que el proceso de difusión es el responsable de la elevada selectividad de las membranas hacia hidrógeno. La baja solubilidad del hidrógeno en las membranas juega un papel menor en este caso.

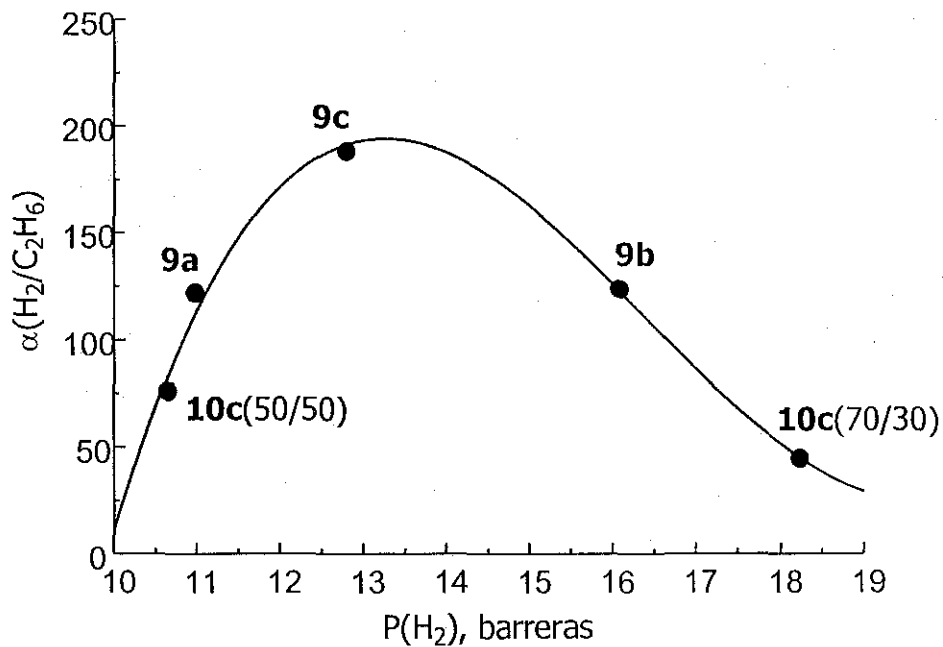


FIGURA 37. Coeficiente de selectividad de hidrógeno con respecto a etano como una función de la permeabilidad de hidrógeno en las membranas.

En la Figura 38 se encuentran graficados los valores de $\alpha(H_2/N_2)$, $\alpha(H_2/CO)$, $\alpha(H_2/CH_4)$, $\alpha(H_2/C_2H_4)$ y $\alpha(H_2/O_2)$ como una función del coeficiente de permeabilidad del hidrógeno. Es importante hacer notar que todas las membranas son altamente selectivas a hidrógeno con respecto a etano. Los valores de selectividad $\alpha(H_2/C_2H_6)$ observados para las membranas de los homopolímeros y copolímeros (Tabla 16) son mucho más altos que aquellos encontrados para poliviniltrimetilsilano (PVTMS), poli-5-trimetilsililnorbornileno (PTMSNB) y polinorbornilenos que contienen flúor, como por ejemplo poli[5,5'-difluoro-6,6'-bis(trifluorometil)norbornileno] (PFMNB).^{235,236} En la Tabla 17 se muestran los valores de selectividad para algunos pares de gases de los polímeros PVTMS, PTMSNB, PFMNB, polinorbornileno (PNB) y los polímeros **9b** y **9c**. Cabe hacer mención que al PVTMS se le ha considerado como un estándar de polímeros rígidos altamente permeables. Sin embargo las membranas de PVTMS no son prácticas para la separación de muchos gases ya que son solubles en

hidrocarburos y son muy sensibles a cualquier impureza de hidrocarburo presente en flujos industriales.²³⁵ Las membranas preparadas con los polímeros sintetizados en este trabajo no presentan ese inconveniente.

| Polímero | H ₂ /N ₂ | H ₂ /CH ₄ | H ₂ /C ₂ H ₆ | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /CH ₄ | CO ₂ /N ₂ |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| PNB ^a | 14.4 | 8.6 | 15.0 | 1.9 | 6.3 | 10.2 |
| PVTMS ^a | 18.7 | 11.5 | 20.0 | 4.0 | 10.0 | 16.2 |
| PTMSNB ^a | 19.5 | 8.2 | 20.0 | 4.1 | 5.2 | 12.4 |
| PFMNB ^a | 9.8 | 12.7 | 2.5 | 2.9 | 15.4 | 11.7 |
| 9b | 26.4 | 14.4 | 123.8 | 3.5 | 16.2 | 29.7 |
| 9c | 25.6 | 22.1 | 188.2 | 3.2 | 14.5 | 16.8 |

(a) de la referencia 235,236

TABLA 17. Coeficientes de selectividad de derivados de polinorbornileno.

Las selectividades de hidrógeno con respecto a metano y a nitrógeno de nuestros polímeros son también más altos que las selectividades de los polinorbornilenos reportados en la literatura. Por otro lado los valores de $\alpha(O_2/N_2)$ son muy parecidos a los reportados para PVTMS, PTMSNB y PFMNB y los valores de $\alpha(CO_2/CH_4)$ y $\alpha(CO_2/N_2)$ son ligeramente más altos.

De la Tabla 16 se puede observar que los valores de $\alpha(H_2/CO)$, $\alpha(H_2/CH_4)$ y $\alpha(H_2/C_2H_4)$ son muy similares para todas las membranas y no muestran una clara dependencia con el tipo de membrana.

La baja permselectividad de las membranas a hidrógeno con respecto a bióxido de carbono se debe a que el coeficiente de solubilidad del CO₂ es mucho más alto que el de H₂ (Tabla 15) no obstante el coeficiente de difusión tan alto que presenta el hidrógeno en las membranas (Tabla 14).

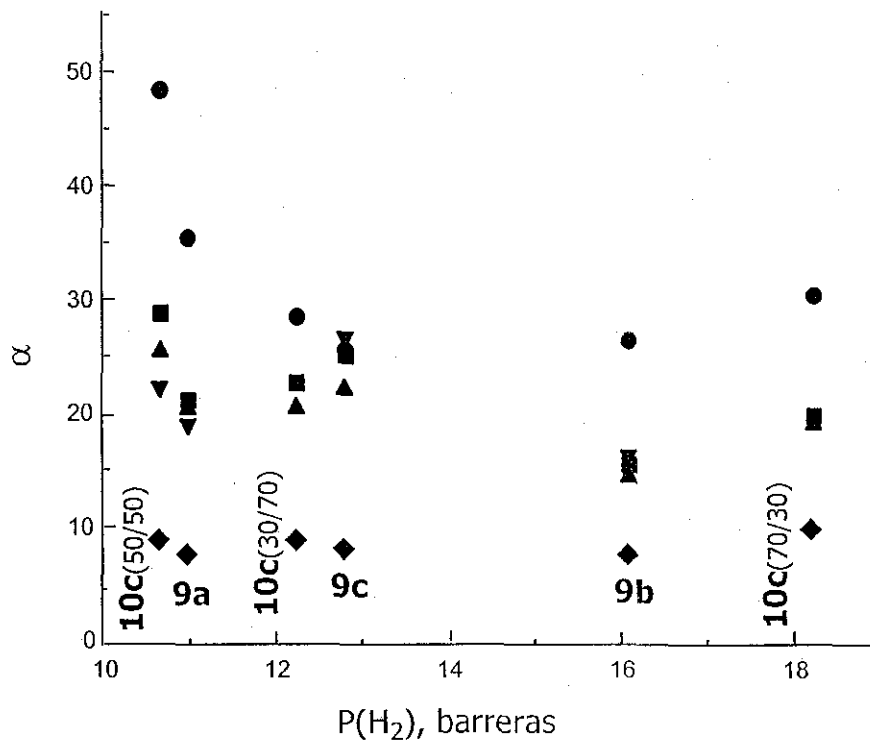


FIGURA 38. Variación de los coeficientes de selectividad con respecto al coeficiente de permeabilidad del hidrógeno en las diferentes membranas. $\alpha(H_2/N_2)$ (•), $\alpha(H_2/CO)$ (▪), $\alpha(H_2/CH_4)$ (▲), $\alpha(H_2/C_2H_4)$ (▼) y $\alpha(H_2/O_2)$ (◆).

En la Figura 39 se encuentran graficados los valores de permselectividad del oxígeno con respecto a nitrógeno como una función del coeficiente de permeabilidad del oxígeno. Las dos membranas menos permeables tanto al oxígeno como al nitrógeno, la del homopolímero **9a** y del copolímero **10c** 50/50, tienen los valores más altos de selectividad $\alpha(O_2/N_2)$, 4.65 y 5.50 respectivamente. En la Tabla 15 se puede observar que para las membranas de estos polímeros los coeficientes de solubilidad, tanto para el oxígeno como para el nitrógeno son similares, por lo que el proceso de difusión es el responsable del valor alto de selectividad de oxígeno con respecto a nitrógeno, $\alpha(O_2/N_2)$, mostrado por estas membranas. Estos valores de permselectividad hacen de estas membranas ser apropiadas para la separación de oxígeno de nitrógeno. Además

los valores de selectividad $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$, $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ y $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6)$ son altos en comparación con los valores de membranas de aplicación industrial. Estos resultados hacen a nuestras membranas muy atractivas para aplicaciones petroquímicas.

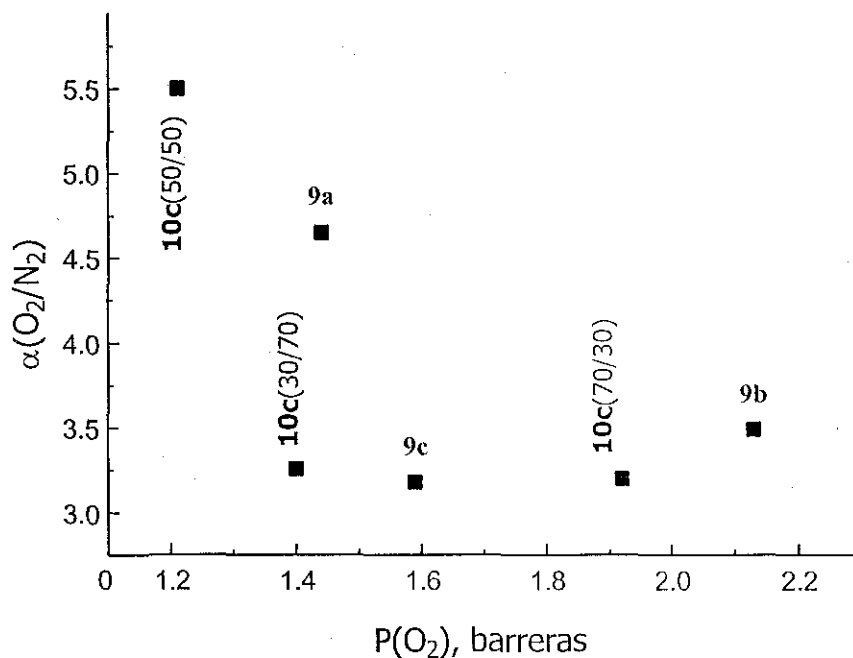


FIGURA 39. Permeabilidad del oxígeno con respecto al nitrógeno como una función del coeficiente de permeabilidad del oxígeno en las membranas.

V. CONCLUSIONES

⊗ Se preparó el anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico con un alto contenido de isómero exo (96-98 %) mediante la reacción de Diels–Alder entre el anhídrido maleico y ciclopentadieno; a través de la reacción de este anhídrido y la correspondiente amina se sintetizaron nuevos monómeros: *N*-ciclohexil y *N*-adamantil norbornilen-5,6-dicarboxiimida.

⊗ Con los monómeros preparados se sintetizaron polímeros con alto rendimiento. Estos polímeros son solubles y forman películas transparentes y duras desde disolventes porogénicos como cloroformo y tolueno. Estas películas tienen buenas propiedades mecánicas y térmicas para su aplicación como membranas.

⊗ Se han logrado preparar copolímeros al azar con los nuevos monómeros de dicarboxiimida derivados de norbornileno y norbornileno. Estos copolímeros presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) en un intervalo desde 38 °C hasta 271 °C. Los valores de T_g de los copolímeros se encuentran entre los valores de T_g de los homopolímeros de las dicarboxiimidias y el homopolímero del norbornileno.

⊗ Tanto en las reacciones de copolimerización como en las de homopolimerización se utilizaron con éxito catalizadores de complejos simples de rutenio.

⌘ Se prepararon catalizadores de nueva generación de complejos rutenio-vinilideno utilizando tres diferentes acetilenos terminales como fuente de carbenos.

⌘ Con los homopolímeros y copolímeros se prepararon membranas para la separación de gases como N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 y C_2H_6 .

⌘ Las membranas preparadas tanto de los homopolímeros como de los copolímeros presentan características de selectividad fuertemente dependientes de la naturaleza de los gases a separar.

⌘ Las membranas muestran una alta selectividad para la separación de hidrógeno de nitrógeno, de monóxido de carbono. Así mismo las membranas muestran una alta selectividad para la separación de hidrógeno de hidrocarburos saturados e insaturados. Estas propiedades hace de nuestros polímeros muy atractivos para su aplicación en petroquímica.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- 1). Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337.
- 2). Anderson A.W.; Merckling M.G. (du Pont de Nemours & Co.).
1955 USA 2721189.
- 3). Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170.
- 4). Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327.
- 5). Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133.
- 6). Calderon, N. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127.
- 7). Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A. *J. Polym Sci. A-1*, **1967**, *5*, 2209.
- 8). Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*
1968, 633.
- 9). Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*
Academic Press **1997**.
Allen, G.; Bevington, J. C. Ed. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon
Press **1989**.
- 10). Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036.
- 11). Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012.
- 12). Buchmeiser, M. R. *Chem Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- 13). Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L. *J. Mol. Catal.* **1967**, *7*, 269.
- 14). Lewandos, G. S.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 789.
- 15). Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538.

- 16). Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Science* **1989**, *243*, 907.
- 17). Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- 18). Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
- 19). Grubbs, R. H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478.
- 20). Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.
- 21). Katz, T. J.; McGinnis, J.; Altus, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 606.
- 22). Cardin, D. J.; Doyle, M. C.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 927.
- 23). Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Chem.* **1974**, *216*, 807.
- 24). Dolgoplosk, B. A. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 193.
- 25). Casey, C. P.; Anderson, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.
- 26). Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1903.
- 27). Ofstead, E. A.; Lawrence, J. P.; Semyek, M. L.; Calderon, N. *J. Catal.* **1980**, *8*, 227.
- 28). Garnier, F.; Krausz, P.; Dubois, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, 195.
- 29). Tanaka, K.; Miyahara, K.; Tanaka, K. *Chem. Lett.* **1980**, 623.
- 30). Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 21.
- 31). Witte, J.; Hoffmann, M. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 641.
- 32). Scott, K. W.; Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A.; Ward, J. P. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* **1969**, *91*, 399.
- 33). Höcker, H.; Musch, R. *Makromol. Chem.* **1972**, *157*, 201.
- 34). Tlenkopatchev, M. A.; Kop'eva, I. A.; Bychkova, N. A.; Korshak, Y. V.; Timofeeva, G. I.; Tinyakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Chem.* **1976**, *227*, 889.
- 35). Kelly, W. J.; Calderon, N. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *A9*, 911.
- 36). Sato, H.; Tanaka, Y.; Taketomi, T. *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 1993.
- 37). Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Zaborowski, G. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1285.

- 38). Korshak, Y. V.; Dolgoplosk, B.,A.; Tlenkopatchev, M.,A. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1977**, *96*, M64.
- 39). Höcker, H.; Reimann, W.; Riebel, K.; Szentivanyi, Z. *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 1707.
- 40). Höcker, H.; Reimann, W.; Rief, L.; Riebel, K.;. *J. Mol. Cat.* **1980**, *8*, 191.
- 41). Reif, L.; Höcker, H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 183.
- 42). Wolovsky, R.; Nir, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 302.
- 43). Ivin, K.J. *In Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry.* Jenkins A.D. and Ledwith A. Eds. Wiley/Interscience, London **1974**.
- 44). Fischer, E. O.; Wagner, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, C21.
- 45). Ivin, K. J.; Lillie, S.; Rooney, J. J. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2787.
- 46). Ivin, K. J.; Bencze, L.; Hamilton, J. G.; Lam, L. M.; Lapienis, G.; Reddy, B. S. R.; Ho, H. T. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 447.
- 47). Fischer, E. D.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- 48). Kroll, W. R.; Doyle, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 839.
- 49). Katz, T. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4251.
- 50). Banks, R. L.; Banasiak, D. S.; Hudson, P. S.; Norell, J. R. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 21.
- 51). Liaw, D-J.; Lin, C-L. *J. Polymer Sci., A, Polymer Chem.* **1993**, *31*, 3151.
- 52). Tebbe F.N., Parshall G.W., Reddy G.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- 53). Howard, T. R.; Lee, J. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876.
- 54). Schrock, R. R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73.
- 55). Schrock, R. R.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Sitzmann, H.; Sita, L. R.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3191.
- 56). Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515.
- 57). Ivin, K. J.; Crees, J.; Osborn, J. B. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351.
- 58). Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Ivin, K. J.; Kenwright, A. M.; Khosravi, E. *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 87.

- 59). Krees, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M. E.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899.
- 60). Gillion, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
- 61). Felman, J.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1.
- 62). Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H-N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899.
- 63). Casey, C. P.; Hornung, N. L.; Kosar, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4908.
- 64). Krees, J.; Osborn, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1585.
- 65). Bencze, L.; Szilagyi, R. *J. Mol. Cat.* **1995**, *505*, 81.
- 66). Upton, T. H.; Rappé, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1206.
- 67). Cundari, T. R.; Gordon, M. S. *Organometallics* **1992**, *11*, 55.
- 68). Tinland, B.; Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2924.
- 69). Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.
- 70). Rappé, A. K.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448.
- 71). Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 157.
- 72). Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- 73). Hughes, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 532.
- 74). Winstein, C. Z. *Chem. Abstr.* **1977**, *86*, 122050.
- 75). Rocklage, S. M.; Fellmann, J. D.; Ruprecht, G. A.; Messerle, L. W.; Schrock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1440.
- 76). Wallace, K. C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 448.
- 77). Wallace, K. C.; Liu, A. H.; Drewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4964.
- 78). Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- 79). Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbin, S. J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- 80). Fox, H. H.; Lee, J-K.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 759.

- 81). Fox, H. H.; Schrock, R. R.; O'Dell, R. *Organometallics* **1994**, *13*, 635.
- 82). Krees, J.; Wesolek, M.; Osborn, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 514.
- 83). Krees, J.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6346.
- 84). Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1816.
- 85). Countorier, J-L.; Paillet, C.; Leconte, M.; Basset, J-M.; Weiss, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 628.
- 86). Johnson, L. K.; Frey, M.; Ullbarri, T. A.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8167.
- 87). van der Schaaf, P. A.; Grove, D. M.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3955.
- 88). van der Schaaf, P. A.; Abbenhuis, R. A. T. M.; van der Noort, W. P. A.; de Graaf, R.; Grove, D. M.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Organometallics* **1994**, *13*, 1433.
- 89). Toreki, R.; Vaughan, G. A.; Schrock, R. R.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 127.
- 90). LaPointe, A. M.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 1875.
- 91). Flatt, B. T.; Gubbs, R. H.; Blanski, R. L.; Calabrese, J. C.; Feldman, J. *Organometallics* **1994**, *13*, 2728.
- 92). Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 93). Wu, Z.; Wheeler, D. R.; Gubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 146.
- 94). Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- 95). Grubbs, R. H.; Hillmyer, M.; Benedicto, A.; Wu, Z. *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.* **1994**, *35*, (1) 688.
- 96). Lynn, D. M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 784.
- 97). Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.

- 98). Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- 99). Feldman, J.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1989**, *8*, 2266.
- 100). Schrock, R. R. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.
- 101). Dall'Asta, G.; Mazzanti, G.; Natta, G.; Porri, L. *Makromol. Chem.* **1962**, *56*, 224.
- 102). Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Cruypelinck, D. *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2637.
- 103). Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Ovenal, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5074.
- 104). Petasis, N. A.; Fu, D-K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7208.
- 105). Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 723.
- 106). Alkema, H. J.; Medema, D.; Wattimena, F. *Chem Abstr.* **1970**, *72*, 81244.
- 107). Kubicek, D. H.; Zuech, E. A. *Chem Abstr.* **1972**, *77*, 100716.
- 108). Natta, G. *Makromol. Chem.* **1962**, *54*, 95.
- 109). Natta, G. *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 163.
- 110). Oshinka, T.; Tabuchi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 211.
- 111). Dall'Asta, G. *J. Polymer Sci.* **1968**, *A-1 6*, 2397.
- 112). Günther, P.; Haas, F.; Marwede, G.; Nützel, K.; Oberkirch, W.; Pampus, G.; Schön, N.; Witte, J. *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, *14*, 87.
- 113). Kurosawa, S. *Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 78679.
- 114). Asakura, K.; Nishimura, M.; Iwasawa, Y. *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 111.
- 115). Thu, C. T.; Bastelberger, T.; Höcher, H. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 279.
- 116). Leconte, M.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7296.
- 117). Lorenz, B.; Rommel, H.; Wahren, M. *Makromol Chem.* **1982**, *22*, 224.
- 118). Goodall, B. L.; McIntosh, L. H.; Rodees, L. F. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 421.
- 119). Michelotti, F. W.; Keaveney, W. P. *J. Polymer Sci.* **1965**, *A3*, 895.
- 120). Ivin, K. J.; Laverty, D. T.; O'Donnell, J. H.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D. *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 1989.

- 121). Alberti, D. T.; Rooney, J. J.; Stewart, A. *J. Catal.* **1976**, *45*, 110.
- 122). Hamilton, J. G.; McKey, O. N. D.; Rooney, J. J.; Gilheany, D. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1600.
- 123). Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121.
- 124). Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.* **1972**, *13*, 897.
- 125). Rinehart, R. E.; Smith, H. P. *J. Polymer Sci., Polymer Lett.* **1965**, *B3*, 1049.
- 126). Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 3097.
- 127). Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 927.
- 128). Hughes, W. B.; Zuech, E. A. *Chem. Abstr.* **1970**, *72*, 99985.
- 129). Leconte, M.; Ben Taarit, Y.; Bilhou, J. L.; Basset, J. M. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 263.
- 130). Taghizadeh, N.; Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Larroche, C.; Laval, J. P.; Lattes, A. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 219.
- 131). Dall'Asta, G.; Motroni, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *16/17*, 51.
- 132). Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I. W.; Carella, G. *Makromol. Chem.* **1966**, *91*, 87.
- 133). Iwasawa, Y.; Ogasawara, S.; Soma, M. *Chem. Lett.* **1978**, 1039.
- 134). Mortreux, A.; Petit, F.; Blanchard, M. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 97.
- 135). Wagner, G. W.; Hanson, B. E. *Organometallics* **1987**, *6*, 2494.
- 136). Zhuang, Q.; Tanaka, K.; Ichikawa, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1477.
- 137). McCann, M.; Coda, E. M. G.; Maddock, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1489.
- 138). Schrock, R. R.; Murdbeck, J. J.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.

- 139). Sunaga, T.; Ivin, K. J.; Hofmeister, G. E.; Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4043.
- 140). Broeders, J.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Khosravi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 343.
- 141). Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; Cho, H-N.; Gibson, V. C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4495.
- 142). Saunders, R. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4347.
- 143). Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2640.
- 144). Schrock, R. R. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447.
- 145). Bencze, L.; Kraut-Vass, A. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 369.
- 146). Ivin, K. J.; Reddy, B. S. R.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1062.
- 147). Balcar, H.; Dosedlová, A.; Petrusová, L. *J. Mol. Catal.* **1992**, *77*, 289.
- 148). Castner, K. F. *Chem. Abstr.* **1977**, *87*, 152726.
- 149). Weiss, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 39.
- 150). Weiss, K.; Goller, R.; Lössel, G. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 267.
- 151). Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3953.
- 152). Chen, Z.; Kornfield, J. A.; Claverie, J. P.; Grubbs, R. H.; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1994**, *35*, 692.
- 153). Schrock, R. R.; De Pue, R. T.; Feldman, J.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Davis, W. M.; Park, L. Y.; Di Mare, M.; Schfield, M.; Anhaus, J.; Walborsky, E.; Evitt, E.; Krüger, C; Betz, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 2262.
- 154). Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7542.
- 155). Hillmyer, M. A.; Lepetit, C.; McGrath, D. V.; Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3345.
- 156). France, M. B.; Grubbs, R. H.; McGrath, D. V.; Paciello, P. A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4742.
- 157). Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Miranda, E.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 405.

- 158). Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, E.; Canseco, M. A.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 385.
- 159). Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 160). Grubbs, R. H.; Novak, B. M.; McGrath, D. M.; Benedicto, A.; France, M. Nguyen, S. T. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 1225.
- 161). Hillmyer, M. A.; Lepetit, C.; McGrath, D. V.; Grubbs, R. H. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 1991.
- 162). Lu, S-Y.; Quayle, P.; Heatley, F.; Booth, C.; Yeates, S. G.; Padget, J. C. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 269.
- 163). Lu, S-Y.; Quayle, P.; Booth, C.; Yeates, S. G.; Padget, J. C. *J. Polym. Int.* **1993**, *32*, 1.
- 164). Lu, S-Y.; Quayle, P.; Heatley, F.; Booth, C.; Yeates, S. G.; Padget, J. C. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2692.
- 165). Feast, W. J.; Harrison, D. B. *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 343.
- 166). Zenkl, E.; Stelzer, F. *J. Mol. Cat.* **1992**, *76*, 1.
- 167). Feast, W. J.; Harrison, D. B. *J. Mol. Cat.* **1991**, *65*, 63.
- 168). Nguyen, S. T.; Grubbs, R.,H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- 169). Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- 170). Wu, Z.; Benedicto, A. D.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4975.
- 171). Robson, D. A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6371.
- 172). Kanaoka, S.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4707.
- 173). Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Canseco, M. A.; Ogawa, T. Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. *5th Pacific Polymer Conference*, **1997**, 451.
- 174). Katayama, H.; Ozawa, F. *Chem. Lett.* **1998**, 67-8.
- 175). Pineda C.A.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakayawa, T. *Polymer J.* **2002**, *34*, 49.

- 176). Wakatsuki, Y.; Yamazaki, H.; Kumegawa, N.; Satoh, T.; Satoh, J. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9604.
- 177). Makovetsky, K. L.; Finkel'shtein, E. Sh.; Ostrovskaya, I. Y.; Portnykh, E. B.; Gorbacheva, L. I.; Golberg, A. I.; Vshakov, N. V.; Yalmpolsky, Y. P. *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 107.
- 178). Guillion, L.; Grubbs R.H. *J. Mol. Catal.* **1998**, *46*, 255.
- 179). Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Science* **1989**, *243*, 907.
- 180). Swager, T. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 894.
- 181). Eleuterio H.S. *US Pat.* 3,074,918 **1957**.
- 182). Katz, T. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4251.
- 183). Katz, T. J.; Ho, T. H.; Shih, N-Y.; Yimg, Y-C.; Stuart, V. I. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2659.
- 184). Dimonie, M.; Coca, S.; Dragutan, V. *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 79.
- 185). Drapeau, A.; Leonard, J.; *Macromolecules* **1985**, *18*, 144.
- 186). Korshak, Y. V.; Korshk, V. V.; Kanischka, G.; Höcker, H. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **1985**, *6*, 685.
- 187). Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Orlov, A. V.; Korshak, V. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *291*, 409.
- 188). Edwards, J. H.; Feast, W. J.; Bott, D. C. *Polymer* **1984**, *25*, 395.
- 189). Park, L. Y.; Schrock, R. R.; Stieglitz, S. G.; Crowe, W. E. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3489.
- 190). Jones, C. A.; Lawrencw, R. A.; Martens, J.; Friend, R. H. *Polymer* **1991**, *32*, 1200.
- 191). Perrot, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3492.
- 192). Swager, T. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4413.
- 193). Lautens, M.; Crudden, C. M.; Abd-el-Aziz, A. S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1425.
- 194). Zhang, N.; Schrickler, S. R.; Wudl, F.; Prato, M.; Maggini, M.; Scorrano, G. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 441.
- 195). Ohm, R. F. *Chemtech.* **1980**, 198.

