

**“SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE NUEVOS
POLÍMEROS DERIVADOS DE NORBORNILENOS
CON GRUPOS FLUORADOS EN LA SEPARACIÓN
DE GASES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A :

I.Q. ARACELI MARTÍNEZ PONCE

TUTOR:

MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ALUMNA: MARTÍNEZ PONCE ARACELI

Presente.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, el comité académico del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, ha designado el siguiente síndico:

PRESIDENTE	Dr. Ricardo Vera Graziano
PRIMER VOCAL	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
SEGUNDO VOCAL	Dr. Mikhail Tlenkopatchev Moukhamed
TERCER VOCAL	Dra. Lioudmila Fomina
SECRETARIO	Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado

DEDICATORIAS

A mis padres Ricardo y Ma. Del Refugio. He aprendido a valorar la vida, y una de las formas de expresar que estoy agradecida y que siempre están presentes es dedicándoles este pequeño esfuerzo.

A mis hermanos Elizabeth, Guadalupe, José Luis y Fridita por que siempre me han apoyado y han estado en todo momento conmigo.

A Daniel, por ser una parte importante en mi vida, y por ser el inicio de mis siguientes metas. Da' te amo

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación

Alejandrina Acosta, Alfredo Maciel, Manuel Aguilar, Joaquín Palacios, Salvador Araujo, Miguel A. Canseco, Salvador López, María I. Loría, Gerardo Cedillo, por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de este trabajo

A CONACYT y al Instituto de Investigaciones en Materiales –UNAM por el apoyo económico otorgado.

A mis amigos: Magali, Lupita, Daniel, Martín, Carlitos, Selena, Jorge A., Joel, César, Lorena, Heriberto, Andrés, Araceli Ordóñez, Julio y Juan por su tiempo y apoyo brindado.

ÍNDICE

	PÁG.
RESUMEN	1
ABREVIATURAS.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	7
 CAPITULO I	
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	
1.1 Justificación.....	10
1.2 Objetivos.....	12
 CAPITULO II	
GENERALIDADES	
2.1 Permeabilidad de gases.....	13
2.1.1 Proceso de permeación de gases en membranas poliméricas densas.....	14
2.1.2 Permeabilidad de los polinorbornenos y sus derivados.....	17
2.1.3 Permeabilidad a partir de polímeros fluorados.....	22
2.2 Metátesis de olefinas.....	24
2.2.1 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo ROMP).....	25
2.3 Polímeros fluorados.....	31
2.3.1 Síntesis y aplicaciones de los polímeros fluorados.....	31

	PÁG.
CAPITULO III	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1 Reactivos y mediciones.....	35
3.2 Síntesis de monómeros.....	38
3.3 Síntesis de polímeros.....	45
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSION.....	50
4.1 Síntesis y caracterización de monómeros.....	51
4.2 Síntesis y caracterización de polímeros.....	56
4.3 Permeabilidad de gases.....	69
CAPITULO V	
CONCLUSIONES.....	78
BIBLIOGRAFÍA.....	80
ANEXO I	
CURVA DE CALIBRACIÓN POR GPC	88
ANEXO II	
ESPECTROS DE RMN ¹H y ¹³C.....	89
ANEXO III	
ESPECTROS DE FT-IR.....	106

RESUMEN

Se reporta en el presente trabajo la síntesis y polimerización de isómeros *endo* y mezcla *endo-exo* del *N*-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida y *exo-N*-fenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboxiimida con grupos 4-trifluorometil y el 3,5-difluorometil; así como su aplicación a la preparación de membranas para la separación de gases.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) utilizando el catalizador de Grubbs primera generación [P(Cy₃)₂(Cl)₂Ru=CHPh]. Los polímeros obtenidos presentan temperaturas de transición vítrea elevadas en el rango de 120-155°C, altos pesos moleculares del orden 10⁵, distribuciones moleculares que van desde 1.09 a 1.15, así como altos valores en el modulo de Young (1002-1408MPa) y alta resistencia a la tensión (31-55Mpa). Con excepción a los polímeros con isómero *endo*, no presentaron estas características.

Se reporta el estudio de las propiedades de transporte de gases He, N₂, O₂, CO₂ y CH₄ del Poli(*endo-exo-N*-4-(trifluorometilfenil)-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida). El método que se emplea para medir experimentalmente tanto el coeficiente de permeabilidad, P como el coeficiente de difusión, D es el tiempo de retardo, θ . La membrana de este polímero presenta valores moderados de coeficientes de permeabilidad que permiten tener un alto factor de separación para el CO₂ y He con respecto al CH₄, que tienen valores de $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=19$, $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)=19.5$, estableciendo que la contribución de la selectividad a la solubilidad (α_S) del CO₂ en relación al CH₄ es el que predomina en este factor de separación. Así mismo el oxígeno muestra una alta selectividad en relación al nitrógeno con un valor de $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)=4.1$ y se asume, que la contribución de la selectividad de difusión (α_D) permite el aumento de la permselectividad para el oxígeno.

ABREVIATURAS

α	Coeficiente de permselectividad
α_D	Contribución de selectividad en la difusión
α_S	Contribución de selectividad en la solubilidad
ρ	Densidad
σ	Diámetro cinético
θ	Tiempo de retardo
Ar	Arilo
b	Constante de afinidad de huecos
C	Solubilidad total
C_D	Sorción tipo Henry
C_H	Sorción tipo Langmuir
C_H'	Concentración de saturación de huecos del gas en las microcavidades del polímero
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
CM	Metátesis cruzada
Cy	Ciclohexil
D	Coeficiente de difusión
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMSO- d_6	Dimetil sulfóxido deuterado
FT-IR	Infrarrojo-Transformada de Fourier
[M]	Concentración de monómero
M_n	Peso molecular número promedio
M_w/M_n	PDI índice de polidispersidad
P	Coeficiente de permeabilidad
p	Presión
PAdNDI	Poli(<i>N</i> -adamantil- <i>exo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida)
PAdNDI/NB	Poli(<i>N</i> -adamantil- <i>exo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida-co-norborneno)
PChNDI	Poli(<i>N</i> -ciclohexil- <i>exo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida)
PChNDI- <i>exo-endo</i>	Poli(<i>N</i> -ciclohexil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida)
PPhNDI/NB	Poli(<i>exo-N</i> -fenil-7- <i>oxa</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida-co-norborneno)
PCpNDI	Poli(<i>N</i> -pentil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida)
PDSNB	Poli(5,6-bis-(trimetilsililnorborneno))
PFMNB	Poli(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometilnorborneno))
Ph	Fenil
PNB	Polinorborneno
POFNB	Poli(5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxi)norborneno)
PPhNDI	Poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida)
PSNB	Poli(trimetilsililnorborneno)
PSNBD	Poli(trimetilsilil-2,5-norbornidieno)
PTNB	Poli-2-(tosilmetil)-5-norborneno
PTFmPhONDI	Poli(<i>exo-N</i> -3,5-bis-(trifluorometil)fenil-7- <i>oxa</i> -2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)
RCM	Metátesis por cierre de anillo
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo

RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN- ¹⁹ F	Resonancia magnética nuclear de fluor
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -butil
S	Coefficiente de solubilidad
S ₀	Coefficiente de solubilidad del gas absorbido (constante de Henry)
THF	Tetrahidrofurano
TCB	1,3,5-triclorobenceno
TMA	Análisis Termomecánico
TGA	Análisis Termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
T _d	Temperatura de descomposición
T _f	Temperatura de fusión
T _g	Temperatura de transición vítrea

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁG.
Figura 1 Diagrama esquemático de separación de gases 15 con membranas.	15
Figura 2 Proceso de transporte de gases en membranas.....15	15
Figura 3 Polinorbornenos y polinorbornidienos con grupos silil y tosílato substituidos.....18	18
Figura 4 Representación esquemática de unidades repetidas del poli(<i>N</i> -pentil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PCpNDI), poli(<i>N</i> -ciclohexil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6- dicarboxiimida) (PChNDI, <i>exo-endo</i>), poli(<i>N</i> -fenil- <i>exo</i> -norbornen- 5,6-dicarboxiimida) (PPhNDI), poli(<i>N</i> -ciclohexil- <i>exo</i> -norbornen- 5,6-dicarboxiimida) (PChNDI), poli(<i>N</i> -adamantil- <i>exo</i> -norbornen- 5,6-dicarboxiimida) (PAdNDI), y copolímeros de (<i>N</i> -adamantil- <i>exo</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida), (<i>exo-N</i> -fenil-7- <i>oxa</i> -norbornen -5,6-dicarboxiimida) con norborneno.....20	20
Figura 5 Polinorbornenos con grupos fluorados.....22	22
Figura 6 Mecanismo de la metátesis de olefinas.....24	24
Figura 7 Olefinas cíclicas convertidas en un material polimérico.....25	25
Figura 8 Mecanismo general para la reacción tipo ROMP.....27	27
Figura 9 Complejos basados en Ru sintetizados por Grubbs.....29	29
Figura 10 Monómeros fluorados sometidos a ROMP utilizando iniciadores de metal de transición-alkilideno e iniciadores heterogéneos. a: <i>endo-exo</i> , b: racémico.....32	32
Figura 11 Efecto del ligante en la polimerización viviente con iniciador alkilideno de Schrock.....34	34
Figura 12 Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación.....38	38
Figura 13 Catalizador Grubbs a base de rutenio utilizado en la síntesis de polímeros vía ROMP.....46	46
Figura 14 Mezcla de isómeros <i>endo-exo</i> para los monómeros de norbornen-5,6-dicarboxiimida.....52	52
Figura 15 Obtención del ácido ámico a partir de una reacción de sustitución frente una adición.....53	53

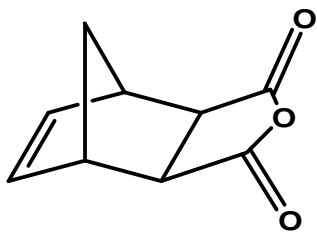
	PÁG.
Figura 16 Ciclización del ácido ámico por deshidratación.....	53
Figura 17 Reacción de Diels-Alder a partir del dicitlopentadieno y el anhídrido maleíco.....	55
Figura 18 Espectro de RMN- ¹ H del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico, mostrando los isómeros <i>exo</i> y <i>endo</i>	56
Figura 19 ROMP de los monómeros 1A y 2A, <i>endo</i> ; 1B y 2B, <i>exo-endo</i> ; 1C y 2C, <i>exo</i>	58
Figura 20 Curvas de distribución de masa molecular promedio de los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F.....	61
Figura 21 Tendencia de la temperatura de transición vítrea para los materiales 1F, 2F, 1E y 2E.....	62
Figura 22 Temperaturas de descomposición de los nuevos materiales 1E, 2E, 1F y 2F, determinados por TGA.....	63
Figura 23 Espectros RMN- ¹ H a) poli(<i>endo-exo-N-4</i> -(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), b) poli(<i>endo-exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), c) poli(<i>exo-N-4</i> -trifluorometil)fenil-7- <i>oxa-2</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida), d) poli(<i>exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-7- <i>oxa-2</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida).....	67
Figura 24 Patrón de difracción de rayos-X del polímero 1E.....	68
Figura 25 Mecanismo de ROMP del monómero <i>exo-N-R-2</i> -norbornen-5,6-dicarboxiimida (R = 4-trifluorofenil, 3,5-difluorofenil utilizando el catalizador P(Cy ₃) ₂ (Cl) ₂ Ru=CHPh.....	69
Figura 26 Logaritmo natural del coeficiente de difusión de los gases como una función del cuadrado de sus diámetros cinéticos (σ^2) para la membrana 1B.....	74
Figura 27 Resultados del coeficiente de permselectividad del CO ₂ con respecto al nitrógeno y metano representados como una función de la permeabilidad del CO ₂ en las membranas 1E, PAdNDI, PChNDI y PTFmPhONDI.....	75
Figura 28 Resultados del coeficiente de permselectividad del O ₂ y CH ₄ con respecto al nitrógeno representados como una función de la permeabilidad del N ₂ en las membranas 1E, PAdNDI, PChNDI y PTFmPhONDI.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

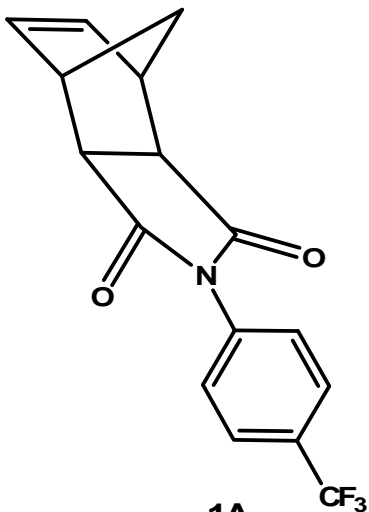
		PAG.
Tabla 1	Propiedades de transporte de polinorbornenos y polinorbornidienos con grupos silil substituidos.....	19
Tabla 2	Coefficientes de permeabilidad de los gases en membranas de poli(norbornen-5,6-dicarboxiimida) con grupos colgantes.....	21
Tabla 3	Coefficientes de permeabilidad para varios gases en membranas de polinorbornenos con grupos colgantes fluorados. (P = Barrer).....	22
Tabla 4	Rendimiento y temperatura de fusión (T_f) del anhídrido dicarboxílico y de las dicarboxiimidias.....	53
Tabla 5	Condiciones de polimerización de los monómeros 100% <i>endo</i> , 1A y 2A a diferentes concentraciones (Mon./Cat.)...	59
Tabla 6	Condiciones de reacción de polimerización para los monómeros 1B, 2B, 1C y 2C.....	60
Tabla 7	Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F.....	64
Tabla 8	Densidades de los nuevos materiales poliméricos a una temperatura de 20°C.....	65
Tabla 9	Propiedades de transporte en la membrana..... polimérica a una temperatura de 35°C	71
Tabla 10	Valores de los coeficientes de permeabilidad a una temperatura de 35°C para los gases He, O ₂ , N ₂ , CH ₄ y CO ₂	72
Tabla 11	Coefficientes de difusión, de diferentes gases ($D \cdot 10^7$ [=] cm ² /s).....	73
Tabla 12	Coefficientes de solubilidad, de diferentes gases ($S \cdot 10^2$ [=] cm ² /s).....	74

LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

- NDA:** ENDO-EXO-ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO
- 1A:** ENDO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA
- 1B:** ENDO-EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN- 5,6-DICARBOXIIMIDA
- 1C:** EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA
- 2A:** ENDO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA
- 2B:** ENDO-EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA
- 2C:** EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA
- 1D:** POLI(ENDO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)
- 1E:** POLI(ENDO-EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)
- 1F:** POLI(EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)
- 2D:** POLI(ENDO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)
- 2E:** POLI(ENDO -EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)
- 2F:** POLI(EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)

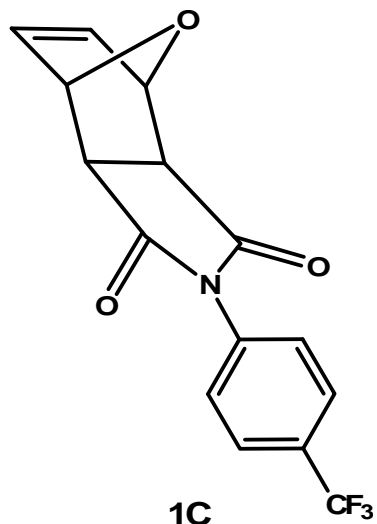


NDA

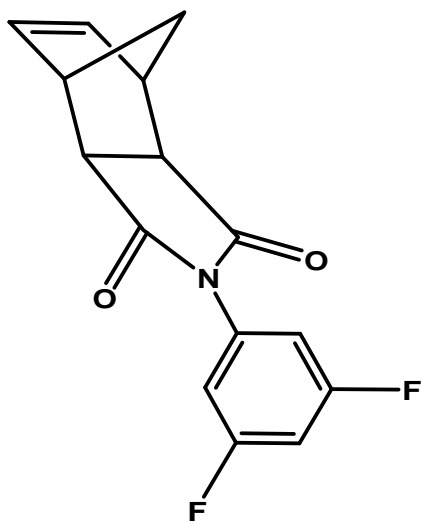


1A

1B

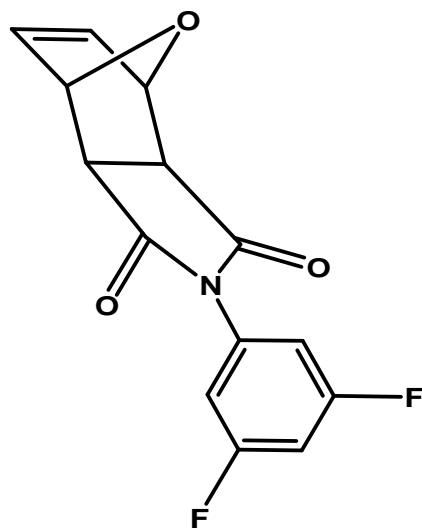


1C

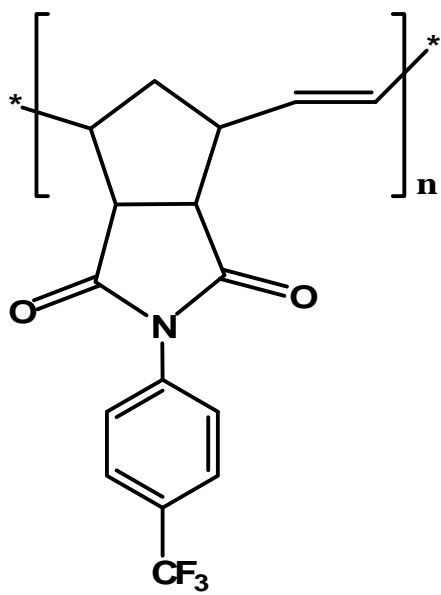


2A

2B

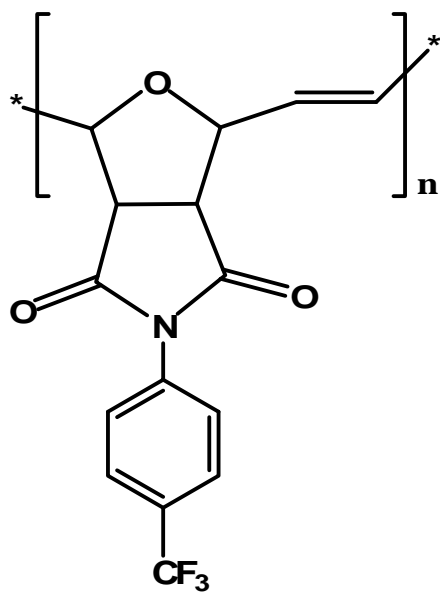


2C

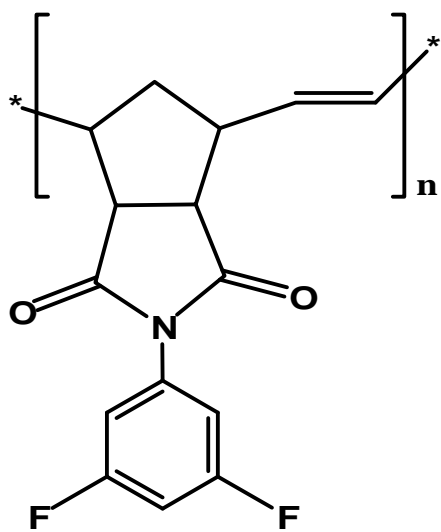


1D

1E

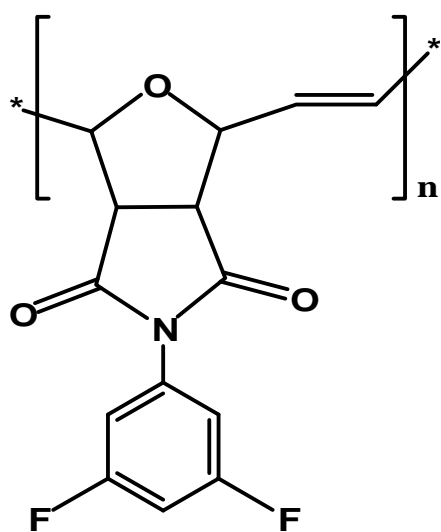


1F



2D

2E



2F

CAPÍTULO I

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 JUSTIFICACIÓN

Las reacciones de metátesis de olefinas, tienen una amplia aplicación en la industria química. La aplicación mas común en la metátesis de olefinas ha sido la preparación de nuevos materiales a través de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), esta síntesis ha emergido un poderoso y amplio método para la obtención de materiales macromoleculares. Existen muchas investigaciones en la preparación de materiales funcionalizados a partir de la polimerización vía ROMP de los derivados de norbornenos que presentan propiedades interesantes para diversas aplicaciones, por ejemplo la separación de gases.

El poder obtener polinorbornenos funcionalizados con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares muy estrecha a partir de la polimerización vía ROMP, se han utilizado complejos de metal-carbeno bien definidos, tal como los catalizadores de Grubbs de nueva generación.

La fabricación de membranas densas de los polinorbornenos funcionalizados a partir de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo permite tener altos valores de permeabilidad y selectividad para una gran variedad de gases que se encuentran en la industria química.

Se ha reportado que los polinorbornenos y sus derivados son candidatos a la preparación de membranas para separar mezcla de gases obteniendo buenas propiedades de permeabilidad. Los materiales poliméricos con grupos colgantes voluminosos en su estructura pueden impedir el empaquetamiento en la cadena polimérica, que a su vez facilitará la difusión del gas sin tener un efecto negativo a la selectividad del gas. La combinación de propiedades distintas de polinorborneno y polímeros que contienen imidas tienen un mayor control a la permeabilidad y a la selectividad de gases variando la estructura y

composición de los polinorbornenos dicarboxiimidas. El desarrollo de membranas basadas en materiales de este tipo permite estudiar las propiedades de transporte de diversos gases que pueden competir a nivel industrial.

En nuestro grupo de trabajo de investigación se han desarrollado estructuras poliméricas derivadas de norbornen-5,6-dicarboxiimida con diferentes grupos laterales tal como: ciclohexilo, adamantilo y el fenilo. El estudio de estos materiales resulta muy interesante debido a las propiedades únicas que se obtienen de la combinación de las poliimidas y de los polinorbornenos, lo cual permite tener control sobre la permeabilidad y selectividad.

Dando un seguimiento a la línea de investigación desarrollada en nuestro grupo de trabajo, se presenta la síntesis de nuevos polímeros *N*-fenil-norbornen-5,6-dicarboxiimida con grupos fluorados y, su aplicación en la separación de gases.

1.2 OBJETIVOS

- ❖ Realizar la síntesis de nuevos monómeros con isómeros *endo* y mezcla *endo-exo* del *N*-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida con grupos 4-trifluorometil y el 3,5-difluorometil a partir de la reacción del anhídrido del ácido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico y el anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico.
- ❖ Sintetizar el *exo-N*-4-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), y el *N*-3,5-(difluoro)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida a partir de la reacción del *exo*-anhídrido-3,6-epoxi-1,2,3,6- tetrahidroftálico
- ❖ Llevar a cabo la polimerización de los monómeros sintetizados vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), utilizando el catalizador de Grubbs primera generación, $[P(Cy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$.
- ❖ Estudiar las propiedades de transporte de gases He, N₂, O₂, CO₂ y CH₄ del Poli(*endo-exo-N*-4-(trifluorometilfenil)-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) para la separación selectiva de gases del aire, gas natural, que se emplean constantemente en la industria química, utilizando la técnica del tiempo de retardo.

CAPÍTULO II GENERALIDADES

2.1 PERMEABILIDAD DE GASES

El uso de membranas poliméricas en procesos de separación de mezclas de gases, vapores o líquidos, se debe a su capacidad para transportar un componente más fácilmente que otros, debido a las diferentes propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y los componentes de una mezcla. Estos procesos separativos presentan una gran flexibilidad en el tamaño de partículas a separar.

El material de la membrana y su morfología son factores que determinan críticamente su funcionamiento. Un material es permeable debido a sus espacios vacíos que le permiten transportar el fluido. Estos espacios vacíos deben estar interconectados para que el fluido disponga de caminos a través del material. La velocidad con la que el fluido atraviesa el material depende de su porosidad, densidad (afectada por su temperatura) y presión a la que está sometido.

La clasificación de membranas, según el mecanismo de separación, está agrupada principalmente en tres tipos:

- Membranas porosas (efecto Criba): poseen poros finos de diferentes tamaños: macroporos, mesoporos y microporos.
- Membranas no porosas: la estructura de la membrana se clasifica como densa.
- Membranas de intercambio iónico: son un tipo especial de las membranas no porosas.

Nuestro interés, se enfoca principalmente en el transporte de gases en membranas no porosas, en donde el modo principal de transporte a través de membranas poliméricas vítreas, está controlado por la solubilidad y la difusividad del gas en la matriz polimérica.

2.1.1 PROCESO DE PERMEACIÓN DE GASES EN MEMBRANAS POLIMÉRICAS DENSAS

El transporte de gases en membranas poliméricas no porosas o densas, está basado en el llamado concepto solución-difusión. ^[1]

Consideremos el sistema esquematizado en la *Figura 1*. Una membrana polimérica separa dos cámaras gaseosas a diferente presión. El gas, fluye de la cámara 1 de alta presión, a la cámara 2 de baja presión hasta que su potencial químico en ambas cámaras se iguala.

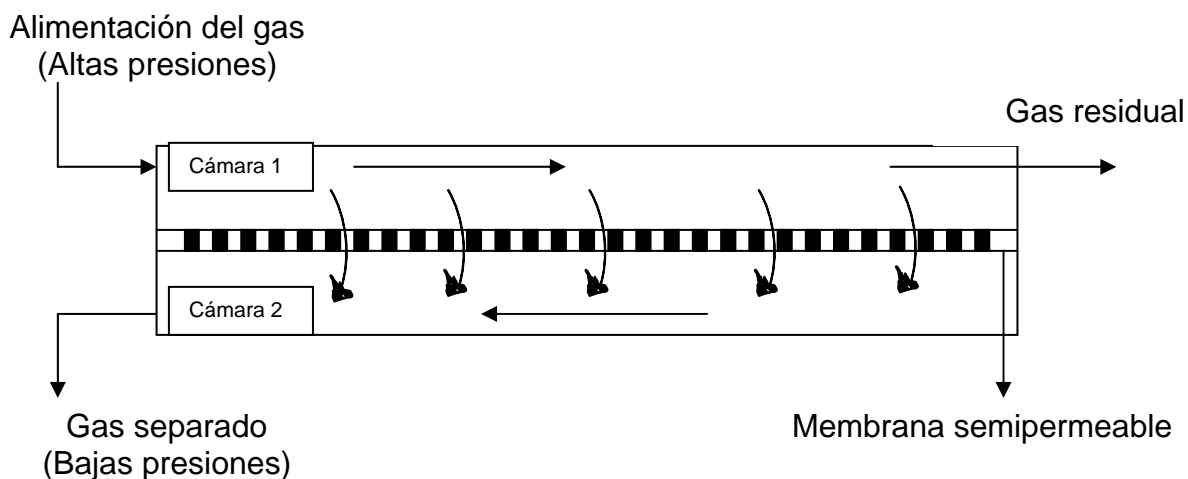


Figura 1. Diagrama esquemático de separación de gases con membranas.