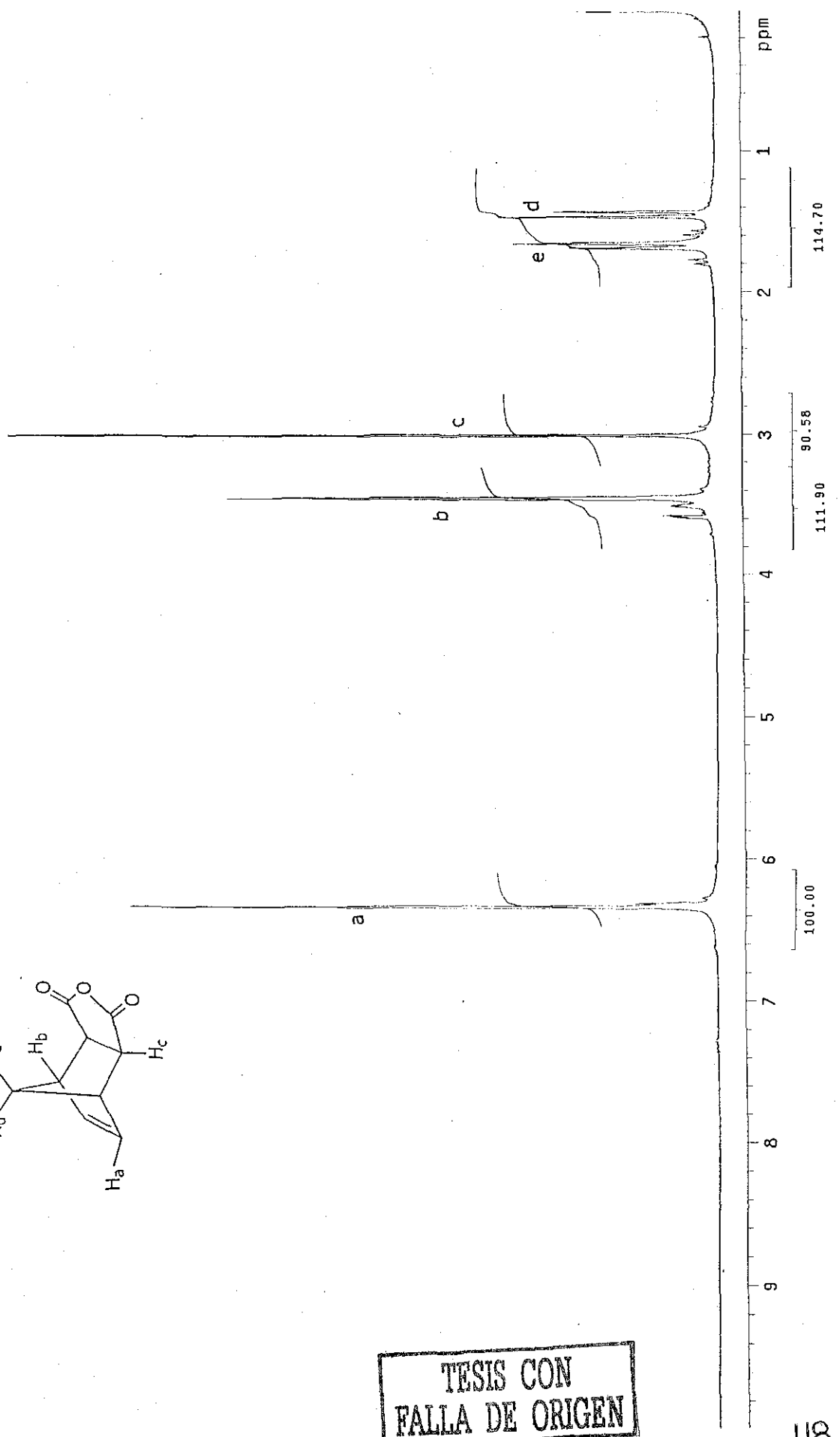
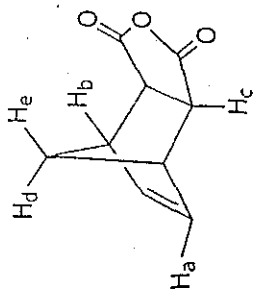
- 196). Streck, R. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 3.
- 197). Sherwood, M. *Chem. Ind. (London)* **1982**, 994.
- 198). Ivin, K. J.; Laverty, D. T.; Rooney, J. J. *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 1545.
- 199). Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, e.; Gabiño, R.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *35*, 547.
- 200). Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Miranda, E.; Fomina, L.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1995**, *27*, 1173.
- 201). Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Fomina, L.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1997**, *29*, 622.
- 202). Solomons T.W.G. *Organic Chemistry* **1992** 5th ed. John Wiley and Sons.
- 203). Castner, K. F.; Calderon, N. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 47.
- 204). Khosravi, E. *J. Mol. Catal. A.* **2000**, *160*, 1.
- 205). Asrar, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5150.
- 206). Baumgarten, H. E. Ed. *Organic Synthesis* **1973**, *5*, John Wiley and Sons N.Y.
- 207). Diels, R.; Alder, G.; Pries, A. *Berichte* **1929**, *62*, 2081.
- 208). Alder, G.; Stein, H. *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 510.
- 209). Roger, A. Ed. *Organic Reactions* **1948**, *IV*, John Wiley and Sons N.Y.
- 210). Shahada, L.; Alarab, H. *J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Sym.* **1994**, *55*, 173.
- 211). Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
- 212). Natta, G.; Dall'Asta, G.; Motroni, G. *J. Polymer Sci., Polymer Lett.* **1964**, *B2*, 349.
- 213). Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3345.
- 214). Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry* **1999**, 6th ed. John Wiley and Sons N.Y.
- 215). Kung B.R. Ed. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **1994**, John Wiley and Sons Eng.
- 216). Maya, G. V.; Pineda, C. A.; Canseco, M-A.; Tlenkopatchev, M. A. *Reactive & Funtional Polymer* **2001**, *49*, 145.

- 217). Pineda, C. A.; Maciel, C. A.; Tlenkopatchev, M. A. *Macromolecules, Chemistry and Physics*. **2002**, *203*, 1811.
- 218). Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A.; López-González, M. M.; Riande, E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4677.
- 219). Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- 220). Trenka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem Res.* **2001**, *34*, 18.
- 221). Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- 222). Winston, H. W. S.; Sirkar, K. K. Ed. *Membrane Handbook* **2001**, ed. Kluwer Academic Publisher Massachusetts.
- 223). Allen, G.; Bevington, J. C. Ed. *Comprehensive Polymer Science* **1989**, *2*, 659 Oxford, Pergamon Press.
- 224). Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* **1975**, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford.
- 225). Stern, S. B.; Frisch, H. L. *Ann. Rev. Mat. Sci.* **1981**, *11*, 523.
- 226). Alfrey, T.; Gurnee, E.F.; Lloyd, W. G. *J. Polym Sci. C* **1966**, *12*, 249.
- 227). Fujita, H.; Kishimoto, A.; Matsumoto, K. *Trans Faraday Soc.* **1960**, *56*, 424.
- 228). Vrentas, J. S.; Duda, J. L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 403, 417.
- 229). Kesting, R. E.; Fritzsche, A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes* Wiley-**1993**, Interscience, N.Y.
- 230). Cabasso, I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* **1987**, *9*, 2nd ed. John Wiley and Sons N.Y.
- 231). Ohya, H.; Kudryavtsev, V. V.; Semenova, S.,I. *Poliimide Membranes* **1996**, Gordon and Breach Publishers, Tokyo.
- 232). Koros, W. J.; Fleming, G. K. *J. Memb. Sci.* **1993**, *83*, 1.
- 233). Stern, S. A. *J. Memb. Sci.* **1994**, *94*, 1.
- 234). Al-Masri, M.; Kricheldorf, H. R.; Fritsch, D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7853.

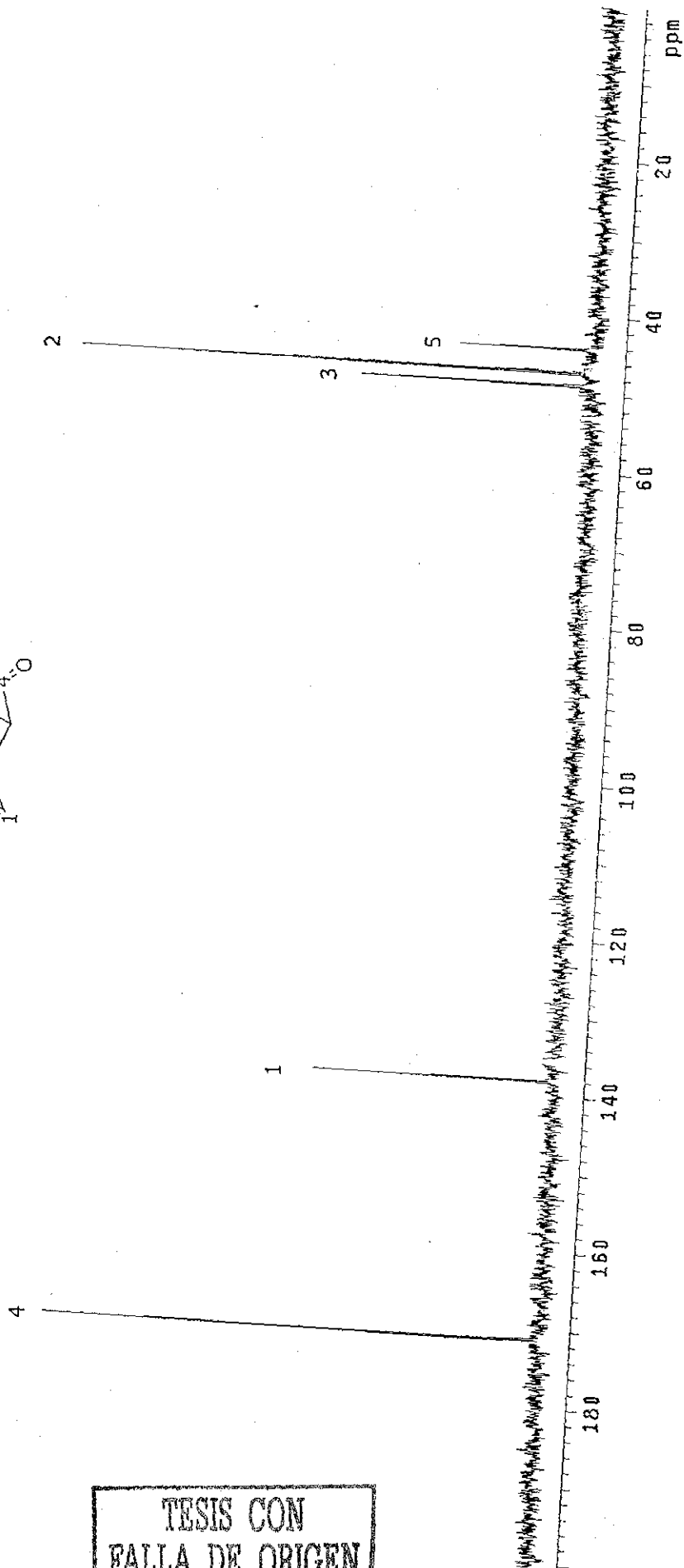
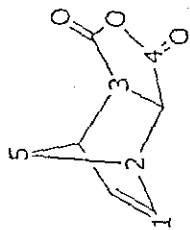
- 235). Yamamoto, H.; Mi, Y.; Stern, S. A. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 2291.
- 236). Stern, S. A.; Mi, Y.; Yamamoto, H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *27*, 1887.
- 237). Bondar, V. I.; Kukharskii, Y. M.; Yampol'skii, Y. P.; Finkelshtein, E. Sh.; Makovetskii, K. L. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1271.
- 238). Yampol'skii, Y. P.; Bespalova, N. B.; Finkelshtein, E. Sh.; Bondar, V. I.; Popov, A. V. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2873.
- 239). Yampol'skii, Y. P.; Finkelshtein, E. Sh.; Makovetskii, K. L.; Bondar, V. I.; Shabtarovich, V. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 349.
- 240). Park, J. Y.; Paul, D. R. *J. Memb. Sci.* **1997**, *125*, 23.
- 241). Yamamoto, H.; Mi, Y.; Stern, S. A. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1989**, *27*, 1887.
- 242). Costello, L. M.; Koros, W. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1994**, *32*, 701.
- 243). Pri-Bar, I.; Buchman, O.; Krolh, H. J. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4418.
- 244). Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3005.
- 245). Vriends, R. C. J.; Van Koton, G.; Vrieze, K. *Inorg. Chimi. Acta* **1978**, *26*, L29.
- 246) Jardine, F. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 1960.

ANEXO

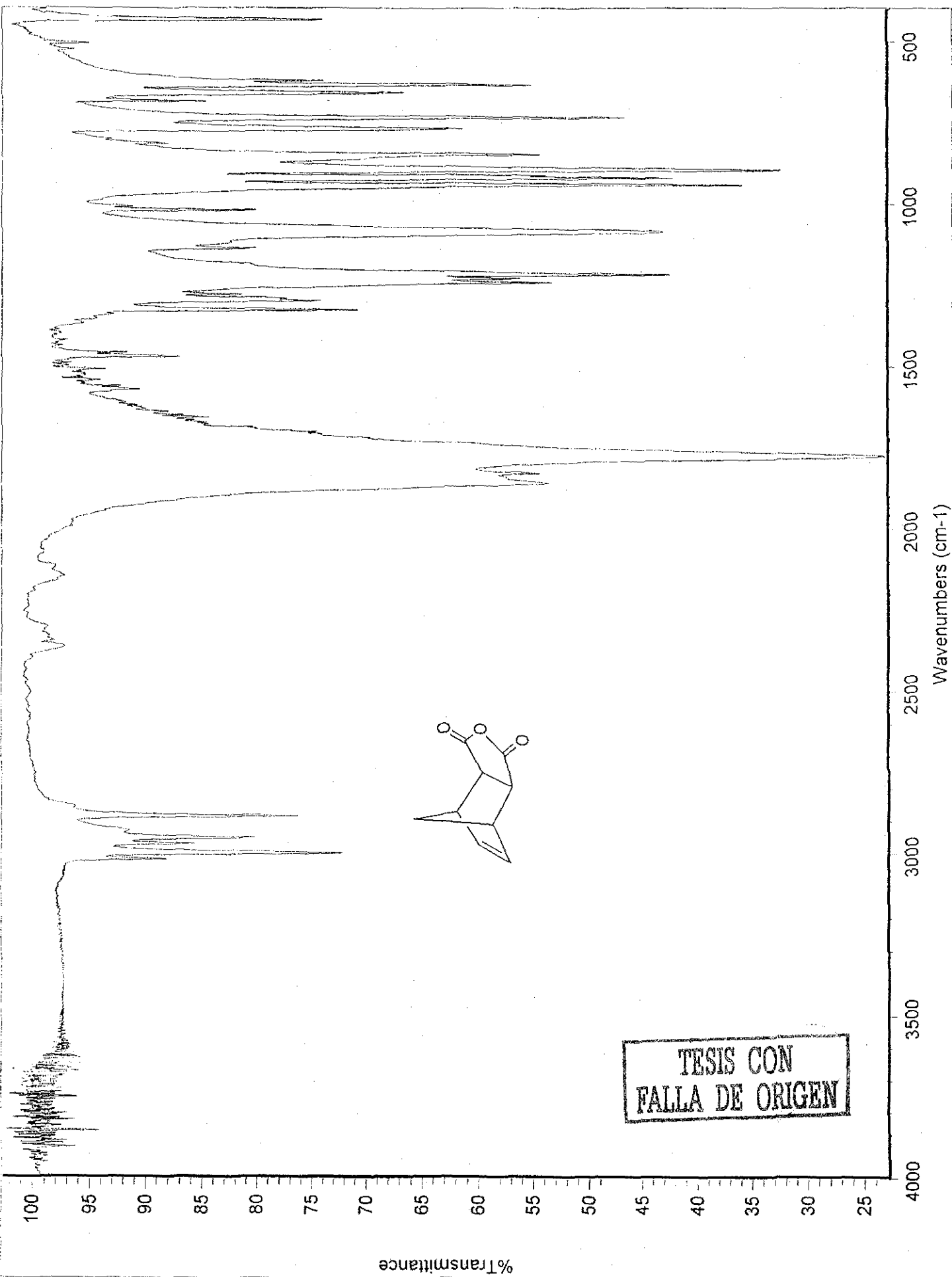
| Espectros de IR., RMN- ¹ H, ¹³ C, ³¹ P. | Pag. |
|---|------|
| Anhídrido de norbornilen-5,6-dicarboxílico | 118 |
| <i>N</i> -fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 121 |
| <i>N</i> -ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 124 |
| <i>N</i> -adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 127 |
| <i>N</i> -fenil-maleimida | 130 |
| <i>N</i> -ciclohexil-maleimida | 133 |
| <i>N</i> -adamantil-maleimida | 136 |
| Anhídrido <i>exo</i> -7-difeniletílidén-norbornilen-5,6-dicarboxílico | 139 |
| <i>Exo</i> -7-difeniletílidén <i>N</i> -fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 142 |
| <i>Exo</i> -7-difeniletílidén <i>N</i> -ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 145 |
| <i>Exo</i> -7-difeniletílidén <i>N</i> -adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida | 148 |
| Poli(<i>N</i> -fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) | 151 |
| Poli(<i>N</i> -ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) | 154 |
| Poli(<i>N</i> -adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) | 157 |
| Copoli(<i>N</i> -fenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) | 160 |
| Copoli(<i>N</i> -ciclohexil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) | 163 |
| Copoli(<i>N</i> -adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida/norbornileno) | 166 |
| RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ | 169 |
| RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ =C=CHC ₆ H ₅ | 170 |
| RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ =C=CHSi(CH ₃) ₃ | 172 |
| RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ =C=CHC(CH ₃) ₃ | 174 |



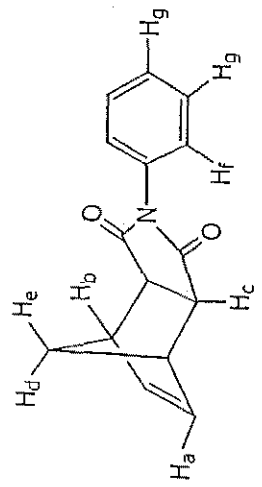
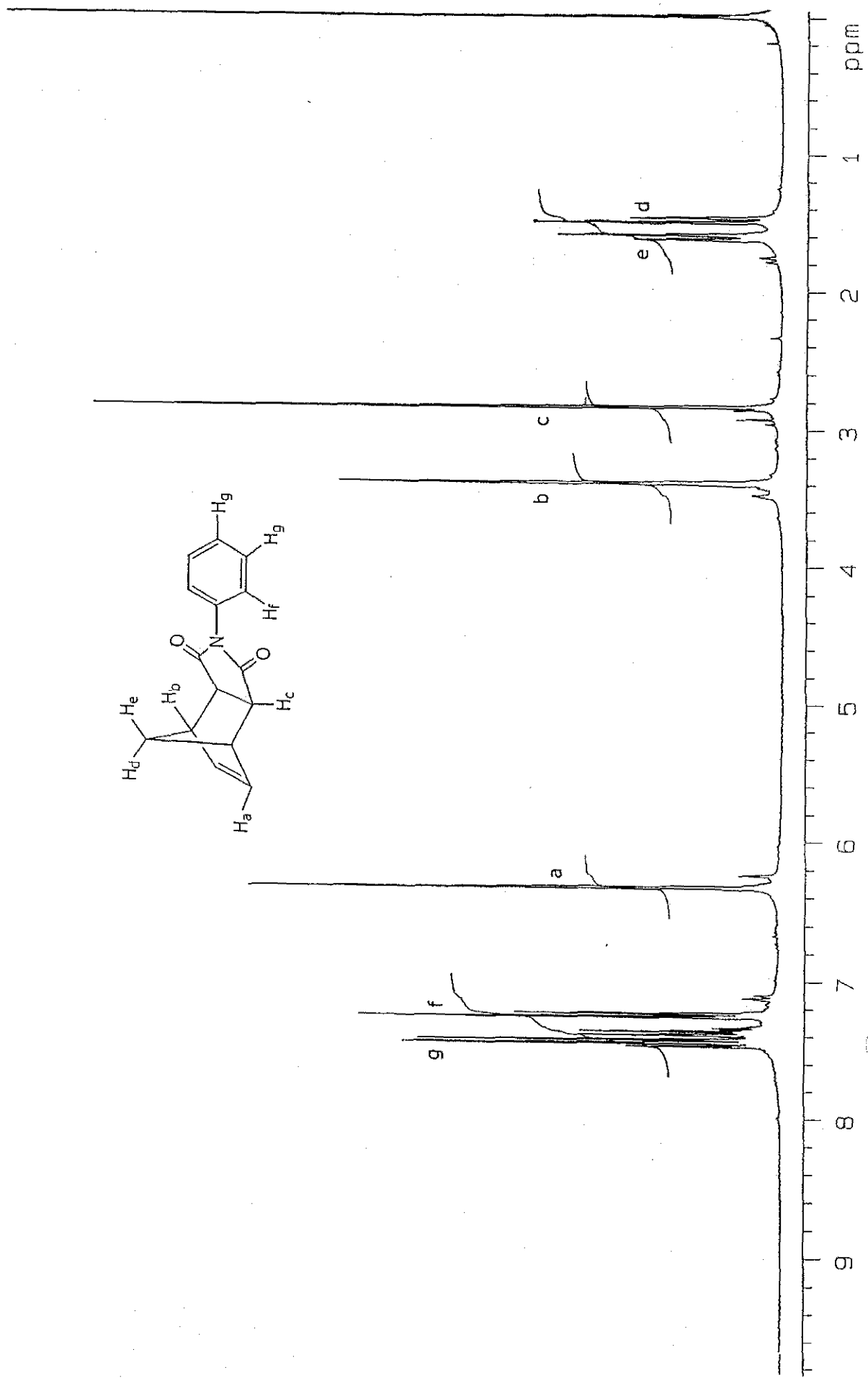
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



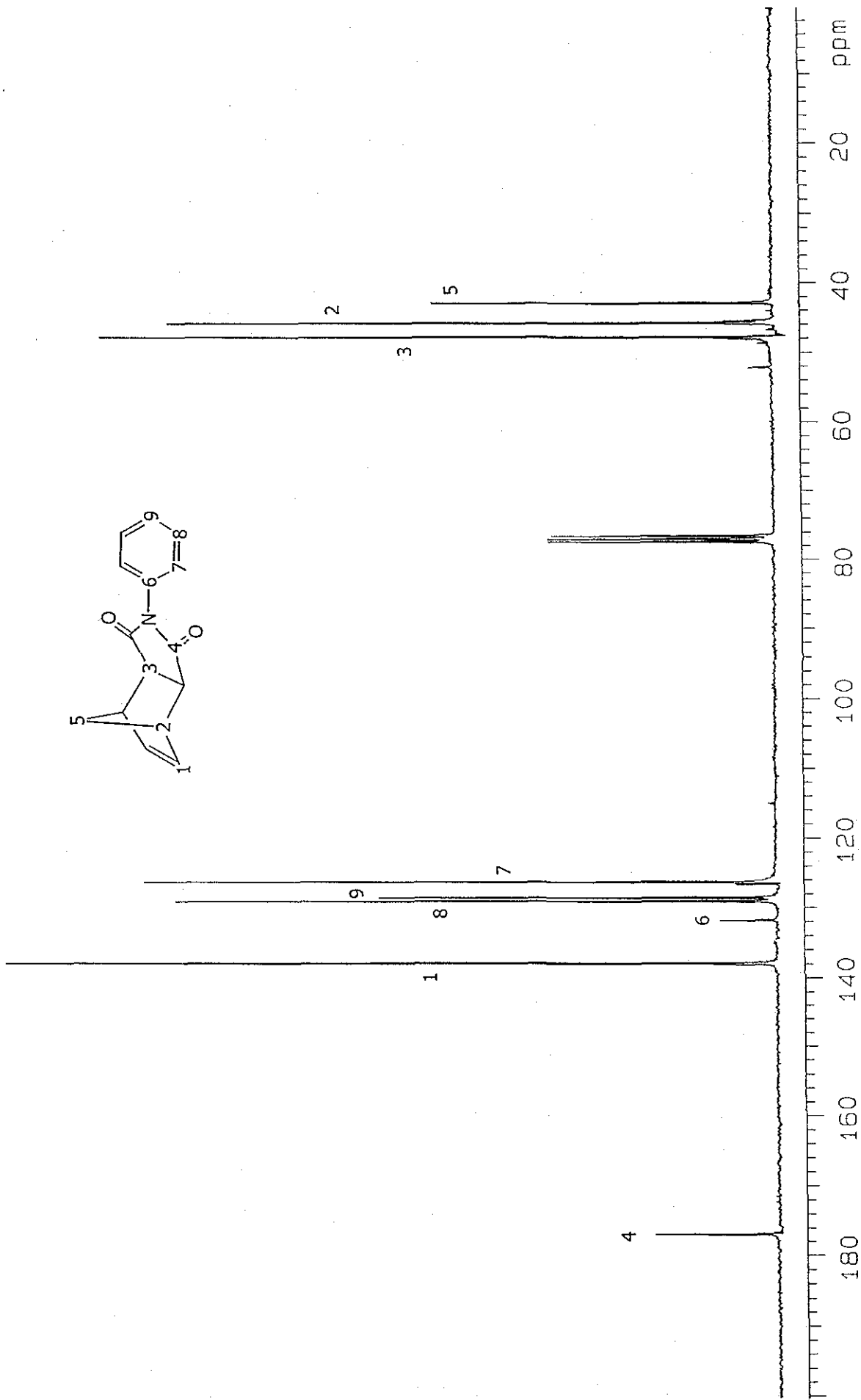
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



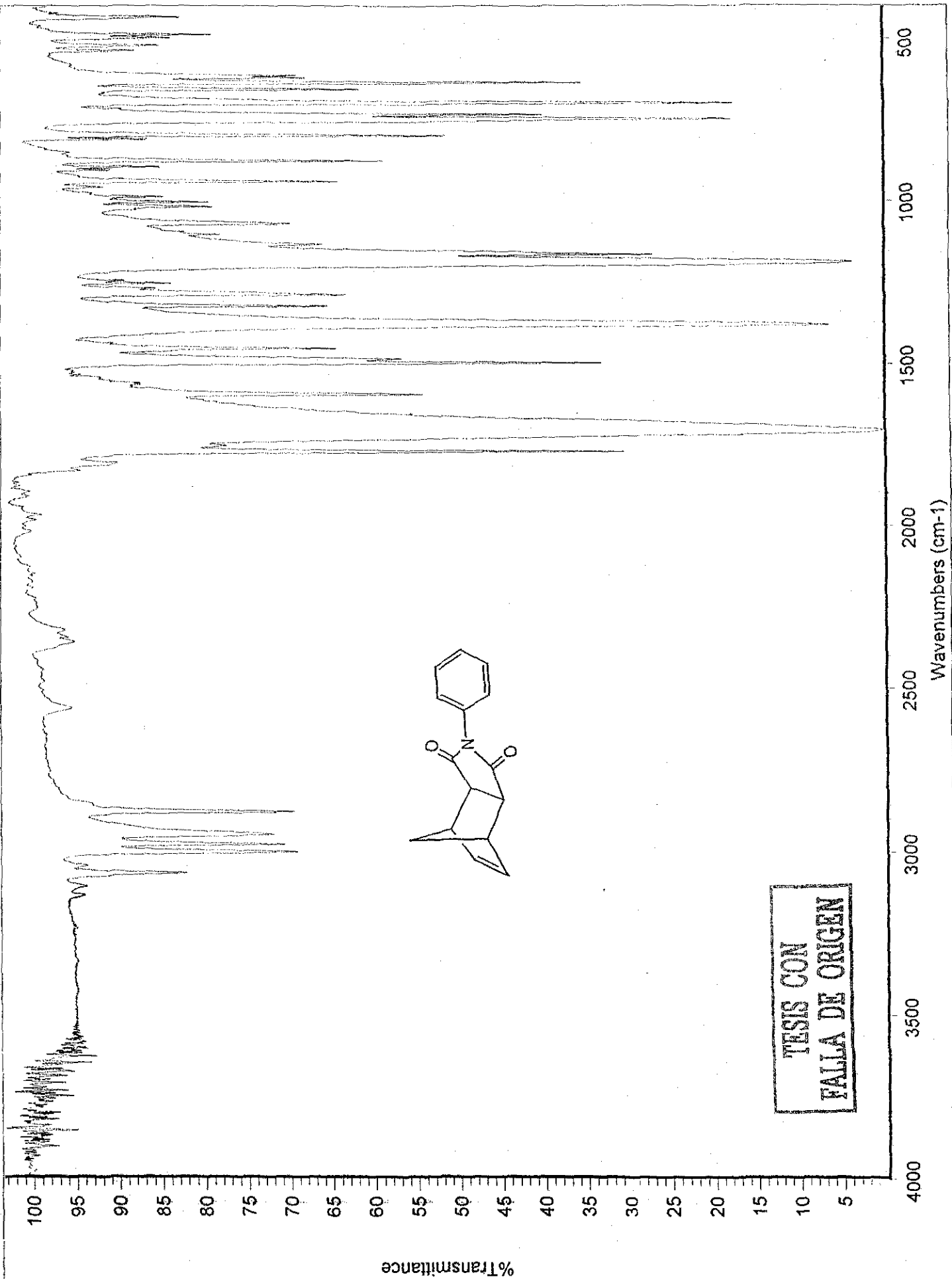
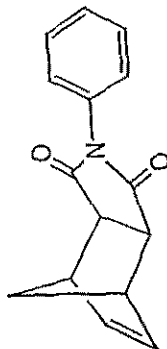
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