El proceso de permeación en membranas poliméricas generalmente se explica en términos del modelo disolución-difusión. ^[3-5] (Figura 2). Para que un gas atraviese la membrana, en primer lugar debe solubilizar en una de las caras; segundo, difundirse por el interior del material hasta alcanzar la otra cara; y tercero, desorberse en este segundo lado. La permeabilidad es un proceso global en el que influyen la solubilidad y la difusión de un gas o vapor. Los tres procesos: solubilidad (S), difusión (D) y permeabilidad (P), son agrupados en lo que se conoce como propiedades de transporte. ^[6-8]

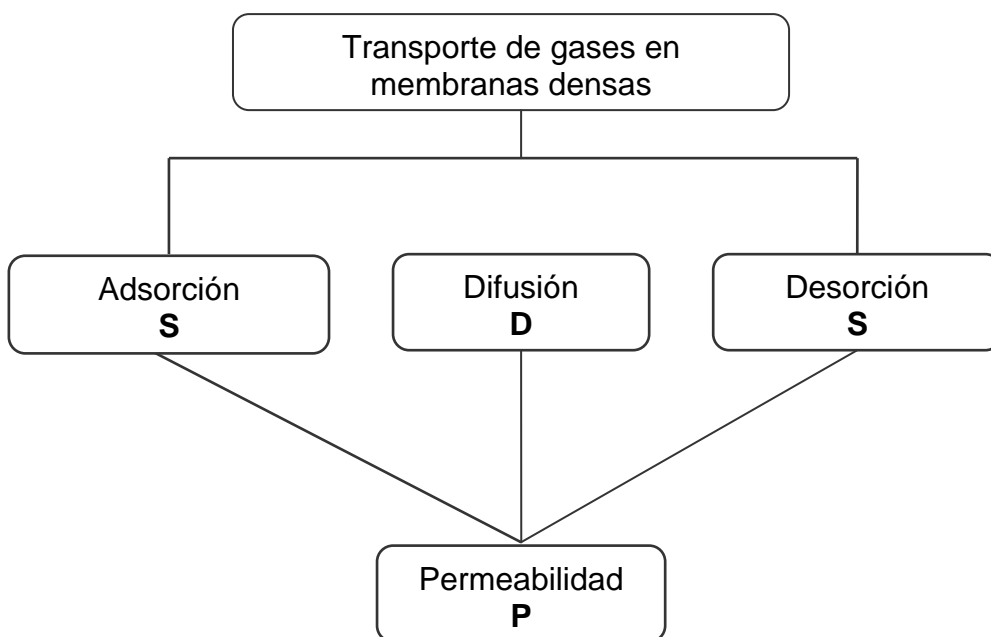


Figura 2. Proceso de transporte de gases en membranas.

Para entender el proceso de transporte de gases, es importante considerar el estado físico de las membranas poliméricas. El mecanismo de la solubilidad del gas en una membrana depende de la actividad del gas, si el polímero está en estado viscoelástico (por encima de la temperatura de transición vítrea) o estado vítreo (por debajo de la temperatura de transición vítrea).

Los polímeros viscoelásticos, tienen propiedades asociadas al libre movimiento de cadena. Este movimiento de las cadenas poliméricas ocasiona que continuamente se formen huecos no permanentes en la estructura del polímero a través de los cuales las moléculas de gas se difunden fácilmente. Por lo tanto, la solubilidad más que la difusión es el factor que controla la permselectividad de membranas viscoelásticas. [2, 12]

Los polímeros en el estado vítreo, están asociados con la rigidez de la cadena, grandes fuerzas intermoleculares, fuerzas entre la cadena principal, y presencia de grupos laterales voluminosos. [13]

La permeabilidad de gases en membranas poliméricas, mediante el mecanismo disolución-difusión, se describe por el coeficiente de permeabilidad P y se define por la siguiente ecuación: [10, 11]

$$P = D \cdot S \quad \text{Ec. 1}$$

El coeficiente de permeabilidad depende de dos factores:

1. Término termodinámico. Coeficiente de solubilidad, S , caracterizado por el número de moléculas de gas sorbidas dentro y sobre del polímero.
2. Término cinético o término de movilidad. Coeficiente de difusión, D , caracterizando la movilidad de las moléculas del gas cuando se difunden a través del polímero.

La solubilidad de gases en polímeros en estado vítreo, ha sido interpretada utilizando el modelo de modo dual de sorción. El modelo supone que la membrana polimérica se encuentra formada por una fase continua en la que el gas es absorbido y, por lo tanto, la sorción en esta fase obedece la ley de Henry. En la fase homogénea se encuentran dispersos microhuecos correspondientes al exceso en volumen del estado vítreo, denominados sitios de Langmuir, en los que el gas es adsorbido.

Así, los polímeros vítreos siguen una tendencia de sorción tipo dual, en donde la solubilidad total, es una combinación de la sorción tipo Henry y tipo Langmuir. Ec. 2

$$C = C_D + C_H \quad \text{Ec. 2}$$

C_D , es la concentración del gas absorbido y C_H , representa el gas que ha sido adsorbido en los huecos o sitios de Langmuir.

La concentración del gas absorbido esta en función del coeficiente de solubilidad (S_0), y cualquier superficie de la membrana puede relacionarse a su presión (p). Ec. 3 ^[13]

$$C_D = S_0 p \quad \text{Ec. 3}$$

El gas que se adsorbe en los huecos de la membrana polimérica esta representado por una adsorción física tipo Langmuir. Ec. 4

$$C_H = \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad \text{Ec. 4}$$

La Ec. 2, se representa como: (Ec. 5)

$$C = S_0 p + \frac{C_H' b p}{1 + b p} \quad \text{Ec. 5}$$

Los parámetros característicos de la sorción del modo dual son: coeficiente de solubilidad, S_0 ; presión, p ; concentración de saturación de huecos del gas en las microcavidades del polímero, C_H' y, constante de afinidad de huecos, b .

El coeficiente de solubilidad de la membrana polimérica, obedece a la siguiente ecuación empírica. ^[14] Ec. 6

$$S(p, C_H') = S_0 + \frac{C_H' b}{1 + b p} \quad \text{Ec. 6}$$

Las medidas de sorción, el coeficiente de permeabilidad (P) no puede obtenerse directamente pero puede ser estimado combinando los coeficientes de solubilidad y de difusión. Por lo general se acostumbra describir las características de la difusión en función a la permeabilidad (P). ^[14]

Para gases tales como H_2 , N_2 y O_2 , los cuales poseen temperaturas críticas muy bajas 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. ^[15, 16]

Existe un gran interés por el desarrollo de materiales poliméricos que pueden ser usados como membranas para la separación de gases. Para que una membrana sea ideal en el proceso de separación de gases, debe mostrar altos coeficientes de permeabilidad y gran selectividad.

2.1.2 PERMEABILIDAD DE LOS POLINORBORNENOS Y SUS DERIVADOS

El uso de membranas poliméricas para la separación de gases tal como oxígeno y nitrógeno del aire para la combustión industrial y para prevenir la oxidación, respectivamente, se lleva a cabo utilizando la tecnología de membranas. Además, esta tecnología es usada para retirar el hidrógeno de mezclas con nitrógeno o hidrocarburos en procesos petroquímicos. [17] Particularmente en procesos de separación de gases, la membrana ideal debe mostrar un gran coeficiente de permeabilidad y una alta selectividad. El material polimérico debe ser fácilmente procesado y debe ser capaz de formar películas altamente resistentes compitiendo con la resistencia de envejecimiento.

En la fabricación de membranas, se encuentran diversos tipos de materiales, tal como: las polisulfonas, poliimidaz, polinorbornos y policarbonatos, que muestran ser atractivas al transporte de gases. La *Figura 3*, muestra algunos polímeros que son de gran interés para la preparación de membranas del polinorborno y sus derivados. [18, 21]

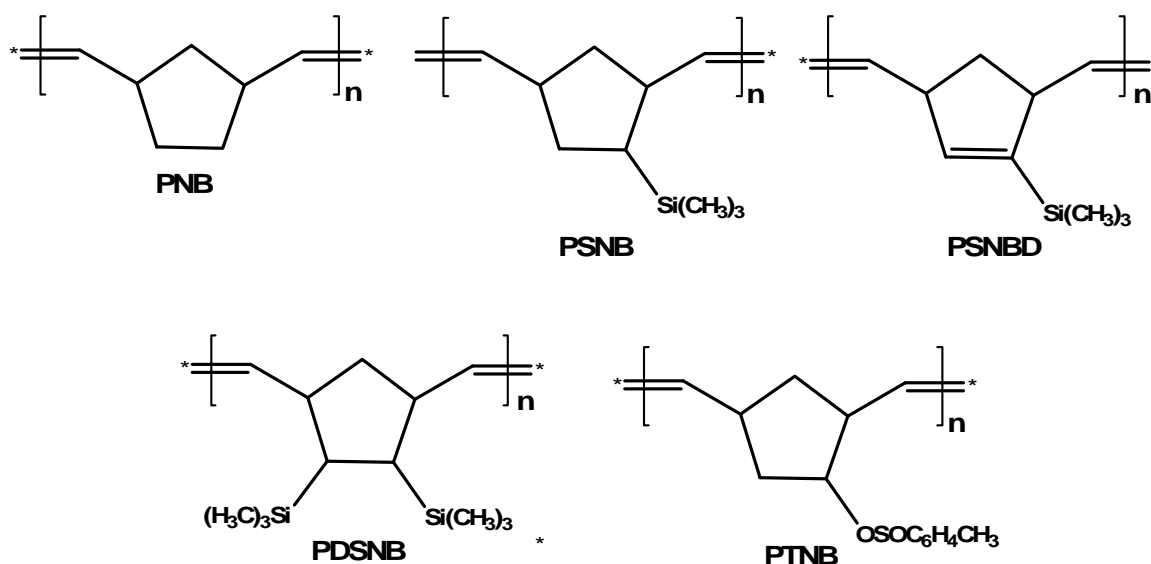


Figura 3. Polinorbornos y polinorbornidienos con grupos silil y tosílato substituidos.

Los polinorbornos y sus derivados con grupo lateral $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, [18, 21, 22] exhiben diversos coeficientes de permeabilidad a los gases. Por ejemplo, las propiedades de permeación de gas para los materiales: Polinorborno (PNB), [18, 19] poli(trimetilsililnorborneno) (PSNB), [20] poli(5,6-bis-(trimetilsililnorborneno)) (PDSNB), poli(trimetilsilil-2,5-norbornidieno) (PSNBD), [21] y Poli-2-(tosilmetil)-5-norborneno (PTNB) [18] se muestran en la *tabla 1*.

Tabla 1. Propiedades de transporte de polinorbornenos y polinorbornidienos con grupos silil substituidos (constantes de permeabilidad, P; solubilidad, S y difusión, D).

Polímeros	T _g (°C)	Constantes	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
PNB	31	P	2.8	1.40	2.50	15.40
		S	0.19	0.33	0.69	0.96
		D	1.50	0.44	0.36	1.60
PSNB	101	P	21	6.20	17	79
		S	0.35	0.24	1.13	14.2
		D	6.0	2.60	1.50	3.20
PDSNB	167	P	95	25	45	445
		S	2.09	0.90	3.42	11.2
		D	4.6	2.8	1.30	4.0
PSNBD	108	P	20	4.90	8.50	64
		S	0.92	0.29	0.95	355
		D	2.0	1.70	0.90	2.20
PTNB	95	P	0.39	0.06	-	-
		S	0.097	0.044	-	-
		D	0.40	0.13	-	-

P[=]Barrer [=] 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²*s*cmHg); S*10² [=] cm³(STP)/cm³*cmHg; D *10⁷ [=]cm²/s.

El efecto de la estructura del polímero PTNB en los coeficientes de permeabilidad para O₂ y N₂ se muestra en la *Tabla 1*. La introducción del grupo tosílato en el anillo de cinco miembros del polinorborneno, aumenta la rigidez en las cadenas. La incorporación del grupo tosílato en el polinorborneno disminuye la permeabilidad teniendo así un mejor factor de separación O₂/N₂ de 6.5 ^[18] mayor al resto de los polímeros mostrados en la *Tabla 1*.

En el caso del polinorbornidieno, la introducción de un doble enlace en el anillo ciclopentileno (PSNBD) no tiene un cambio muy notable en la permeabilidad de los gases O₂, N₂ y CO₂ cuando se compara con el PSNB. El PDSNB, contiene dos grupos adyacentes Si(CH₃)₃, dando como resultado un coeficiente de permeabilidad relativamente alto comparado con el PSNB que contiene solo un Si(CH₃)₃. La comparación de la difusión y el coeficiente de solubilidad, indica que el aumento en la permeabilidad es causada por una gran rigidez de la cadena que permite tener mayor S. Los coeficientes de solubilidad de varios gases para el PDSNB presentados en la *Tabla 1*, son significativamente más altos que el PSNB, PSNBD y PTNB, este aumento de solubilidad implica que el coeficiente de permeabilidad aumente para este polímero. El coeficiente de permeabilidad disminuye en el siguiente orden: P(CO₂) > P(O₂) > P(CH₄) > P(N₂). Estos materiales poliméricos a excepción del PTNB, tienen una permeabilidad en el CO₂ mayor que el O₂, debido a que el coeficiente de permeabilidad de un gas está relacionado con D y S; así mismo tienen una excelente permselectividad al CO₂/CH₄. ^[21]

Con el fin de mejorar la propiedades de permeación a los gases, surge la necesidad de investigar como la presencia de grupos imida en polinorbornenos pueden afectar la permeabilidad y la selectividad de manera significativa. ^[23] La introducción de grupos laterales voluminosos muchas veces se considera un camino para aumentar la permeabilidad del gas. Se ha logrado obtener

materiales de poli(norbornen-5,6-dicarboxiimida) con grupos colgantes adamantil, ^[24] ciclohexil, ^[24, 25] fenil ^[24] y ciclopentil, ^[25] mostrados en la *Figura 4*.

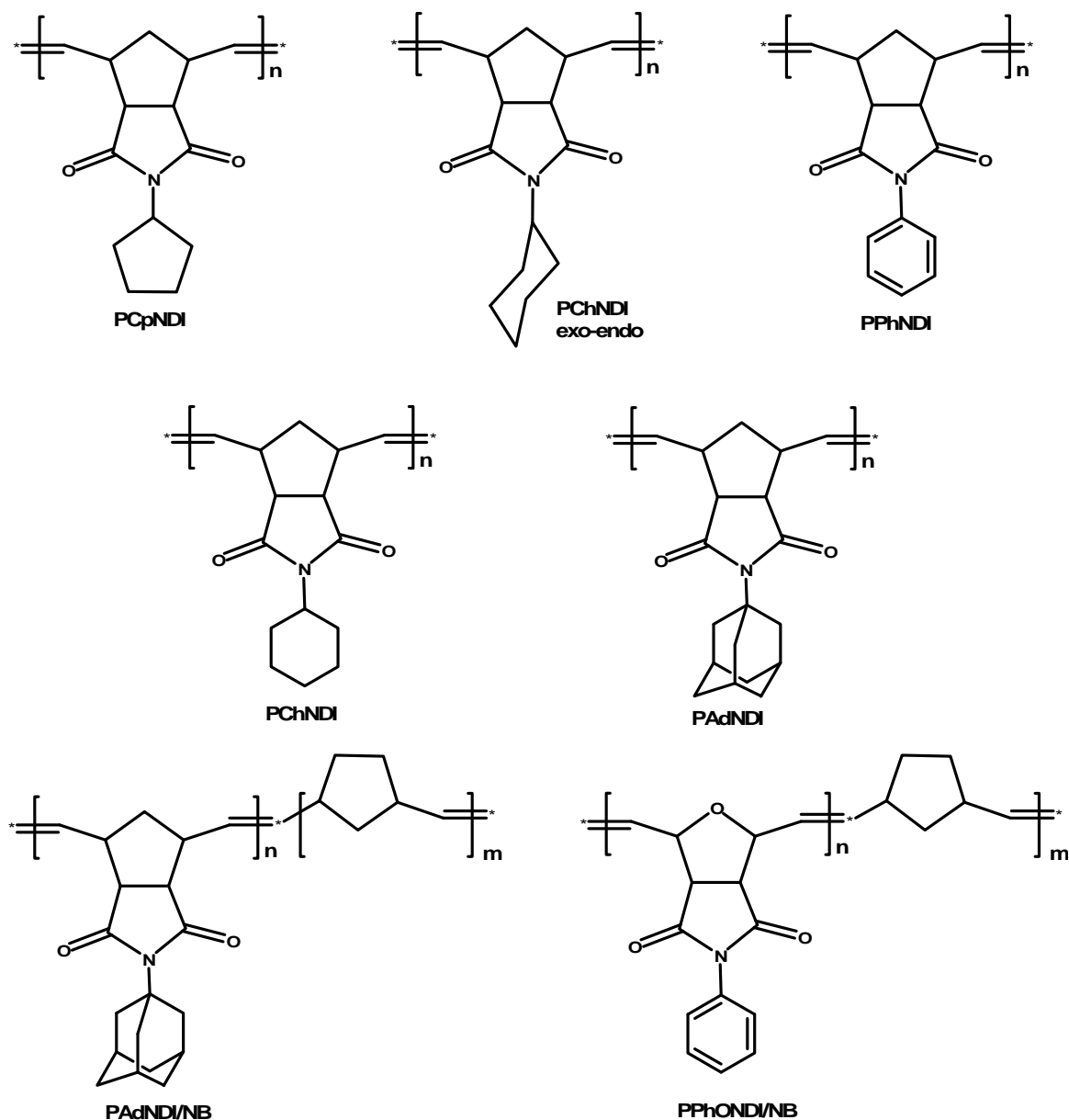


Figura 4. Representación esquemática de unidades repetidas del poli(N-pentil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PCpNDI), poli(N-ciclohexil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PChNDI, *exo-endo*), poli(N-fenil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PPhNDI), poli(N-ciclohexil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PChNDI), poli(N-adamantil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PAdNDI), y copolímeros de (N-adamantil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida), (*exo*-N-fenil-7-oxa-norbornen-5,6-dicarboxiimida) con norborneno (PAdNDI)/NB, (PPhNDI)/NB respectivamente.

La permeabilidad de los materiales de poli(norbornen-5,6-dicarboxiimida) con grupos colgantes presenta mejor permselectividad a los gases que los comparados a los polinorbornenos y polinorbornidienos con grupos silil. Los valores del coeficiente de permeabilidad de los polímeros mostrados en la *Figura 4*, se muestran en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Coeficientes de permeabilidad de los gases en membranas de poli(norbornen-5,6-dicarboxiimida) con grupos colgantes.

Polímero	Tg (°C)	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
PChNDI	129	2.13	0.61	18.11	1.12
PPhNDI	233	1.44	0.31	11.44	0.54
PChNDI (<i>exo-endo</i>)	155	2.3	0.43	9.2	0.48
PCpNDI	174	1.95	1.95	8.8	0.54
PAdNDI	271	1.59	0.50	8.39	0.58
PPhONDI/NB (50:50)	125	0.99	0.21	6.14	0.27
PAdNDI/NB (50:50)	117	1.21	0.22	5.11	0.42

P [=] Barrer [=] 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²*s*cmHg)

Los valores del coeficiente de permeabilidad muestran una dependencia significativa en la estructura química, tal es el caso del poli(N-ciclohexil-*exo-norbornen-5,6-dicarboxiimida*) (PChNDI) que tiene el coeficiente de permeabilidad más alto para el CO₂. En general, la permeabilidad de los polímeros mostrados en la *Tabla 2*, siguen la siguiente tendencia: P(CO₂)> P(O₂)> P(CH₄)> P(N₂), a excepción del poli(N-ciclopentil-*exo-endo-norbornen-5,6-dicarboxiimida*) (PCpNDI) en donde P(O₂) = (N₂) y P(N₂) > (CH₄).

La presencia de grupos imida mejora la permselectividad de los polinorbornenos, todas las membranas señaladas exhiben características de permselectividad fuertemente dependientes de la naturaleza de los gases para ser separados, [24] por ejemplo, la permselectividad del $\alpha(\text{CO}_2 / \text{O}_2)$, $\alpha(\text{CO}_2 / \text{N}_2)$, $\alpha(\text{CO}_2 / \text{CH}_4)$, son mayores que para los polinorbornenos. El polímero PAdNDI/NDI 50/50 y PChNDI (*exo-endo*) exhiben el mayor factor de separación $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2) = 5.5, 5.35$ respectivamente que para los otros polímeros. [24, 25]

El coeficiente de permeabilidad de los gases para el PCpNDI es mas bajo que el PChNDI (excepto para el N₂), este comportamiento se debe a un bajo volumen libre fraccional y una mayor rigidez. Una comparación con el PSNB y el PDSNB que tienen grupos laterales Si(CH₃)₃, indica que estos materiales presentan un coeficiente de permeabilidad muy alto comparados con los polinorbornenos dicarboxiimidias teniendo mas alto volumen libre fraccional, pero no son tan selectivos a los gases como estos últimos. Conforme aumenta el coeficiente de permeabilidad del gas la permselectividad disminuye. [25]

2.1.3 PERMEABILIDAD A PARTIR DE POLÍMEROS FLUORADOS

A mediados de los 80's, hubo pocos estudios en el transporte de gases a través de membranas poliméricas fluoradas densas. Esto se debió en gran parte a la baja permeabilidad de polímeros fluorados semicristalinos, o quizá, se debió al difícil proceso que limitó su uso potencial. [26] Recientemente se han reportado membranas poliméricas con átomos de fluor que exhiben buenas propiedades de permeabilidad así como de selectividad.

Por ejemplo, se tiene a los polímeros de norborneno con grupos laterales de átomos de fluor. Estos materiales, han sido investigados para el uso de membranas en la separación de gases. La introducción de átomos de fluor en la estructura puede causar importantes cambios en las propiedades tanto físicas como químicas, exhibiendo alta permeabilidad y selectividad a los gases. Algunos derivados de los polinorbornenos fluorados que se reportan en la literatura, se presentan en la *Figura 5*. Los datos de permeabilidad [28, 29] del poli(5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometilnorborneno)) (PFMNB) [27] y el poli(5,5,6-trifluoro-6-(heptafluoropropoxi)norborneno) (POFNB) [27], se muestran en la *Tabla 3*.

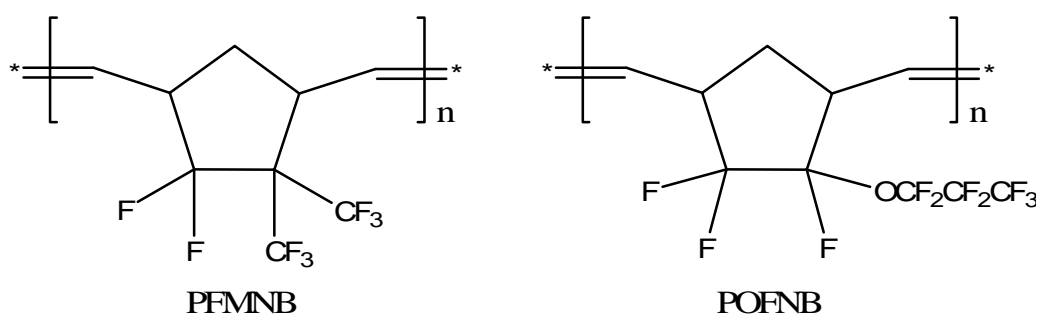


Figura 5. Polinorbornenos con grupos fluorados.

Tabla 3. Coeficientes de permeabilidad para varios gases en membranas de polinorbornenos con grupos colgantes fluorados. (P = Barrer^α)

Polímero	Tg (°C)	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
PFMNB	169	166	50	17	200
POFPNB	77	130	55	17	200

^αBarrer [=] 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm²*s*cmHg)

Los valores del coeficiente de permeabilidad a los gases para las membranas PFMNB y POFNB son muy superiores comparados con el polinorborneno, PNB (ver la *tabla 1*); este aumento en la permeabilidad se debe a la introducción de los grupos con átomos de fluor en el anillo de cinco miembros, estos grupos fluorados impiden el empaquetamiento en la cadena polimérica, teniendo un mayor volumen libre. [30, 31] Estudios de las propiedades de transporte de gas y vapor en polímeros fluorados han revelado que los materiales fluorados exhiben un comportamiento excepcional en la solubilidad, la introducción de grupos fluorados mejora el coeficiente de solubilidad para ambos polímeros.

Una de las ventajas que tienen estos polímeros fluorados como materiales para membranas, es que son insolubles en los hidrocarburos. Estos polímeros además de exhibir buenas propiedades de permeabilidad también son polímeros muy selectivos, por ejemplo para el PFMNB el factor de selectividad hidrógeno y CO₂ con respecto al metano ($\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) es de 12.7 y 15.4 respectivamente. Si se compara con el PNB se tiene una menor selectividad ($\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)=8.6$, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=6.3$). [27] Estos valores de selectividad para los polinorbornenos fluorados son altos, pero si se compara con los polinorbornenos dicarboxiimidas ya no son tan selectivos.

Con el propósito de favorecer las propiedades de transporte de gases en membranas poliméricas, hemos decidido obtener materiales a partir de los norbornenos dicarboxiimidas con grupos parcialmente fluorados. Este trabajo presenta propiedades de permeabilidad del poli(*endo-exo-N-4-trifluorometilfenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida*) que exhiben altos coeficientes de permeabilidad teniendo como resultado un alto factor a la selectividad a gases. Debido a la alta polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) en los norbornenos, este polímero fue preparado vía polimerización por adición usando el catalizador rutenio-alquilideno de Grubbs primera generación.

2.2 METÁTESIS DE OLEFINAS

Las reacciones de metátesis de olefinas, tienen una amplia aplicación en la industria química, y cada día abren nuevas oportunidades para la producción industrial de fármacos, plásticos, preparación de membranas para separar gases, y otros materiales. Su producción a través de esta metodología resulta más barata y más “amigable” desde el punto de vista ambiental.

Dentro de la síntesis orgánica, existen varios métodos por los cuales se pueden obtener dobles enlaces carbono-carbono, uno de estos métodos es la metátesis de olefinas.

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos meta (cambio) y titheimi (lugar). El término metátesis de olefinas, describe a las reacciones en las que dos moléculas intercambian los átomos de los dobles enlaces carbono-carbono en presencia de un catalizador. Descrito por Nissim Calderón (1967). [41]

Existe una variedad de reacciones en la metátesis de olefinas (Metátesis Cruzada (CM), Polimerización vía Metátesis por Apertura de Anillo (ROMP), Metátesis por cierre de anillo (RCM))^[33] que proveen una ruta a las moléculas insaturadas que son a menudo desafiantes o imposibles de preparar por otra vía. Una de las principales características de la metátesis de olefinas cíclicas y lineales se debe a que el número total de dobles enlaces se conserva durante la reacción.

Muchos diseños, explicaban el mecanismo de la metátesis fueron propuestos durante muchos años (60's y finales de los 70's).^[34-38] El mecanismo desarrollado por Yves Chauvin y Jean Louis Herisson en 1971, mostró ser más coherente con la demostración experimental, que los propuestos por N. Calderón^[42], Ronald Pettit^[43] y Grubbs^[44].