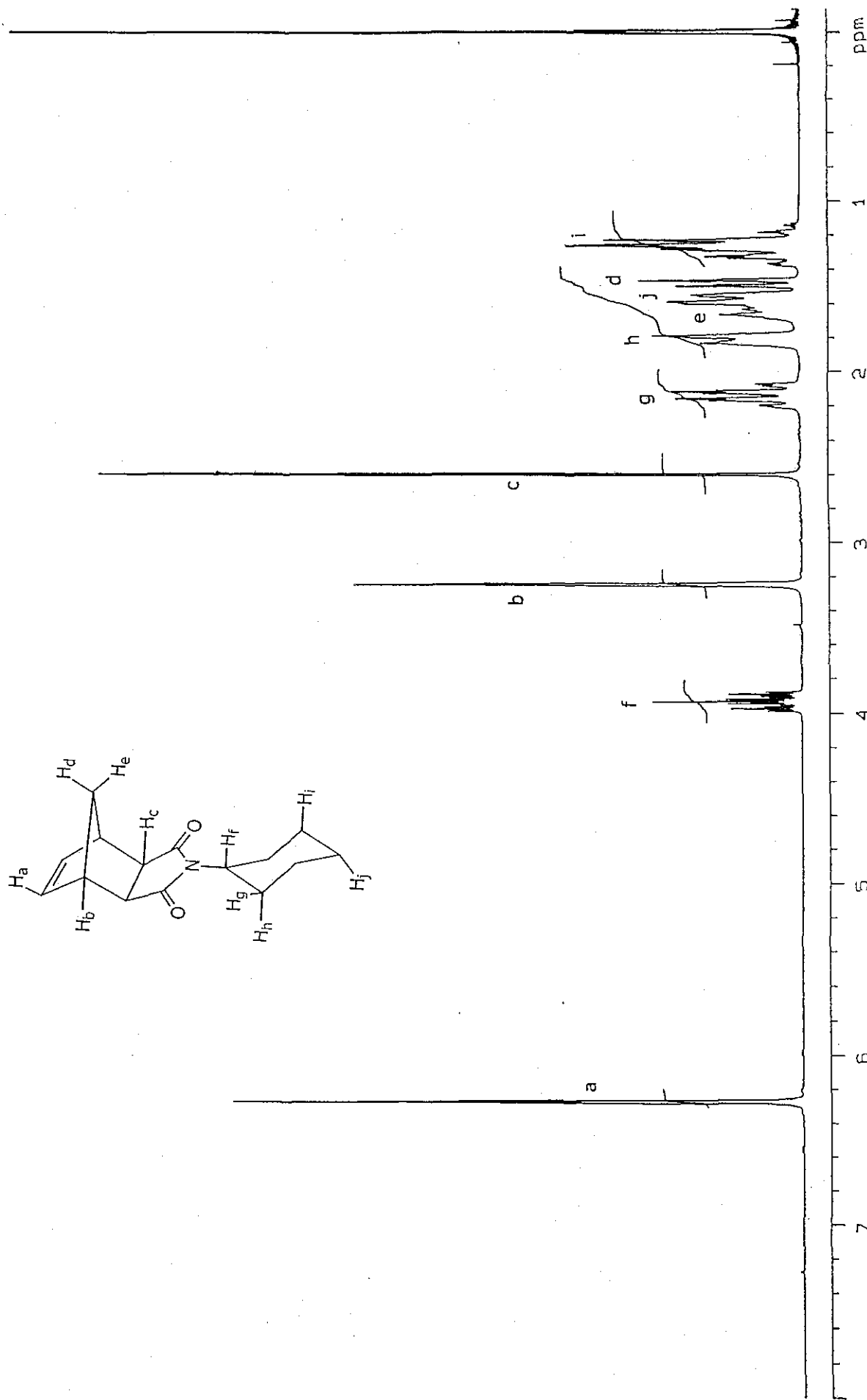
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



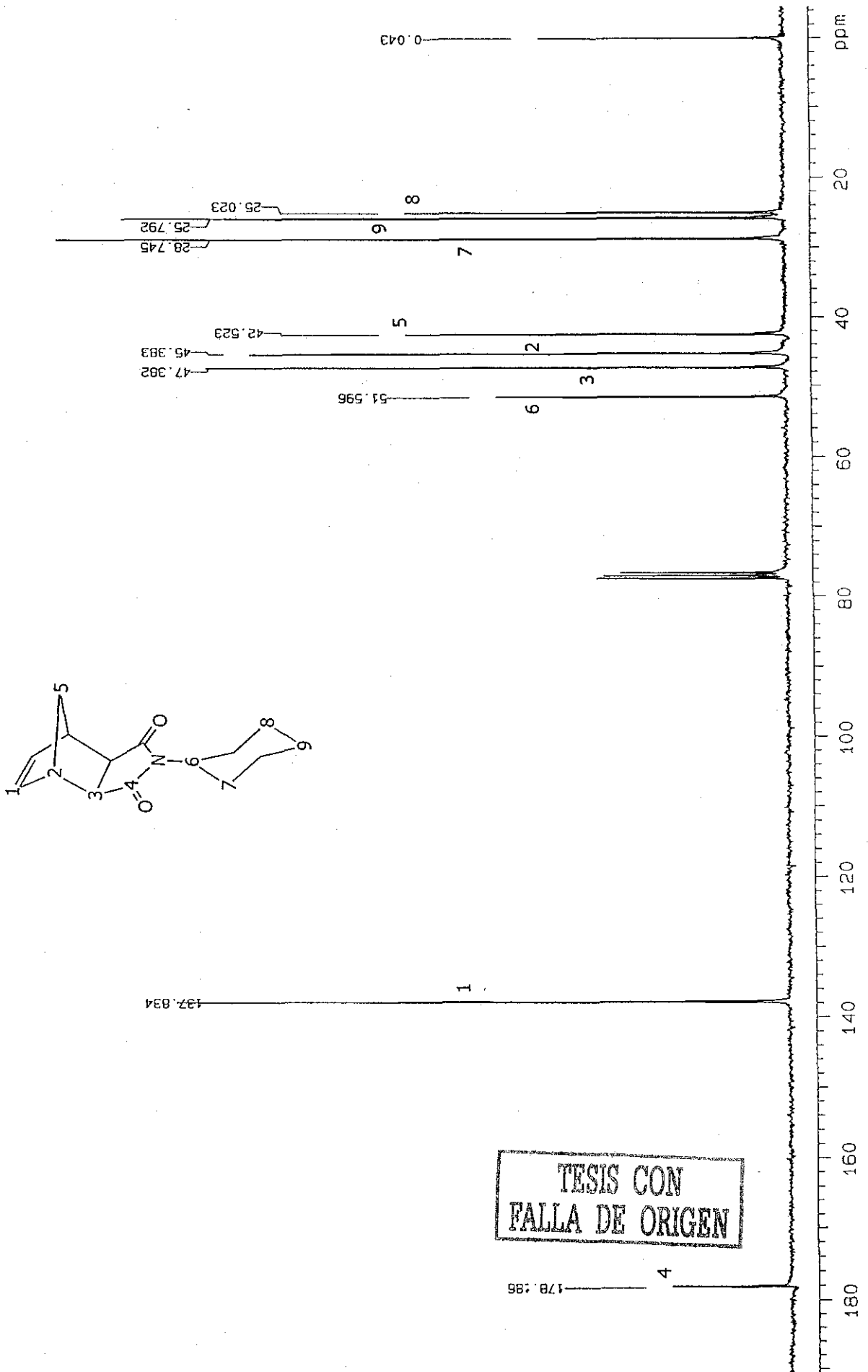
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



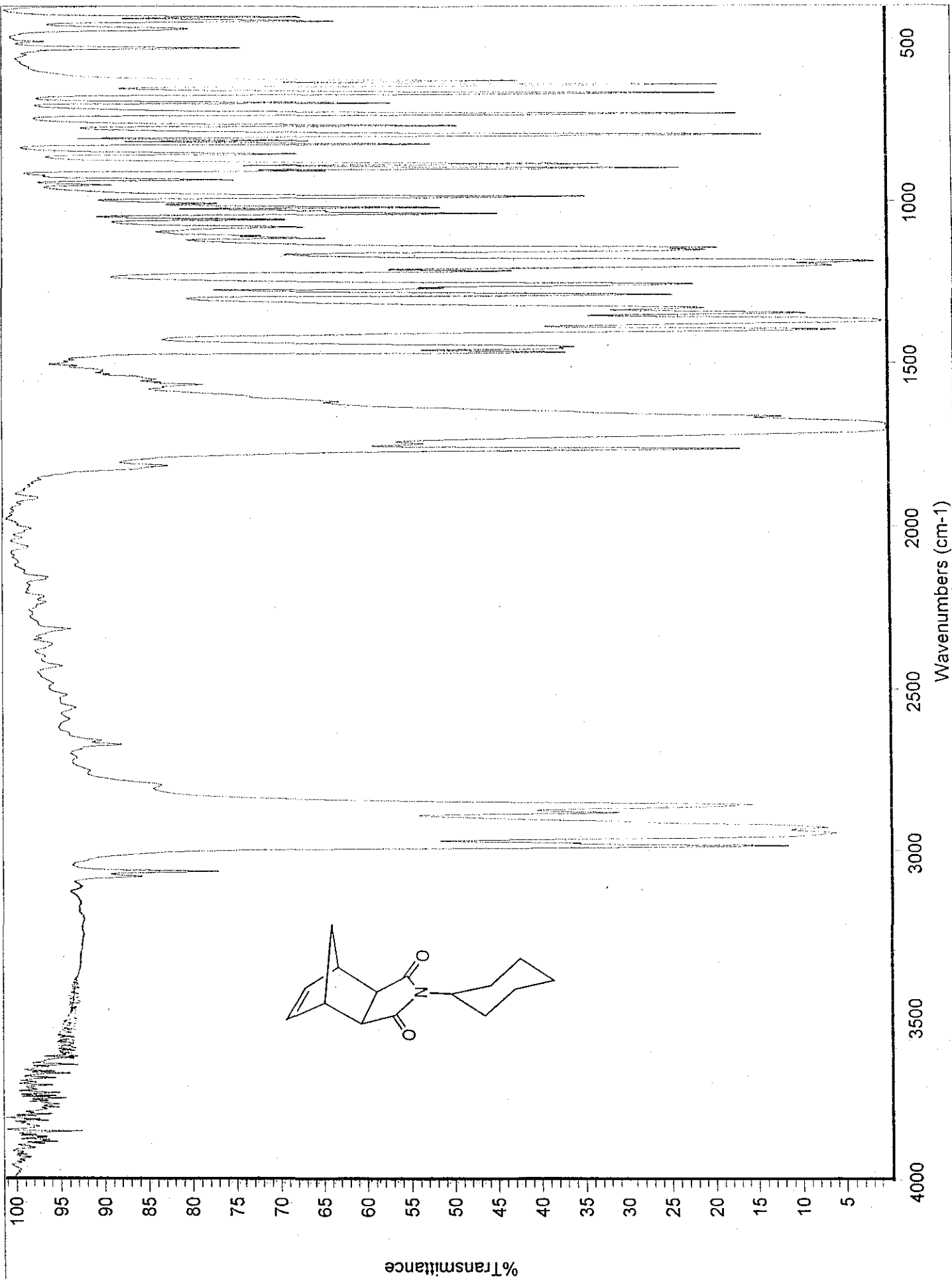
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

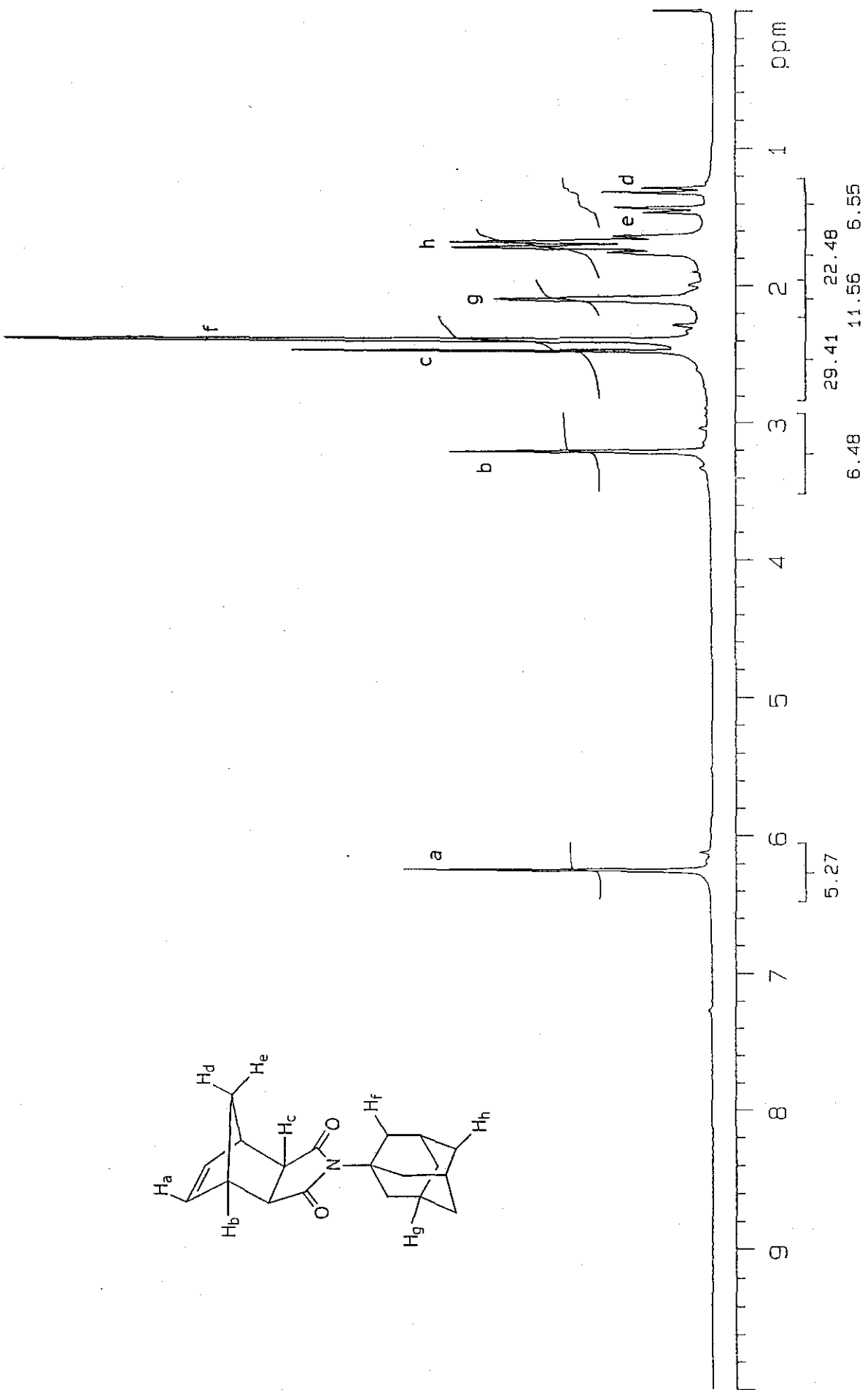
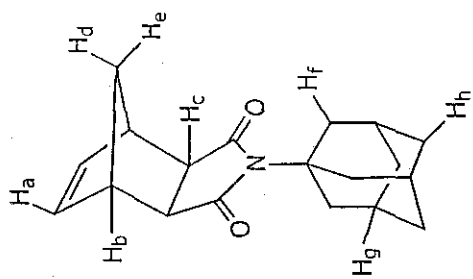


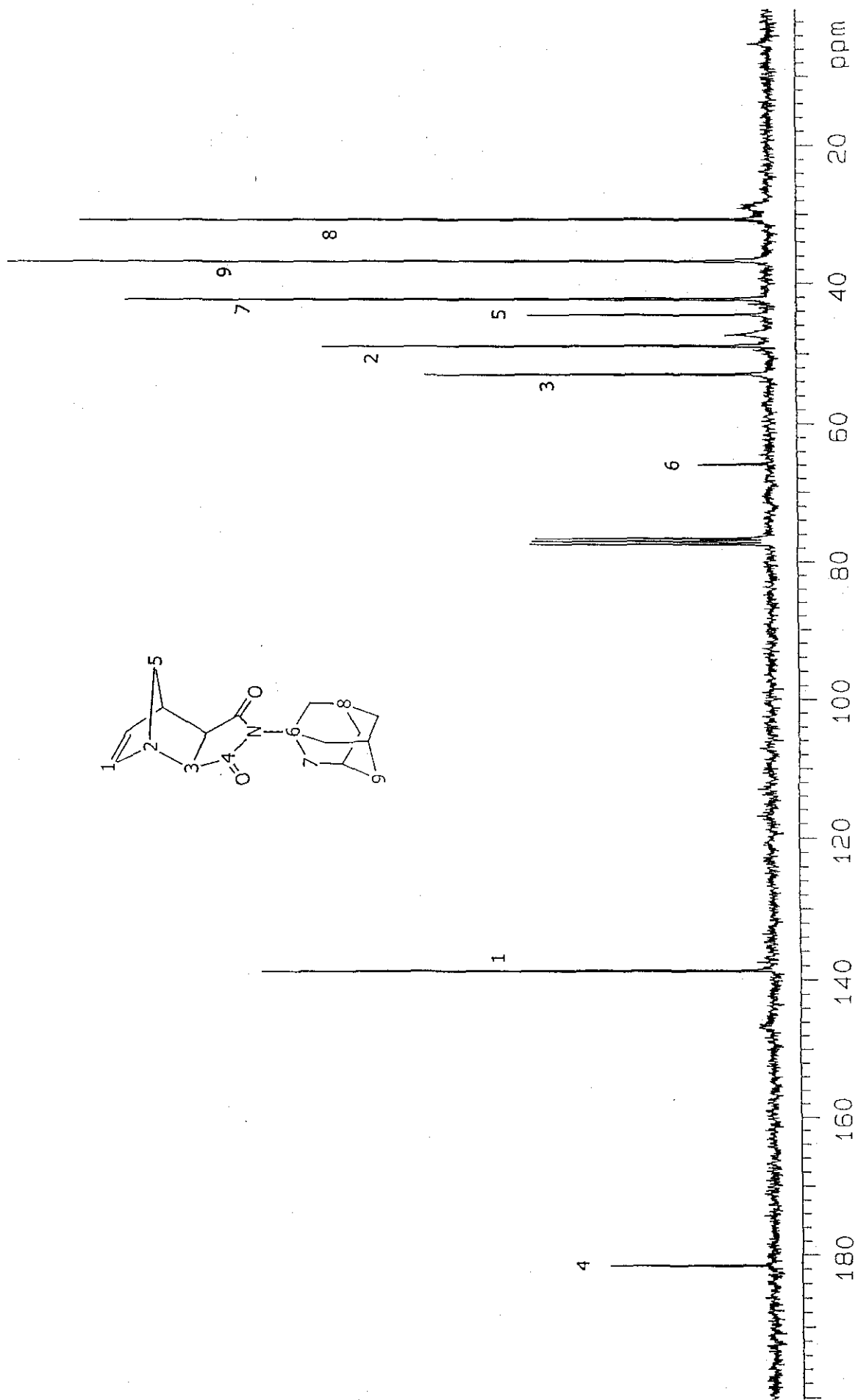
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

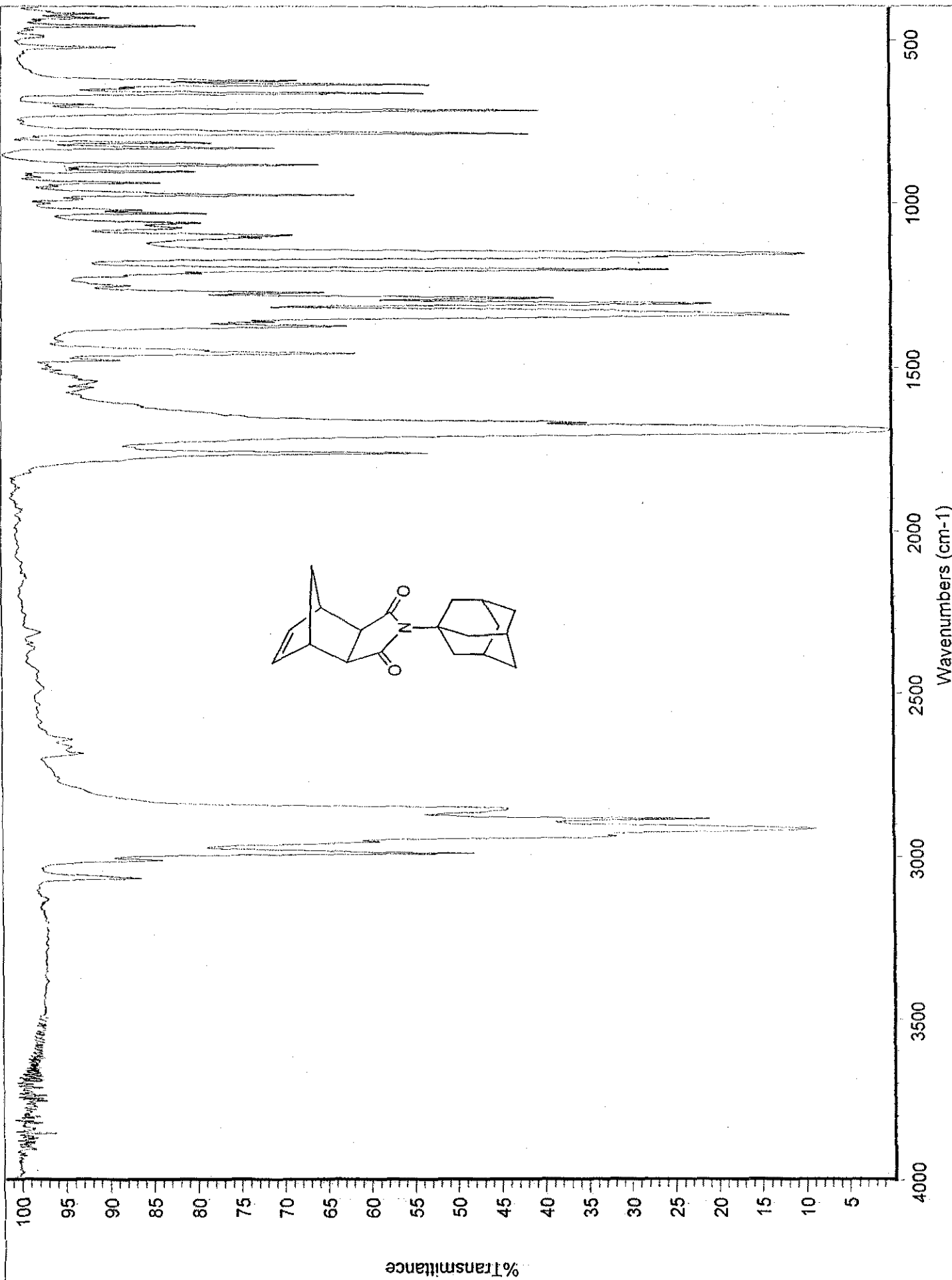


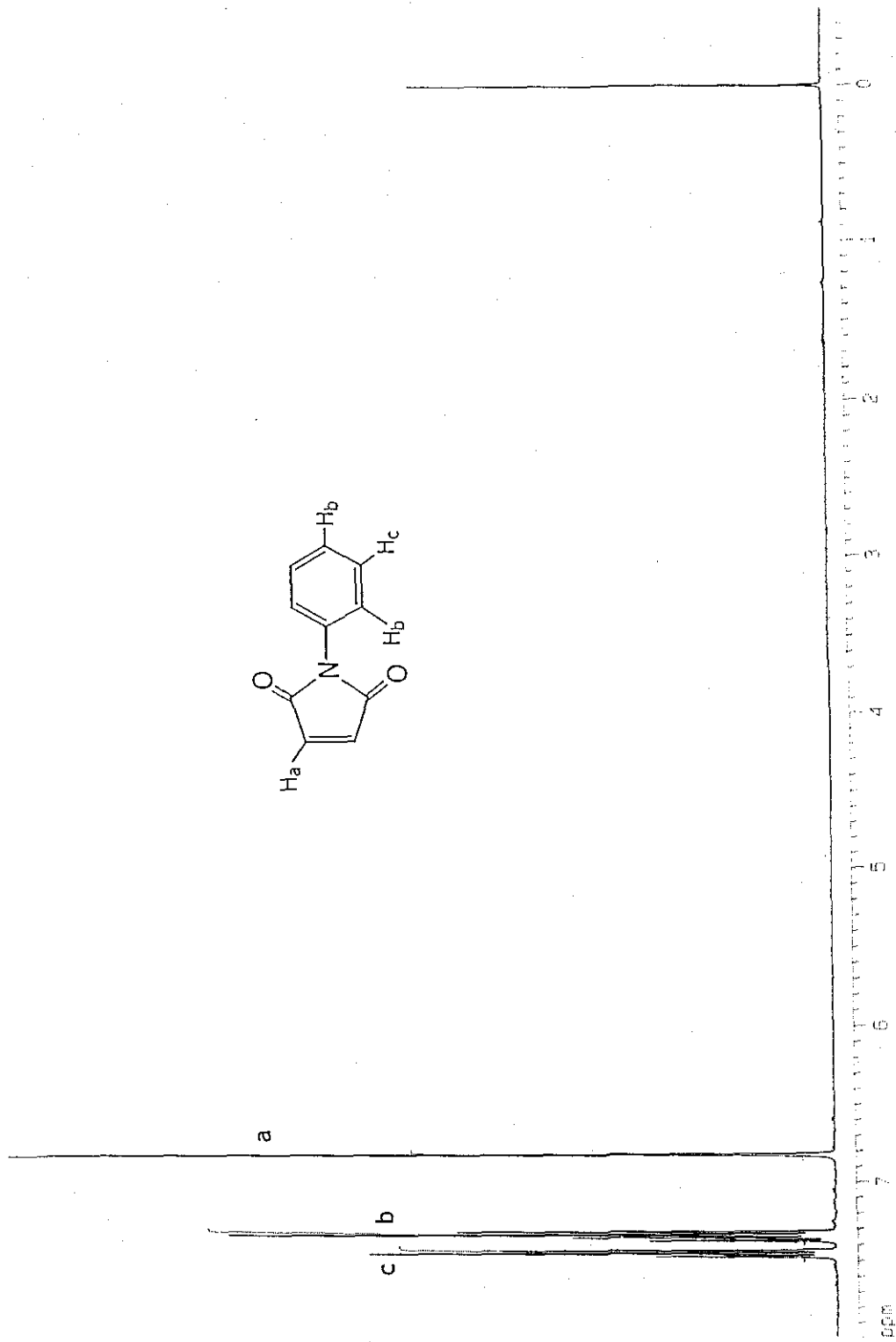
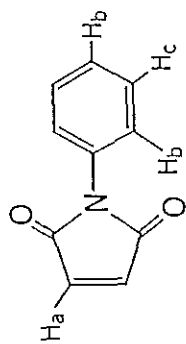
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