El mecanismo propuesto por Chauvin actualmente aceptado; Postula, que la reacción ocurre vía intermediario metal-ciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y un complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición (Figura 6).^[39, 40]

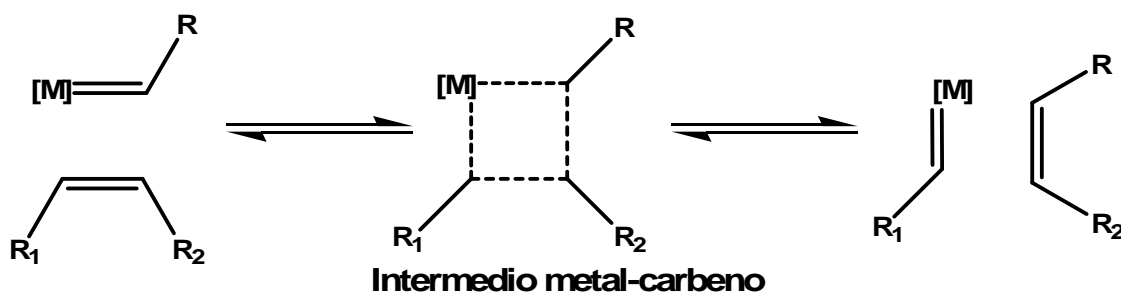


Figura 6. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Y. Chauvin y J.L. Herisson

Este mecanismo influenció el desarrollo de la síntesis de catalizadores, lo cual permitió entender su actividad. Se lograron descubrir catalizadores homogéneos de un solo componente a finales de 1970 y principios de 1980. La preparación de complejos bien definidos metal-carbeno de W, Mo y Ru, son altamente activos, pueden tolerar una amplia clase de grupos funcionales teniendo como resultado un buen rendimiento de productos con alta selectividad.

Con el desarrollo de catalizadores eficientes, las reacciones de metátesis de olefinas han emergido como una poderosa herramienta, permitiendo la síntesis de compuestos cíclicos y acíclicos como monómeros y polímeros especiales, productos naturales y en química fina, han demostrado su gran versatilidad. [32]

2.2.1 POLIMERIZACIÓN VÍA METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP)

La aplicación mas común en la metátesis de olefinas ha sido la preparación de nuevos materiales a través de la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), ésta síntesis ha emergido un poderoso y amplio método para la síntesis de materiales macromoleculares.

El origen de la reacción ROMP se llevó a cabo en los años 50's. ROMP es un proceso de polimerización de cadena creciente, donde una mezcla de olefinas cíclicas es convertida a un material polimérico (*Figura 7*). [47]

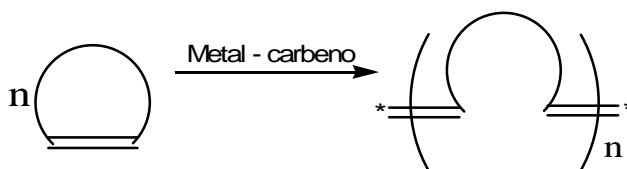


Figura 7. Olefinas cíclicas convertidas en un material polimérico

El mecanismo de la polimerización de cicloolefinas vía metátesis por apertura de anillo esta en función al mecanismo propuesto por Chauvin y, se basa en lo siguiente:

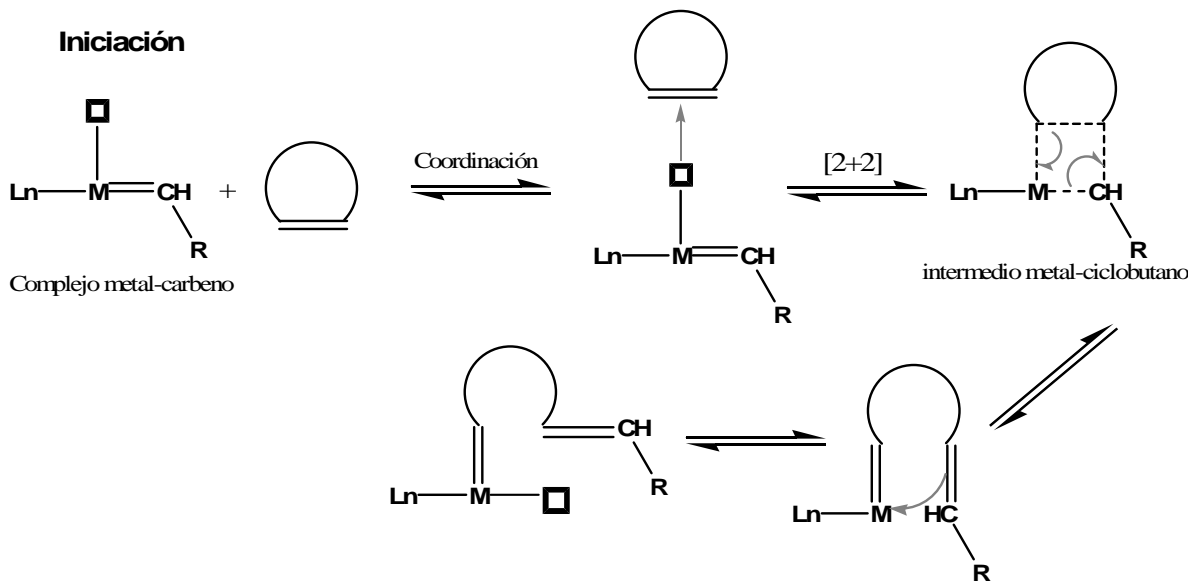
La iniciación comienza cuando el complejo metal-carbeno se coordina a la cicloolefina. Posteriormente se lleva a cabo la cicloadición [2+2] que forma un intermediario metal-ciclobutano de cuatro miembros, iniciándose así, una cadena de polímero creciente. En la propagación, el intermediario experimenta una reacción de cicloversión que produce un nuevo metal-alquilideno. A pesar de que el complejo resultante ha aumentado en tamaño durante la propagación (debido al monómero incorporado), su reactividad hacia las cicloolefinas es similar a la iniciación. La polimerización finaliza cuando todo el monómero es consumido o se alcanza el equilibrio en la reacción entre el metal-ciclobutano y el complejo metal (*Figura 8*). [46]

Las reacciones ROMP son de tipo viviente, y normalmente concluyen a partir de la adición de un reactivo especializado. La función de este reactivo es eliminar selectivamente y desactivar al metal de transición durante la terminación de la cadena polimérica creciente y, sustituir un grupo funcional conocido en lugar del metal.

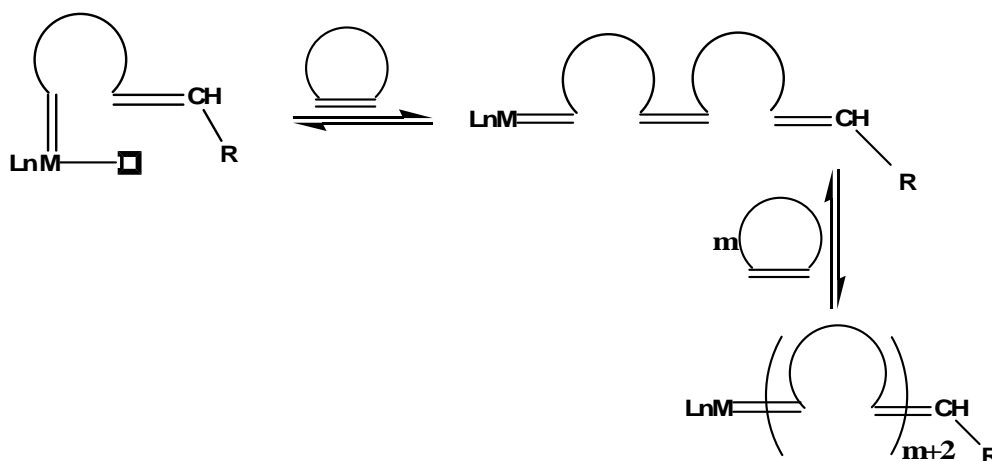
Swarzc (1956) definió la polimerización viviente como una polimerización *sin terminación* [48, 49], Este tipo de polimerizaciones, permiten materiales poliméricos con una estrecha distribución de peso molecular; las cuales, son cuantificadas a través de la determinación del índice de polidispersidad (PDI); Además, señaló que las reacciones de ROMP exhiben las siguientes características en orden a ser consideradas vivientes y controladas:

1. El paso de iniciación es rápido y completo.
2. Muestra una relación lineal entre el grado de polimerización y el monómero consumido.
3. La polidispersidad es menor a 1.5. [50, 51]

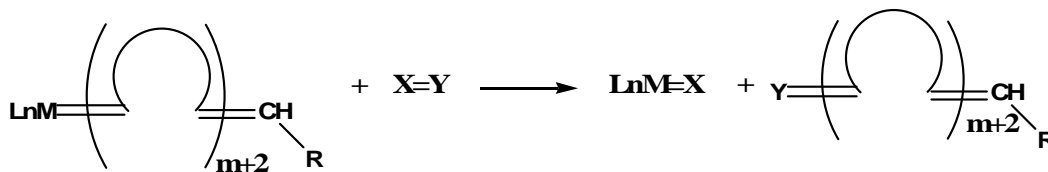
Las polimerizaciones vivientes permiten obtener polímeros de baja polidispersidad, debido a que el orden de magnitud en la velocidad de propagación es mayor que la velocidad de iniciación. [52] En sistemas donde la velocidad de iniciación es más rápida o similar a la velocidad de propagación, el control de la polimerización es obtenida en una fase más próxima. Bajo estas condiciones, los materiales monodispersos de bajo peso molecular son posibles.



Propagación



Terminación



Ln = ligantes
M = metal de transición (Ru, Mo, W...)

Figura 8. Mecanismo general para la reacción tipo ROMP

Los avances en ROMP se le atribuyen a las investigaciones dedicadas al desarrollo de catalizadores bien definidos y a la tolerancia de grupos funcionales, que son responsables de la metátesis de olefinas.

A mediados de los 50's y cerca de los 80's, los sistemas catalíticos eran mezclas heterogéneas que los hacía sensibles al aire y a la humedad, eran difíciles de caracterizar y estudiar sistemáticamente, y por tanto imposibles de optimizar. Estos sistemas consistían en sales de metal de transición

combinados con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Los catalizadores que se utilizaban eran: WCl_6/Bu_4Sn ; $WOCl_4/EtAlCl_2$; MoO_3/SiO_2 ; Re_2O_7/Al_2O_3 .^[40] La utilidad de estos catalizadores estuvo limitada a condiciones rigurosas y fuertes en la metátesis de olefinas. Con estos catalizadores, la reacción de metátesis era difícil de iniciar y controlar debido a las pocas especies activas que se formaban en la mezcla del catalizador.

Los problemas que presentaban estos catalizadores, motivaron a los investigadores a formar nuevos catalizadores bien definidos para la metátesis de olefinas, en función al mecanismo propuesto por Chauvin.

En 1976, Katz por primera vez reportó una serie de complejos, $(CO)_5W=CPhR$ ($R=Ph, OCH_3$) (preparados por Casey y Fischer)^[53-59] que pudo polimerizar una variedad de cicloolefinas, incluyendo ciclobuteno, ciclohepteno, cicloocteno y norborneno, sin la necesidad de un cocatalizador. Estas reacciones presentaban bajo control en el peso molecular y la polidispersidad era relativamente ancha ($PDI > 1.85$). Los catalizadores de Mo y W-alquilidenos con la fórmula general $[(NAr)(OR')_2M=CHR]$ fueron los primeros que se utilizaron ampliamente, son altamente activos, útiles para monómeros de baja tensión en la polimerización vía ROMP y RCM. Estos catalizadores están limitados por la alta oxofilicidad al centro del metal, son sensibles al oxígeno y a la humedad, son selectivos a ciertos grupos funcionales como aldehídos y alcoholes.

En cualquier sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o en el disolvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden interferir en la actividad del catalizador. Estos grupos funcionales pueden atacar el centro del metal activo y desactivar al catalizador; o bien, pueden reaccionar directamente con el centro del metal y destruir la especie activa. La clave para tolerar los grupos funcionales en la metátesis de olefinas es el desarrollo de catalizadores que reaccionen preferentemente con olefinas en presencia de funcionalidades heteroatómicas.

Es posible aumentar la tolerancia de grupos funcionales a partir del enfoque del metal de transición tales como el Ti, W, Mo y Ru. Por ejemplo, los catalizadores de Mo, son más reactivos hacia las olefinas, aunque también reaccionan con aldehídos y otros grupos polares o próticos. Los catalizadores de Ru reaccionan preferentemente con el doble enlace carbono-carbono que con otros grupos funcionales. Son extraordinariamente estables a los alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos.

Muchas aplicaciones en la metátesis de olefinas han sido posibles gracias al avance del diseño de catalizadores recientemente sintetizados. La síntesis de catalizadores a base de rutenio ha mostrado un gran desarrollo, debido a su estabilidad a un amplio número de grupos funcionales, especialmente a olefinas y cicloolefinas en presencia de funcionalidades heteroatómicas. Esto permite que las reacciones sean muy activas y eficientes.

Algunos de los catalizadores sintetizados, basados en Ru de la familia L_2 $X_2Ru=CHR$ fueron los siguientes:

$\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru}=(\text{CH})_2=\text{CPh}_2$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Cy). El complejo con $\text{R}=\text{Ph}$, ^[60] muestra una actividad hacia ROMP tipo viviente para los norbornenos y dicitlobutanos, es un complejo estable en la desgasificación y en disolventes orgánicos. La desventaja de este catalizador es que no muestra una apreciable actividad hacia otras olefinas. El complejo con $\text{R}=\text{Cy}$, ^[61] es un complejo que tiene fosfinas voluminosas y ricas en electrones, permite un alta actividad a la catálisis y un amplio rango de tolerancia hacia la funcionalidad. Estas reacciones de intercambio de fosfinas fueron relativamente simples para realizarse y fue llevado a cabo por la adición en exceso del PCy_3 para el complejo con $\text{R}=\text{Ph}$.

A mediados de los 80's, Grubbs preparó polímeros con monómeros derivados del 7-oxonorborneno mediante catalizadores basados en Ru. Logró demostrar que una olefina tensionada y el Ru(II) fueron la clave para la formación de un catalizador activo. Se desarrollaron complejos de Ru-bencilideno, los cuales mostraron tener alta actividad y una iniciación rápida hacia la metátesis de olefinas. ^[65] Algunos de estos complejos se muestran en la *Figura 9*. ^[69-77]

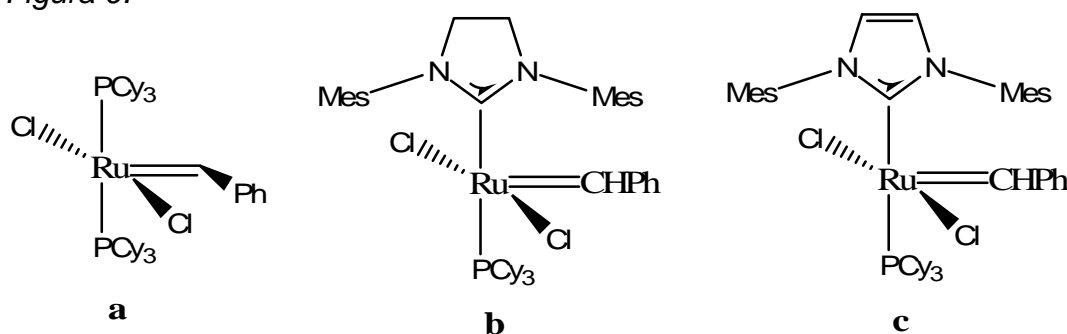


Figura 9. Complejos basados en Ru sintetizados por Grubbs.

La *figura 9*, muestra los complejos de Ru sintetizados por Grubbs. Estos catalizadores toleran a un gran número de grupos funcionales, así como al oxígeno/agua en la síntesis orgánica. El complejo **a**, polimeriza una amplia variedad de norbornenos funcionalizados y ciclobutenos, mucho de los cuales contienen grupos funcionales colgantes como alcoholes, aminas, esteris, entre otros. Polimeriza de manera tipo viviente y en medio prótico. Exhibe una alta tolerancia a una variedad de grupos funcionales, es térmicamente estable, está limitada por ser insoluble al agua. ^[62-64] El complejo **b** muestra un aumento a la reactividad y a la selectividad, tiene alta velocidad de reacción de metátesis e inesperadamente baja velocidad en la pérdida de los ligandos. El complejo **b** permite tener mayor estabilidad en comparación con el complejo **a**. Esta estabilidad se debe a que el ligando NHC del complejo **b** tiene un efecto *trans* y un enlace sigma fuerte. ^[66-68] Para los complejos **b** y **c**, el paso de iniciación es mucho mas lento que para el complejo **a**. ^[78] Esto se puede deber a la baja disociación de la fosfina. ^[80] El sustituyente mesitil solo puede proveer al centro del metal con considerable protección estérica y contribuir a la alta estabilidad térmica de estos catalizadores.

Las polimerizaciones de norbornenos utilizando catalizadores bien definidos como los complejos de Ru señalados en la *figura 9*, muestran polimerizaciones tipo viviente, el crecimiento de la cadena es estable, con

polidispersidades relativamente estrechas debido a la baja iniciación del complejo. El control de la polidispersidad esta asociada con la velocidad de la perdida del ligando, y la velocidad de propagación.

ROMP es una ruta conveniente para los polímeros, porque mantiene la instauración de la cadena y permite la incorporación directa de la funcionalidad del monómero. La tolerancia de los grupos funcionales con catalizadores de Ru ha ampliado las polimerizaciones vía ROMP a un conjunto más diverso de monómeros. La ROMP se ha aplicado para sustratos muy funcionalizados e hidrofílicos, tal como los derivados del norborneno con grupos colgantes, aminoácidos. La naturaleza viviente de ROMP catalizada por el iniciador **a**, permite polímeros cercanos a una monodispersidad y, permite que la longitud de cadena del polímero sea controlada por la cadena de terminación o la medida en relación al monómero/catalizador. Debido a que la especie propagante permanece unida al extremo de la cadena del polímero incluso después de que se ha consumido el monómero, es posible la síntesis de copolímeros en bloque por esta ruta. ^[56]

El futuro de la ROMP depende del desarrollo de nuevos catalizadores. La tendencia sugiere que se utilicen metales de transición como el Fe o Re.

2.3 POLÍMEROS FLUORADOS

2.3.1 SÍNTESIS Y APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS FLUORADOS

Los polímeros que contienen átomos de flúor poseen un cambio significativo en las propiedades físicas y químicas. En general, los polímeros fluorados, exhiben una alta estabilidad térmica, un aumento en la resistencia química, y baja energía de transferencia comparados con los análogos polímeros no fluorados. Algunos polímeros fluorados, tal como el politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinil), poli(fluoruro de vinilideno) y algunas membranas de materiales funcionales, tienen un lugar establecido en las aplicaciones tecnológicas.

La alta polaridad de los polímeros fluorados ha permitido su investigación para las posibles aplicaciones como compuestos activos en varios tipos de dispositivos eléctricos. Las películas poled pueden ser usadas, particularmente como sensores de calor, detector de radiaciones electromagnéticas y en sistemas de imagen térmica; Así mismo, en el comportamiento piezoeléctrico y piroeléctrico en polímeros de poli(fluoruro de vinilideno) que son útiles para la aplicación en dispositivos tal como micrófonos y sensores piroeléctricos.

Algunos polímeros fluorados de policarbonatos, polisulfonas, poliimidias, polinorbornen-dicarboxiimidias han sido sintetizados y comercializados. Una de las aplicaciones de estos polímeros, es la formación de membranas para separar mezcla de gases, por ejemplo en la industria metalúrgica, las membranas poliméricas tratadas con flúor son utilizadas como una alternativa más económica para la separación de neón de gases de escape.

Anteriormente se habían preparado materiales poliméricos de monómeros fluorados utilizando iniciadores clásicos. ^[98-107] Estos sistemas de iniciador habían sido los derivados de cloruros del metal de transición, por mencionar algunos se tenían: WCl_6 , $MoCl_5$, $RuCl_3$, $IrCl_3$ y $ReCl_5$. La *Figura 10*, muestra algunos monómeros de norborneno fluorados que fueron polimerizados vía ROMP utilizando estos iniciadores clásicos. El resultado de polimerización fue pobremente caracterizado, y se tenía principalmente productos atácticos con una amplia distribución molecular. Por ejemplo; la polimerización de los monómeros VI y VII fueron iniciados por sistemas derivados de WCl_6 , $MoCl_5$, $IrCl_3$ y $RuCl_3$, su polimerización no tuvo un control al peso molecular ni a la polidispersidad. ^[90-92]

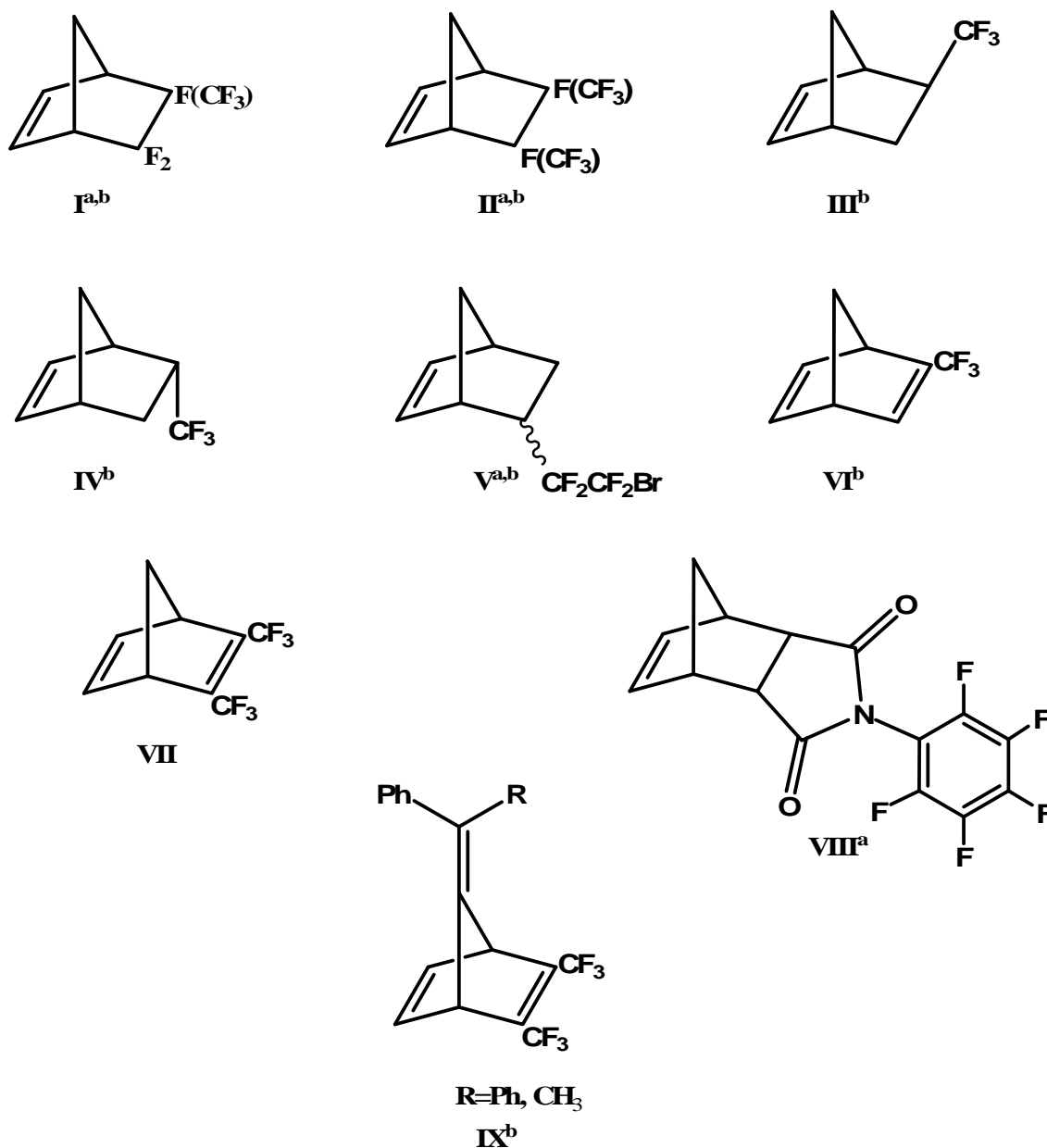


Figura 10. Monómeros fluorados sometidos a ROMP utilizando iniciadores de metal de transición-alkilideno e iniciadores heterogéneos. a: *endo-exo*, b: racémico.

La polimerización del isómero *exo* VIII, fue iniciada sin esfuerzo por $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$ (1) y $\text{MoCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$ (2).^[87] La polimerización del monómero VIII utilizando el iniciador (1), se formó una mezcla *cis* y *trans* en el doble enlace,^[88] con una incorporación al azar de unidades repetidas, y con el iniciador (2) formó principalmente alto contenido *trans* en el doble enlace. El sistema del iniciador (1) no tuvo una diferencia significativa entre el monómero *exo* y *endo*; mientras el iniciador (2) menos reactivo, marcó una discriminación a favor del isómero *endo*, esto se debió al efecto estérico del polímero. En contraste el isómero *endo* no pudo ser polimerizado con ningún sistema de iniciador. El monómero VIII (isómero *exo*), pudo polimerizar con el iniciador (1) dando como resultado un polímero atáctico con poca preferencia de *cis-trans*, mientras que

el iniciador (2) mostró ser menos reactivo y más selectivo con respecto a la microestructura de la cadena polimérica. ^[82] Sin embargo; el monómero IX no polimerizó en presencia de WCl_6/Me_4Sn pero sí con el $MoCl_5/Me_4Sn$. ^[93]

Los monómeros III y IV, fueron polimerizados con el iniciador (2), ésta síntesis da como resultado polímeros atácticos con un alto contenido de *trans*-vinileno, teniendo amplias distribuciones de peso molecular ($M_w/M_n > 2$). ^[82, 97]

El desarrollo de la síntesis de complejos de metal de transición-alquilideno bien definidos ofrecieron una fuente atractiva de iniciadores potenciales que permitieron un control de peso molecular, polidispersidad y control a la isomerización.

Feast, ^[82] preparó materiales poliméricos en función a sustituyentes fluorados a partir de reacciones de polimerización vía metátesis por apertura de anillo. Se interesó por el estudio de materiales elastoméricos altamente térmicos, con una estabilidad oxidativa y una buena resistencia a los disolventes. El objetivo de sintetizar materiales elastoméricos, se debió a que se pretendía sustituir a los materiales naturales tal como el caucho. Algunos de los materiales que él logró sintetizar fue el *trans*-poli(pentámero) $(-(-CH=CH(CH_2)_3-)_n-$. Las propiedades de este elastómero eran parecidas al caucho natural.