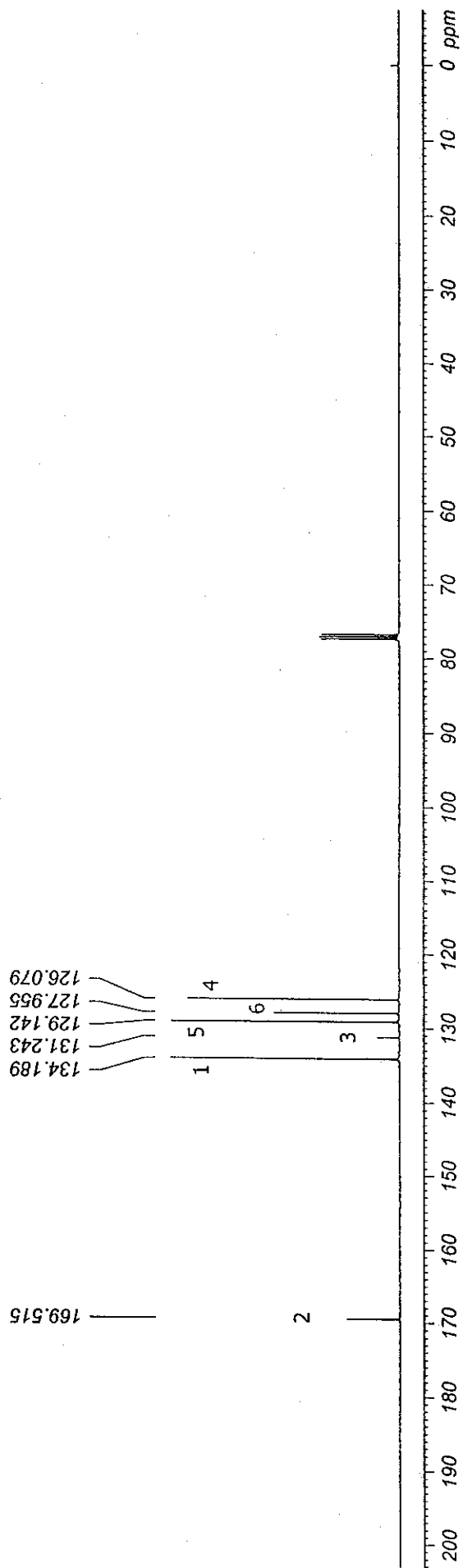
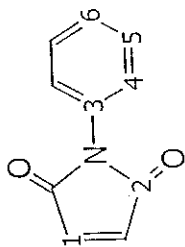


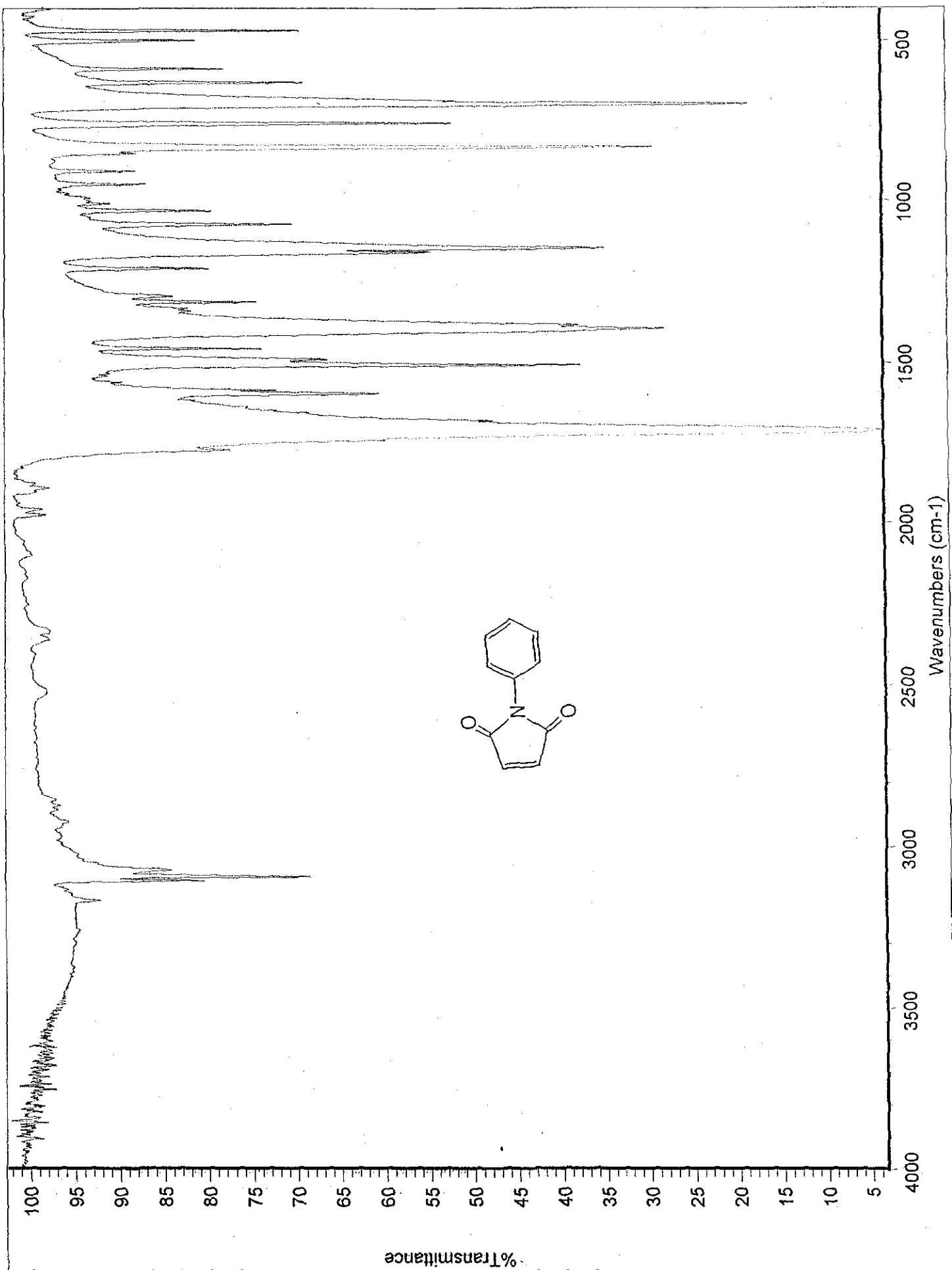


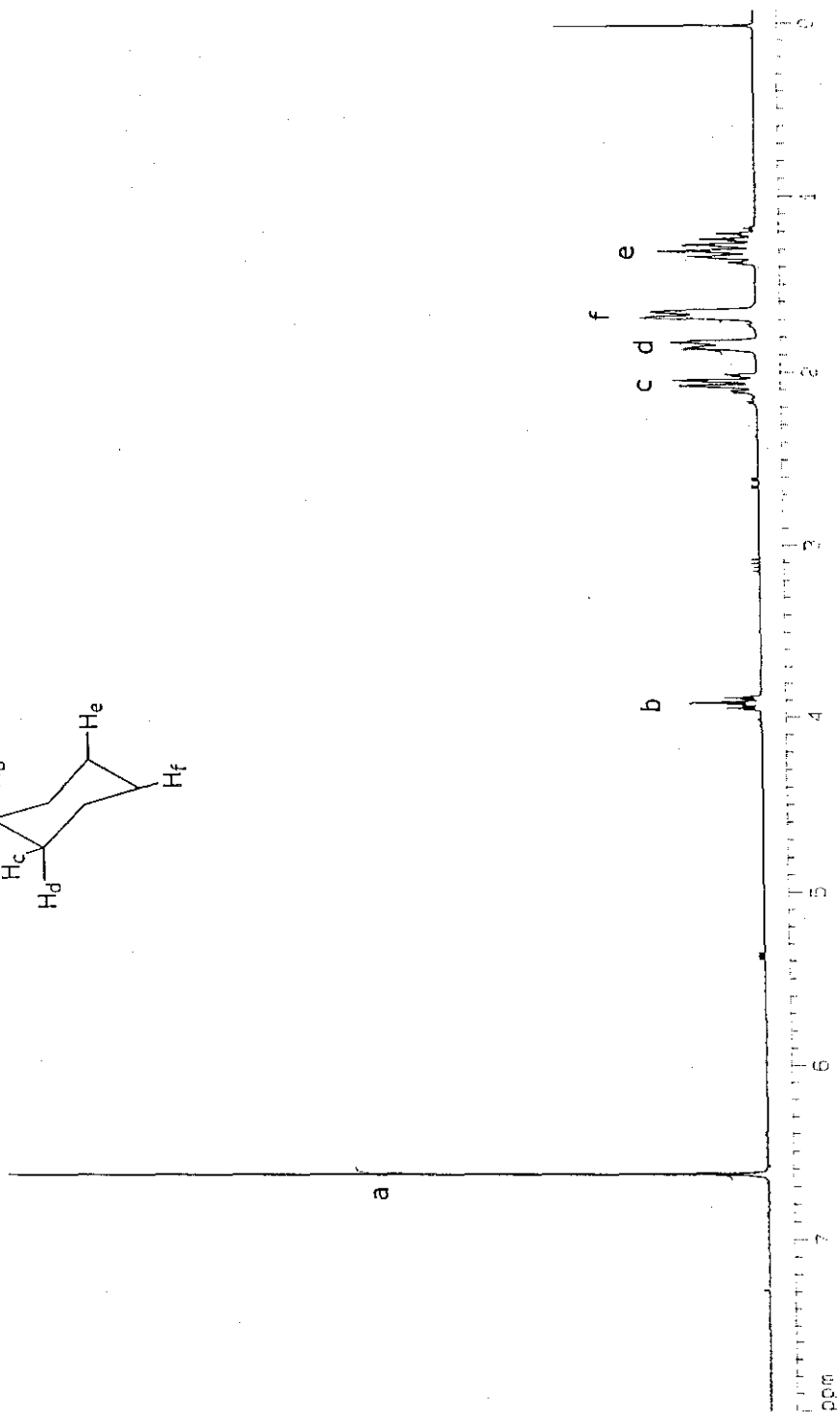
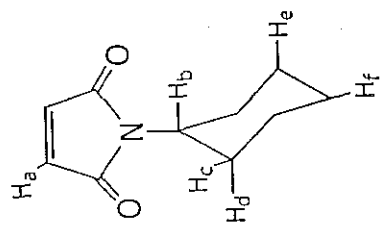


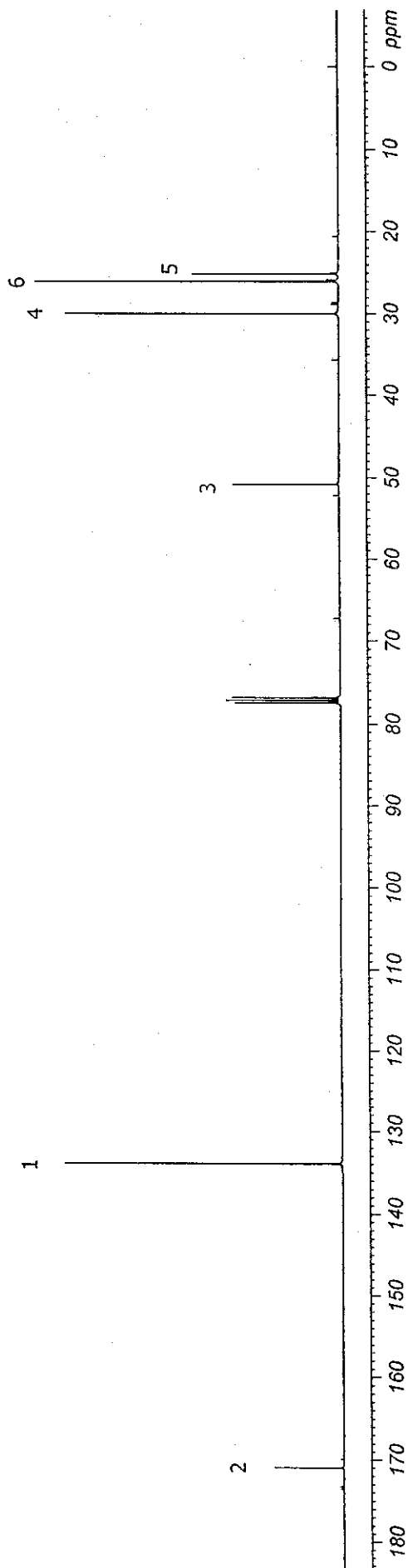
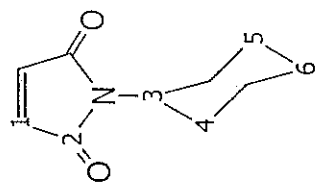


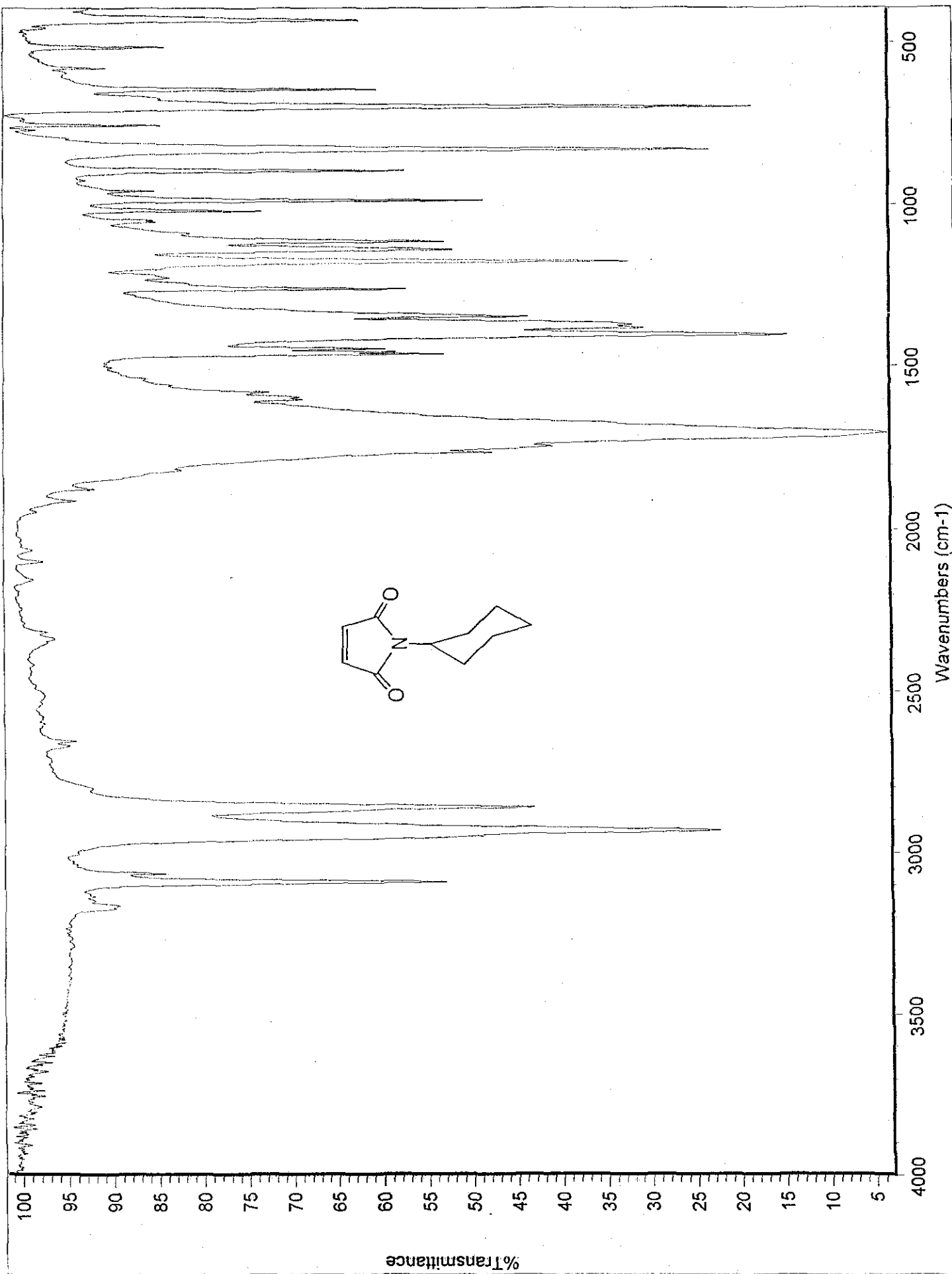


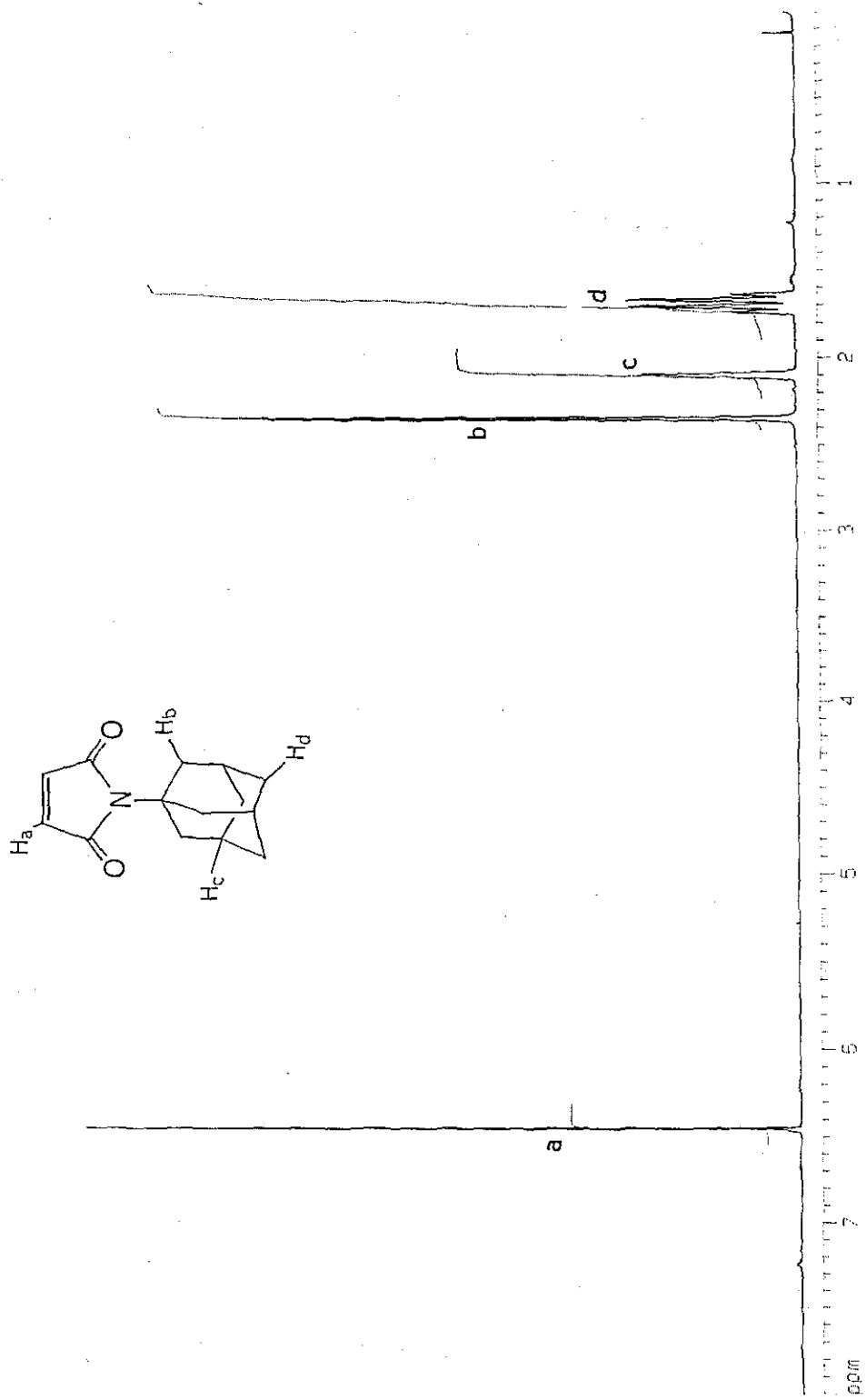


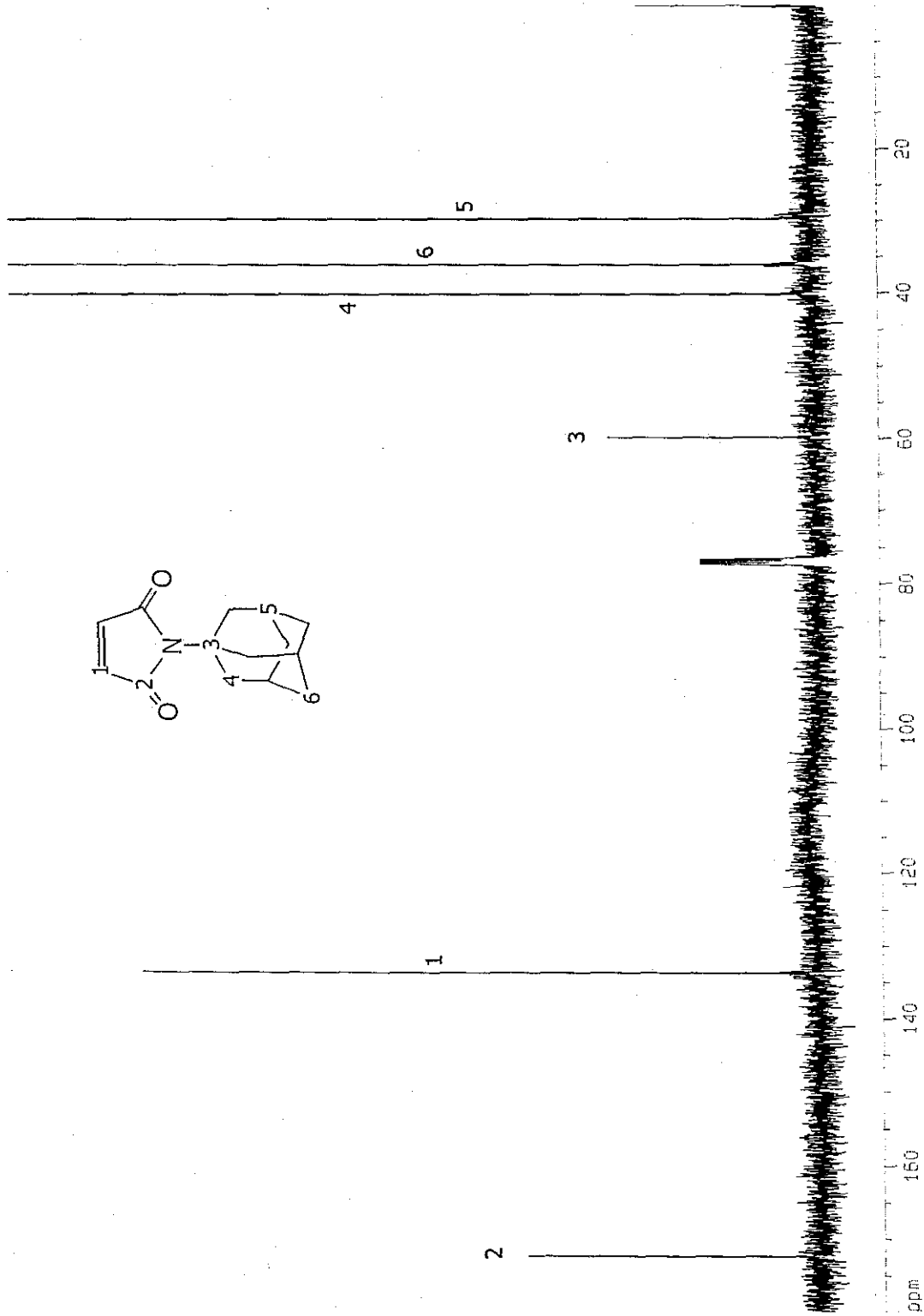


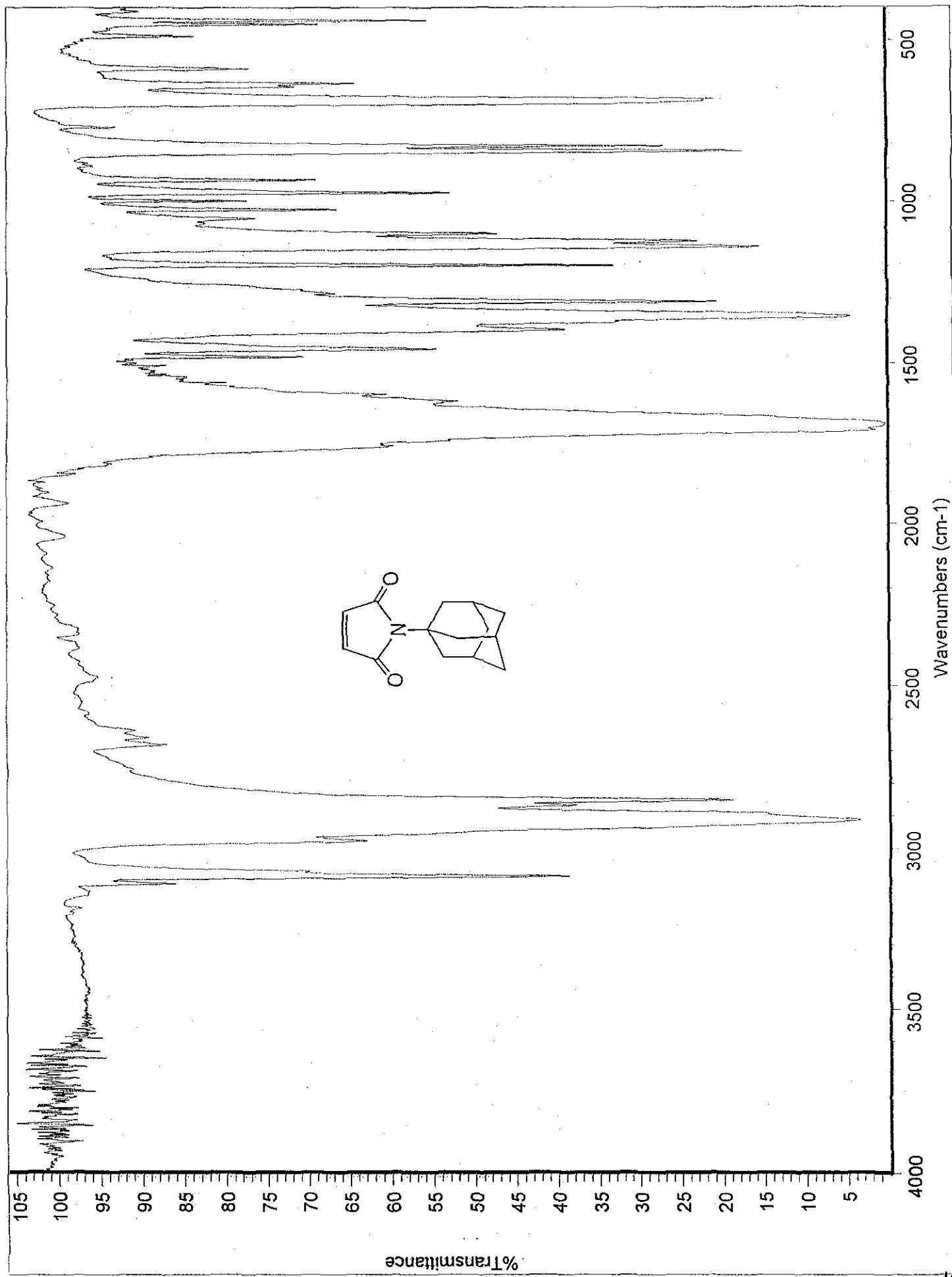


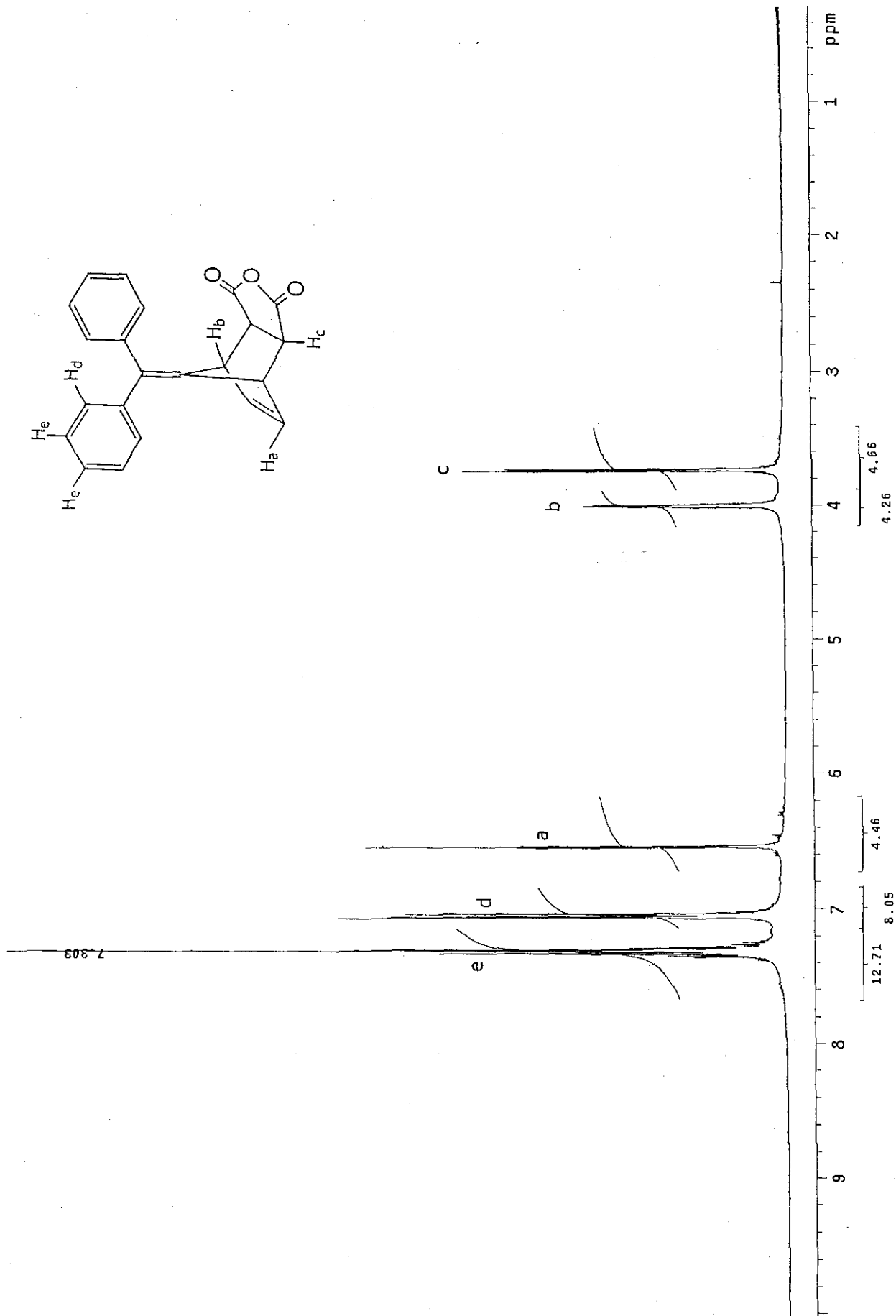


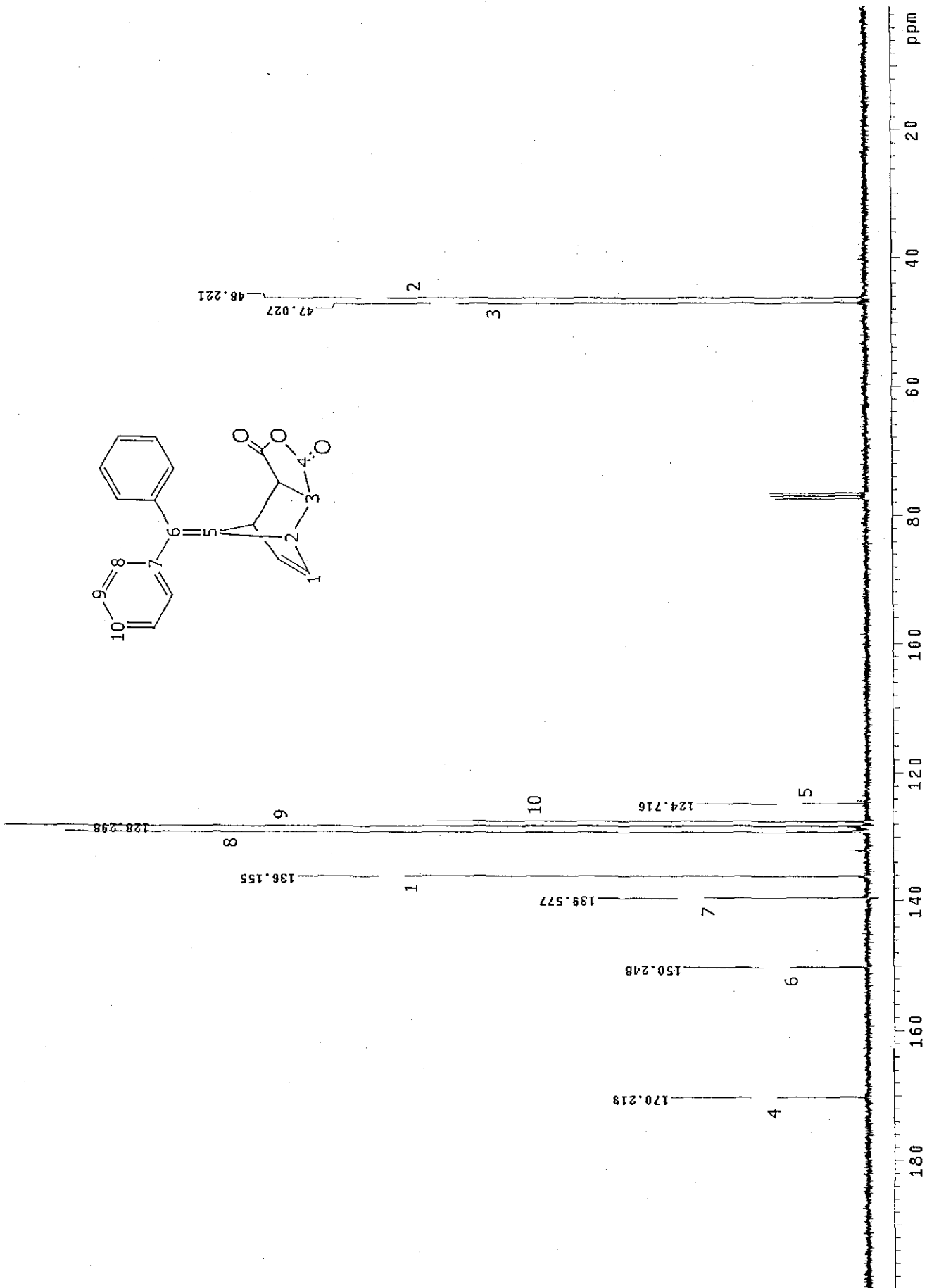


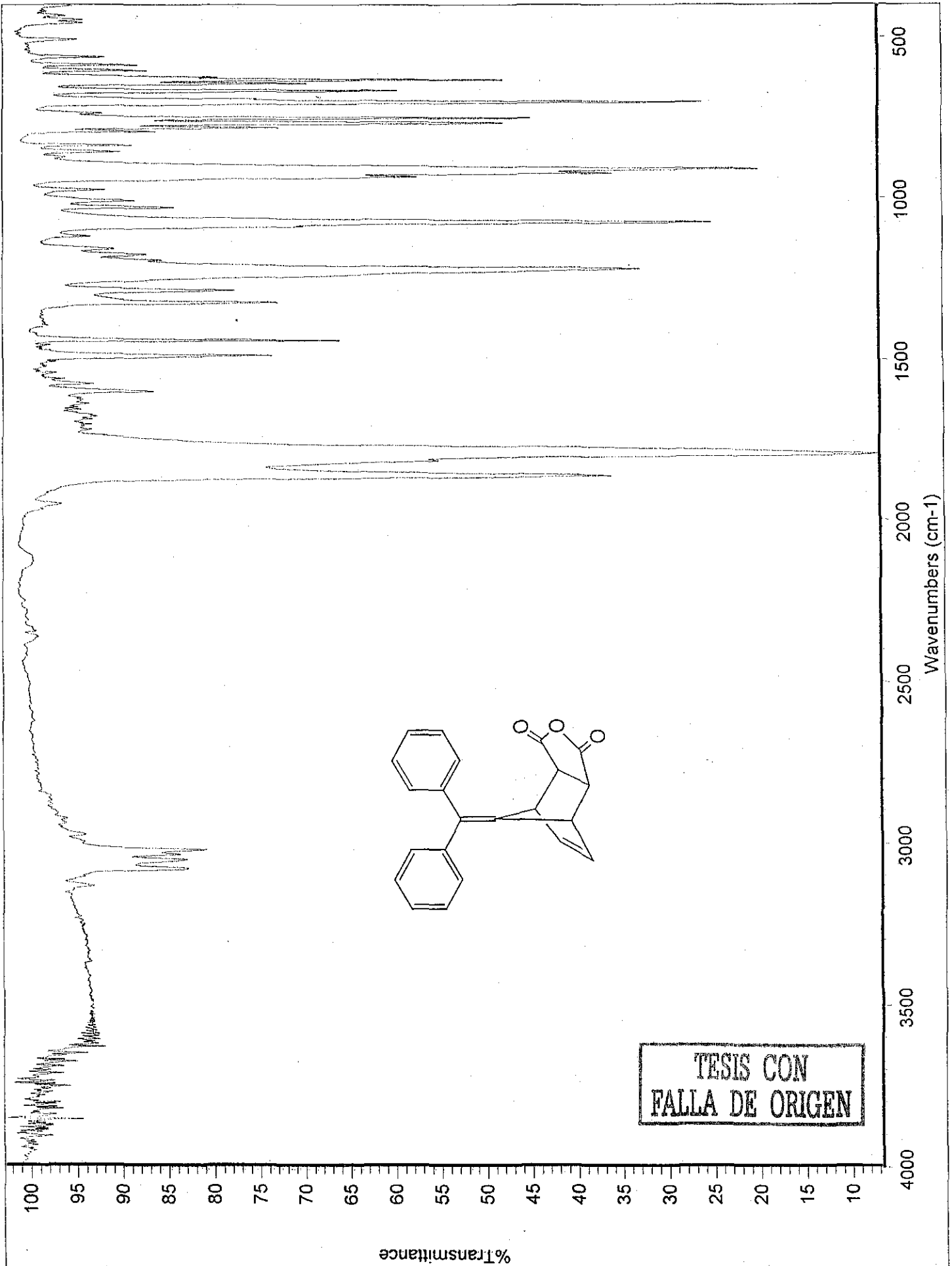




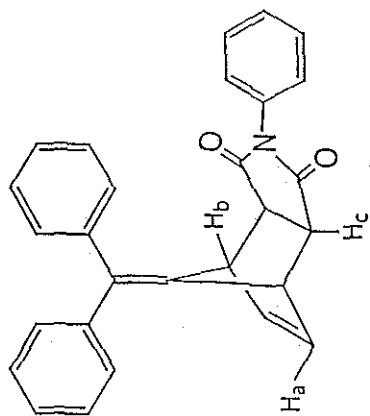




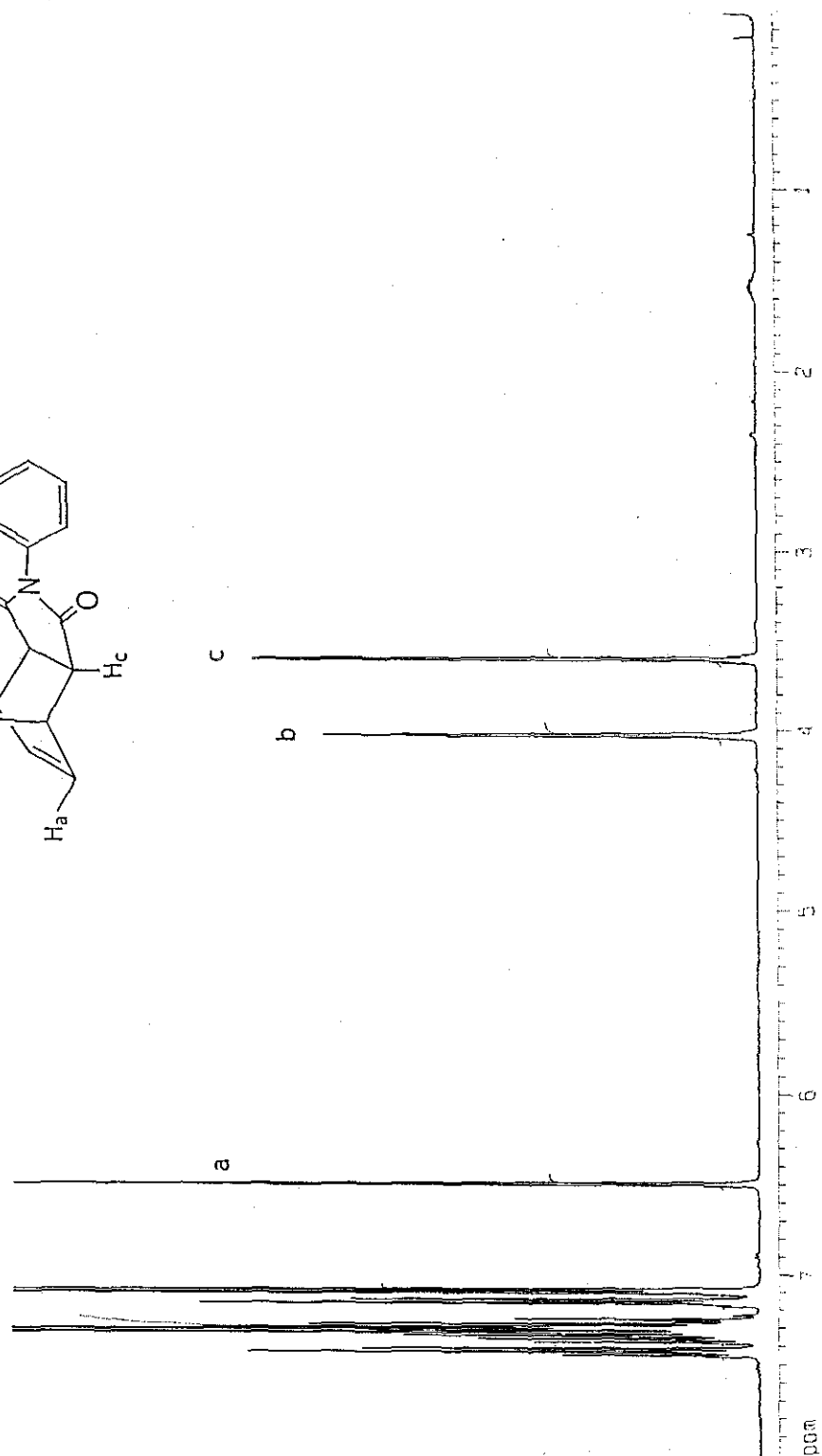




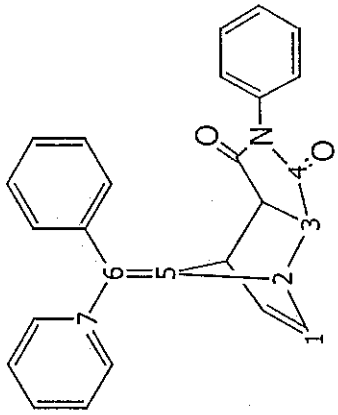
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



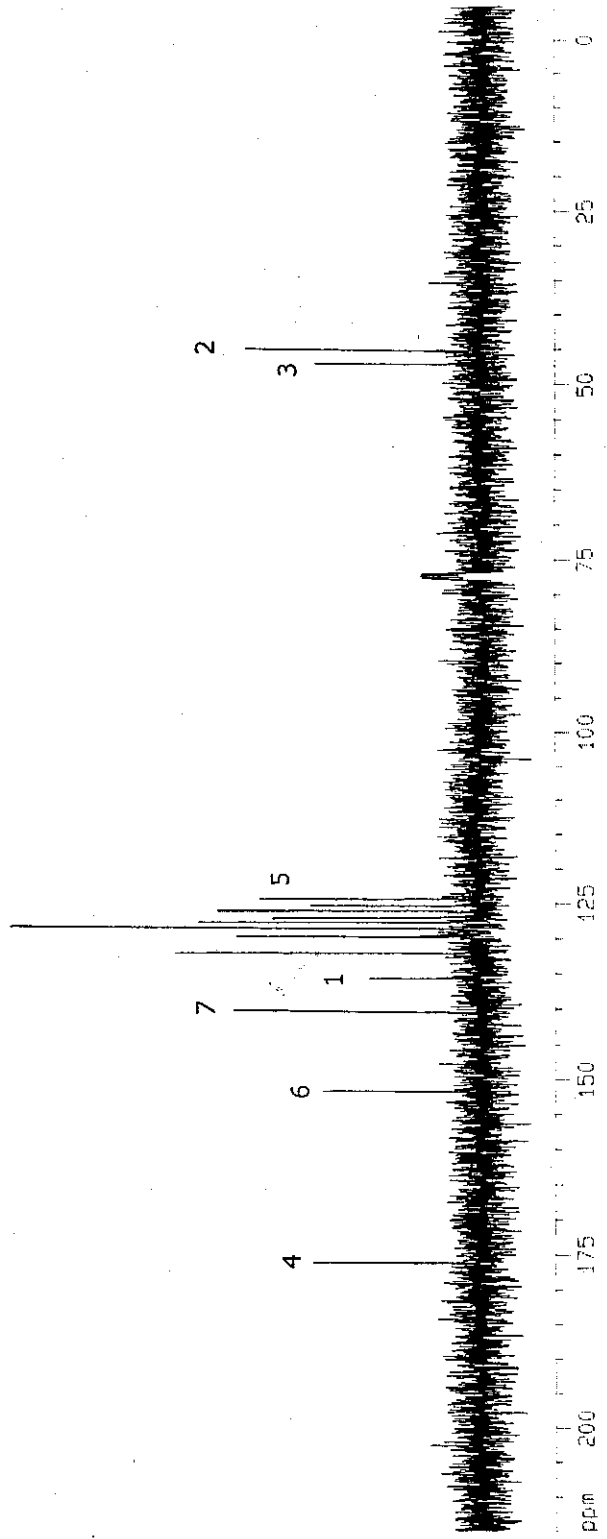
aromáticos



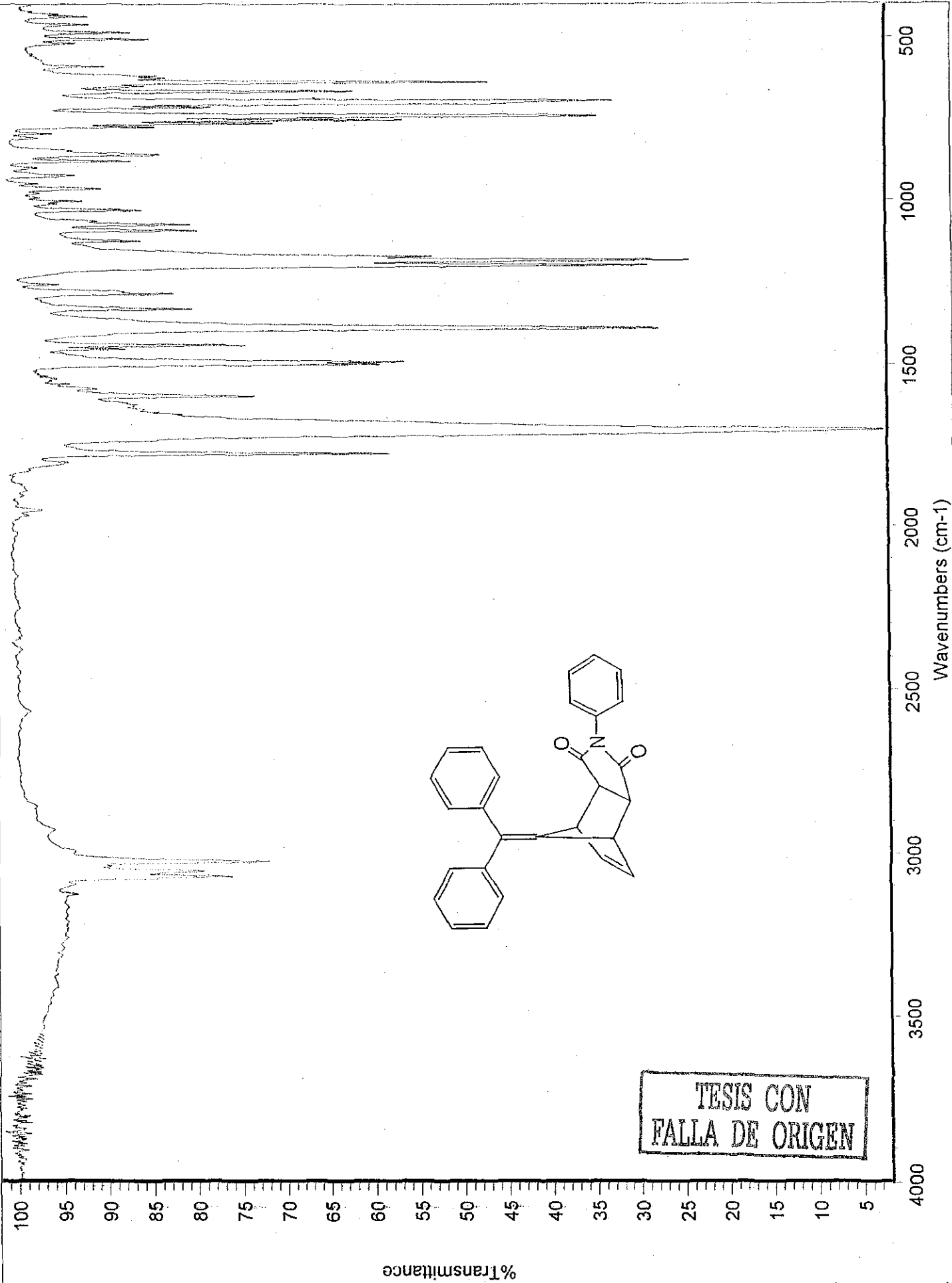
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

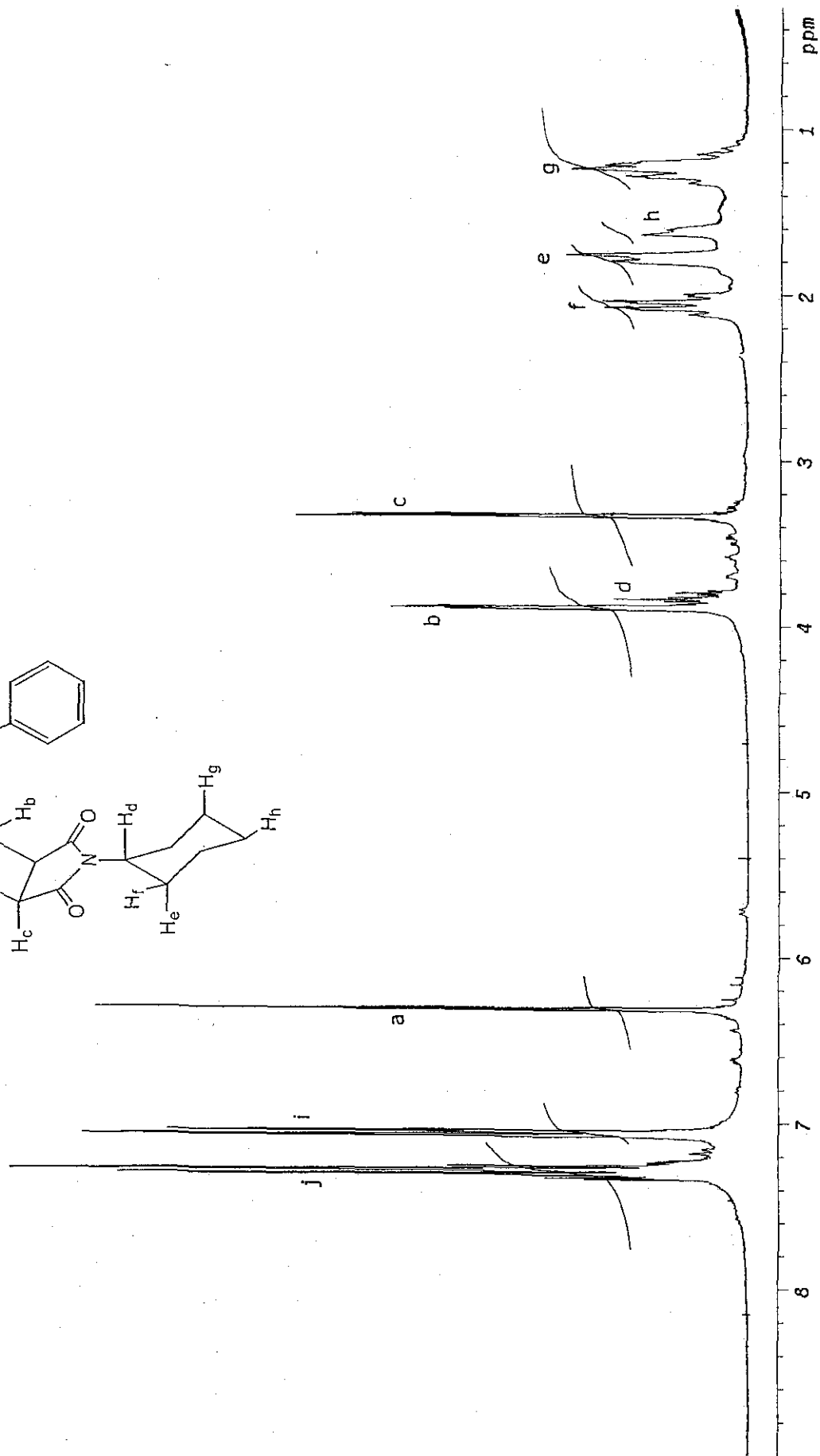
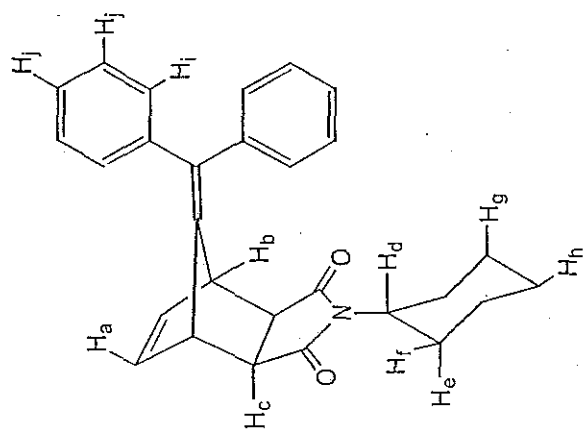