Algunos de los monómeros fluorados (*Figura 10*) que Feast logró sintetizar, fue a partir de iniciadores de metal de transición-alquilideno bien definidos. Estos iniciadores, ofrecieron una fuente atractiva para la ROMP, e hicieron posible la polimerización de olefinas bicíclicas fluoradas controladas de una forma viviente, permitiendo la síntesis de polímeros con una distribución de peso molecular y una polidispersidad cercana a 1.05. ^[83-85] Uno de los iniciadores que Feast utilizó fue el complejo de Schrock, $Mo(CH-t-Bu)(NAr)(OR)_2$, (donde R = *t*-butil, -hexafluoro-*t*-butil). ^[83, 86] Este complejo es muy tolerante a los monómeros fluorados, ya que permite un control en el peso molecular, la polidispersidad, el contenido *cis/trans* y en ciertos casos la tacticidad se ve favorecida.

La clave para lograr una polimerización controlada de las olefinas bicíclicas fluoradas utilizando los iniciadores de Schrock bien definidos, es que mientras este iniciador es inactivo hacia el doble enlace de la cadena polimérica, reacciona rápidamente con el doble enlace tensionado en el monómero llevando a cabo la apertura de anillo y un polímero líneal.

Como ejemplo se tiene la polimerización del monómero VII (*Figura 10*), utilizando el complejo de Schrock con R = *t*-butil, ^[94, 95] se obtuvo un polímero *trans*-sindiotáctico (92%), comportándose como un polímero termoplástico semicristalino; mientras que con R = hexafluoro-*t*-butil, ^[96] se obtuvo un polímero *cis*-sindiotáctico (75%), comportándose como un polímero totalmente amorfo (*Figura 11*).

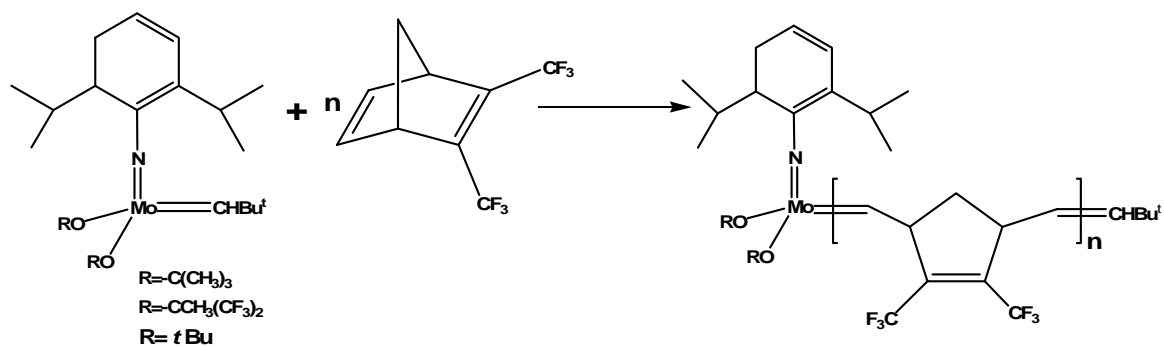


Figura 11. Efecto del ligante en la polimerización viviente con iniciador alquilideno de Schrock

Por ultimo el complejo de Schrock con $R = t\text{-Bu}$, también mostró su diferencia de actividades en ROMP para el monómero V, produciendo polímero con baja polidispersidad ($\text{PDI} = 1.06$). [46, 85, 86]

CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS Y MEDICIONES

Los siguientes reactivos fueron comprados por proveedor *Aldrich*, y se usaron tal como se recibieron.

	FORMULA	CLAVE
4-(Trifluorometil)anilina	$C_7H_6F_3N$	224936
3,5-(difluoro)anilina	$C_6H_5F_2N$	263532
Acetato de sodio anhidro	$C_2H_3NaO_2$	3470-01
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	M188
1,2,4-Triclorobenceno	$C_6H_3Cl_3$	132047
2,5-Di- <i>ter</i> -butilhidroquinona	$[(CH_3)_3C]_2C_6H_2-1,4-(OH)_2$	11,297-6
Diciclopentadieno	$(C_5H_8)_2$	11279-8
<i>Endo</i> -anhídrido- <i>cis</i> -5-norbornen-2,3-dicarboxílico	$C_9H_8O_3$	247634
<i>Bis</i> (triciclohexilfosfina)bencilideno dicloruro de rutenio	$[(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$	223662

Los siguientes reactivos fueron comprados por proveedor *J.T.Baker*
Los reactivos (*) fueron secados con CaH_2 y posteriormente destilados.

	FORMULA	CLAVE
* Diclorometano	CH_2Cl_2	9224-500
* 1,2-Dicloro etano	$C_2H_4Cl_2$	9140-03
Etanol	CH_3CH_2OH	9014-18
Metanol	CH_3OH	9070-18
Ácido clorhídrico	HCl	9535-02
Cloroformo	$CHCl_3$	9180-18
Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	0018-03
Hexano	C_6H_{14}	9309-03
Tolueno	C_7H_8	9460-03
Tetrahidofurano (THF)	C_4H_8O	2858
Dimetil sulfóxido (DMSO)	C_2H_6OS	
Éter	$(C_2H_5)_2O$	9240-03

La caracterización de los monómeros y polímeros sintetizados se determinaron utilizando los siguientes equipos:

- ❖ Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) → ^1H , ^{13}C y ^{19}F

Esta técnica fue empleada para determinar las estructuras de los compuestos preparados, así como el porcentaje de isómero *endo-exo* para los monómeros 1B y 2B, y la isomería geométrica (*cis*, *trans*) en los polímeros preparados. Las muestras fueron disueltas en disolventes deuterados como el CDCl_3 o DMSO-d_6 con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno, utilizando el espectrómetro Varian modelo Unit Inova 300 a una frecuencia 300MHz para RMN (^1H , ^{13}C y ^{19}F).

- ❖ Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

Se empleó esta técnica espectroscópica para determinar la presencia de los grupos funcionales, especialmente el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ y $\text{C}-\text{F}$. Las muestras de los monómeros se prepararon en forma de pastilla utilizando KBr como agente dispersante, mientras que las muestras de los polímeros se prepararon en forma de película delgada. Las muestras se analizaron a partir de un instrumento FT-IR Nicolet Modelo 510P.

- ❖ Análisis Termogravimétrico (TGA) y Termomecánico (TMA)

Estos análisis indican cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del tiempo de calentamiento.

A partir del análisis termomecánico (TMA) se determinó la temperatura de transición vítrea. Este análisis, mide la respuesta mecánica del polímero en función de la temperatura. Se utilizó un equipo TA Instrumento Modelo 2940. Las muestras de los polímeros sintetizados se analizaron en forma de película con un grosor entre 0.06-0.16mm, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. en atmósfera de N_2 .

Las determinaciones de la temperatura de descomposición se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura. Se utilizó un equipo Du Pont Modelo 951. Las muestras se analizaron en forma de película con una cantidad de muestra entre 3-15mg, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de N_2 .

- ❖ Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares en número, M_n y el índice de polidispersidad, M_w/M_n se realizaron por cromatografía de permeación en gel, con un equipo

Waters Modelo 510C utilizando cloroformo como agente eluyente a 35°C. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia, La curva de calibración de estándares de poliestireno se muestra en el Anexo I.

❖ Modulo de Young y resistencia a la tensión

Para determinar la resistencia a la tensión y el modulo de Young, se prepararon películas por evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. A partir de estas películas, se cortaron especímenes de acuerdo con la norma ASTM D 1708. El espesor y el largo de estos especímenes se midieron utilizando un vernier. Las mediciones se realizaron a 25°C y a una velocidad de deformación de 10mm/min. en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron Modelo 1125.

❖ Densidades de los polímeros sintetizados

Las densidades de los polímeros fueron determinadas mediante una columna de gradiente de densidades a 20°C. El equipo completo se compone de un tubo de vidrio de aproximadamente un metro de largo (columna de gradiente), dos recipientes que contienen sendos líquidos miscibles y un capilar para el llenado de la columna. Los líquidos miscibles que se utilizaron fueron el tolueno ($\rho=0.86\text{g/cm}^3$) y tetracloruro de carbono ($\rho=1.6\text{g/cm}^3$). La columna fue equipada por esferas de vidrio de distinta densidad. A partir de una curva de calibración se interpolaron las alturas de los polímeros que permanecieron en la columna equipada y se determinaron sus densidades.

❖ Difracción de rayos-X

Las medición de rayos-X del polímero 1E se llevó a cabo en un difractometro D-500 entre 4° y 50° 2 θ , a 25mA, utilizando $K_{\alpha\text{Cu}}=1.54 \text{ \AA}$.

❖ Medidas de permeación

La membrana del polímero 1E se preparó 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 de la membrana fue de 0.07mm. Las medidas de permeación de la membrana 1E se llevaron acabo utilizando el equipo experimental que se muestra en la *Figura 12*. 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.

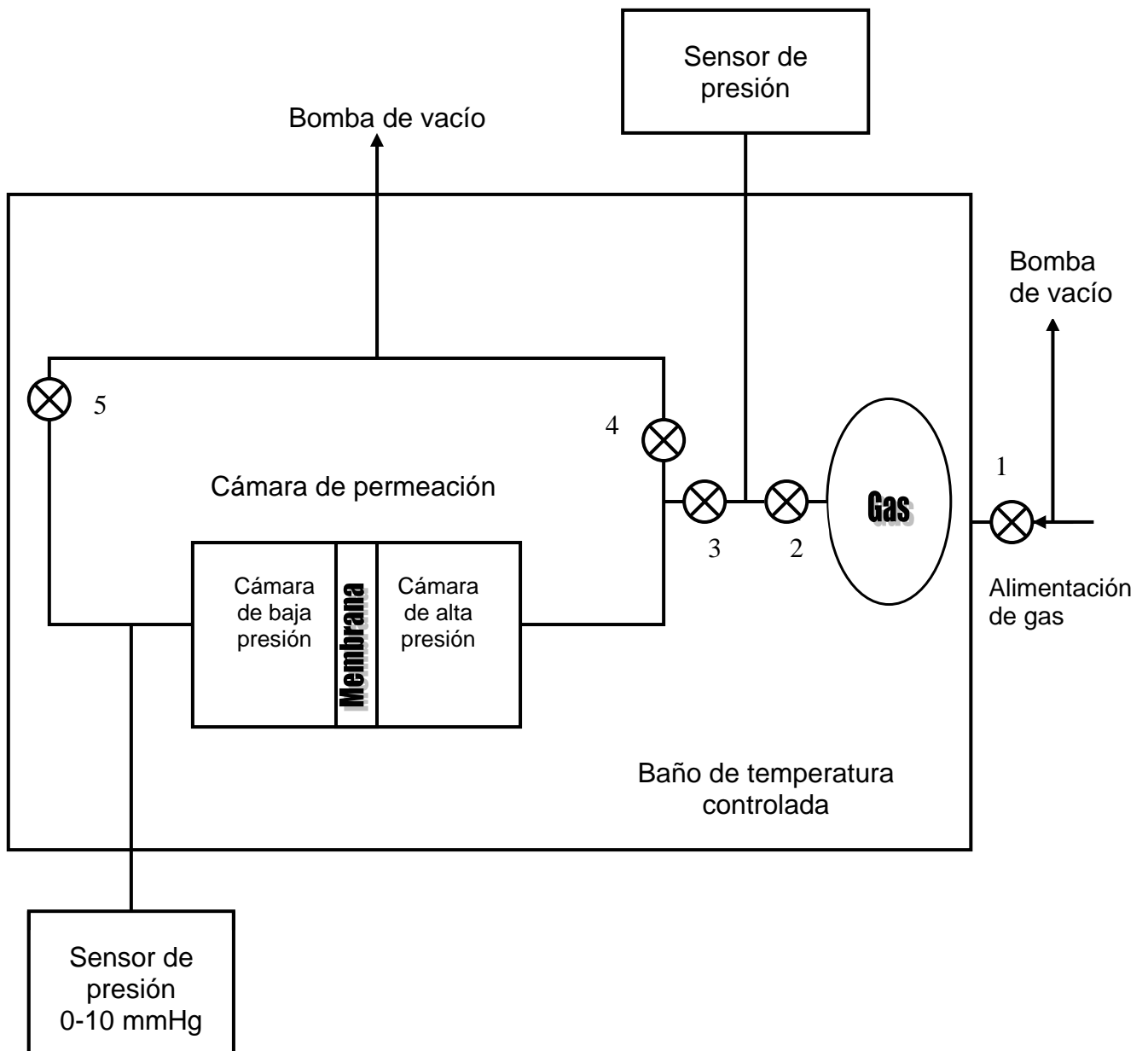


Figura 12. Diagrama del equipo experimental para las medidas de permeación

3.2 SÍNTESIS DE MONÓMEROS

EXO-ENDO-ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO (NDA)

Se pesan 20g (0.0204mol) de anhídrido maleíco y se tritura en un mortero. En un matraz de tres bocas se disuelve el anhídrido maleíco en 50ml de 1,2,4-triclorobenceno, se mantiene con agitación a una temperatura de 185°C. Se adiciona lentamente al matraz 13.5g (0.101mol) de dicitopentadieno en 15ml de 1,2,4-triclorobenceno. La reacción de Diels-Alder se lleva a cabo entre el anhídrido maleíco y el ciclopentadieno, el cual es producto de la descomposición del dímero dicitopentadieno. La reacción se mantiene a temperatura constante durante 3hrs. Se deja enfriar la reacción, y se precipita en 80ml de hexano con agitación durante 15min, el producto se filtra y se recristaliza en tolueno obteniendo sólidos blancos finos.

exo-endo: 83-17%

Rendimiento: 72%

Punto de Fusión: 130-132°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₉H₈O₃): C= 65.83%; H= 4.90%; O= 29.27%

Experimental (C₉H₈O₃): C= 65.85%; H= 4.91%; O= 29.24%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.30ppm (Exo), 6.34ppm (Endo) (H-C=C, 2H, t), 3.43ppm (H-C-C=C, 2H, m), 3.04ppm (H-C-C=O, 2H, d), 1.41-1.45ppm (H-CH-C, 1H, m), 1.65-1.68ppm (H-CH-C, 1H, m).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

137.44ppm (HC=C), 46.30ppm (HC-C=C), 48.39ppm (H-C-C=O), 171.39ppm (C=O), 43.65ppm (H₂-C).

FT-IR

1519cm⁻¹ (C=C, tensión), 3077cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 915,943cm⁻¹ (C-C, tensión), 2884cm⁻¹ (CH-H, tensión), 2953cm⁻¹ (-C-H, tensión simétrica), 2995cm⁻¹ (-C-H, tensión asimétrica), 1464cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1855cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1775cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1223cm⁻¹ (C-O, tensión).

ENDO-N-4-TRIFLUOROMETILFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (1A)

A una disolución de 4g (0.024mol) *endo*-anhídrido-*cis*-5-norbornen-2,3-dicarboxílico en 13ml de diclorometano se adiciona, 3.93g (0.024mol) de 4-(trifluorometil)anilina en 5ml de diclorometano a temperatura ambiente y con agitación. La reacción se mantiene a 40-45°C durante 3.5hrs. El precipitado obtenido se filtra y se seca. El producto obtenido es el ácido ámico que es un polvo blanco muy fino, obteniendo 98.36% de rendimiento.

Se mezclan 7.8g (0.024mol) del ácido ámico obtenido en la primera reacción, 0.98g (0.012mol) de acetato de sodio anhidro en 22ml de anhídrido acético. La mezcla se mantiene 80-90°C con agitación durante 6hrs. Al término de la reacción, se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y la mezcla se precipita en 600ml de agua-hielo, se filtra y se seca a vacío. El producto final se recrystaliza de hexano o etanol obteniendo un monómero en forma de cristales finos y blancos.

Rendimiento: 85%

Punto de Fusión: 188-190 °C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₆H₁₂F₃NO₂): C= 62.57%; H= 3.91%; N= 4.60%; O= 10.46%; F= 18.46%. Experimental (C₁₆H₁₂F₃NO₂): C= 62.54%; H= 3.94%; N= 4.56%; O= 10.41%; F= 18.55%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.27ppm (H-C=C, Endo, 2H, t), 3.52ppm (H-C-C=C, 2H, m), 3.47ppm (H-C-C=O, 2H, s), 1.79-1.82ppm (H-CH-C, 1H, t), 1.61-1.64ppm (H-CH-C, 1H, m), 7.33-7.68ppm (H aromáticos, 4H, d).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

134.62ppm (C=C); 45.83ppm (CH-C=C); 45.54ppm (CH-C=O); 52.28ppm (H₂C-C); 176.28ppm (C=O); 130.60ppm (C-N); 126.14ppm, 126.83ppm, 130.16ppm, (CH, Aromáticos); 121.80ppm (C-F).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃): -62.08pm

FT-IR

Aromáticos [2977, 3006cm⁻¹ (C-H, tensión), 1613cm⁻¹ (C=C, tensión)], 1518cm⁻¹ (C=C, tensión), 3067cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2876cm⁻¹ (CH-H, tensión), 2945cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 1448cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1706cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1773cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1394cm⁻¹ (C-N, tensión), 1168, 1195cm⁻¹ (-CF₃, tensión).

ENDO-EXO-N-4-TRIFLUOROMETILFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (1B)

Se disuelve 5g (0.030mol) de NDA en 15ml de diclorometano. Con agitación y temperatura ambiente se adiciona 4.9g (0.030mol) de 4-(trifluorometil)anilina disuelto en 5ml de diclorometano. La reacción se mantiene a reflujo durante 3hrs. Se enfría, filtra y seca. El ácido ámico obtenido es un polvo blanco muy fino, con un rendimiento del 90%.

Se mezclan 8.7g (0.027mol) de ácido ámico, 1.12g (0.014mol) de acetato de sodio anhidro y 23ml de anhídrido acético. La mezcla de reacción se mantiene a 70-80°C durante 7hrs. El producto obtenido se deja enfriar y se precipita con 600ml de agua-hielo. El precipitado se filtra y se seca a vacío. El producto se recrystaliza en etanol dos veces obteniéndose cristales finos de color blanco.

exo-endo: 83-17%

Rendimiento: 89%

Punto de Fusión: 181-183°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₆H₁₂F₃NO₂): C= 62.57%; H= 3.91%; N= 4.60%; O= 10.46%; F= 18.46%

Experimental (C₁₆H₁₂F₃NO₂): C= 62.54%; H= 3.94%; N= 4.56%; O= 10.41%; F= 18.55%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.36ppm (Exo), 6.26ppm (Endo) (H-C=C, 2H, t), 3.41ppm (H-C-C=C, 2H, m), 2.88ppm (H-C-C=O, 2H, d), 1.62-1.65ppm (H-CH-C, 1H, m), 1.44-1.48ppm (H-CH-C, 1H, m), 7.47-7.72ppm (H aromáticos, 4H, d).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

137.98ppm (C=C); 45.89ppm (CH-C=C); 47.89ppm (CH-C=O); 42.99, 52.27ppm (H₂C-C); 176.42ppm (C=O); 134.91ppm (C-N); 126.14, 126.52, 130.66ppm (CH, Aromáticos); 121.82ppm (C-F₃).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃)

-62.09ppm

FT-IR

Aromáticos [2978, 3005cm⁻¹ (C-H, tensión), 1613cm⁻¹ (C=C, tensión)], 1519cm⁻¹ (C=C, tensión), 3029cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2845cm⁻¹ (CH-H, tensión), 2945cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 1460cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1706cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1774cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1394cm⁻¹ (C-N, tensión), 1169, 1195cm⁻¹ (-CF₃, tensión).

EXO-N-4-TRIFLUOROMETILFENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (1C)

A una disolución de 4g (0.024mol) de *exo*-anhídrido-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico en 15ml de diclorometano a temperatura de 45°C y con agitación, se adiciona 3.87g (0.024mol) de 4-(trifluorometil)anilina disuelto en 5ml de diclorometano. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 2hrs. Posteriormente, se enfría, se filtra y se seca. El producto obtenido es el ácido ámico con un 95% en rendimiento.

Se mezclan 7.5g (0.023mol) de ácido ámico, 0.94g (0.012mol) de acetato de sodio anhidro y 25ml de ácido acético. La reacción se mantiene a 70-80°C y con agitación durante 5hrs. Al término de la reacción, se deja enfriar y se precipita en 500ml de agua con hielo durante 15min. Se filtra, se seca y se recrystaliza en etanol obtenido un monómero en forma de cristales finos de color blanco.

Rendimiento: 84%

Punto de Fusión: 167-169°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₅H₁₀F₃NO₃): C= 58.16%; H= 3.29%; N= 4.49%; O= 15.56%; F= 18.50%

Experimental ((C₁₅H₁₀F₃NO₃): C= 58.26%; H= 3.26%; N= 4.53%; O= 15.52%; F= 18.43%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.57ppm (H-C=C, 2H, t), 5.40ppm (H-C-C=C, 2H, t), 3.03ppm (H-C-C=O, 2H, s), 7.48-7.72ppm (H aromáticos, 4H, d).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

136.66ppm (C=C); 47.55ppm (CH-C=C); 81.43ppm (CH-C=O); 174.78ppm (C=O); 134.69ppm (C-N); 126.22ppm, 126.75ppm, 130.75ppm (CH, Aromáticos); 121.78ppm (C-F).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃)

-62.06ppm.

FT-IR:

Aromáticos [3069cm⁻¹ (C-H, tensión), 1613cm⁻¹ (C=C, tensión)], 1519cm⁻¹ (C=C, tensión), 3118cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 3014cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 940cm⁻¹ (C-O-C, tensión), 1707cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1781cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1396cm⁻¹ (C-N, tensión), 1171, 1199cm⁻¹ (-CF₃, tensión).

ENDO-N-3,5-DIFLUOROFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (2A)

Se disuelve 4g (0.024mol) de *endo*-anhídrido-*cis*-5-norbornen- 2,3 dicarboxílico en 25ml de diclorometano a una temperatura de 40°C, manteniendo la mezcla con agitación. Se adiciona a la mezcla 3.15g (0.024mol) de 3,5-(difluoro)anilina; La reacción se mantiene a reflujo durante 3hrs. Enseguida, se enfría y se filtra obteniendo un ácido ámico (polvo blanco) con 94% en rendimiento.

6.72g (0.025mol) del ácido ámico anterior se mezcla con 0.94g (0.012mol) de acetato de sodio anhidro y 20ml de anhídrido acético. La mezcla de reacción se mantiene a 80-90°C durante 6hrs. Al término de la reacción, se deja enfriar y posteriormente, se precipita en 600ml de agua-hielo. Se filtra y se seca a vacío. El producto se recristaliza en hexano o etanol, obteniendo un monómero en forma de cristales largos muy finos de color blanco.

Rendimiento: 86%

Punto de Fusión: 162-164°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₅H₁₁F₂NO₂): C= 65.22%; H= 4.38%; N= 5.07%; O= 13.75%; F = 11.58%

Experimental (C₁₅H₁₁F₂NO₂): C= 65.45%; H= 4.03%; N= 5.09%; O= 13.80%; F= 11.63%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.25ppm (H-C=C, 2H, t), 3.51ppm (H-C-C=C, 2H, m), 3.45ppm (H-C-C=O, 2H, s), 1.78-1.8ppm (H-CH-C, 1H, t), 1.60-1.63ppm (H-CH-C, 1H, m), 6.79-6.83ppm (H aromáticos, 3H, m).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

134.62ppm (C=C); 45.70ppm (CH-C=C); 45.57ppm (CH-C=O); 52.25ppm (H₂C-C); 175.95ppm (C=O); 133.62ppm (C-N); 104.09ppm, 109.90ppm (CH, Aromáticos); 164.23, 161.09ppm (C-F).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃)

-108.77ppm

FT-IR

Aromáticos [3058, 3094cm⁻¹ (C-H, tensión), 1611cm⁻¹ (C=C, tensión)], 2886cm⁻¹ (CH-H, tensión), 2961cm⁻¹ (C-H, tensión simétrica), 3005cm⁻¹ (C-H, tensión simétrica), 1468cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1710cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1781cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1394cm⁻¹ (C-N, tensión), 1177cm⁻¹ (C-F, tensión).

ENDO-EXO-N-3,5-DIFLUOROFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (2B)

En una mezcla de 4g (0.024mol) de NDA en 10ml de diclorometano, se adiciona una solución de 3.1g (0.024mol) de 3,5-(difluoro)anilina en 8ml de diclorometano. Con agitación, la reacción se mantiene a reflujo durante 2.5hrs. Posteriormente, se enfría, se filtra y se seca a vacío. El producto obtenido es un ácido ámico con un 96% en rendimiento.

Se disuelven 6.8g (0.023mol) de ácido ámico, 0.94g (0.012mol) de acetato de sodio anhidro y 22ml de ácido acético. La mezcla de reacción se mantiene con agitación a una temperatura de 70-75°C durante 5hrs. Al término de la reacción, se deja enfriar y se precipita en 700ml de agua-hielo. Se filtra y se seca a vacío. El producto se recrystaliza en etanol, teniendo como resultado un monómero en forma de cristales finos de color blanco.

exo-endo: 83-17%

Rendimiento: 86%

Punto de Fusión: 184-186°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₅H₁₁F₂NO₂): C= 65.22%; H= 4.38%; N= 5.07%; O= 13.75%; F = 11.58%

Experimental (C₁₅H₁₁F₂NO₂): C= 65.45%; H= 4.03%; N= 5.09%; O= 13.80%; F= 11.63%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.35ppm (Exo), 6.25ppm (Endo) (H-C=C, 2H, t), 3.4ppm (H-C-C=C, 2H, m), 2.85ppm (H-C-C=O, 2H, d), 1.39-1.43ppm (H-CH-C, 1H, t), 1.61-1.64ppm (H-CH-C, 1H, m), 6.85-6.95ppm (H aromáticos, 3H, m).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

137.91ppm (C=C); 45.86ppm (CH-C=C); 47.71ppm (CH-C=O); 176.08ppm (C=O); 134.58ppm (C-N); 104.05ppm, 109.92ppm (CH, Aromáticos); 161.06ppm, 164.36ppm (C-F).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃)

-108.75ppm

FT-IR

Aromáticos [3067, 3095cm⁻¹ (C-H, tensión), 1602cm⁻¹ (C=C, tensión)], 2875cm⁻¹ (CH-H, tensión), 2992cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 1465cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1708cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1778cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1402cm⁻¹ (C-N, tensión), 1177cm⁻¹ (C-F, tensión).

EXO-N-3,5-DIFLUOROFENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA (2C)

A una disolución de 4g (0.024mol) de *exo*-anhídrido-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico en 25ml de diclorometano a temperatura ambiente y con agitación, se adiciona a la mezcla 6.6g (0.024mol) de 3,5-(difluoro)anilina. La reacción se mantiene a reflujo durante 3hrs. Posteriormente se enfría, se filtra y se seca a vacío. El producto obtenido es el ácido ámico con un 93% en rendimiento.

Se disuelven 6.6g (0.022mol) de ácido ámico, 0.9g (0.011mol) de acetato de sodio anhidro en 20ml de anhídrido acético. La reacción se mantiene con agitación a una temperatura de 65°C durante 6hrs. Se deja enfriar la reacción. La purificación de la mezcla obtenida se lleva a cabo mediante una extracción ácido-base. La mezcla se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido (5%) y después el producto se extrae con éter. La fase orgánica (capa de éter), se lava nuevamente con la solución de ácido clorhídrico y con una solución saturada de NaHCO₃. La separación de la fase etérea y fase acuosa se lleva a cabo por decantación, seguida de la evaporación del éter, obteniendo, un monómero en forma de cristales blancos y muy finos después de recrystalizar en etanol dos veces y secar a vacío.

Rendimiento: 78%

Punto de Fusión: 146-148°C

ANÁLISIS ELEMENTAL

Teórico (C₁₄H₉F₂NO₃): C= 60.60%; H= 3.30%; N =5.08%; O = 17.29%; F = 13.73%.

Experimental ((C₁₄H₉F₂NO₃): C= 60.66%; H= 3.27 %; N= 5.05%; O= 17.31%; F= 13.71%

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.56ppm (H-C=C, 2H, t), 5.38ppm (H-C-C=C, 2H, t), 3.00ppm (H-C-C=O, 2H, d), 6.86, 6.95ppm (H aromáticos, 3H, m).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

136.63ppm (C=C), 81.41ppm (CH-C=C), 47.39ppm (CH-C=O), 174.45ppm (C=O), 161ppm (C-N), 104.20ppm, 109.77ppm (CH, Aromáticos), 164.21ppm (C-F).

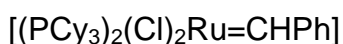
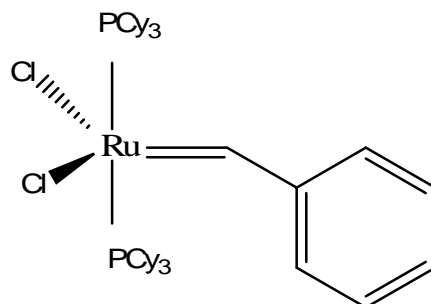
RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃): -108.76ppm

FT-IR

Aromáticos [3099cm⁻¹ (C-H, tensión), 1607cm⁻¹ (C=C, tensión)], 920cm⁻¹ (C-O-C, tensión), 3011cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 1719cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1783cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1396cm⁻¹ (C-N, tensión), 1189cm⁻¹ (C-F, tensión).

3.3 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Los monómeros sintetizados se polimerizaron utilizando el catalizador mostrado en la *figura 13*.



Bis (triciclohexilfosfina)bencilideno dicloruro de rutenio

Figura 13. Catalizador Grubbs a base de rutenio utilizado en la síntesis de polímeros vía ROMP.

El disolvente 1,2-dicloroetano utilizado en la síntesis de polimerización fue destilado con hidruro de calcio.

La síntesis de polímeros se efectuó en diferentes condiciones de reacción, teniendo como resultado, polímeros de aspecto fibroso con un alto rendimiento y, polímeros en forma de polvo blanco con bajo peso molecular. Todos ellos fueron solubles en 1,2-dicloroetano, cloroformo (con excepción del polímero 2F), tetrahidrofurano, dimetil sulfóxido, entre otros. A continuación se describe de manera general, el método de preparación de los polímeros con los que se obtuvieron mejores resultados.

POLI(ENDO-EXO-N-4-TRIFLUOROMETILFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA) (1E)

En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1.5g (4.88mmol) del monómero 1B en 7ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente, y a continuación se adiciona 4mg (0.0049mmol) del catalizador $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$. La mezcla de reacción se mantiene a 45°C durante 3hrs. Enseguida, en un vaso de precipitados con exceso de metanol y gotas de ácido clorhídrico, se precipita el producto obtenido durante reacción. El polímero se purifica disolviéndose en cloroformo y precipitando en metanol. Se filtra y se seca a vacío. El polímero resultante tiene un color blanco de aspecto fibroso.

Rendimiento: 97%

Tg: 155°C

M_n: 2.83*10⁵

M_w/M_n: 1.09

ρ= 1.36g/cm³

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

7.47-7.70ppm (H aromáticos, 4H, d), 3.19ppm (H-C-C=O, 2H, s), 2.88ppm (H-C-C=C, 2H, s), 1.70ppm (H-CH-C, 1H, m), 2.23ppm (H-CH-C, 1H, s), 5.58ppm (*cis*) y 5.80ppm (*trans*) (H-C=C, 2H, s).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

133.86ppm, 134.79ppm (C=C); 46.37ppm (CH-C=C); 51.13ppm (CH-C=O); 42.16ppm (H₂C-C); 176.45ppm (C=O); 126.72ppm, 130.51ppm, 132.15ppm (CH, C, Aromáticos); 134.86ppm (C-N); 121.81ppm, 137.95ppm (C-F₃).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃, TFA (-77ppm))

-67.35ppm, -67.47ppm

FT-IR

Aromáticos [2953cm⁻¹ (C-H, tensión), 1617cm⁻¹ (C≡C, tensión)], 1519cm⁻¹ (C=C, tensión), 3090cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2886cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 1452cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1714cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1782cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1374cm⁻¹ (C-N, tensión), 1125.47 cm⁻¹, 1171cm⁻¹ (-CF₃, tensión).

POLI(EXO-N-4-TRIFLUOROMETILFENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA) (1F)

En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1.5g (4.85mmol) del monómero 1C en 4.9ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente, y a continuación se adiciona 4mg (0.0049mmol) del catalizador $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$. La mezcla de reacción se mantiene a 25°C durante 1hr. Enseguida, en un vaso de precipitados con exceso de metanol y gotas de ácido clorhídrico, se precipita el producto obtenido durante reacción. El polímero se purifica disolviéndose en cloroformo y reprecipitando en metanol. Se filtra y se seca a vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso.

Rendimiento: 97%

Tg: 149°C

M_n: 2.93*10⁵

M_w/M_n: 1.12

ρ= 1.40g/cm³

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

7.41ppm, 7.68ppm (H aromáticos, 4H, m), 3.47ppm (H-C-C=O, 2H, s), 4.66ppm (*trans*), 5.20ppm (*cis*) (H-C-C=C, 2H, s), 5.85ppm (*cis*) y 6.11ppm (*trans*) (H-C=C, 2H, s).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

134.25ppm (C=C); 81ppm (CH-C=C); 52.16ppm, 53.31ppm (CH-C=O); 174.12ppm (C=O); 126.42ppm, 130.71ppm, 130.98ppm (CH, C, Aromáticos); 131.47ppm (C-N); 121.66ppm, 121.66ppm (C-F₃).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃, TFA (-77ppm))

-67.38ppm

FT-IR

Aromáticos [2936cm⁻¹, 2962cm⁻¹ (C-H, tensión), 1616cm⁻¹ (C=C, tensión)], 1516cm⁻¹ (C=C, tensión), 3083cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2858cm⁻¹ (C-H, tensión asimétrica), 842cm⁻¹ (C-O-C, tensión), 1722cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1786cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1380cm⁻¹ (C-N, tensión), 1113cm⁻¹, 1178cm⁻¹ (-CF₃, tensión).

POLI(ENDO-EXO-N-3,5-DIFLUOROFENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA) (2E)

En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1.5g (5.43mmol) del monómero 2B en 5.4ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente, y a continuación se adiciona 4.5mg (0.0054mmol) del catalizador $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$. La mezcla de reacción se mantiene a 42°C durante 2hr. Enseguida, en un vaso de precipitados con exceso de metanol, gotas de ácido clorhídrico e inhibidor hidroquinona, se precipita el producto obtenido durante reacción. El polímero se purifica disolviéndose en cloroformo y reprecipitándose en metanol. Se filtra y se seca a vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso.

Rendimiento: 98%

Tg: 143°C

M_n: 2.64*10⁵

M_w/M_n: 1.05

ρ= 1.43g/cm³

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

6.85ppm, 6.93ppm (H aromáticos, 3H, m), 3.16ppm (H-C-C=O, 2H, s), 2.85ppm (H-C-C=C, 2H, s), 1.72ppm (H-CH-C, 1H, s), 2.21ppm (H-CH-C, 1H, s), 5.57ppm (cis), 5.78ppm (trans) (H-C=C, 2H, s).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

131.95ppm, 133.72ppm (C=C); 46.18ppm (CH-C=C); 50.75ppm (CH-C=O); 41.93ppm (H₂C-C); 176.25ppm (C=O); 104ppm, 109.92ppm (CH, Aromáticos); 160.94ppm, 164.43ppm (C-F).

RMN-¹⁹F (300MHZ, CDCL₃, TFA (-77ppm))

-107.44ppm

FT-IR

Aromáticos [3076cm⁻¹ (C-H, tensión), 1612cm⁻¹ (C≡C, tensión)], 1509cm⁻¹ (C=C, tensión), 3180cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2992cm⁻¹ (C-H, tensión), 2948cm⁻¹ (CH-H, tensión), 1469cm⁻¹ (CH-H, deformación), 1710cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1800cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1401cm⁻¹ (C-N, tensión), 1177cm⁻¹ (C-F, tensión).

POLI(EXO-N-3,5-DIFLUOROFENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA) (2F)

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se mezcla 1.5g (5.41mmol) del monómero 2C, en 5.41ml de 1,2-dicloroetano. La reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente. Una vez disuelta la mezcla se adiciona 4.44mg (0.0054mmol) del catalizador $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$. La reacción se mantiene a una temperatura de 25°C por 2hrs. Al término de la reacción, los productos se precipitan en una mezcla con exceso de metanol, gotas de ácido clorhídrico y el inhibidor hidroquinona. Se purifica disolviendo el producto en cloroformo y reprecipitando en metanol. Se filtra y se a vacío. El polímero obtenido tiene una apariencia fibrosa de color blanco, es insoluble en cloroformo y soluble en 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano y dimetil sulfóxido.

Rendimiento: 97%

Tg: 120°C

M_n: 2.51*10⁵

M_w/M_n: 1.15

ρ= 1.47g/cm³

RMN-¹H (300MHZ, CDCL₃)

7.18ppm, 7.37ppm (H aromáticos, 3H, m), 3.54ppm (H-C-C=O, 2H, s), 4.66ppm (*trans*), 5.09ppm (*cis*) (H-C-C=C, 2H, s), 5.78ppm (*cis*) y 6.04ppm (*trans*) (H-C=C, 2H, s).

RMN-¹³C (300MHZ, CDCL₃)

131.91ppm, 134.91ppm (C=C); 80.40ppm, 76.86ppm (CH-C=C); 52.76ppm, 53.68ppm (CH-C=O); 174.85ppm (C=O); 104.5ppm, 160.93ppm, 164.1ppm, (CH, Aromáticos); 160.93ppm, 164.10ppm (C-F).

FT-IR

Aromáticos [2929 cm⁻¹, 2957cm⁻¹ (C-H, tensión), 1615cm⁻¹ (C=C, tensión)], 1472cm⁻¹ (C=C, tensión), 1301cm⁻¹ (C=C-H, tensión), 2862cm⁻¹ (C-H, tensión), 921cm⁻¹ (C-O-C, tensión), 1724cm⁻¹ (C=O, tensión asimétrica), 1790cm⁻¹ (C=O, tensión simétrica), 1391cm⁻¹ (C-N, tensión), 921cm⁻¹ (C-F, tensión).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ha llamado la atención a nuestro grupo de investigación en sintetizar nuevos monómeros de norborneno debido a su fácil funcionalización, y a su alta reactividad a la polimerización vía metátesis por apertura de anillo; además, de que son fáciles de preparar a un bajo costo. Los monómeros de norborneno son moléculas rígidas altamente tensionadas en el anillo del doble enlace que conduce a la polimerización vía ROMP.

Este trabajo presenta la síntesis de nuevos derivados de norborneno con grupos funcionales imida laterales y su polimerización vía metátesis por apertura de anillo, utilizando un catalizador de metátesis primera generación rutenio-carbeno. La elección de los grupos funcionales imida se debe a que incrementan las propiedades térmicas del polímero (temperatura de transición vítrea, T_g y una temperatura de degradación alta); así como el aumento a las propiedades mecánicas, que permiten obtener membranas con altos valores de coeficiente de permeabilidad y selectividad para la separación de diferentes gases en la industria química.

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS

La primera etapa es la síntesis de nuevos monómeros derivados de norbornen-5,6-dicarboxiimida con grupos *N*-4-(trifluorometil)fenil y el *N*-3,5-(difluorometil)fenil, como se muestra en la *Figura 14*.

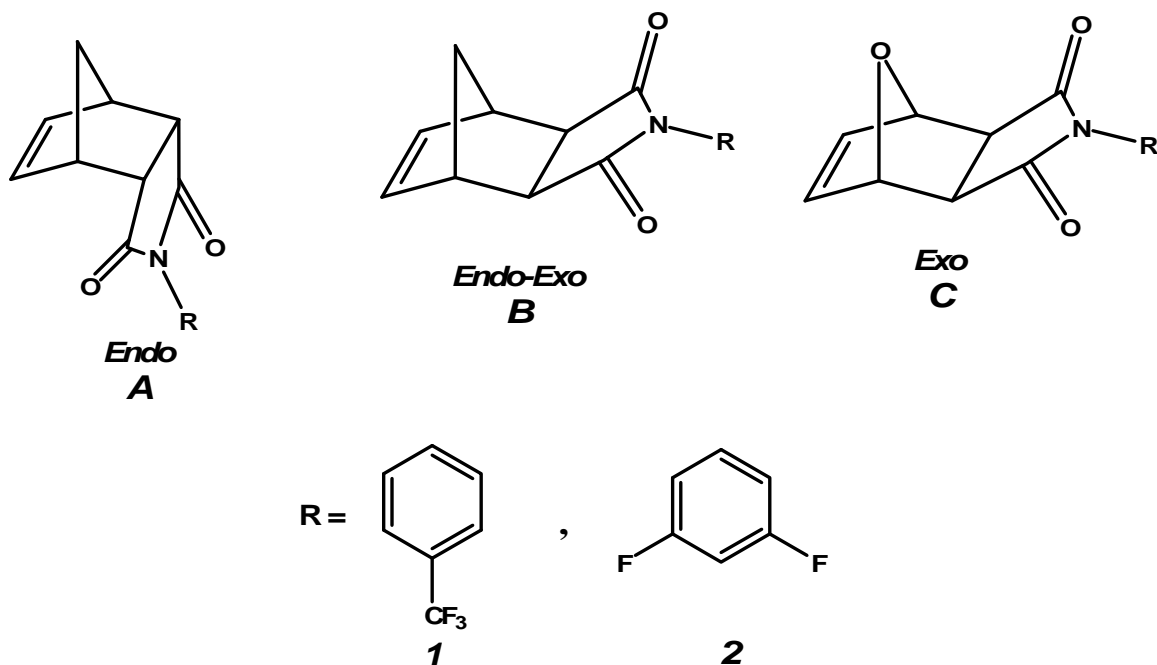


Figura 14. Mezcla de isómeros *endo-exo* para los monómeros de norbornen-5,6-dicarboxiimida.

Estos monómeros derivados de norborneno mostrados en la *Figura 14*, se caracterizan por ser altamente reactivos a las polimerizaciones vía metátesis por apertura de anillo debido a la elevada tensión en el anillo del doble enlace que presentan estas imidas bicíclicas.

Se sintetizaron dos monómeros 100% *endo*: *endo-N*-4-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, **1A** y, *endo-N*-3,5-(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, **2A**. El reactivo anhídrido-*cis*-5-norbornen-*endo*-2,3-dicarboxílico, se hizo reaccionar con 4-(trifluorometil)anilina, y 3,5-(difluoro)anilina a partir de una reacción de sustitución frente a una adición, para obtener el correspondiente ácido ámico. *Figura 15*.

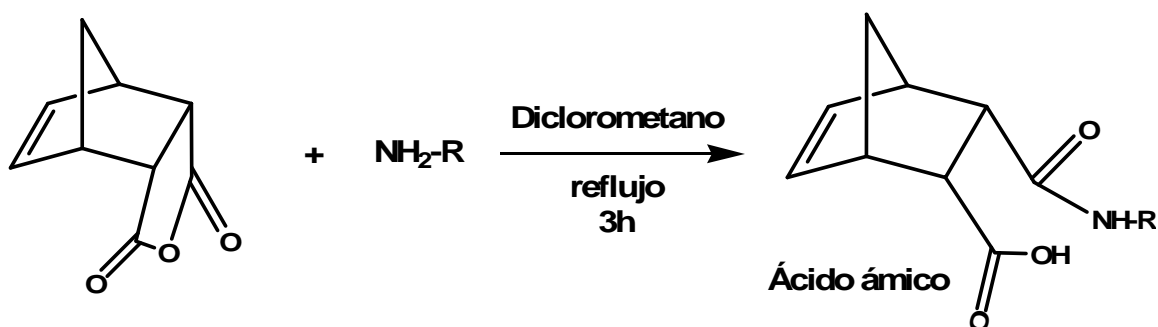


Figura 15. Obtención del ácido ámico a partir de una reacción de sustitución frente una adición.

El ácido ámico obtenido, se deshidrata a partir del anhídrido acético y del acetato de sodio anhidro para obtener la imida cíclica deseada. *Figura 16.*

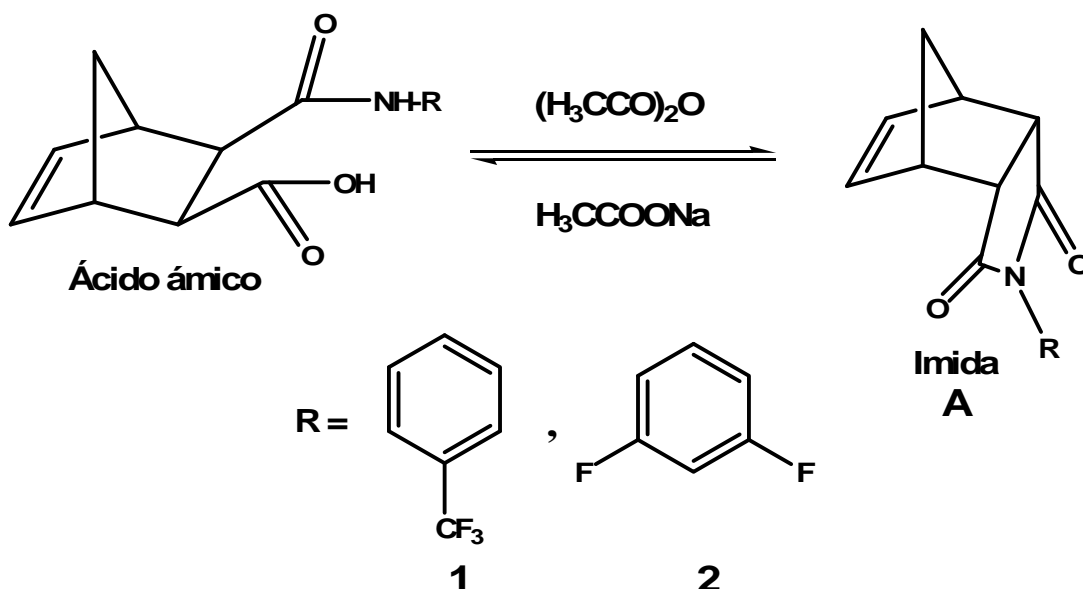


Figura 16. Ciclización del ácido ámico por deshidratación.

Los monómeros 1A y 2A fueron purificados mediante recristalizaciones en etanol, obteniendo altos rendimientos y sus correspondientes puntos de fusión mostrados en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Rendimiento y temperatura de fusión (T_f) del anhídrido dicarboxílico y de las dicarboxiimidias.

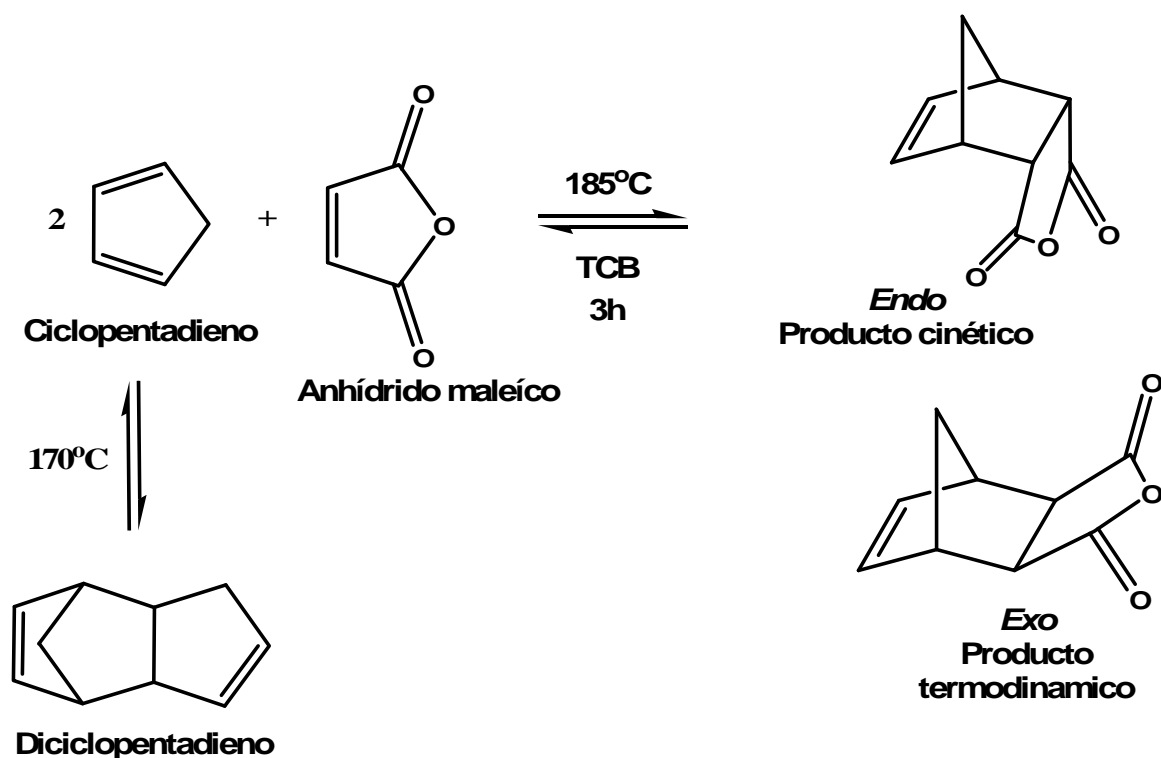
Monómero	Rendimiento (%)	T_f (°C)
NDA	72	130-132
1 ^a	85	159-161
2 ^a	86	146-148
1B	89	181-183
2B	86	184-186
1C	84	167-169
2C	78	162-164

Así mismo; los monómeros, fueron caracterizados mediante los análisis de RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-¹⁹F y FT-IR, confirmando las estructuras y la pureza. (Ver anexos II y III).

Las señales que muestran estos espectros de los monómeros 1A y 2A son similares. En los espectros de RMN-¹H se confirma la presencia del protón unido al doble enlace (H-C=C) mostrando un triplete en 6.27ppm; otra señal característica es la del grupo metilo que se encuentra en el puente del monómero bicíclico, se muestran dos protones químicamente equivalentes y magnéticamente no equivalentes entre 1.6-1.8ppm. En el espectro de RMN-¹³C muestra las señales características a estos monómeros, el doble enlace C=C se desplaza en 134.62ppm, la señal de grupo carbonilo aparece en 176ppm, el grupo C-N aproximadamente se encuentra entre 131-133ppm. Así mismo, se confirma la presencia de los grupos fluor con el análisis RMN-¹⁹F para el monómero 1A el desplazamiento químico esta en -62.08ppm y en 2A la señal aparece en -108.77ppm.

Los espectros FT-IR señala las bandas similares en el grupo carbonilo (C=O) con una vibración de tensión asimétrica y simétrica aproximadamente de 1706cm⁻¹ y 1773-1781cm⁻¹ respectivamente, la vibración de tensión para el grupo C-N es de 1394cm⁻¹ y para el grupo CF₃, 1A y C-F, 2A las señales se encuentran en 1168-1195 cm⁻¹ y 1177cm⁻¹ respectivamente.

Por otro lado se sintetizaron los monómeros *endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, 1B y, *endo-exo-N-3,5*-(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, 2B que contienen una mezcla de isómeros *endo-exo* (Figura 14). Inicialmente se obtuvo la mezcla *exo-endo* del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA), a partir de la reacción Diles-Alder. Esta reacción tuvo lugar a una cicloadición entre el dicitlopentadieno que se descompone a una temperatura de 170°C para formar dos moléculas de ciclopentadieno que reacciona con el anhídrido maleíco mediante un mecanismo concertado, originando dos tipos de productos isoméricos bicíclicos. (Figura 17)



Nota: TCB: Disolvente 1,2,4-triclorobenceno

Figura 17. Reacción de Diels-Alder a partir del diciclopentadieno y el anhídrido maleíco.

La *Figura 17*, muestra el producto de la reacción, el grupo carbonilo se encuentra en el lado de la molécula opuesto al puente mas corto, el compuesto tiene conformación *endo*; mientras que el puente mas corto y el grupo carbonilo están en el mismo lado de la molécula, el compuesto tiene conformación *exo*. Las reacciones de Diles–Alder normalmente conducen al producto *endo* si la reacción es controlada cinéticamente, a pesar de que el isómero *exo* es mas estable. Esta preferencia se debe a la interacción entre los orbitales π del anhídrido maleíco y el ciclopentadieno, es decir; en el estado de transición existe un solapamiento secundario entre el ciclopentadieno y el grupo carbonilo del anhídrido maleíco, el cual ocupa la posición estereoquímica mas próxima a los átomos centrales del ciclopentadieno. Para aumentar el porcentaje *exo* es necesario llevar la reacción a altas temperaturas, ya que es el producto termodinámicamente más estable. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de $185^{\circ}C$, y como resultado se obtuvo un aumento de isómero *exo*. El isómero *endo* del producto obtenido fue aislado mediante recristalizaciones en tolueno. Se utilizó la técnica espectroscópica de RMN- 1H para determinar el porcentaje de cada isómero contenido en la mezcla *exo-endo* del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico, *Figura 18*.

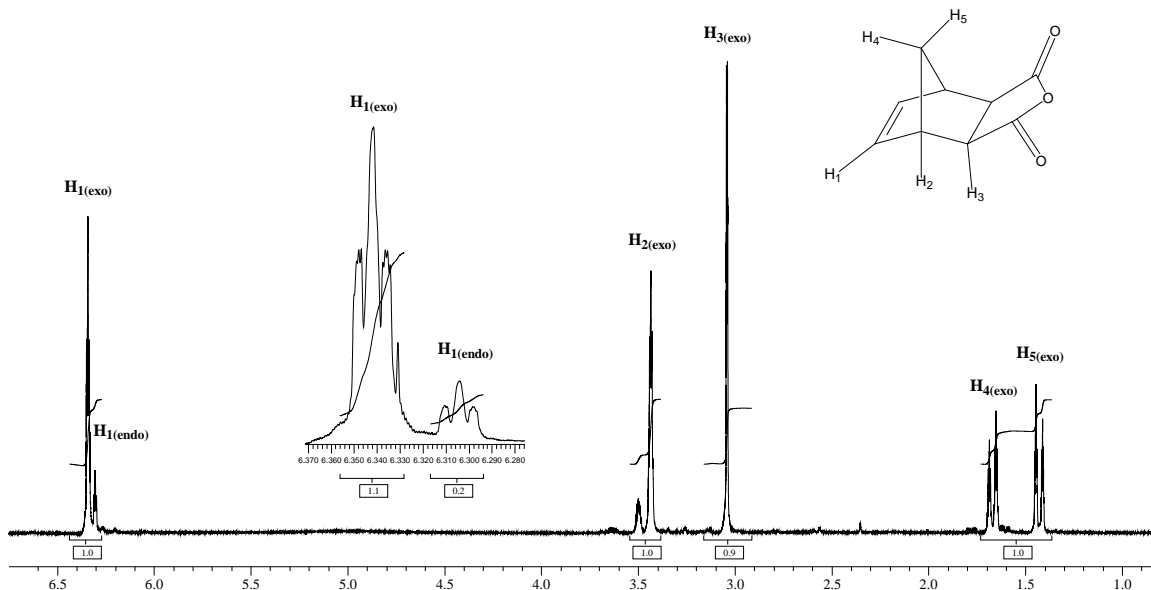


Figura 18. Espectro de RMN-¹H del anhídrido de norbornen-5,6-dicarboxílico, mostrando los isómeros *exo* y *endo*.