aromáticos

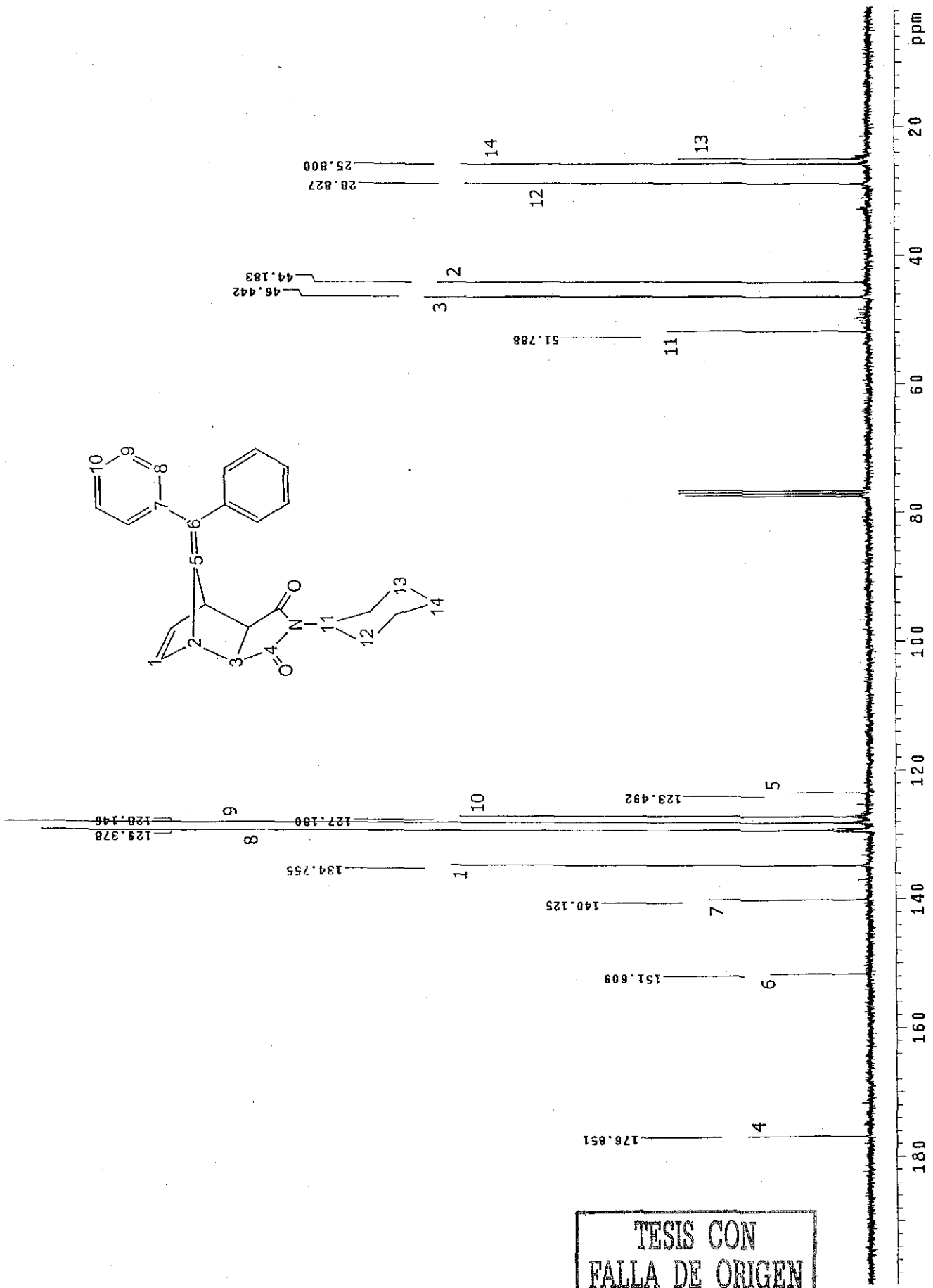


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

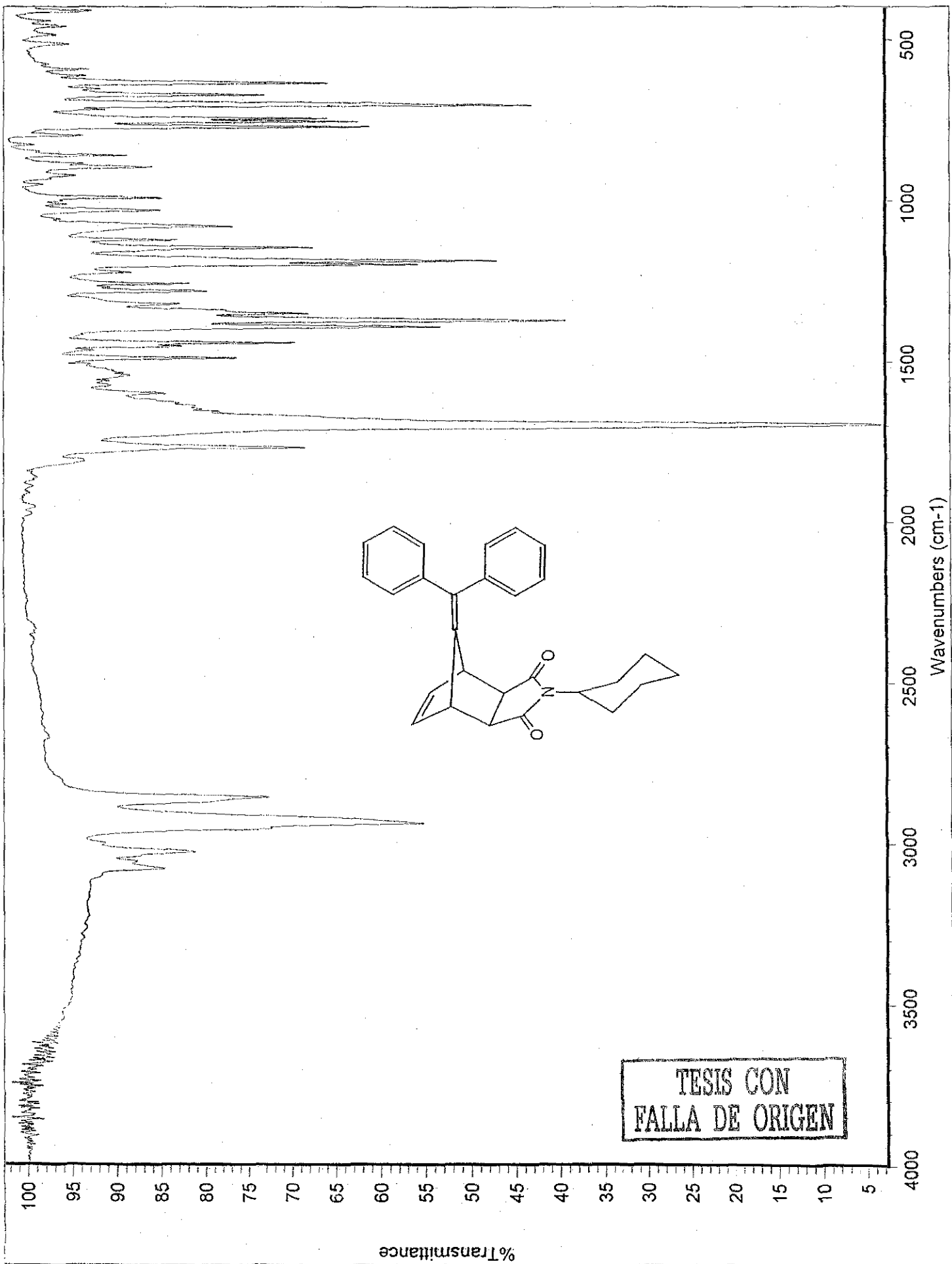




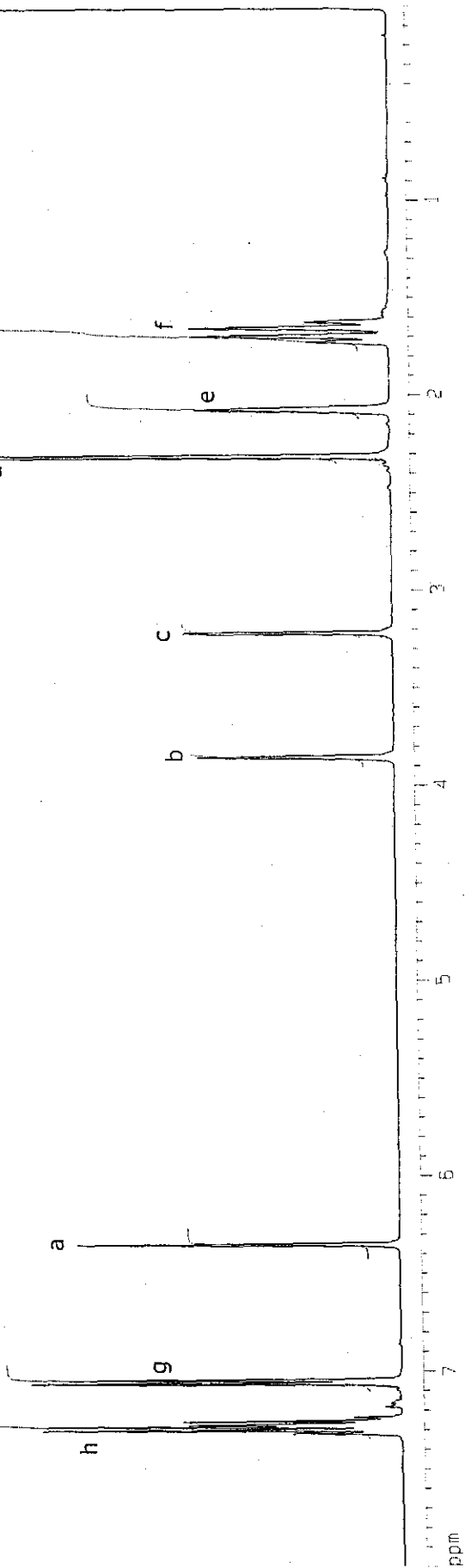
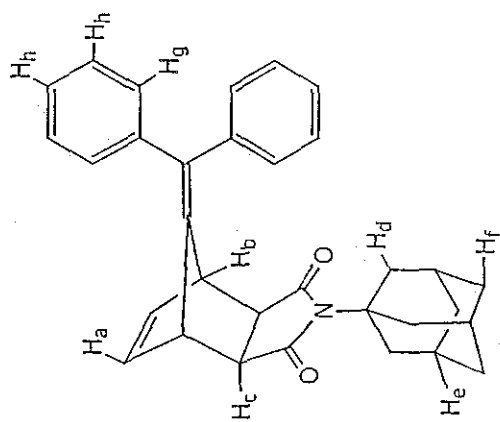
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



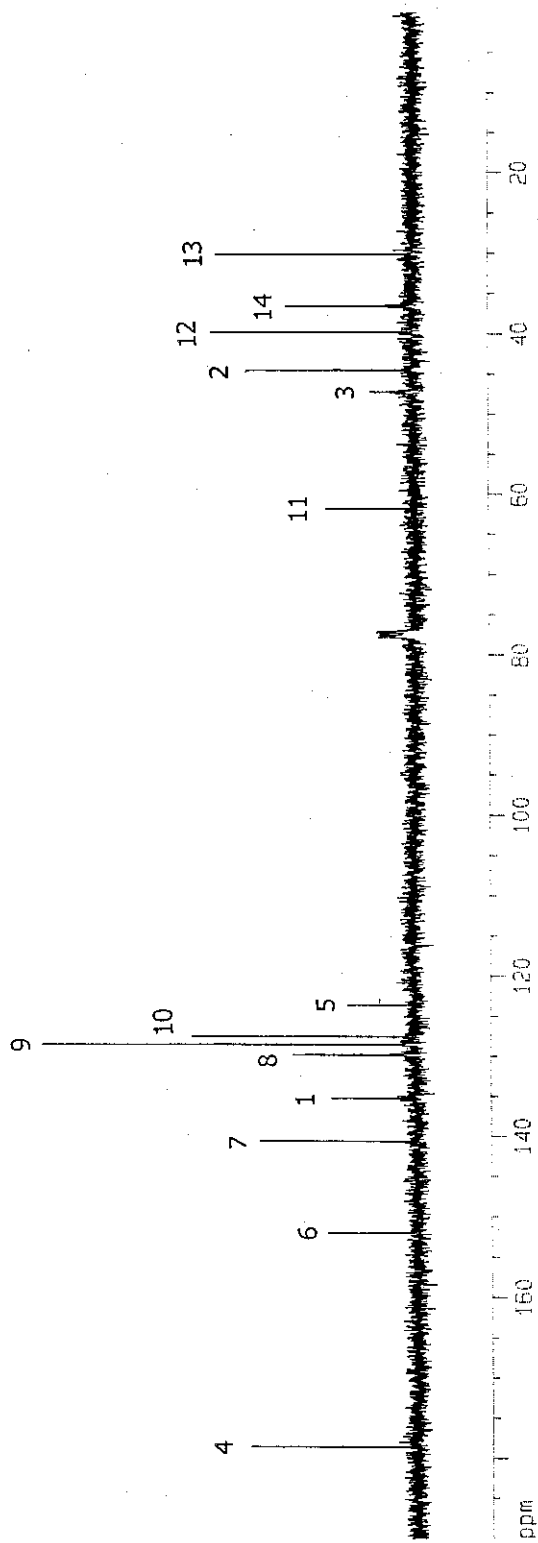
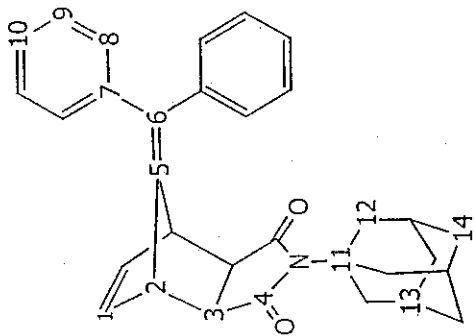
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



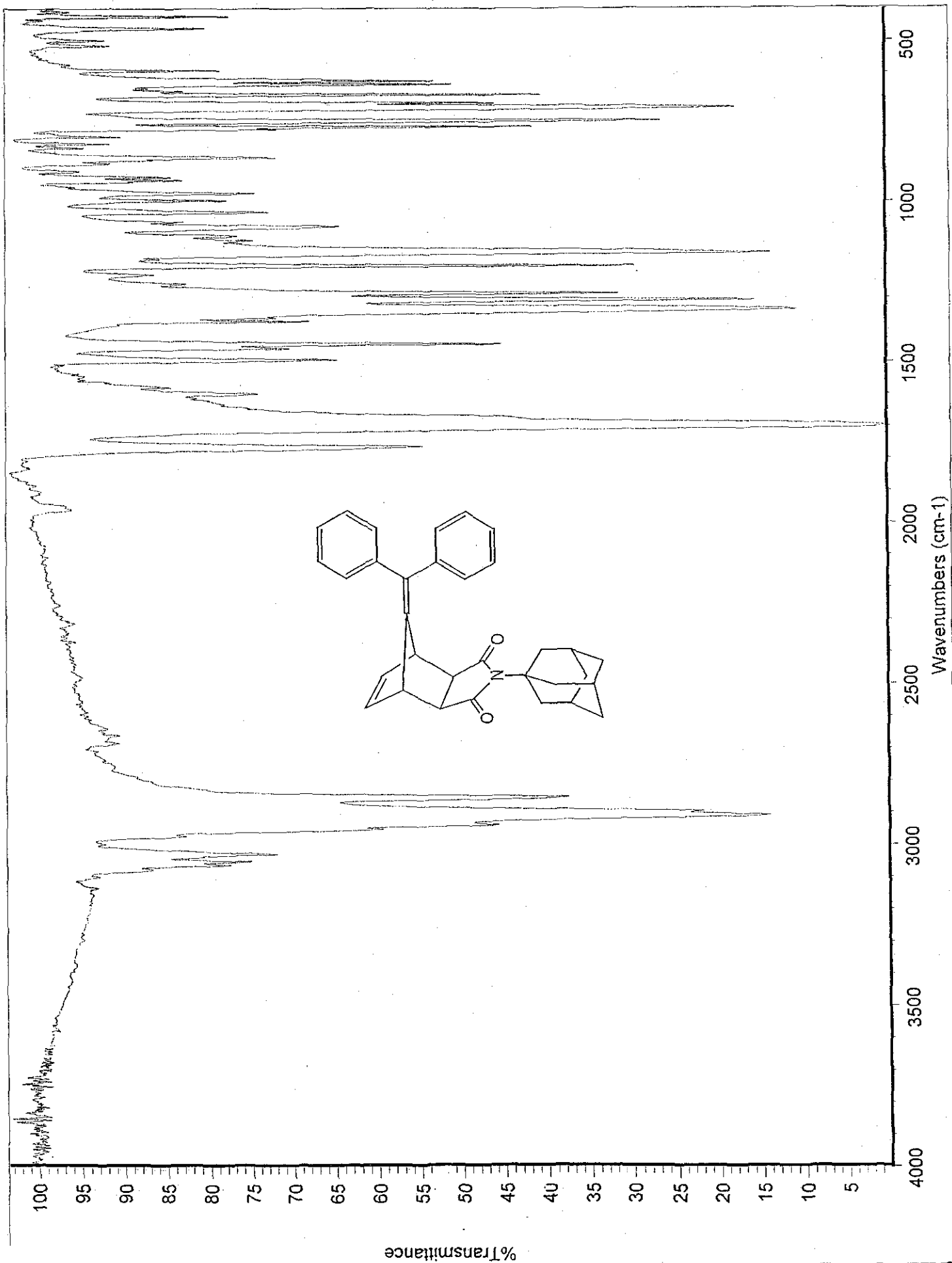
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

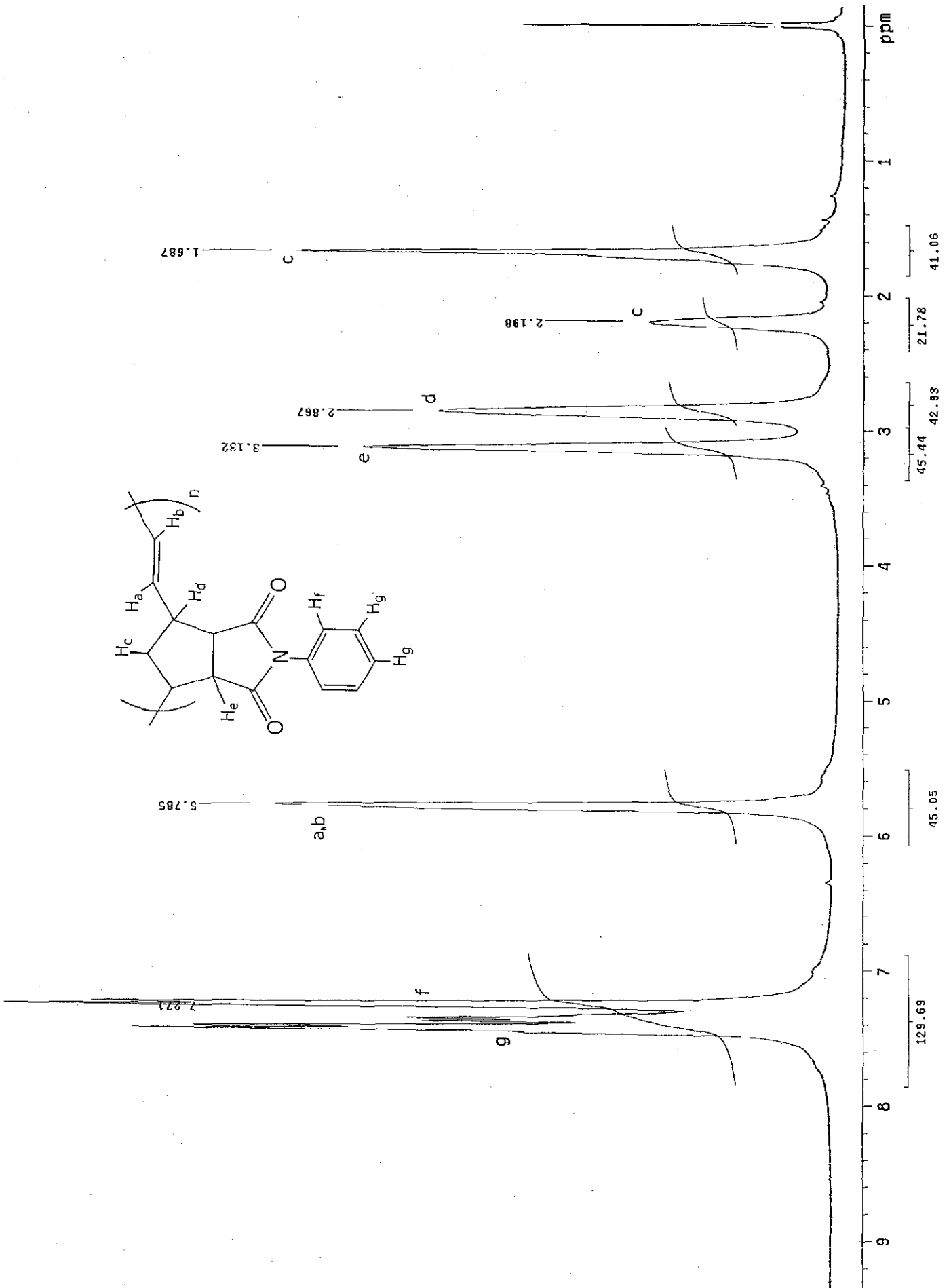


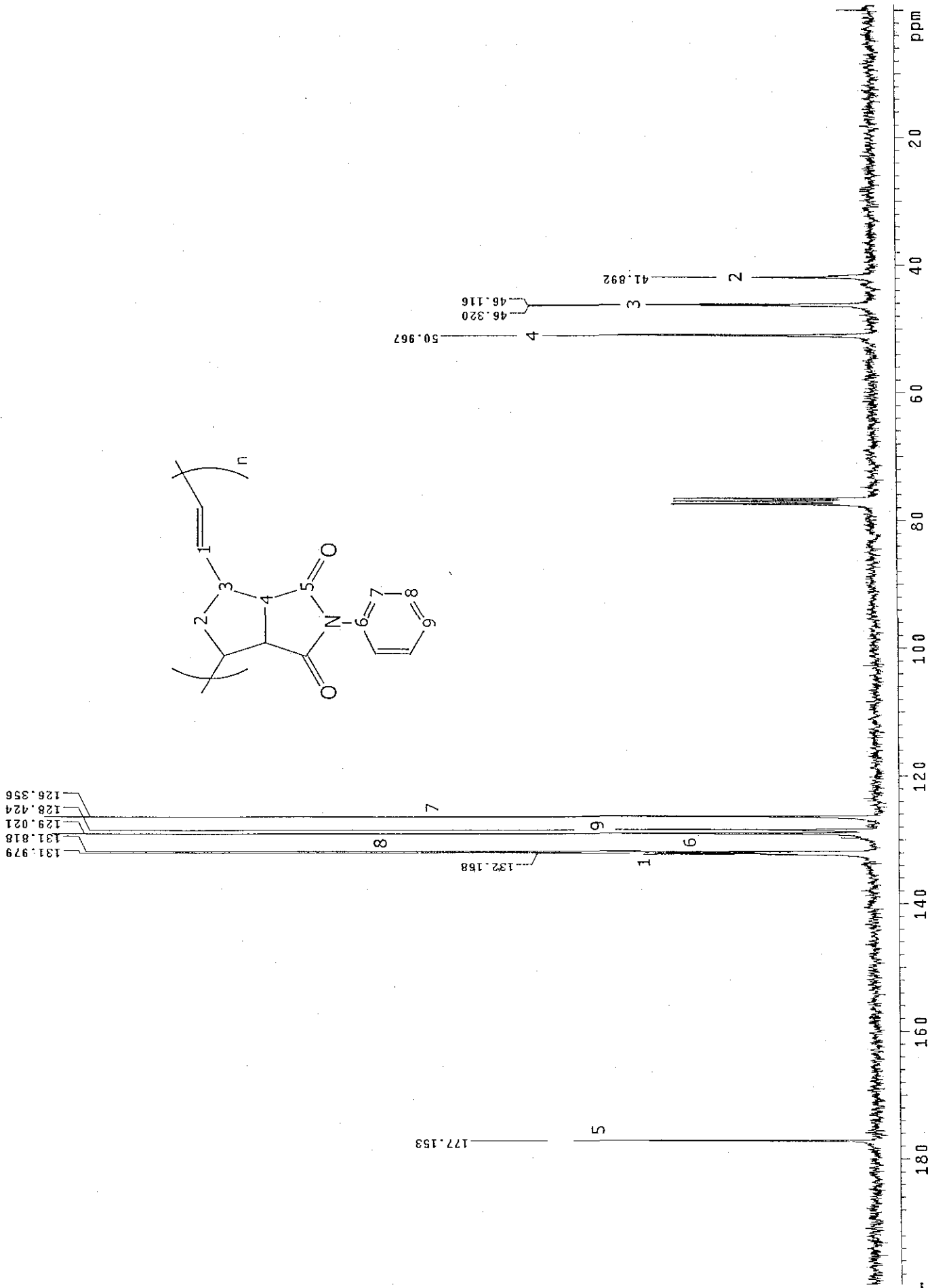
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

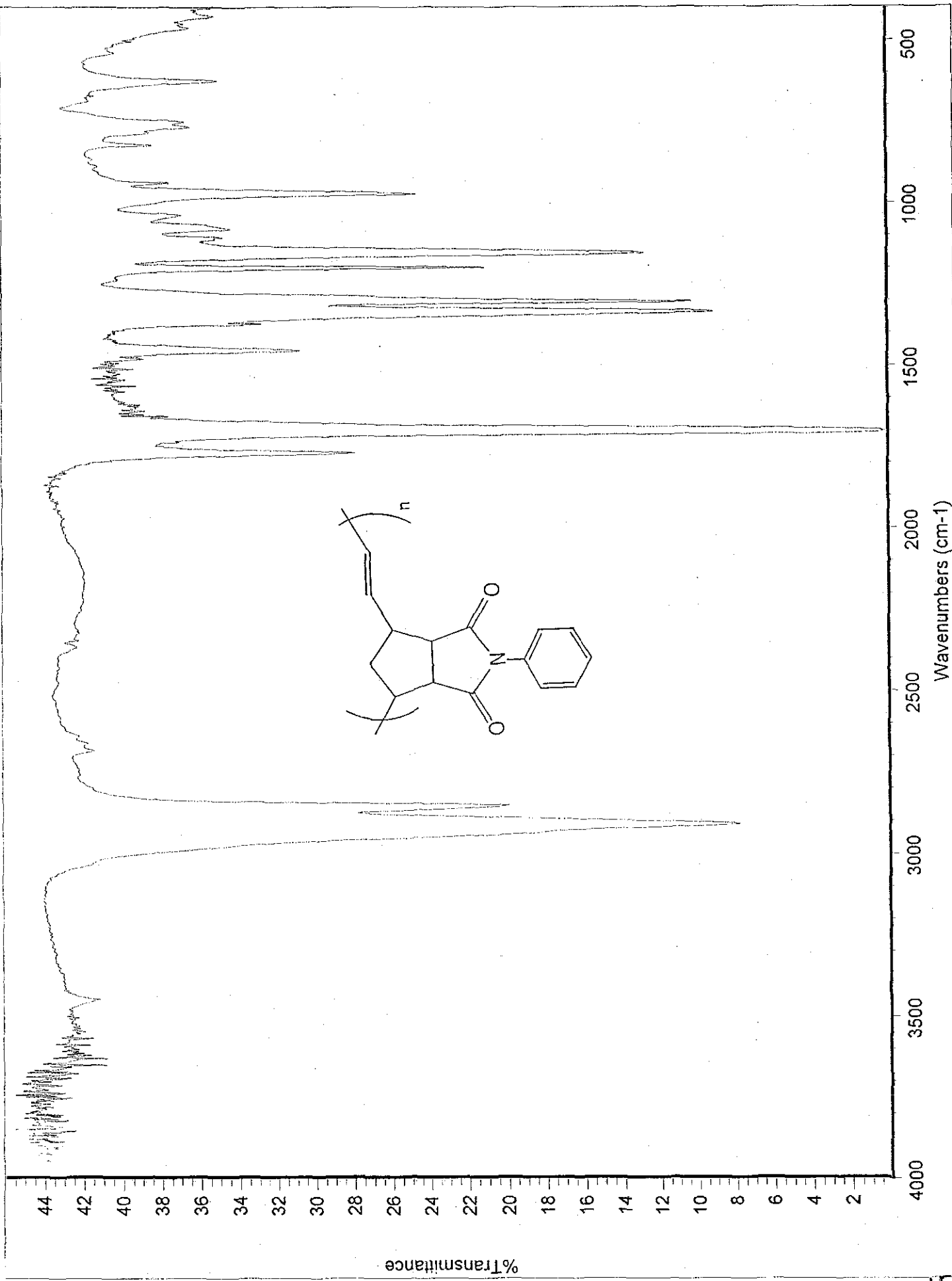


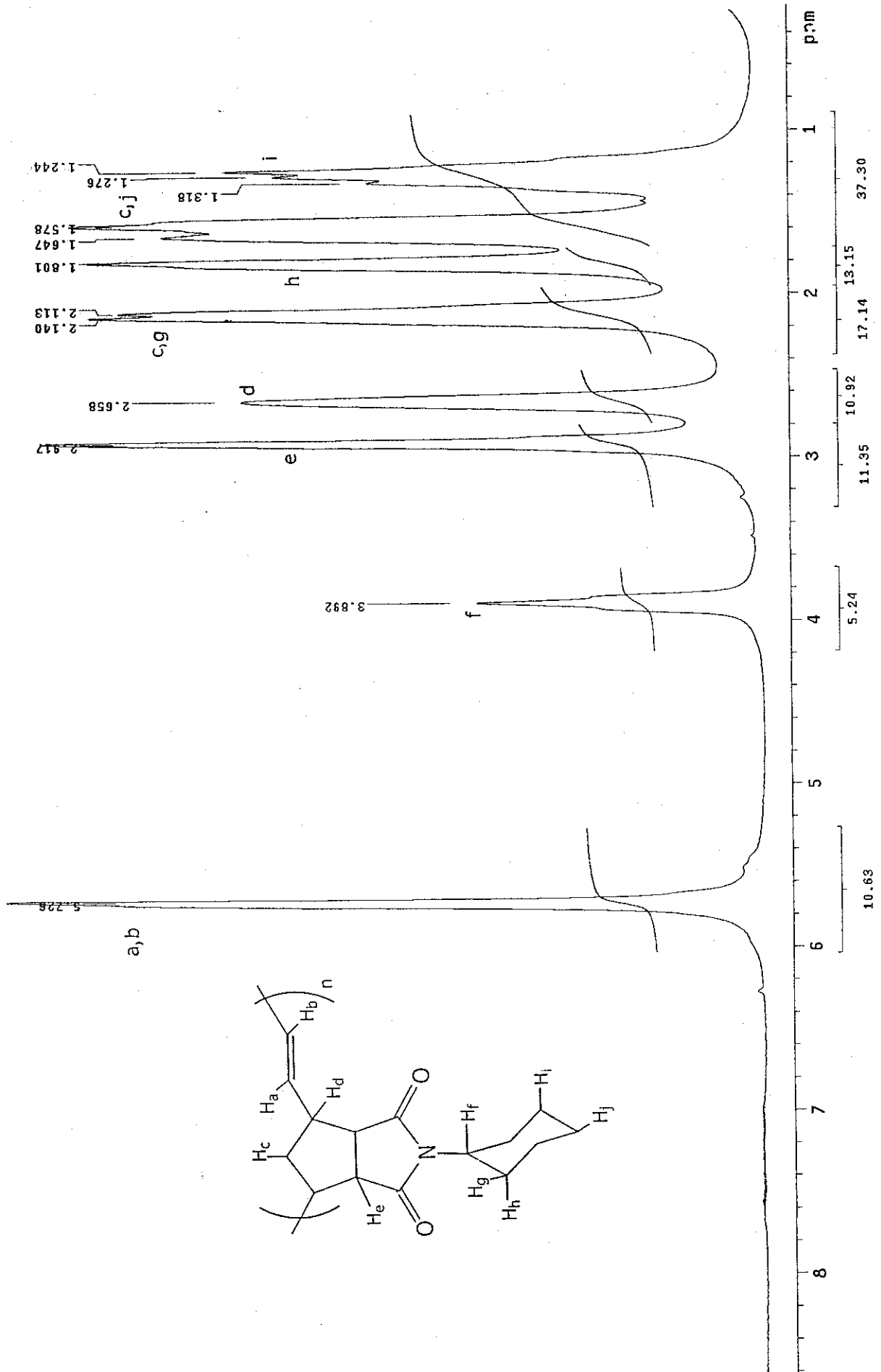
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