La *figura 18*, muestra las señales de los protones olefínicos en 6.30ppm para el isómero *exo*, y 6.34ppm para el isómero *endo* en el espectro RMN-¹H, estas señales integran para dos protones. Además RMN-¹³C, muestra la presencia del doble enlace C=C en 137ppm y del grupo carbonilo en 171ppm. Así como, en el espectro de IR se observa la banda característica del grupo carbonilo (C=O) con una vibración de tensión asimétrica de 1775cm⁻¹ y simétrica de 1855cm⁻¹, y para el doble enlace (C=C) la vibración de tensión es de 1519cm⁻¹, como se muestran en los anexos II y III.

El porcentaje de isómero *exo*, después de dos recristalizaciones fue del 83% con un rendimiento del 72% (*Tabla 4*).

Una vez obtenido el anhídrido-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico, se procedió a la síntesis de los monómeros 1B y 2B con alto contenido de isómero *exo*. El anhídrido-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico, se hizo reaccionar con 4-(Trifluorometil)anilina, y 3,5-(difluoro)anilina siguiendo el mismo mecanismo anteriormente explicado para los monómeros 1A y 2A (*Figura 15 y 16*).

En la *tabla 4*, se presentan los rendimientos y puntos de fusión tanto del anhídrido dicarboxílico como de estas imidas.

Para determinar el porcentaje de isómero *exo-endo* se analizó por espectroscopia RMN-¹H en donde el protón del doble enlace H-C=C aparece en 6.26ppm para el *endo* y 6.36ppm para *exo* aproximadamente, el porcentaje de la mezcla *endo-exo* se obtuvo por integración de estos picos teniendo un 83% de isómero *exo*. Las señales características a partir del análisis de espectroscopia (RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-¹⁹F y FT-IR) son similares a las de los monómeros 1A y 2A.

Por ultimo, también se sintetizaron los monómeros *exo-N*-4-trifluorometilfenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, 1C y *exo-N*-3,5-difluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, 2C, *Figura 14*. Se hizo

reaccionar el *exo*-anhídrido-3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidroftálico con las respectivas aminas 3-trifluorometil y 3,5-difluoro siguiendo el mismo procedimiento presentado anteriormente. En la *tabla 4*, se observan los rendimientos y puntos de fusión de estas imidas cíclicas. Al igual que los monómeros con mezcla *exo-endo* y 100% *endo*, estos monómeros se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas mencionadas, presentando señales similares a las ya mostradas. En los espectros RMN-1H, el protón del doble enlace se encuentra desplazado en 6.57ppm, y en el espectro de RMN-¹³C el doble enlace C=C tiene una señal en 136ppm. Para el grupo C-O-C que se encuentra en el puente del norborneno de los monómeros 1C y 2C, el espectro FT-IR muestra una vibración de tensión aproximadamente de 920-940cm⁻¹. Los monómeros que se muestran en la *Figura 14* fueron sintetizados satisfactoriamente, con el propósito de obtener una variedad de estructuras isoméricas que puedan ser polimerizadas vía ROMP utilizando el catalizador de rutenio-carbeno primera generación.

4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS

Dependiendo del tipo de catalizador, los norbornenos y sus derivados pueden polimerizar teniendo como resultado propiedades térmicas y mecánicas adecuadas. El catalizador de Grubbs de primera generación se seleccionó por su elevada actividad, ya que representa a la última generación de catalizadores empleados en la polimerización vía ROMP. [69-77] Una vez obtenido los monómeros 1, 2 (A, B y C) se polimerizaron a través de la reacción de metátesis por apertura de anillo utilizando el catalizador bis(triciclohexilfosfina)bencilideno rutenio (IV) $[P(Cy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$, *Figura 19*.

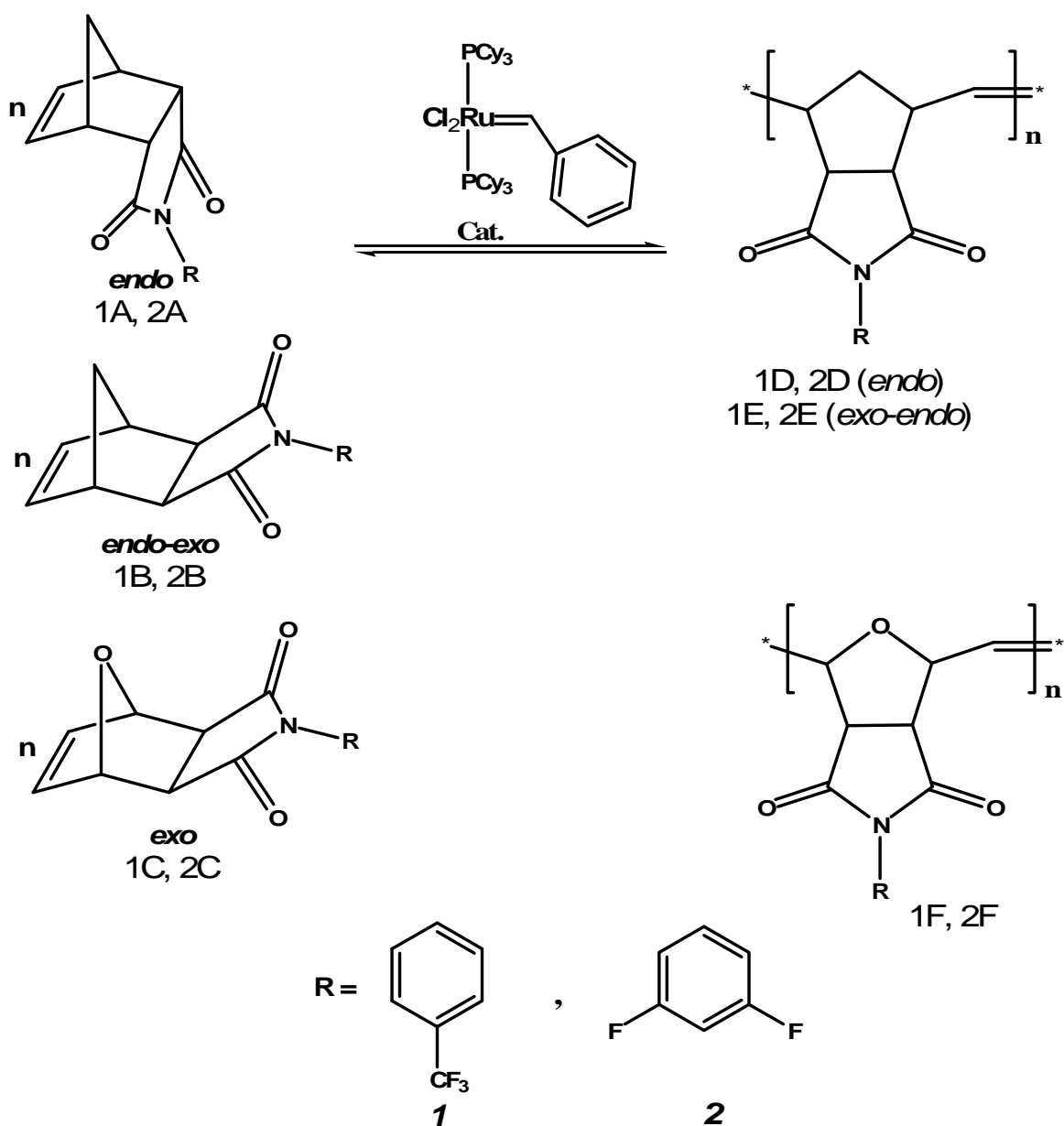


Figura 19. ROMP de los monómeros 1A y 2A, *endo*; 1B y 2B, *exo-endo*; 1C y 2C, *exo*.

Las polimerizaciones vía metátesis por apertura de anillo de los monómeros 100% *endo*, 1A y 2A, se llevaron a cabo a varias relaciones molares (monómero/catalizador) *Tabla 5*. Estas reacciones no presentaron una alta actividad frente al catalizador de primera generación, teniendo polímeros de bajo peso molecular con una baja conversión. Las polimerizaciones de estos dos monómeros tienen una reactividad muy pobre hacia la metátesis; esto se debe a las restricciones estéricas y electrónicas en la reacción de propagación, ya que el sustituyente y el metal-carbeno se encuentran en el mismo lado del anillo ciclopentano.

Tabla 5. Condiciones de polimerización de los monómeros 100% *endo*, 1A y 2A a diferentes concentraciones (Mon./Cat.).

No.	^α Monómero	Mon./Cat. (relación molar)	Rendimiento (%)	M _n *10 ⁻³	M _w /M _n
1	1A	1000	10	2.9	1.51
2	1A	500	18	2.5	1.51
3	1A	300	20	2.1	1.44
4	1A	100	15	1.0	1.52
5	2A	1000	17	2.5	1.40
6	2A	500	35	2.3	1.30
7	2A	300	22	2.2	1.36
8	2A	100	20	1.8	1.47

^αConcentración de monómero [M] = 0.7mol/L; temperatura de reacción = 50-55°C

El comportamiento de las polimerizaciones llevadas a cabo para los monómeros 1A y 2A, se reafirma lo reportado por Jawed, ^[89] Castner y Calderón ^[109], quienes observaron que el isómero *endo* del ácido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico es poco reactivo a la polimerización por metátesis explicando así en términos de restricciones estéricas en la cadena polimérica.

El aumento de porcentaje de isómero *exo* implica que la polimerización se llega a realizar con elevada conversión utilizando el catalizador de Grubbs primera generación, aumentando así el peso molecular. Con el objetivo de tener elevadas propiedades tanto térmicas como mecánicas y formar películas poliméricas que tengan adecuadas propiedades de permeabilidad y permselectividad, se polimerizaron los monómeros 1B y 2B con un 83% de isómero *exo* a una relación molar monómero/catalizador: 1000 y 5000, y los monómeros 1C y 2C 100% *exo* con oxígeno en el puente del norborneno. Las condiciones de reacción se presentan en la *Tabla 5*. Estas polimerizaciones se realizaron de manera efectiva mostrando actividades catalíticas muy similares para la polimerización vía metátesis con apertura de anillo.

El alto porcentaje de isómero *exo*, implica que durante la reacción de metátesis en el paso de propagación el grupo sustituyente de estos monómeros, se encuentra en el lado opuesto del anillo ciclopentano; por tanto

no interfiere estéricamente en la reacción de propagación. La misma estereoquímica también elimina cualquier posibilidad de interacción intramolecular entre el iniciador y el sustituyente y por consiguiente la polimerización se lleva a cabo de manera rápida obteniendo altos pesos moleculares con una conversión completa, como lo muestra la *Tabla 6*.

Tabla 6. Condiciones de reacción de polimerización para los monómeros 1B, 2B, 1C y 2C.

monómero	Mon./Cat. (relación molar)	$^{\alpha}$ [M] Mol/L	Tiempo de reacción (hr.)	Rendimiento (%)	$M_n \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n
1B	1000	0.7	2	96	2.75	1.10
1B	1000	0.7	3	97	2.83	1.09
1B	5000	0.7	2	94	2.99	1.10
2B	1000	1	2	95	3.10	1.14
2B	1000	1	3	98	2.64	1.05
2B	5000	1	2	93	3.19	1.10
1C	1000	1	1	95	2.70	1.18
1C	1000	1	2	97	2.93	1.12
2C	1000	1	1	94	2.40	1.10
2C	1000	1	2	97	2.51	1.15

Temperatura de reacción: 45°C, 1B y 2B; 25°C, 1C y 2C.

$^{\alpha}$ [M] = Concentración de monómero, (mol/L).

En la *tabla 6*, se observa que las polimerizaciones para los monómeros 1B y 2B a una concentración de 0.7M (1B) y 1M (2B), los rendimientos son similares a diferentes relaciones molares. Tanto el peso molecular como su distribución (M_w/M_n) dependen de las condiciones de polimerización. También se puede observar que el aumento en la relación molar monómero/catalizador, el peso molecular aumenta, esto se debe a que cuando disminuye la cantidad de catalizador existen menos sitios activos que permiten la formación de cadenas mas largas que a una concentración mayor. Por otra parte, las polimerizaciones de los monómeros 1C y 2C presentaron buenos rendimientos y altos pesos moleculares (*ver Tabla 6*). Así mismo, el tiempo de reacción es otro parámetro importante para el estudio de las reacciones de polimerización. Para los monómeros *exo*-1C y 2C polimerizan de manera efectiva en cuestión de minutos, al igual que para los monómeros mezcla *exo-endo* 1B y 2B, las polimerizaciones se llevaron a cabo de manera rápida obteniéndose polímeros de alto peso molecular y polidispersidades relativamente estrechas a

una hora de reacción y, los rendimientos mas altos se alcanzaron en un tiempo de dos horas para 1C y 2C, y en tres horas para 1B y 2B.

Lo anterior demuestra que la polimerización a partir del catalizador de Grubbs primera generación hace factible obtener polímeros con monómeros que contengan una configuración *exo*, ya que la configuración *endo* impide una elevada conversión polimérica. Los polímeros con configuración *exo* y mezcla *endo-exo* presentan buenas propiedades tanto térmicas como mecánicas. En la *Tabla 7*, se muestra estas propiedades para los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F a las condiciones óptimas de reacción. En la *Figura 20*, se observan las curvas de distribución de masa molecular promedio por GPC. Los pesos moleculares de estos polímeros son del orden del 10^5 , y presentan índices de polidispersidad cercanos a la unidad.

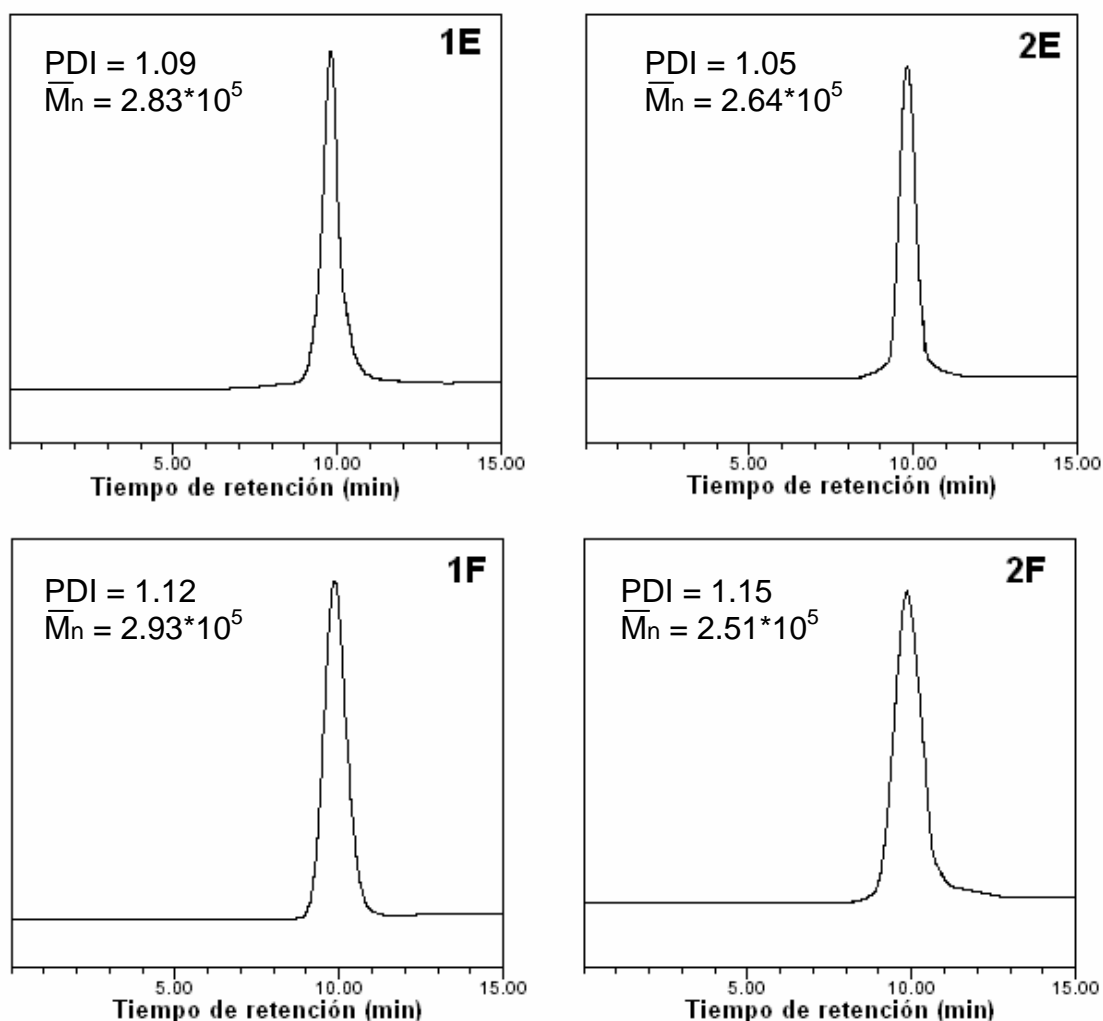


Figura 20. Curvas de distribución de masa molecular promedio de los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F.

Además, estos polímeros presentan altas temperaturas de transición vítrea. El volumen del grupo CF_3 en posición *para* en el anillo fenil del polímero 1E permite que disminuya mas fácilmente la movilidad de la cadena polimérica

teniendo una T_g mas alta en comparación al grupo 3,5-difluor en el anillo fenil del polímero 2E. Este mismo comportamiento sucede con el polímero 1F que tiene una T_g más alta a la del polímero 2F.

Si se compara la T_g entre los polímeros 1E y 1F, se observa que la T_g del polímero 1F es menor, y es de esperarse esta disminución, ya que hay un aumento de flexibilidad a causa del átomo de oxígeno que se encuentra en el puente del norborneno. Al igual que la T_g entre los polímeros 2E y 2F hay un decremento en la T_g para 2F, precisamente por el oxígeno que se encuentra en el puente del grupo rigidizante. La *Figura 21* señala la tendencia de las T_g 's de todos estos nuevos materiales.

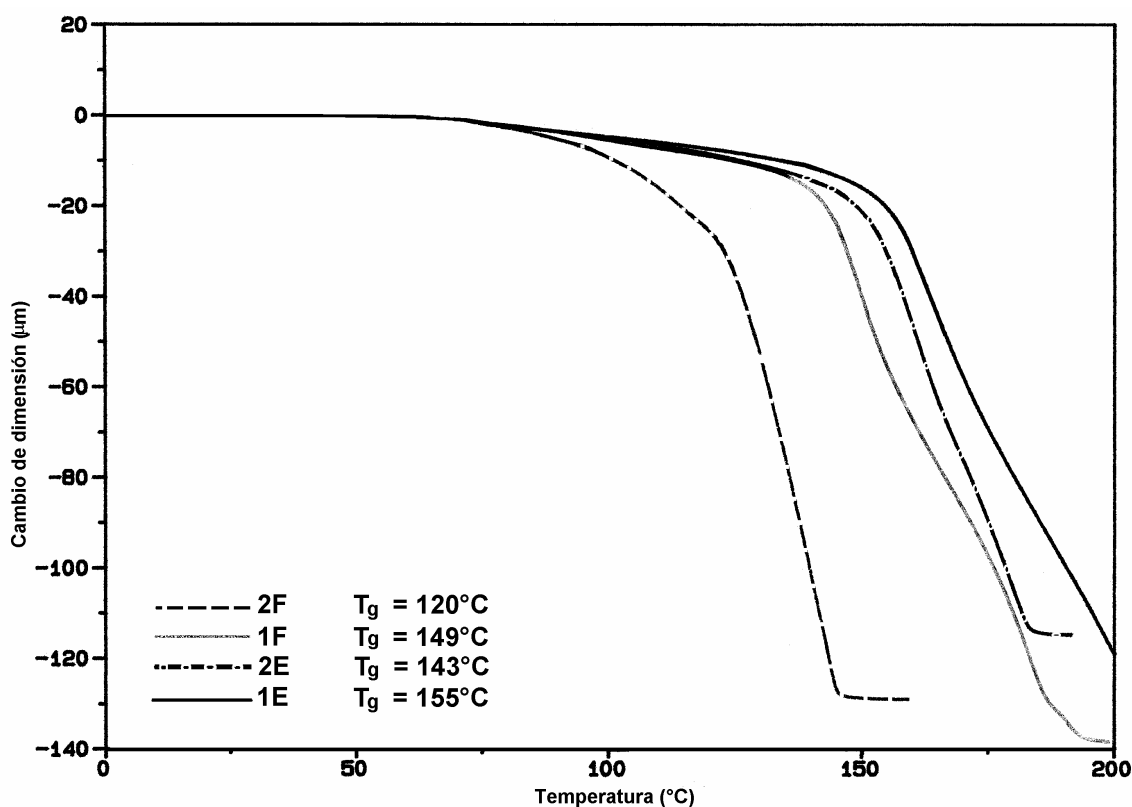


Figura 21. Tendencia de la temperatura de transición vítrea para los materiales 1E, 2E, 1F y 2F.

La estabilidad térmica de los polímeros se estudió a partir del análisis termogravimétrico. Los polímeros mostraron buena estabilidad térmica al ataque de descomposición. La *Figura 22*, muestra la tendencia a la T_d , observando que los polímeros 1E y 2E son los que presentan los mas altos valores de la temperatura de descomposición comparados con los polímeros 1F y 2F; 402°C, 396°C, 340°C, 341°C, respectivamente.

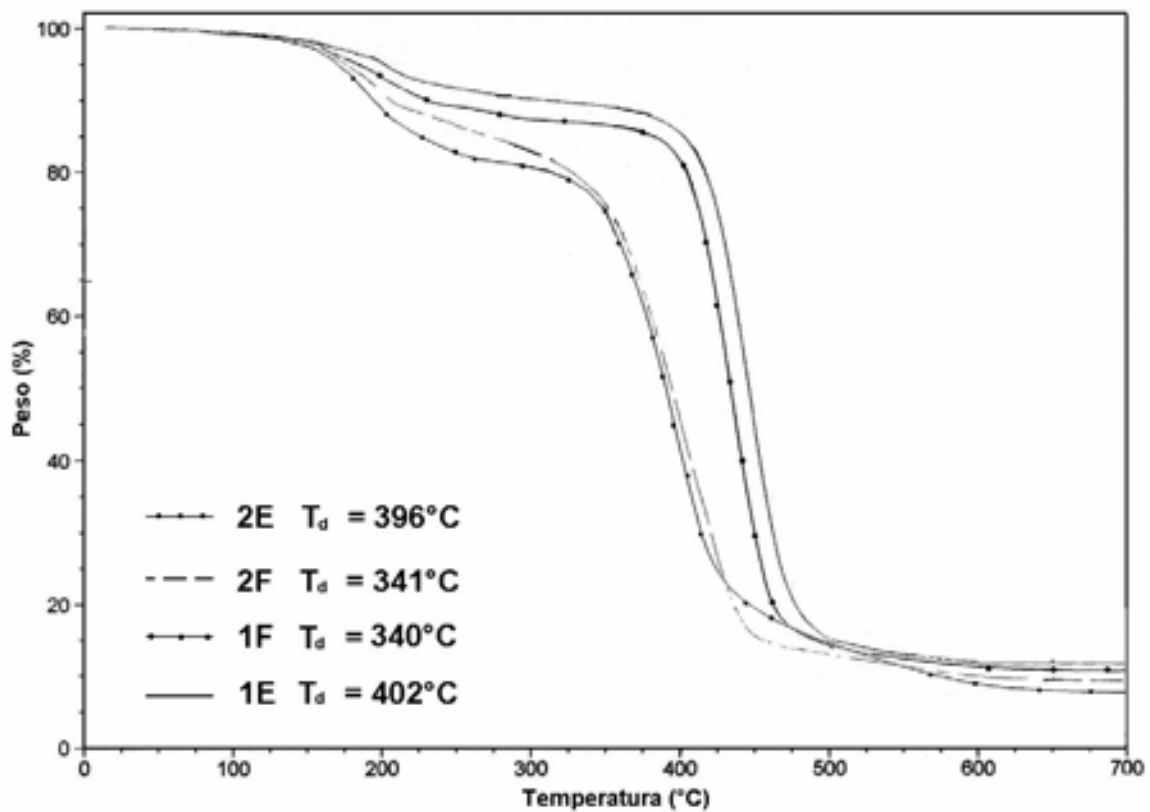


Figura 22. Temperaturas de descomposición de los nuevos materiales 1E, 2E, 1F y 2F, determinados por TGA

Tabla 7. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F.

Polímero	Rendimiento (%) ^α	M _n *10 ⁻⁵ (Teórico) ^β	M _n *10 ⁻⁵ (GPC) ^χ	M _w /M _n ^δ	% <i>Trans</i> ^ε	T _g (°C)	^δ T _d (°C)	Modulo de young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
1E	97	3.07	2.83	1.09	83	155	402	1408	55.4
2E	98	2.75	2.64	1.05	83	143	396	1261	39.2
1F	97	3.09	2.93	1.12	71	149	340	1002	47.9
2F	97	2.77	2.51	1.15	65	120	341	1112	31.4

Relación molar monómero/catalizador: 1000

^α Polímero insoluble en metanol

^β M_n teórico basado en la relación molar monómero:catalizador

^δ Determinación por GPC con estándares de poliestireno

^ε Determinado por espectro de RMN-¹H

^δ Temperatura de descomposición = [T_d]. Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso, determinado por TGA

Los nuevos materiales reportados en este trabajo contienen átomos de fluor en varias posiciones unidos al grupo fenil, mostrando valores elevados en el modulo de young 1408MPa, 1261MPa, 1002MPa y 1112MPa para los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F, respectivamente; así como altos valores de resistencia a la tensión entre 31-55Mpa. Lo anterior explica que estos materiales rígidos pueden ser utilizados para preparar membranas poliméricas a diferentes presiones para la separación de los gases.