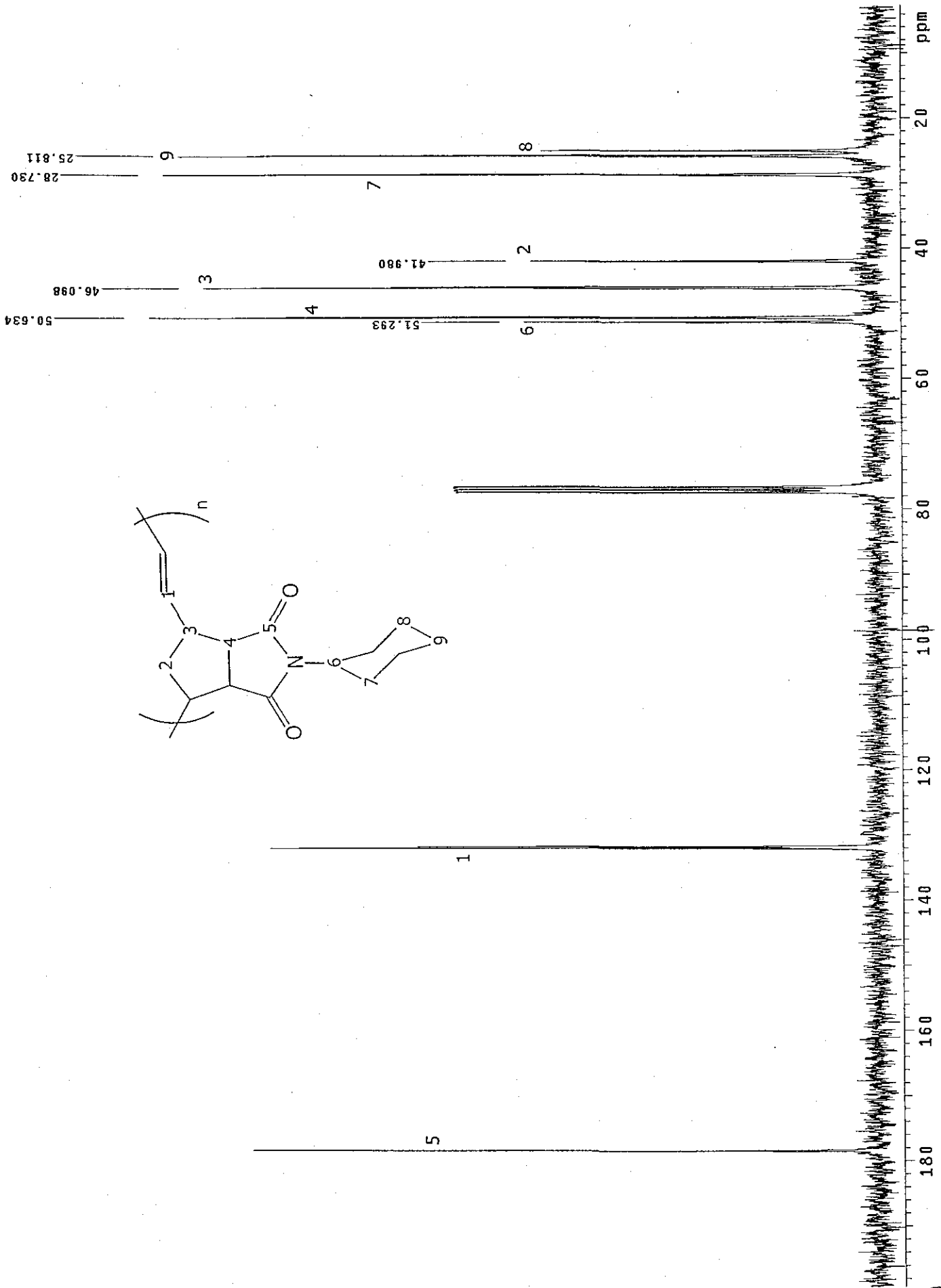


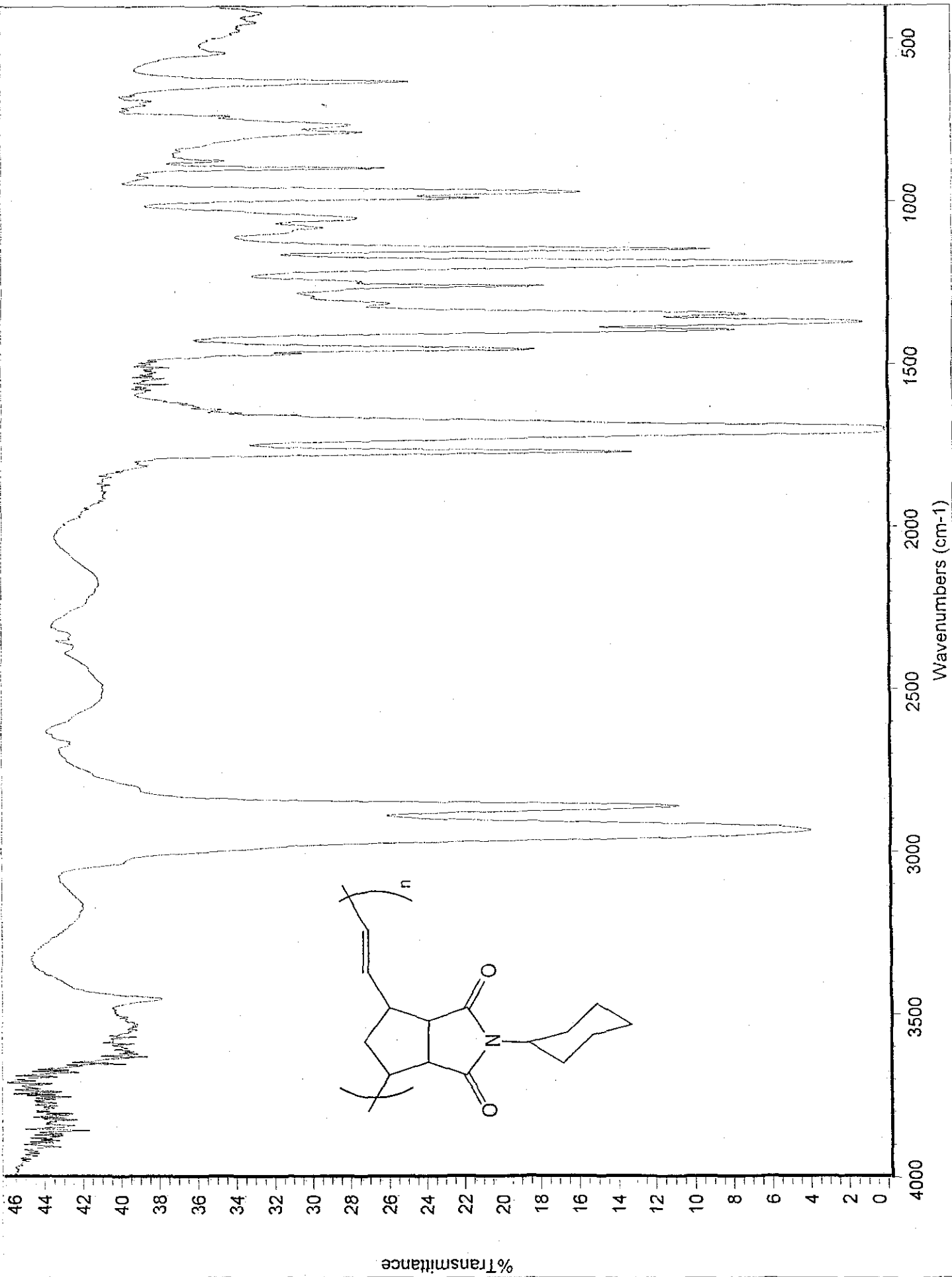


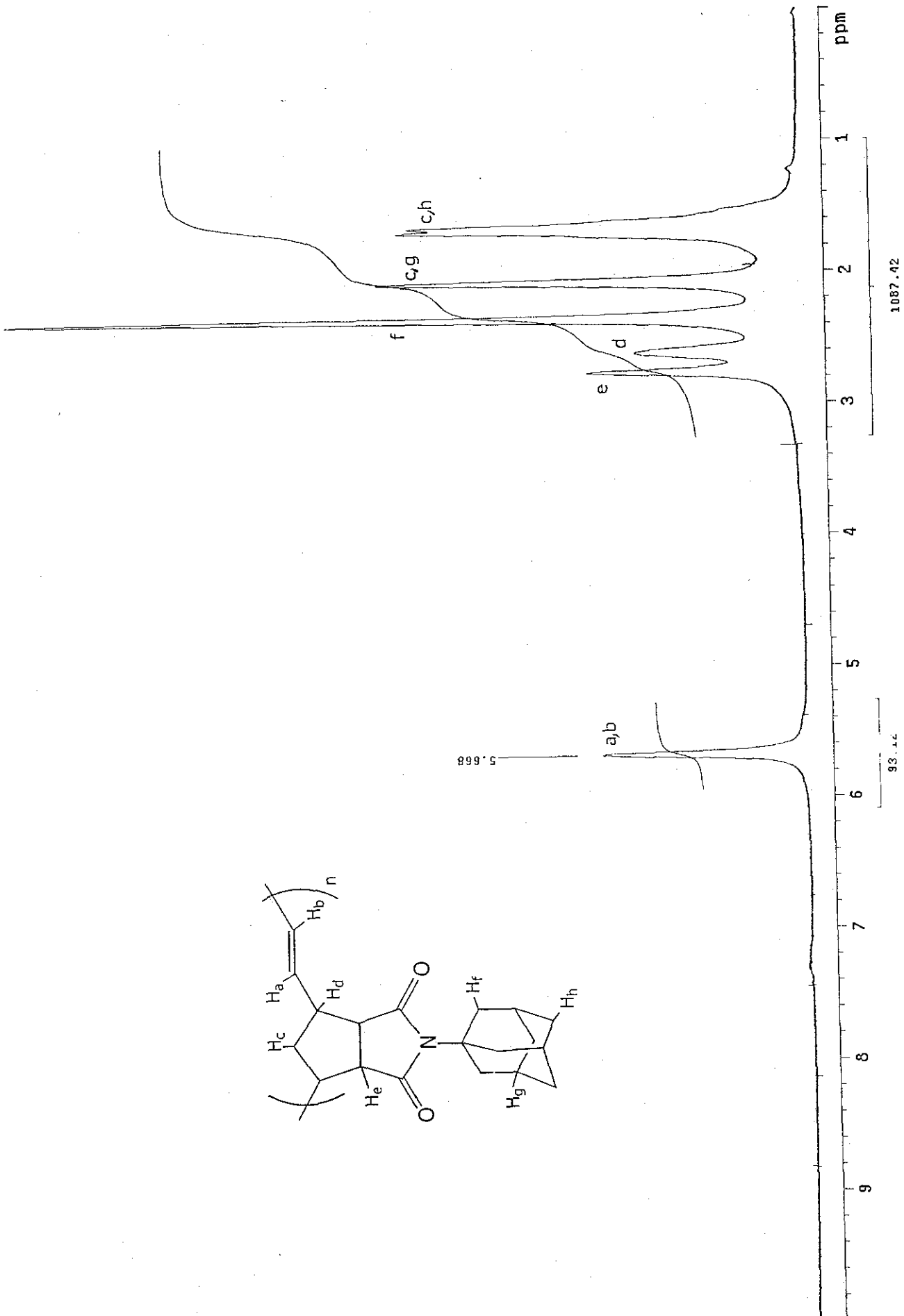
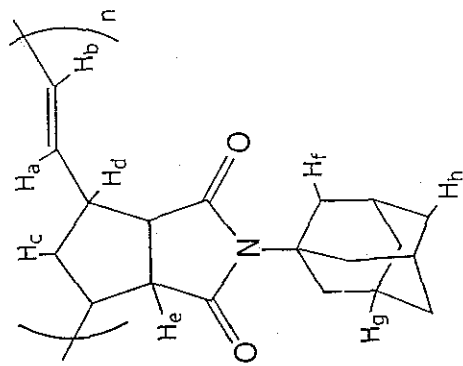


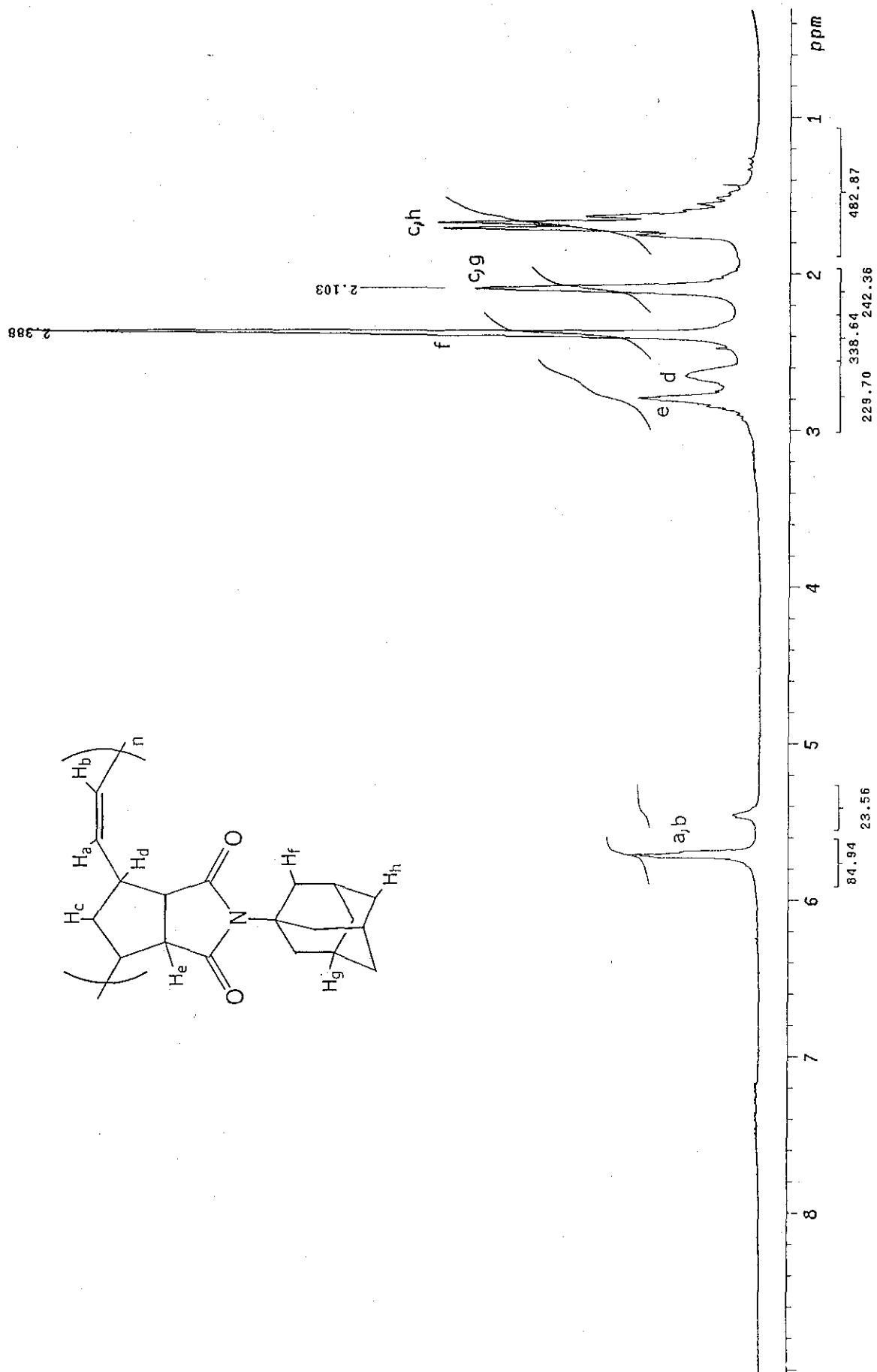


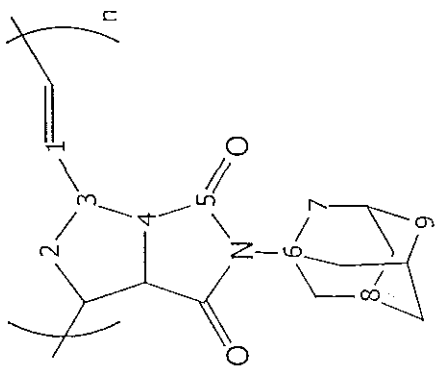
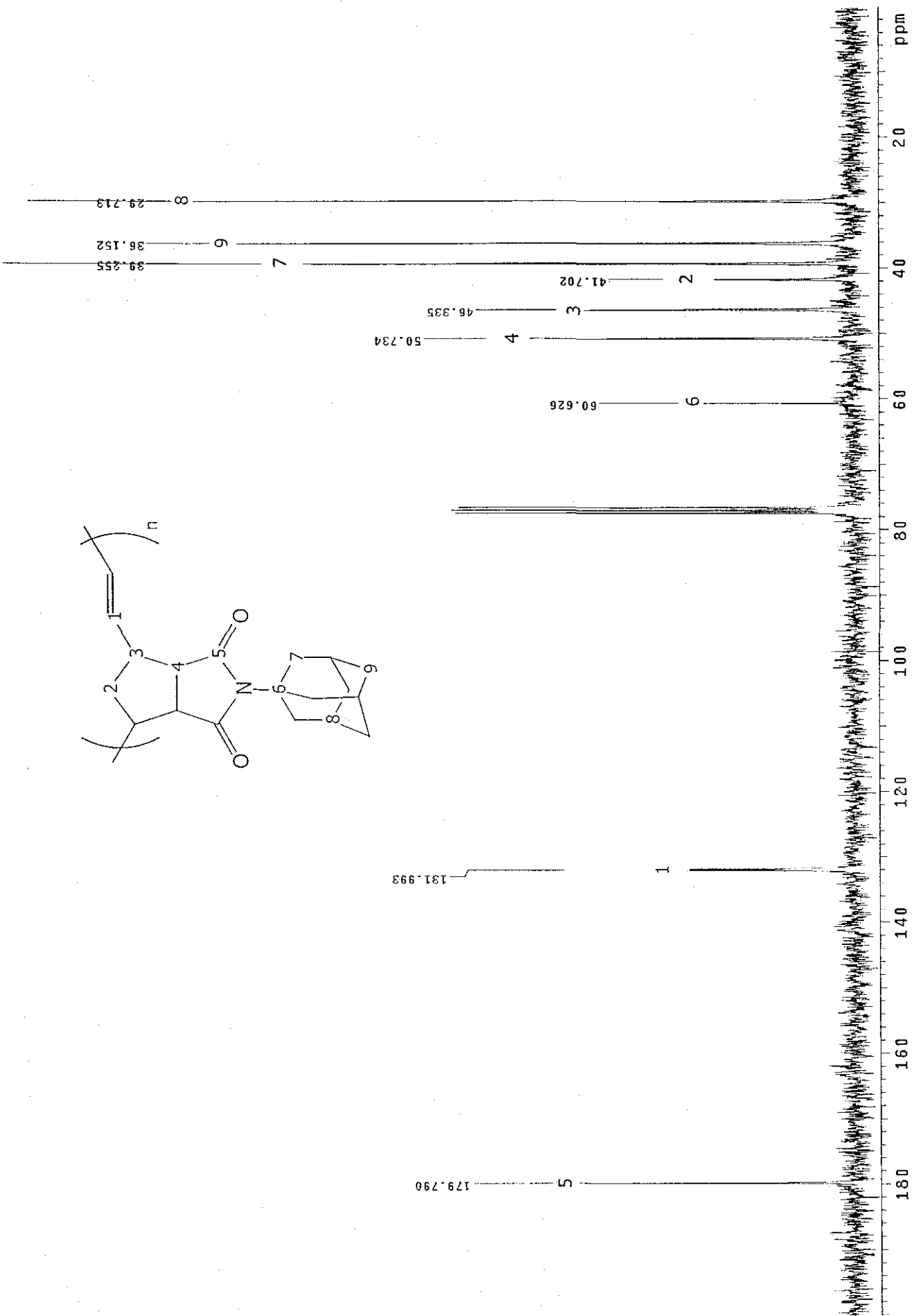