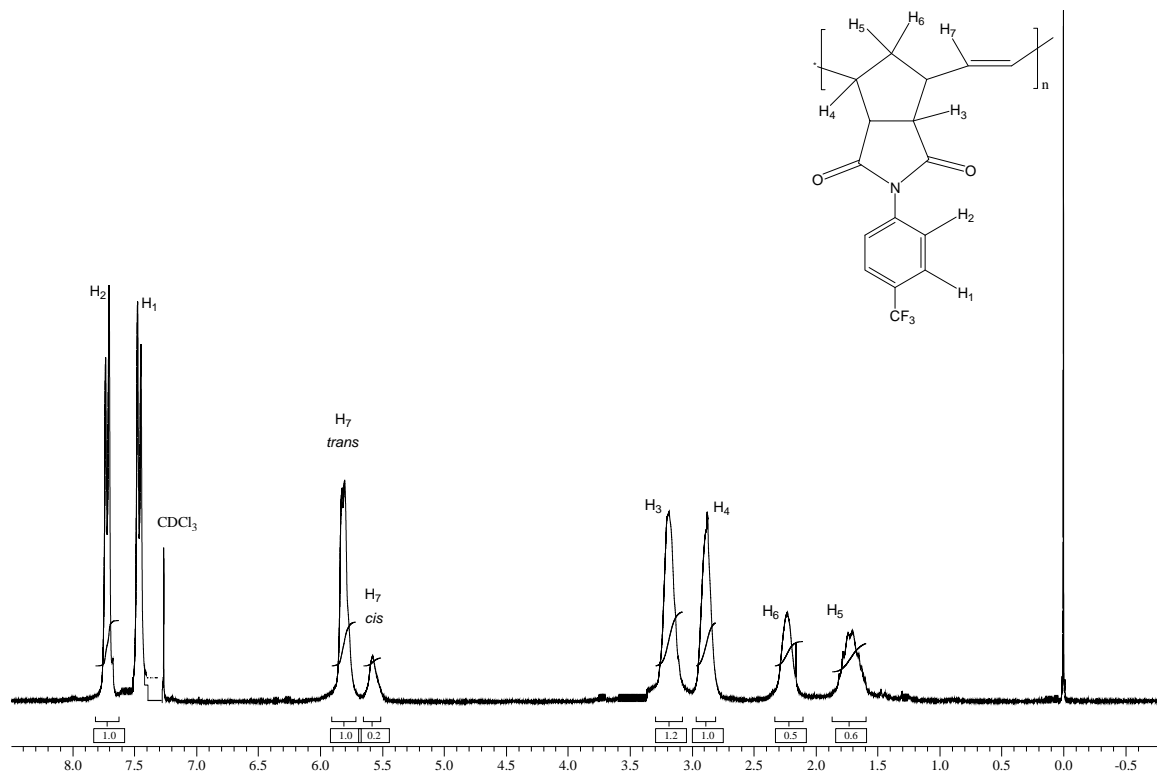
En la *Tabla 7* se puede observar que los valores del modulo de young para 1E y 2E son mayores a los de 1F y 2F. Estudios reportados sobre los grupos fluorados unidos al fenil de los poli(oxanorbornenos dicarboxiimidias) tal como el pentafluorofenil y el 4-fluorofenil, ^[110] mostraron valores de modulo de young de 1310MPa y 1343MPa respectivamente. Si se compara estos valores y los nuevos materiales que se sintetizaron en este trabajo 1F y 2F, con el poli(*N*-fenil-7-oxa-2-norbornen-3,5-dicarboxiimida), el valor del modulo de Young es de 1839 mayor a los polímeros que contienen átomos de fluor. El polímero 1E es el que muestra mayor resistencia a la tensión seguido del polímero 1F, y los polímeros 2E y 2F muestran menor resistencia a la tensión por ser materiales más flexibles.

Las densidades de estos nuevos materiales se muestran en la *tabla 8*, se determinaron a una temperatura de 20°C. El alto valor de densidades en estos materiales se debe a la presencia del grupo 4-trifluorometil y 3,5-difluoro unido al grupo colgante fenil en los polímeros (1E, 1F) y (2E, 2F) respectivamente. Por tanto, el alto peso molecular atómico del fluor permite que aumente la masa por unidad de volumen del sistema y así la densidad. ^[112]

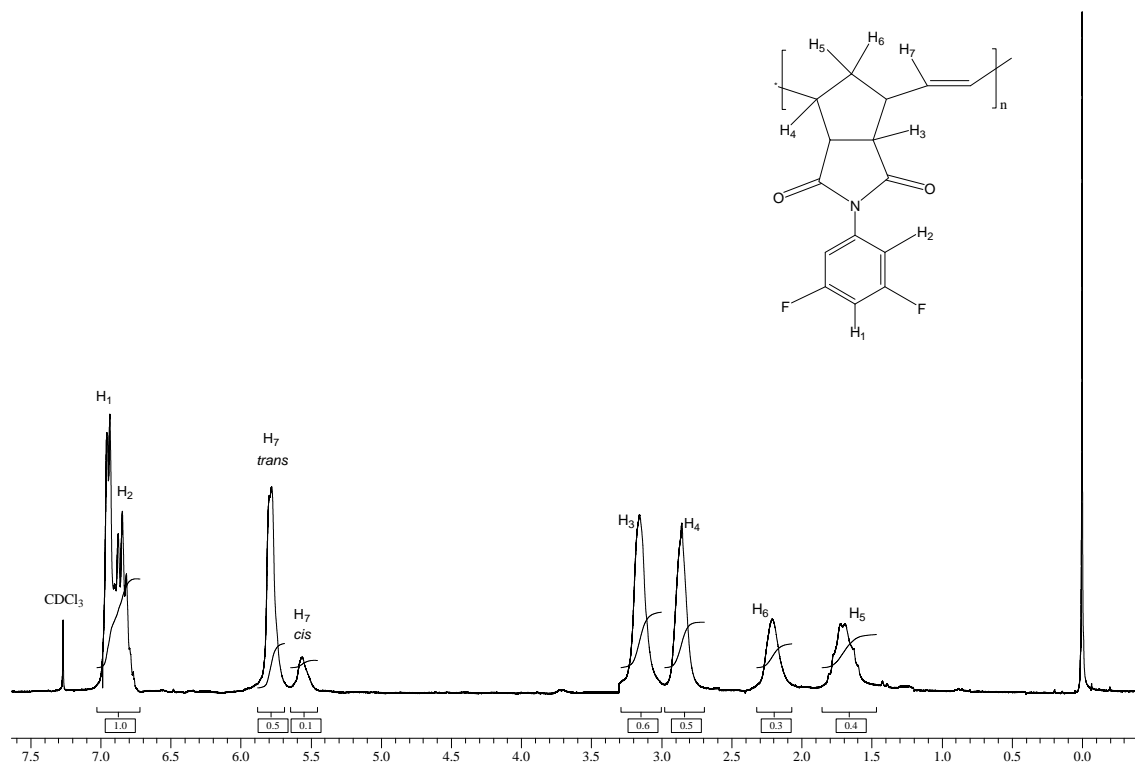
Tabla 8. Densidades de los nuevos materiales poliméricos a una temperatura de 20°C.

POLÍMERO	ρ (g/cm ³)
1E	1.36
2E	1.33
1F	1.40
2F	1.37

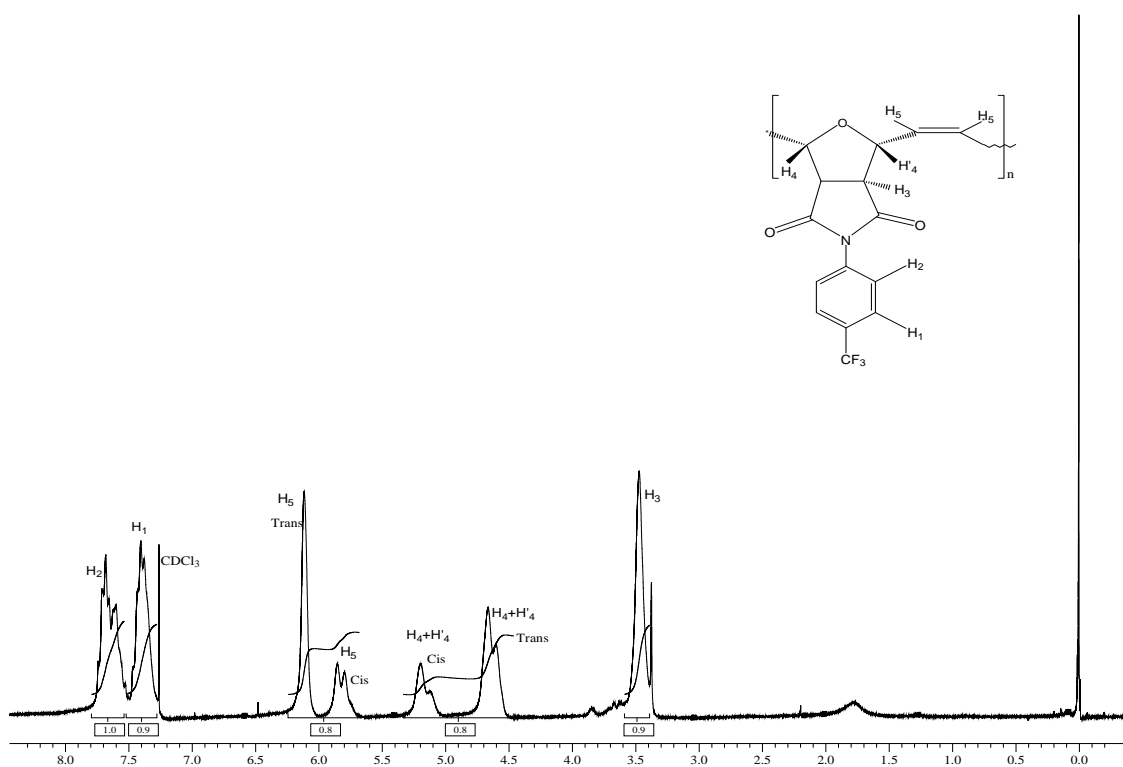
A partir de los espectros de IR de los polímeros sintetizados, se pudo comprobar la presencia del grupo carbonilo que aparecen aproximadamente en 1714 cm⁻¹ (tensión asimétrica) y 1782 cm⁻¹ (tensión simétrica) y, el grupo C-N que tiene una vibración de tensión de 1374 cm⁻¹. Así mismo los espectros de RMN-¹³C se puede observar la señal del grupo carbonilo en 174ppm y la señal del doble enlace aproximadamente en 133ppm y 134ppm. Además, RMN-¹⁹F se confirmó la presencia del grupo fluor, para 1E y 1F el desplazamiento químico esta en -67ppm y en 2E y 2F la señal aparece en -107ppm. En la *Figura 23* muestran los espectros de RMN-¹H para los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F. Los protones olefinicos con configuración *cis* y *trans* aparecen en 5.58ppm y en 5.80ppm respectivamente (polímeros 1E y 1F) y, en 5.85ppm y 6.11ppm respectivamente (polímeros 2E y 2F).



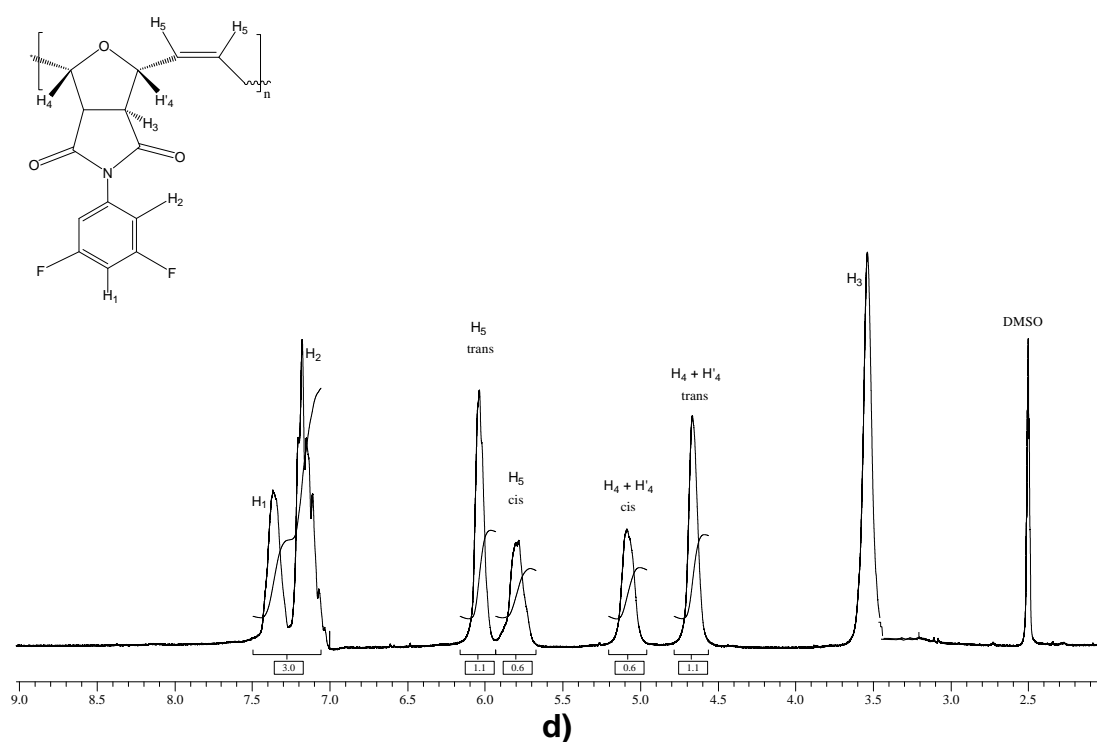
a)



b)



c)



d)

Figura 23. Espectros RMN-¹H. a) poli(*endo-exo*-N-4-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), b) poli(*endo-exo*-N-3,5-(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), c) poli(*exo*-N-4-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), d) poli(*exo*-N-3,5-(difluoro)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida).

El contenido de dobles enlaces con configuración *cis* fue determinado a partir de los espectros de RMN-¹H. Se observa que el polímero contiene mayor contenido *trans* con respecto a su homólogo *cis*, el cual está presente en el polímero en menor proporción aproximadamente. Con este resultado, se puede afirmar que el alto contenido de isómero *trans* implica que el empaquetamiento intermolecular es más homogéneo, lo cual produce buenas propiedades térmicas y mecánicas, como se mostró en la *Tabla 7*.

La *Figura 24*, muestra el patrón de difracción de rayos-X del polímero 1E. Este polímero muestra un patrón amorfo típico con un amplio pico de difracción en donde tiene un máximo alrededor de 18° 2θ. Esto indica que el polímero es amorfo ya que no fue detectada la cristalinidad por la difracción de rayos-X ni por mediciones térmicas mostradas en la *Tabla 7*.

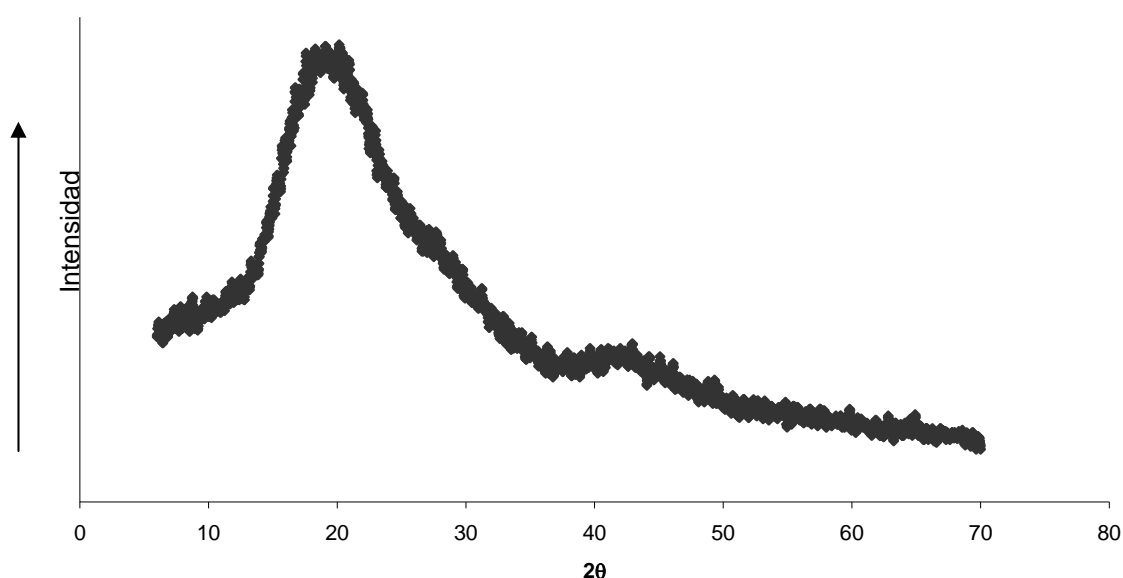


Figura 24. Patrón de difracción de rayos-X del polímero 1E con configuración *cis* 17% y *trans* 83%.

Por último la *Figura 25* presenta el mecanismo de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de los monómeros *exo-N-R-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida* y *N-R-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida* (R = 4-trifluorofenil, 3,5-difluorofenil) utilizando el catalizador bis(triciclohexilfosfina)bencilideno rutenio (IV). Este mecanismo fue 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. [79, 81] Por otra parte dicho mecanismo ha sido confirmado por estudios teóricos y propone la sustitución de un ligante triciclohexilfosfina por una olefina, previa disociación de la triciclohexil fosfina. [111]

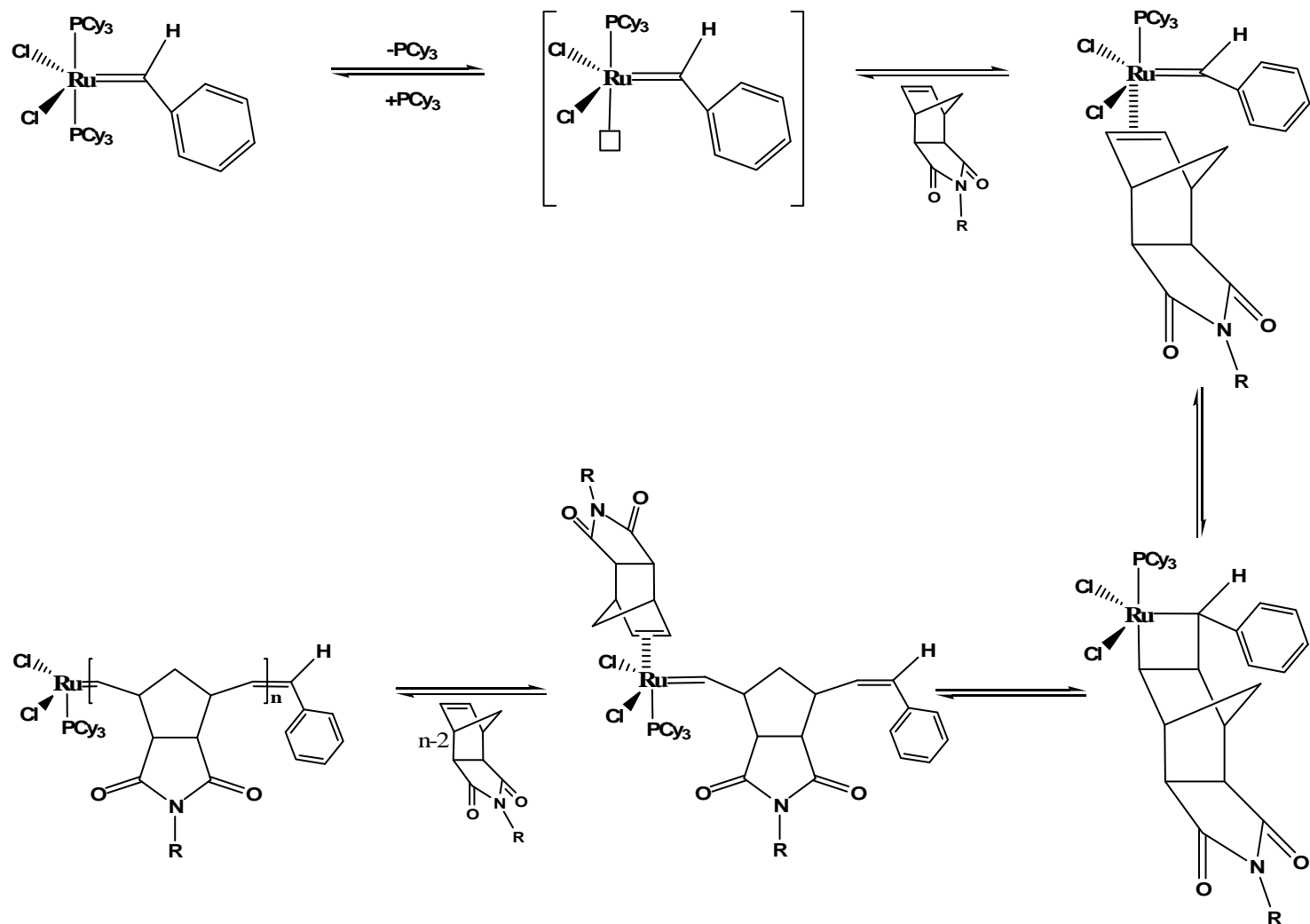


Figura 25. Mecanismo de ROMP del monómero *exo*-N-R-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida (R = 4-trifluorofenil, 3,5-difluorofenil) utilizando el catalizador $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$.

4.3 PERMEABILIDAD DE GASES

La separación de gases a partir de membranas poliméricas ha llegado a ser importante en la industria química. La tecnología de membranas poliméricas se hace eficiente a la recuperación del metano del biogás, la separación o purificación de gases, donde se obtiene helio del gas natural, así como el enriquecimiento de oxígeno y nitrógeno a partir del aire para la combustión industrial y para prevenir la oxidación, respectivamente. El material de la membrana y su morfología son factores que determinan críticamente su funcionamiento. El seleccionar los polímeros para las aplicaciones en membranas, se tiene que encontrar materiales que sean altamente permeables y selectivos. La alta permeabilidad, reduce la cantidad de área en la membrana requerida para realizar una separación, y por consiguiente reduce el costo del sistema. La alta selectividad aumenta la pureza del producto y reduce el costo de operación.

Trabajos reportados sugieren que los polinorbornenos y sus derivados son candidatos a la preparación de membranas para separar mezcla de gases obteniendo buenas propiedades de permeabilidad. Los materiales poliméricos con grupos colgantes voluminosos en su estructura pueden impedir el empaquetamiento en la cadena polimérica que a su vez facilitará la difusión del gas sin tener un efecto negativo a la selectividad. La combinación de propiedades distintas de polinorborneno y polímeros que contienen imidas tienen un mayor control a la permeabilidad y a la selectividad de gases variando la estructura y composición de los polinorbornenos dicarboxiimidas. El desarrollo de membranas basadas en materiales de este tipo permite estudiar las propiedades de transporte de diversos gases que pueden competir a nivel industrial.

El estudio para mejorar estas propiedades de permeabilidad sin afectar la selectividad, se ha introducido átomos de fluor en la estructura del polímero que puede causar cambios significantes en sus propiedades físicas y químicas. Es bien sabido que los polímeros fluorados son materiales muy importantes en varias aplicaciones. Por eso, comparados a los polinorbornenos, las membranas poliméricas parcialmente fluoradas exhiben aún más alta permeabilidad y selectividad en los gases. Esto es de esperarse, ya que la introducción de átomos de fluor en el polinorborneno dicarboxiimida disminuirá las interacciones de intercadena entre la cadena lateral del grupo polar imida y por tanto este efecto aumentará la permeabilidad del gas sin que afecte a las selectividad.

El propósito de este trabajo fue investigar si la presencia de grupos fluorados unidos al grupo colgante fenil del polinorbornen-5,6-dicarboxiimida mejora las características de permselectividad de los polinorbornenos.

Se realizaron mediciones de las propiedades de transporte en diferentes gases para el Poli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (1E).

El método más simple para medir experimentalmente en las membranas tanto el coeficiente de permeabilidad, P como el coeficiente de difusión, D es el tiempo de retardo, θ (tiempo invertido hasta lograr el régimen estacionario). [3] La importancia de este método radica en la simplicidad del mismo, ya que este experimento permite determinar el coeficiente de difusión y también en el estado estacionario el coeficiente de permeabilidad. Así se conectan ambos procesos, en el cual, el coeficiente de solubilidad, S se obtiene a partir de los coeficientes de difusión y de permeabilidad utilizando la relación $P=DS$, cuando D y S son constantes.

En este trabajo se determinaron los coeficientes de permeabilidad para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, a una temperatura de 35°C y presiones de 2 y 5atm. Así mismo, bajo las mismas condiciones, los coeficientes de difusión, D, fueron calculados para todos los gases con excepción al He que tiene un tiempo de retardo muy corto y no permite la determinación. Los coeficientes de solubilidad, S, fueron calculados a partir de la relación entre P y D.

En la *Tabla 9*, se presentan las propiedades de transporte del Poli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometilfenil)-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (1E) para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂, Los coeficientes de permeabilidad para estos gases, fueron medidos con el objetivo de obtener información de la permselectividad en función a este material.

Tabla 9. Propiedades de transporte en la membrana polimérica a una temperatura de 35°C (tiempo de retardo (θ), coeficientes de permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S)).

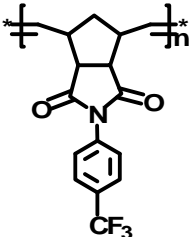
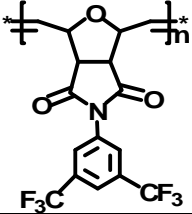
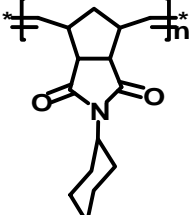
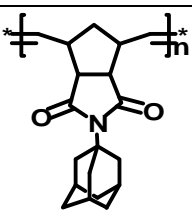
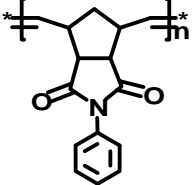
Gas	Presión atm.	P Barrer	D*10 ⁷ cm ² /s	θ Seg.	S*10 ² cm ³ (STP)/cm ³ cmHg
He	2	80,87	-	-	-
	5	74,66	-	-	-
O ₂	2	15,54	1,50	54.44	1,04
	5	14,49	2,76	29.59	0,53
N ₂	2	3,69	0,92	88.77	0.40
	5	3,54	1,16	70.40	0,31
CH ₄	2	4,09	0,51	160.13	0.80
	5	3,82	0,55	148.48	0.69
CO ₂	2	77,59	1,14	71.64	6.81
	5	71,58	1,75	46.51	4,09

$$P [=] \text{Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$$

En la *Tabla 9*, se observa que conforme aumenta la presión el coeficiente de permeabilidad y solubilidad disminuyen ligeramente. Esto se debe a que en el estado vítreo (por debajo de su T_g), el coeficiente de solubilidad es una función decreciente de la presión. Este comportamiento es comúnmente interpretado en términos del modelo de modo dual que considera las membranas vítreas como una fase continua en el que los microhuecos que se presentan por el exceso de volumen están dispersos. El modelo dual es normalmente usado para interpretar el transporte de gas en membranas vítreas. [14]

Así mismo, se muestra que el coeficiente de permeabilidad mas alto es para el He y CO₂ y el mas bajo para el N₂. Los coeficientes de permeabilidad disminuyen en el siguiente orden P(He)>P(CO₂)>P(O₂)>P(CH₄)>P(N₂). Si se comparan estos coeficientes de permeabilidad con aquellos reportados en la literatura PTFmPhONDI, [108] PChNDI, PAdNDI y PPhNDI [24] (Tabla 10), se observa que siguen la misma tendencia, a excepción del PTFmPhONDI en donde P(N₂)>P(CH₄). Estos valores muestran una dependencia significativa en la estructura química de la membrana.