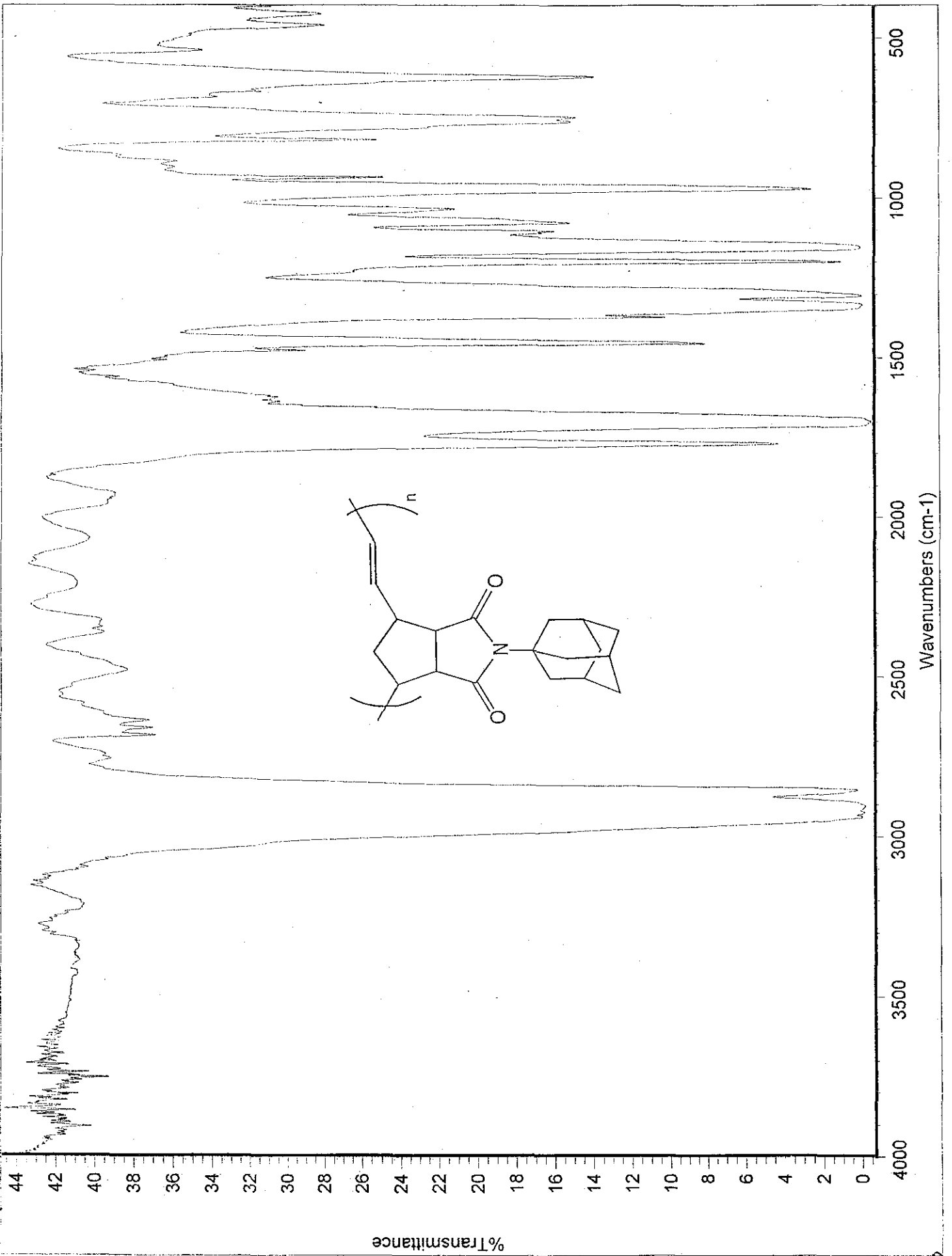




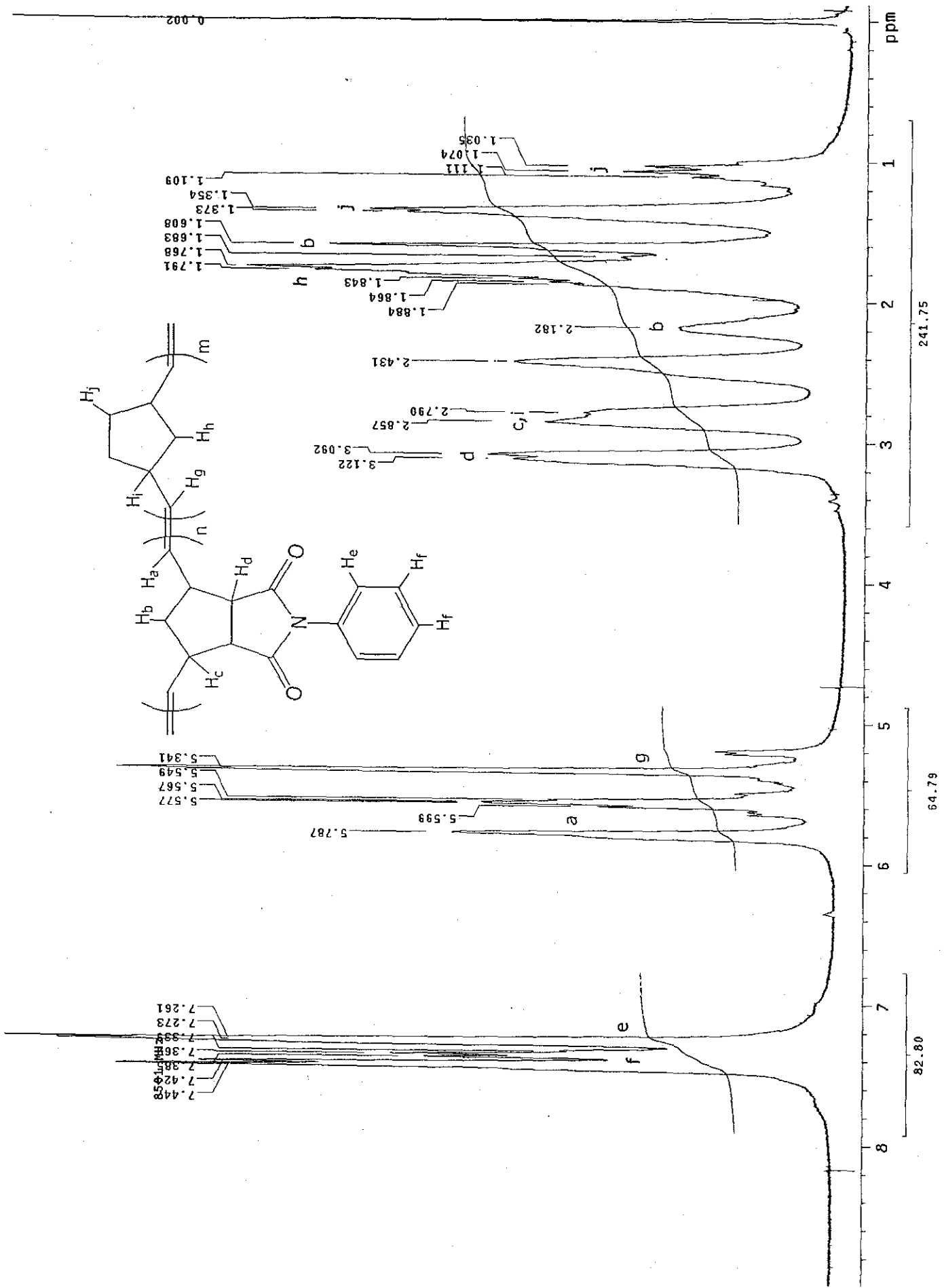


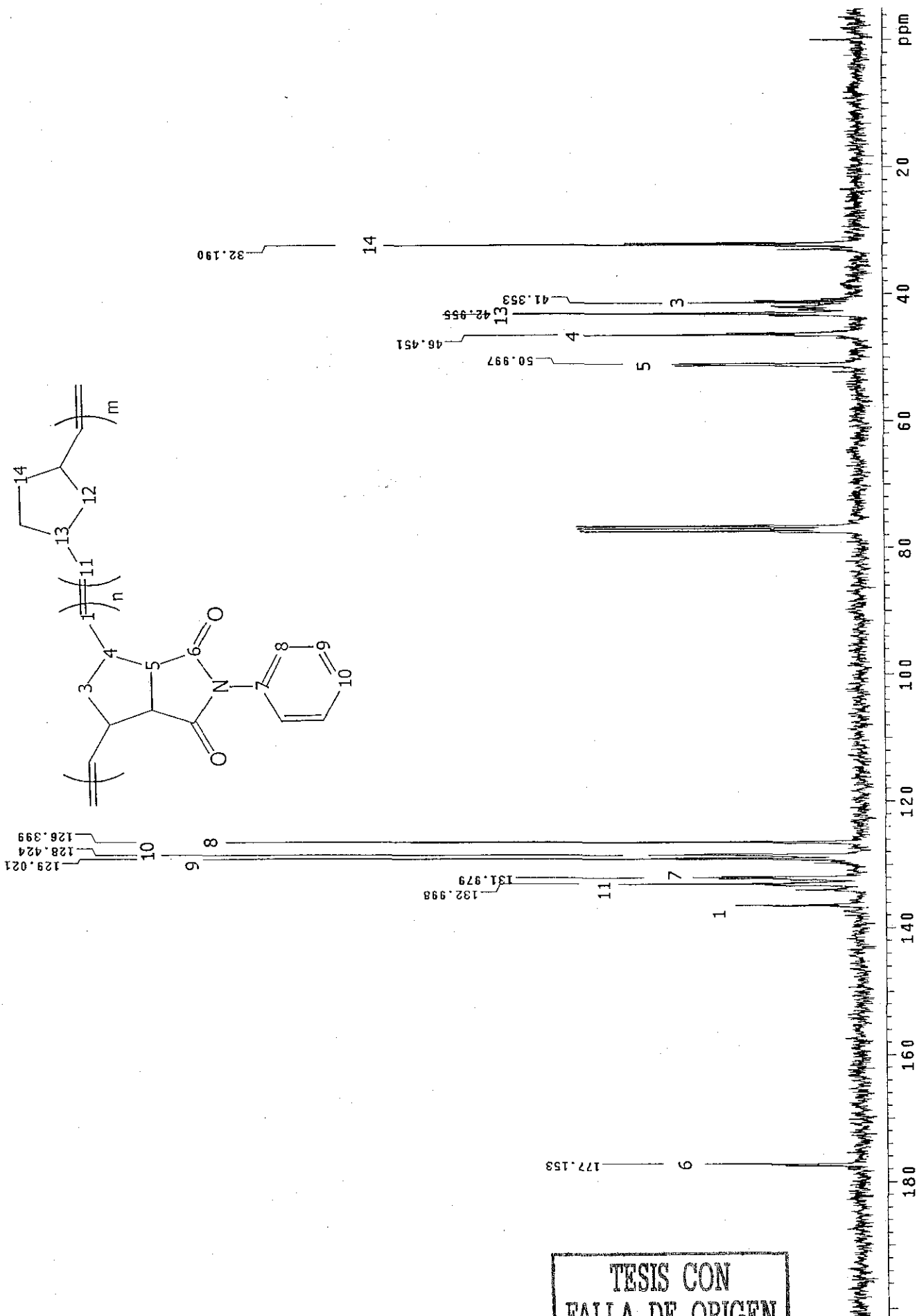




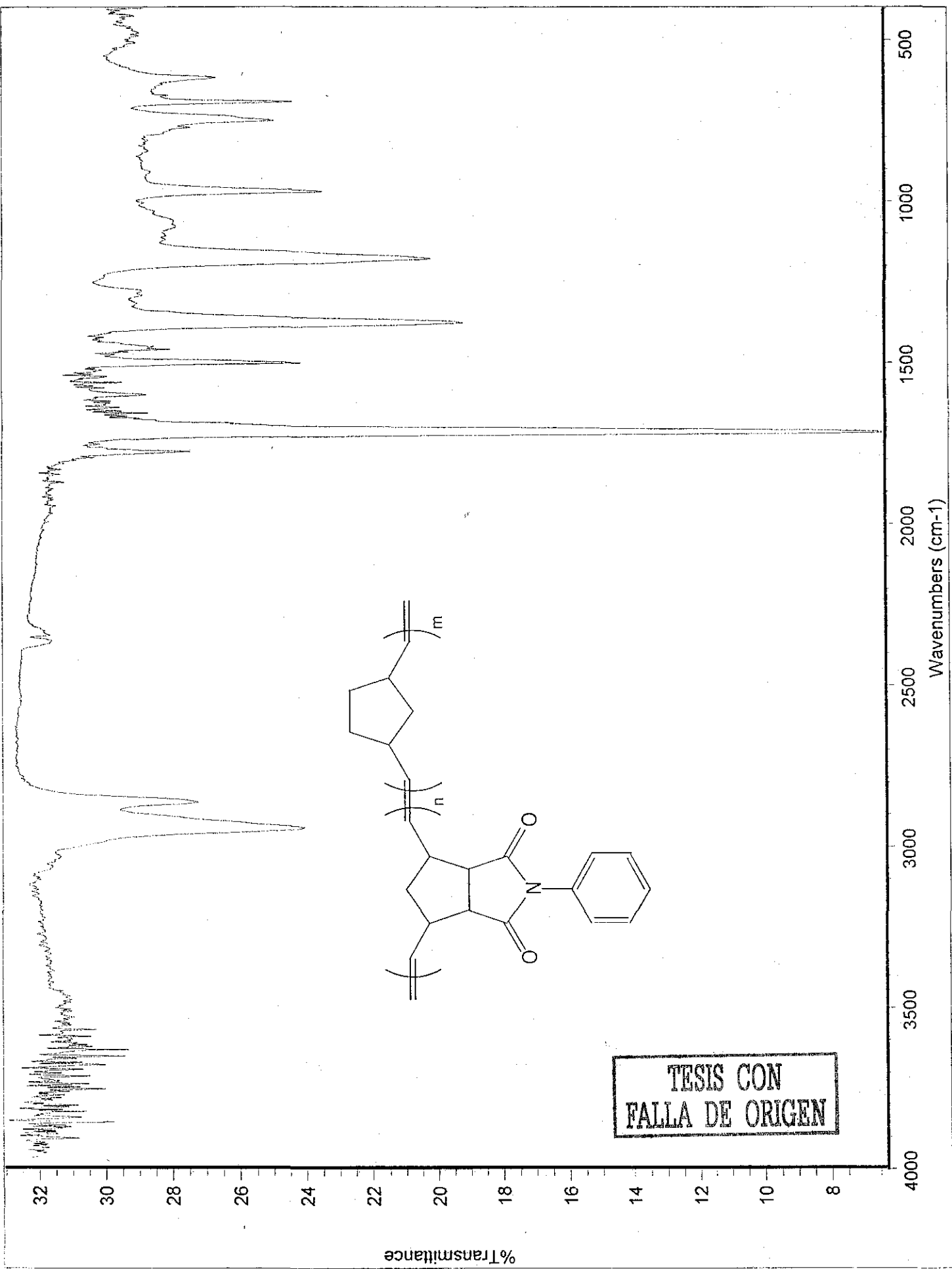


100

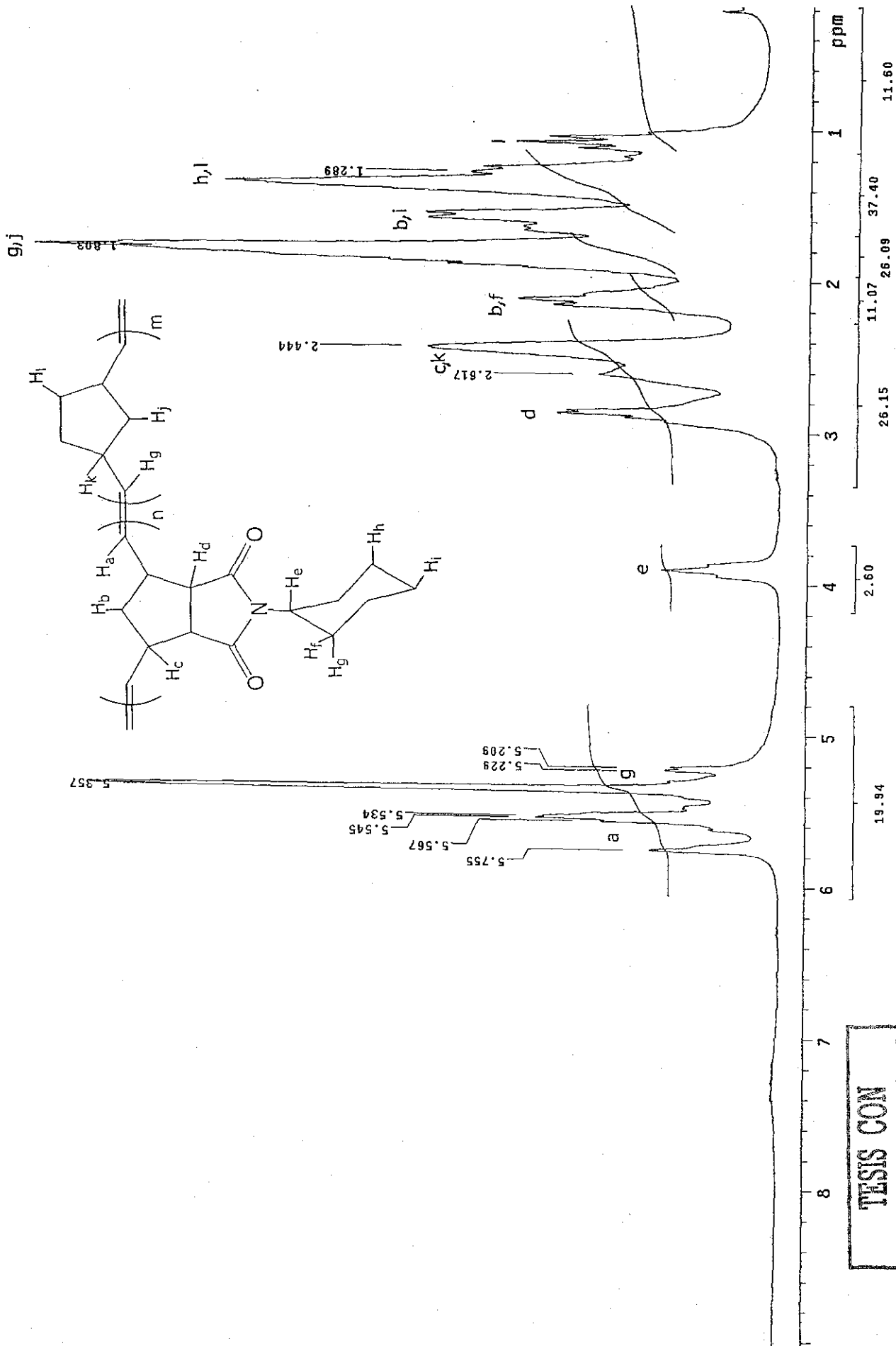




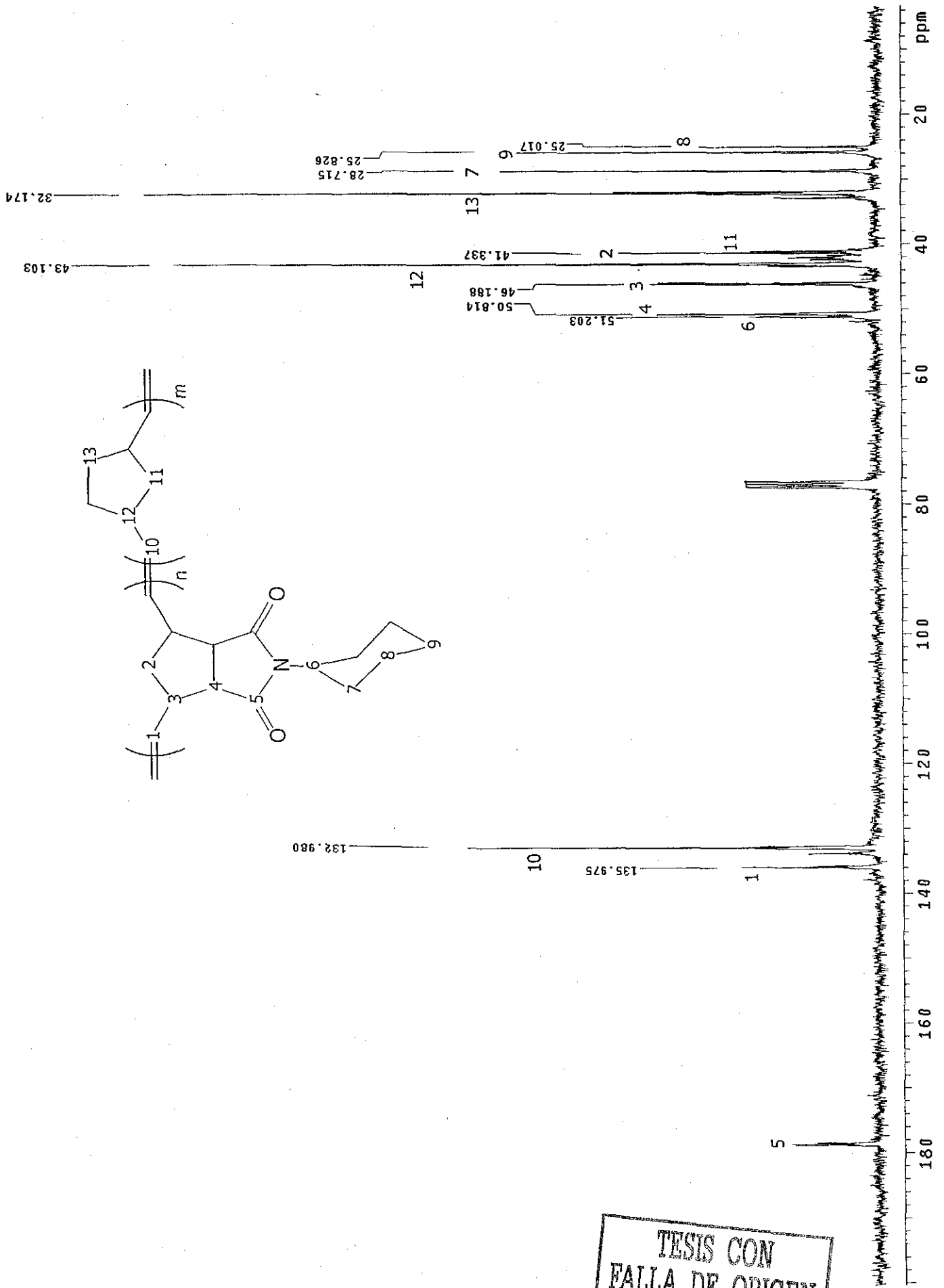
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



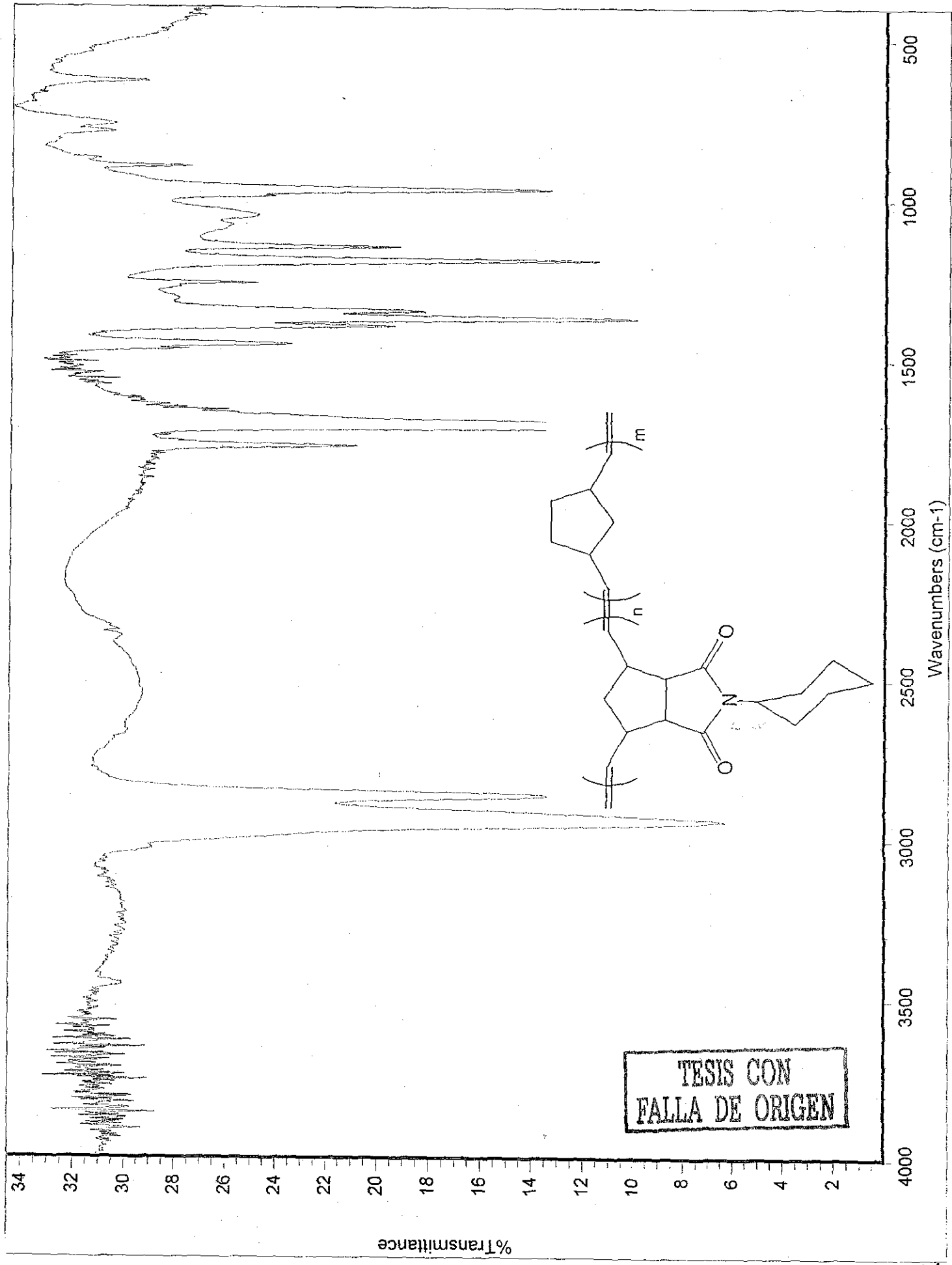
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



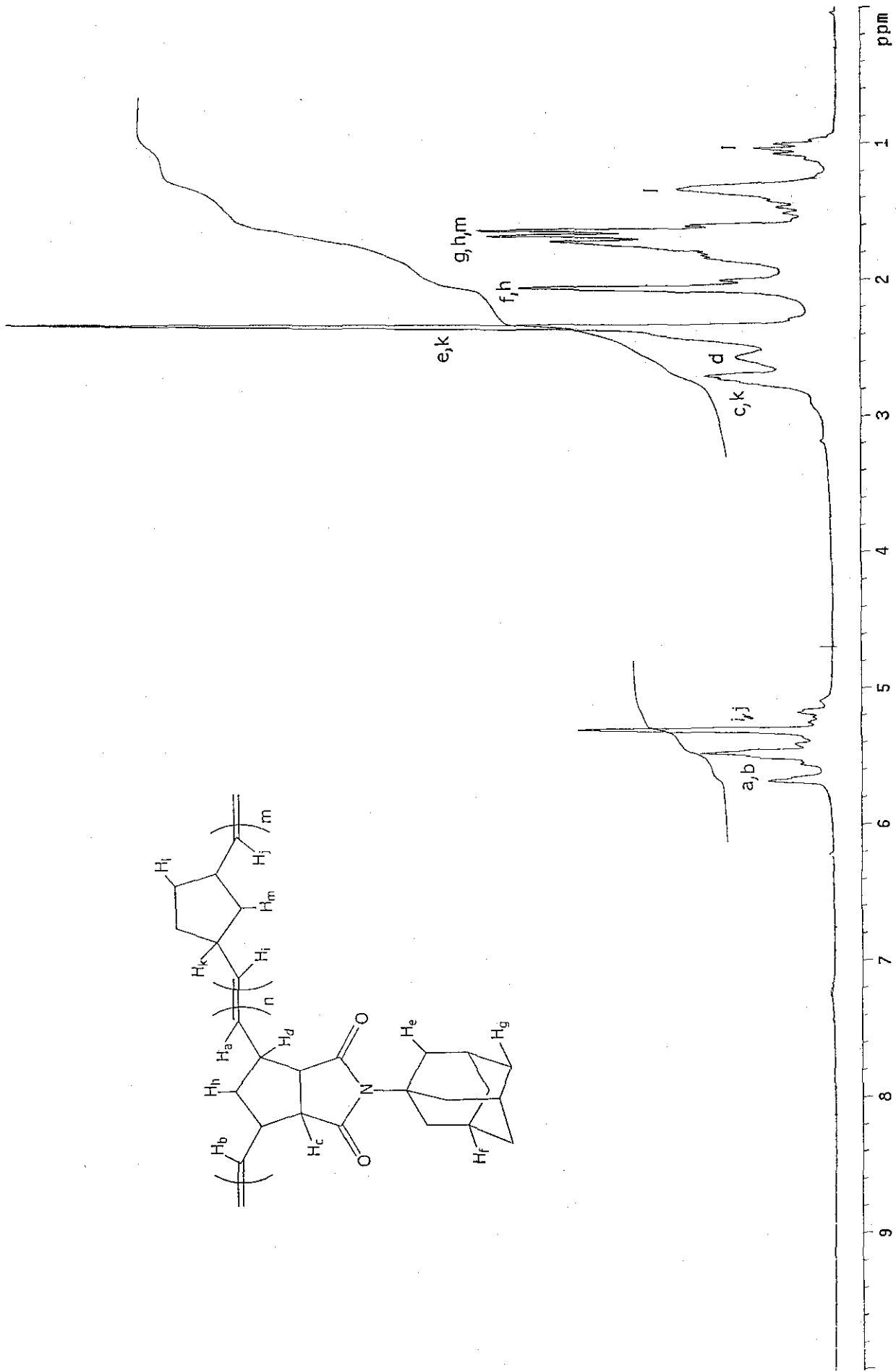
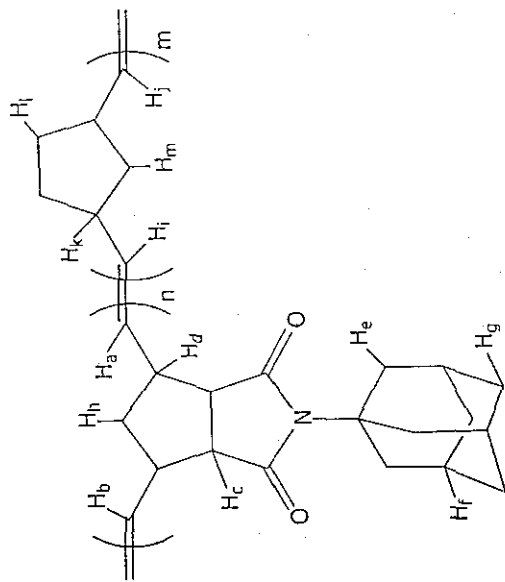
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



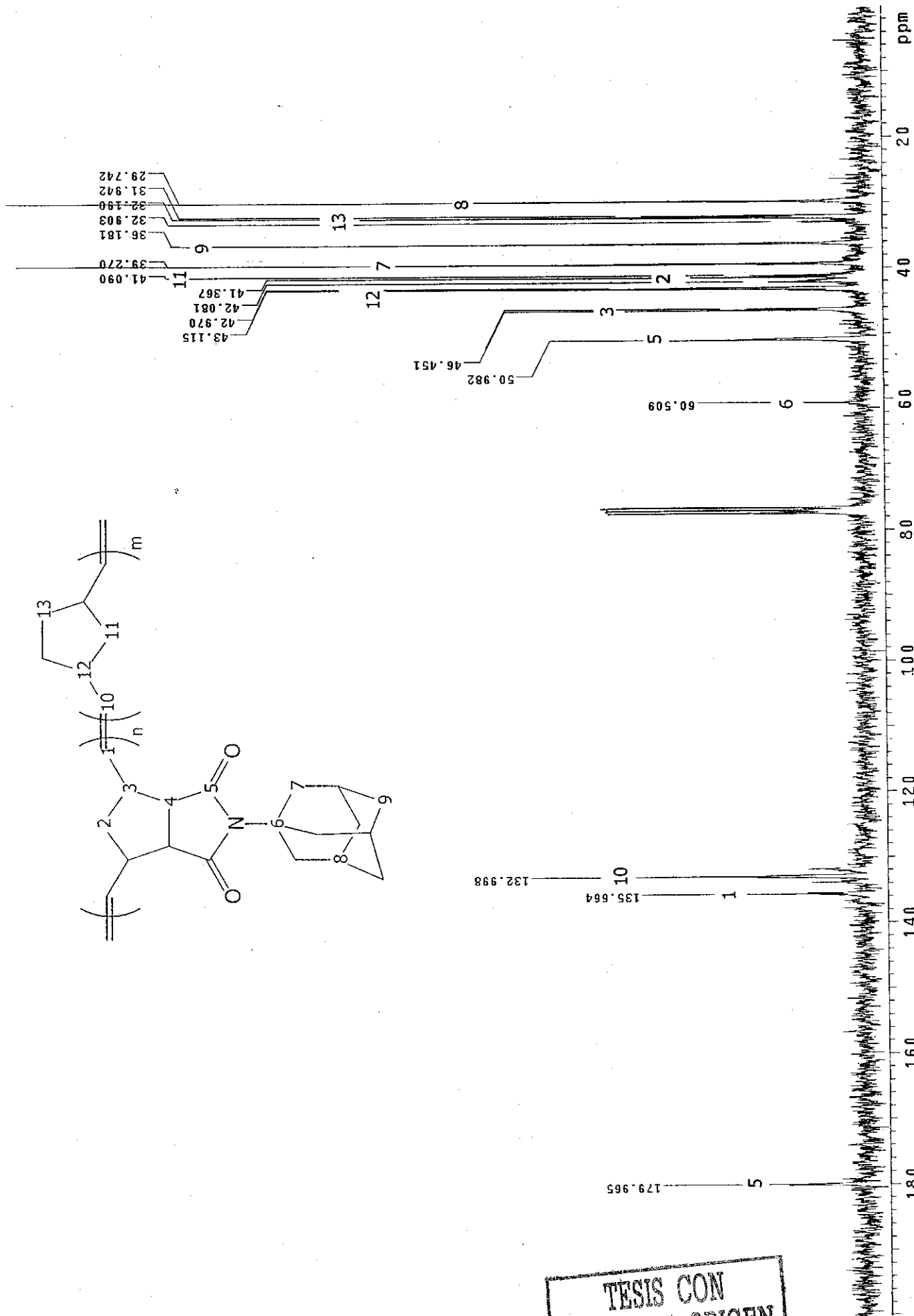
1606



184.43

1153.11

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