Tabla 10. Valores de los coeficientes de permeabilidad a una temperatura de 35°C para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂.

Estructura	Membranas	Tg (°C)	P(He)	P(O ₂)	P(N ₂)	P(CH ₄)	P(CO ₂)
	^a 1E	155	74.66	14.49	3.54	3.82	71.58
	^b PTFmPhONDI	182	203.1	39.4	11.3	10.7	164.6
	^c PChNDI	155	-	2.13	0.61	1.12	18.11
	^d PAdNDI	271	-	1.59	0.5	0.58	8.39
	^e PPhNDI	233	-	1.44	0.31	0.54	11.44

P [=] Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP)*cm/(cm²*s*cmHg)

^aPoli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)

^bPoli(*exo-N-3,5*-bis-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [108]

^cPoli(*(N-ciclohexil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^dPoli(*(N-adamantil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^ePoli(*(N-fenil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

Se observa que las membranas 1E y PTFmPhONDI, exhiben los más altos coeficientes de permeabilidad que el resto de las membranas. La membrana 1E tiene menores coeficientes de permeabilidad a los gases comparado con el PTFmPhONDI, pero la variación a la selectividad de los gases es menor en este último comparado con el reportado en este trabajo.

Los valores del coeficiente de difusión están representados en la *Tabla 11* excepto para el He. Se puede observar que el oxígeno en la membrana 1E, tiene mayor coeficiente de difusión comparados con el resto de los gases. Independientemente del tipo de membrana, el coeficiente de difusión lleva el siguiente orden: $D(O_2) > D(CO_2) > D(N_2) > D(CH_4)$.

Como se observa en la *Tabla 11*, las membranas poliméricas 1E y PTFmPHONDI son los que tienen un aumento considerable en el coeficiente de difusión, estos valores se debe a la substitución del grupo voluminoso CF_3 , el cual permite que disminuya el empaquetamiento de cadena y aumente el volumen libre disponible para la permeación de gas.

Tabla 11. Coeficientes de difusión, de diferentes gases. ($D \cdot 10^7$ [=] cm^2/s).

Membranas	$D(O_2)$	$D(N_2)$	$D(CH_4)$	$D(CO_2)$
^a 1E	2,76	1,16	0,55	1,75
^b PTFmPHONDI	16.1	6.7	2.0	7.6
^c PChNDI	1.4	0.34	0.17	0.34
^d PAdNDI	0.64	0.33	0.09	0.24
^e PPhNDI	0.63	0.22	0.07	0.18

^aPoli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)

^bPoli(*exo-N-3,5-bis*-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [108]

^cPoli(*N-ciclohexil*)- *exo*- 2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^dPoli(*N-adamantil*)- *exo*- 2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^ePoli(*N-fenil*)- *exo*- 2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

Es de esperarse que el tamaño de las moléculas de los gases sea un factor muy importante para su difusión, las moléculas difusoras con un diámetro cinético (σ) más grande tienen más bajos coeficientes de difusión. En la *Figura 26*, se observan los valores de los coeficientes de difusión graficados como una función del cuadrado de los diámetros cinéticos para las moléculas difusoras en la membrana 1E. La grafica muestra una buena concordancia entre los valores del logaritmo natural de D y el σ^2 de las moléculas permeantes en el sentido que el coeficiente de difusión disminuye conforme aumenta el diámetro cinético.

Los valores del coeficiente de difusión quedan ajustados en una línea recta excepto para el CO_2 que cae por debajo de la línea de regresión esto se puede deber a la interacción repulsiva entre la molécula no polar del CO_2 y la matriz polar de la membrana que implica un retraso a la difusión del gas a través de la membrana.

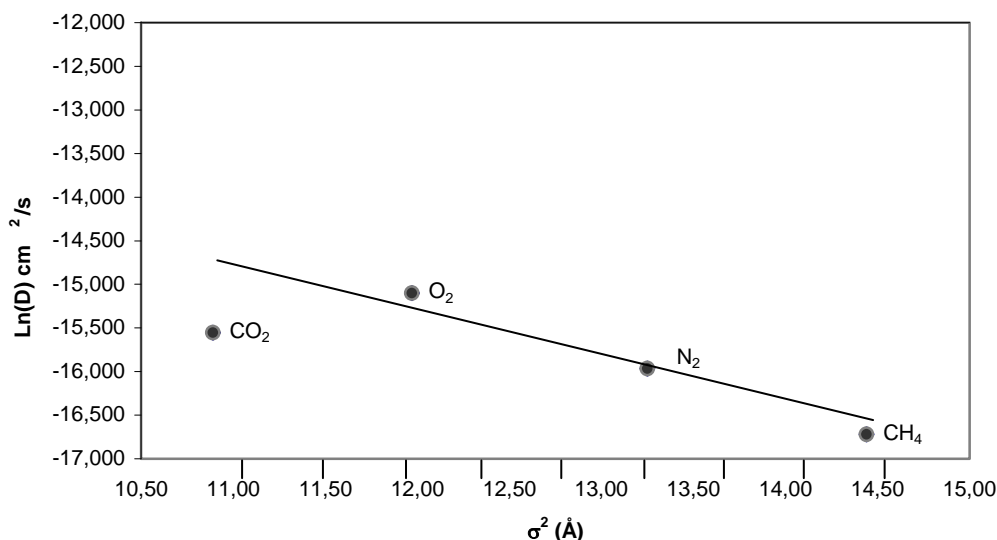


Figura 26. Logaritmo natural del coeficiente de difusión de los gases como una función del cuadrado de sus diámetros cinéticos (σ^2) para la membrana 1E.

Por otro lado, los valores del coeficiente de solubilidad fueron determinados en relación al coeficiente de permeabilidad y difusión, ($P=D*S$). El CO₂ y el nitrógeno son los gases que presentan la más alta y baja solubilidad para todos los materiales respectivamente (excepto para el PChNDI y PPhNDI que muestra el mas bajo coeficiente de solubilidad para el oxígeno); los valores de S para el O₂, N₂ y CH₄ es de un orden de magnitud mas bajo que el coeficiente de solubilidad en el CO₂. La membrana PPhNDI tiene los valores mas altos de solubilidad para todos los gases (menos para el O₂ en donde 1E presenta el valor mas alto), las membrana 1E sigue la misma tendencia a los materiales reportados en la literatura: $S(\text{CO}_2) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{N}_2)$ a excepción del PChNDI y el PPhNDI, donde el oxígeno muestra el mas bajo valor de S (Tabla 12).

Tabla 12. Coeficientes de solubilidad, de diferentes gases. ($S*10^2$ [=] cm²/s).

Membranas	S(O ₂)	S(N ₂)	S(CH ₄)	S(CO ₂)
^a 1E	0,530	0,310	0,690	4,09
^b PTFmPHONDI	0.240	0.160	0.530	2.16
^c PChNDI	0.152	0.179	0.658	5.30
^d PAdNDI	0.248	0.152	0.644	3.50
^e PPhNDI	0.229	0.455	0.771	6.35

^aPoli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)

^bPoli(*exo-N-3,5*-bis-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [108]

^cPoli(*(N-ciclohexil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^dPoli(*(N-adamantil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

^ePoli(*(N-fenil)-exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [24]

Como se indicó anteriormente, las membranas poliméricas son comúnmente usadas para separar oxígeno y nitrógeno del aire, metano del biogás, y la separación del Helio del gas natural en la industria química. Una

medida a la capacidad de una membrana polimérica para llevar a cabo la separación de una mezcla de gases puede ser obtenida por un factor de separación ideal $\alpha(A/B)$ [9]. La eficiencia de la permselectividad de una membrana para el transporte del gas A con respecto al gas B esta definido como: (Ec. 7)

$$\alpha(A/B) = \frac{P(A)}{P(B)} \quad \text{Ec. 7}$$

El desempeño de la membrana 1E así como en los polímeros PAdNDI, PChNDI, PPhNDI y PTFmPhONDI, estima la permselectividad del dióxido de carbono con respecto al metano y al nitrógeno, En la *figura 27*, muestra que el coeficiente de permselectividad del CO₂ con respecto al CH₄ aumenta tal como el coeficiente de permeabilidad del dióxido de carbono, alcanzando un valor máximo para la membrana 1E ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=19$) y un mínimo en la membrana PAdNDI ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=14$). Se Observa que la permeabilidad de la membrana 1E comparado con el de la membrana PTFmPhONDI es menor, mostrando así, un factor de separación más alto en 1E. La *Figura 27* también indica el comportamiento del coeficiente de permselectividad del CO₂ en relación al N₂, se observa la misma tendencia de aumento de permeabilidad obteniendo una permselectividad máxima para el PPhNDI ($\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=36.9$), aquí se puede observar que esta membrana presenta la mas alta selectividad pero su permeabilidad es menor si se compara con la membrana 1E, este intercambio es común para los polímeros vítreos ya que cuando disminuye el coeficiente de permeabilidad el factor de separación ideal aumenta y viceversa.

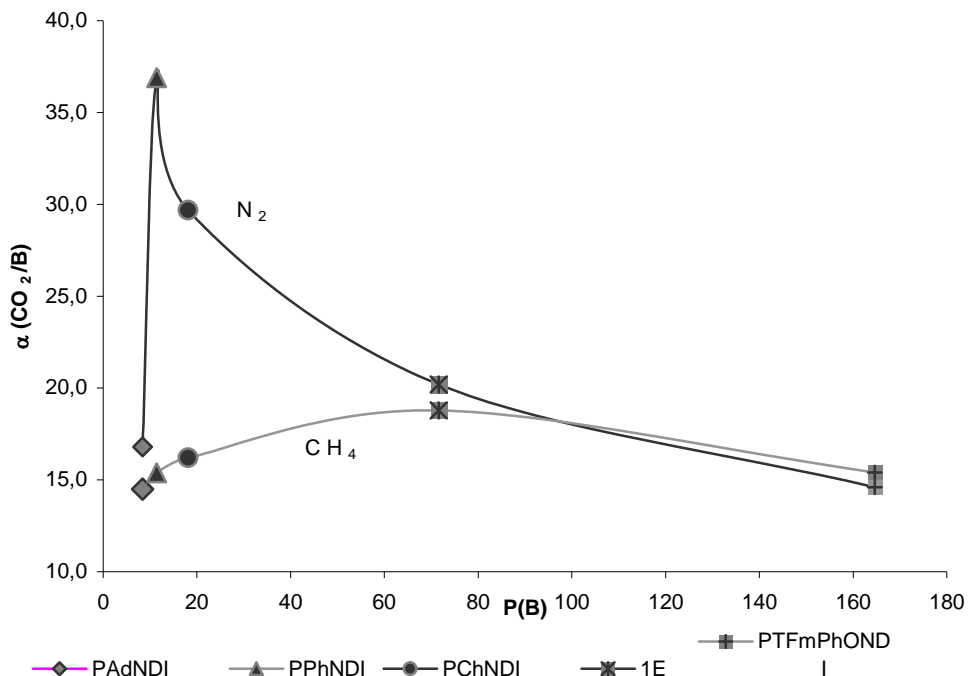


Figura 27. Resultados del coeficiente de permselectividad del CO₂ con respecto al nitrógeno y metano representados como una función de la permeabilidad del CO₂ en las membranas 1E, PAdNDI, PChNDI y PTFmPhONDI.

Utilizando la Ec. 7, es posible factorizar el coeficiente de permselectividad en dos diferentes contribuciones mediante la Ec. 8. Las contribuciones de la selectividad de la difusión ($\alpha_D(A/B)=D(A)/D(B)$) y la selectividad de la solubilidad ($\alpha_S(A/B)=S(A)/S(B)$) van a permitir determinar que factor es el que predomina para alcanzar la separación de los gases.

$$\alpha(A/B) = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{D(A)}{D(B)} \frac{S(A)}{S(B)} \quad \text{Ec. 8}$$

El factor de selectividad de la difusión del CO₂ con respecto al CH₄ y N₂ para la membrana 1E es $\alpha_D = 3.2, 1.5$ y el factor de selectividad de la solubilidad, $\alpha_S = 5.9, 13.2$, respectivamente. Se tiene que $\alpha_D < \alpha_S$ para el CO₂ en relación al CH₄ como para el nitrógeno, la contribución de la selectividad a la solubilidad es el que predomina en el factor de separación de estos gases. Lo anterior sugiere que el proceso de solubilidad es el responsable de la alta permselectividad de la membrana 1E hacia el CO₂ de hecho, el alto coeficiente de solubilidad del CO₂ vence la poca difusividad de gas en la membrana. Esta contribución de selectividad en la solubilidad que controla la permselectividad es atribuido a una interacción del CO₂ por la alta polaridad con los grupos fluorados, así como su condensabilidad inherente.

Por otra parte los valores de permselectividad de los gases CH₄ y O₂ con respecto al nitrógeno son graficados como una función del coeficiente de permeabilidad del nitrógeno en la *figura 28*. Las membranas 1E y PPhNDI tienen los valores más altos de selectividad $\alpha(O_2/N_2)$ de 4.1 y $\alpha(O_2/N_2)$ de 4.65 respectivamente. Los valores para la selectividad del CH₄ con respecto al N₂ mostrados en la *figura 28*, las permselectividades son similares para las membranas PPhNDI, PAdNDI, PChNDI y IE que están entre 1.1 a 1.8.

La membrana 1E es más selectivo para separar el oxígeno con respecto al nitrógeno, asumiendo que el factor de selectividad difusivo permite el aumento en la permselectividad siendo mayor comparado con el de solubilidad ($\alpha_D = 2.38, \alpha_S = 1.7$). los valores de selectividad del oxígeno con respecto al nitrógeno para los polímeros PTFmPhONDI, PChNDI y PAdNDI son similares aproximadamente de 3-3.5.

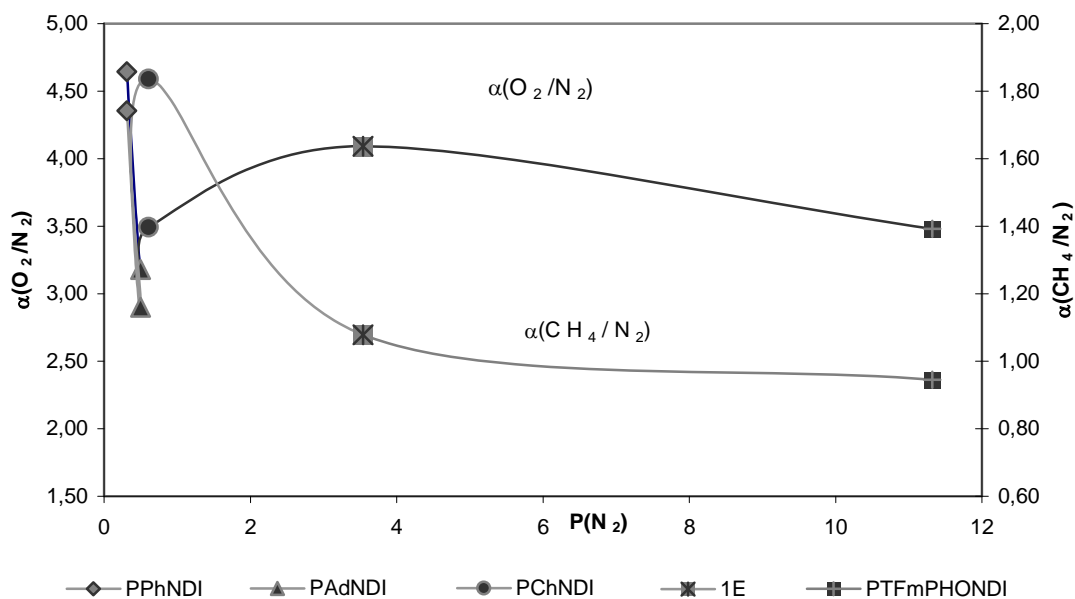


Figura 28. Resultados del coeficiente de permselectividad del O₂ y CH₄ con respecto al nitrógeno representados como una función de la permeabilidad del N₂ en las membranas 1E, PAdNDI, PChNDI y PTFmPhONDI.

Finalmente es importante conocer el coeficiente de permselectividad del He con respecto al metano y al nitrógeno. La membrana 1E, tiene valores de 21 para $\alpha(He/N_2)$ y 19.5 para $\alpha(He/CH_4)$ teniendo una alta permeabilidad en el helio; si se comparan estos valores con los de la membrana PTFmPhONDI, la permselectividad es mas alta en 1E.

En general los resultados obtenidos para las mediciones de transporte de gases indican que la membrana 1E, exhibe características de permselectividad mas altas hacia $\alpha(CO_2/CH_4)=19$, $\alpha(O_2/N_2)=4.1$ y $\alpha(He/CH_4)=19.5$ con altos coeficientes de permeabilidad, $P(CO_2)=71.58$, $P(O_2)=14.49$ $P(He)=74.66$, que aquellos reportados por otros polinorbornenos.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

- ❖ Se lograron sintetizar los nuevos monómeros con isómero *endo* y mezcla *endo*(17%)-*exo*(83%) del *N*-4-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), 1A, 1B y, *N*-3,5-(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida 2A, 2B; así como el *exo-N*-4-(trifluorometil)fenil-7-*oxa*-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), 1C y el *N*-3,5-(difluoro)fenil-7-*oxa*-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, 2C.
- ❖ Los monómeros 1B, 2B, 1C y 2C fueron polimerizados vía metátesis por apertura de anillo, obteniendo materiales de aspecto fibroso, con una conversión completa para los polímeros 1E, 2E, 1F y 2F. Los polímeros presentaron altas temperaturas de transición vítrea (120-155°C), así como altos pesos moleculares: del orden 10^5 con índices de polidispersidad que van desde 1.05 a 1.15. Debido a lo anterior, se logró obtener valores elevados en el módulo de Young y alta resistencia a la tensión. Los polímeros son solubles y forman películas transparentes en disolventes tales como: cloroformo y tetrahidrofurano.
- ❖ En la polimerización de los monómeros 1A y 2A con isómero 100% *endo*, vía metátesis por apertura de anillo, se obtuvieron bajos pesos moleculares, debido a la baja actividad del catalizador frente al isómero *endo*. Estos polímeros no lograron formar película.
- ❖ Se utilizó la técnica de tiempo de retardo para determinar las mediciones de transporte de gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ en la membrana Poli(*endo-exo-N*-4-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (1E). Los resultados obtenidos para el estudio de esta membrana mostró coeficientes de permeabilidad más altos que los comparados a los polinorbornenos dicarboxiimidias con grupos colgantes fenil, ciclohexil y adamantil sintetizados en nuestro laboratorio y reportados en la literatura.

❖ Los coeficientes de permeabilidad del CO₂ y He permitieron tener un alto factor de separación con respecto al CH₄, y el coeficiente de permeabilidad del oxígeno tuvo un alto factor de separación en relación al nitrógeno, mostrando valores de $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 19$, $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)=4.1$ y $\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)=19.5$.

❖ Debido al grupo CF₃ en posición *para* en el anillo fenil de la membrana Poli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (1E), presenta valores mas altos de permeabilidad a los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂ comparado con la membrana Poli(*N*-fenil-*exo-2*-norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PPhNDI), que muestra ser un material poco permeable presentando valores similares a la permselectividad del $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ y $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$. En general, la presencia del grupo trifluorometil en posición *para* del Poli(*endo-exo-N-4*-(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) mejora las características de permeabilidad y permselectividad de los polinorbornenos y por tanto son aptos para separar una variedad de gases que se emplean comúnmente en la industria petroquímica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Joel. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, **1995**, p. 431-434, 437-467.
- [2] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: *Ithaca, NY*, **1953**.
- [3] Yu. Yampolskii, I. Pinnau & B.D. Freeman, *Materials Science of Membranes for gas and vapor separation*, *John Wiley & Sons, Ltd*, **2006**.
- [4] D. R. Paul, The solution-diffusion model for swollen membranes, *Separation and Purification Methods*, **1976**, 5, 33-50.
- [5] J.G. Wijmans and R. W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 107, 1-21.
- [6] J. K. Mitchell, On the penetrativeness of fluids, *Journal of membrane Science*, **1998**, 100, 11-16.
- [7] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. Action of a septum of caoutchouc, *Philosophical Magazine*, **1866**, 32, 401-420.
- [8] K. W. Boeddeker, Commentary Tracing Membrane Science, *Journal of Membrane Science, Special Issue: The Early History of Membrane Science*, **1995**, 100, 1-68.
- [9] K. Ghosal and B. D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: An overview, *Polymers for Advanced Technology*, **1994**, 5, 673-697.
- [10] R. M. Felder and G. S. Huvard, permeation, Diffusion and Sorption of Gases and Vapors, *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16C, Academic Press, New York, NY, USA, 1980, pp. 315-377.
- [11] H. Lin and B. D. Freeman, Permeation and Diffusion, *Springer-Handbook of Materials Measurement Methods*, Vol. 16C Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2005.
- [12] J.H. Petropoulos, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 219.
- [13] Wolf R. Vieth, *Diffusion In and Through Polymers*, Ed. HANSER, Munich Vienna New York Barcelona, **1991**, pp. 1, 2, 4, 74, 75.
- [14] V.T. Stannet, W.J. Koros, D.R. Paul. H.K. Lonsdale, R.W. Baker, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, 32, 71.
- [15] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, **1975**, 2nd Ed. Clarendon Press, Oxford.

- [16] H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, *Trans Faraday Soc.*, **1960**, 56, 424.
- [17] R. E. Kesting,; Fritzsche, A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes*, Wiley Interscience: New York, **1993**.
- [18] A. Pineda Contreras, M. A. Tlenkopatchev, T. Ogawa, and T. Nakagawa, Synthesis and Oxygen Permeability of Polynorbornene with Tosylate Chain Group, *Polymer Journal*, **2002**, 34, 49-53.
- [19] Yu. P. Yampolskii, N. B. Bespalova, E. Sh. Finkelshtein, V. I. Bondar and A. V. Popov, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872.
- [20] YP. Yampolskii, ES. Finkelshtein, KL. Makovetskii, Bondar VI, VP. Shantarovich. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62, 349.
- [21] E.Sh. Finkelshtein, M.L. Gringolts, N.V. Ushakov, V.G. Lakhtin, S.A. Soloviev, Yu.P. Yampol'skii, Synthesis and gas permeation properties of new ROMP polymers from silyl substituted norbornidienes and norbornenes, *Polymer*, **2003**, 44, 2843–2851.
- [22] K.J. Ivin, D.T. Laverty, JH. O'Donnell, J.J. Rooney, Steward C. *Macromol. Chem.*, **1979**, 180, 1989.
- [23] M. A. Tlenkopatchev and J. Vargas, López-González, M.M. Riande, Gas Transport in Polymers Prepared via Metathesis Copolymerization of *exo*-N-Phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide and Norbornene, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8483-8488.
- [24] A. Pineda Contreras and M. A. Tlenkopatchev, M.M López González, E. Riande, Synthesis and Gas Transport Properties of New High Glass Transition Temperature Ring-Opened Polynorbornenes, *Macromolecules* **2002**, 35, 4677-4684.
- [25] K. Díaz, J. Vargas, L.F. Del Castillo, M. A. Tlenkopatchev, M. Aguilar-Vega, Polynorbornene Dicarboximides with Cyclic Pendant Groups: Synthesis and Gas Transport Properties, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 2316-2322.
- [26] P. R. Resnick and W. H. Buck, Teflon AF amorphous fluoropolymers, in *Modern Fluoropolymers: High performance polymers for Diverse Applications*, J. Scheirs, (Ed), *John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK*, **1997**, pp. 397-419.
- [27] Yu. P. Yampol'skii, N. B. Bespalova, and E. Sh. Finkel'shtein Teplyakov. Synthesis, Gas Permeability, and Gas Sorption Properties of Fluorine-Containing Norbornene Polymers, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872-2878.
- [28] N. B. Bespalova,; S. A. Lermontov; E. Sh. Finkel'shtein; Yu. P. Yampol'skii; N. E. Kaliuzhnyi; A. V. Popov; N.S. Zefirov; N. A. Platé, *Aut. Cert. USSR*, No. 1754187, **1992**.

- [29] V. V. Teplyakov; D. R. Paul; N. B. Bespalova; E. Sh. Finkel'shtein, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4218.
- [30] W. J. Koros; M. W. Hellums, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 53, 339.
- [31] W. J. Koros; G. K. Fleming, *J. Membr. Sci.* **1993**, 82, 1.
- [32] R. H. Grubbs, S. Chang; *Tetrahedron*. **1998**, 54 (18), 4413-4450
- [33] Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1592-1594.
- [34] N. Calderon; H. Y. Chen; K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3327.
- [35] R. H. Grubbs; T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538. Lewandos, G. S.; Pettit, R. J. *Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 7087.
- [36] R. H. Grubbs; A. Miyashita; M. Liu; P. Burk. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3863.
- [37] C. P. Casey; T. J. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5833–5834.
- [38] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796–6797.
- [39] R. H. Grubbs; P. L. Burk; D. D. Carr. Consideration of the Mechanism of the Olefin Metathesis Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265-3267.
- [40] Tina M. Trnka and R. H. Grubbs, The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalyst: An Organometallic Success Story, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.
- [41] *Tetrahedron Lett.*, **1967**, No. 34, 3327.
- [42] *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4133.
- [43] *J. Am. Chem. Soc.*, 93, **1971**, 7087.
- [44] *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2166.
- [45] Robert H. Grubbs, Olefin metathesis, *Tetrahedron*. **2004**, 60, 7117-7140
- [46] Christopher W. Bielawski, Robert H Grubbs. Living ring-opening metathesis polymerization, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 1-29.
- [47] K.B. Wagener, J.M. doncella, Nel JG. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization, *Macromolecules* **1991**; 24, 2649-2657.
- [48] M. Szwarc. Living Polymers. *Nature* **1956**; 178, 1168-1169

- [49] T.R. Darling, T.P. Davis, M. Fryd, A.A. Gridnec, D.M. Haddleton, Ittel SD, et al. Living Polymerization: rationale for uniform terminology. *J Polym Sci A: Polym. Chem.* **2000**; 38, 1706-1708.
- [50] P.J. Flory. Molecular size distribution in ethylene oxide polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**; 62, 1561-1565.
- [51] For a rigorous classification of various types of living polymerizations, *Macromolecules* **1993**; 26, 1787-1788.
- [52] L.j. Gold. Statistics of polymer molecular size distribution for an invariant number of propagating chains. *J Chem. Phys.* **1958**; 28, 91-99.
- [53] C.P. Casey, T.J. Burkhardt. (Diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0). *J. Am. Chem. Soc.* **1973**; 95, 5833-5834.
- [54] C.P. Casey, T.J. Burkhardt. Reactions of (diphenylcarbene) pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal-carbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**; 96, 7808-7809.
- [55] T.J. Katz, N. Acton, Metatheses induced by (phenylmethoxycarbene) pentacarbonyltungsten. *Tetrahedron Lett*, **1976**; 47, 4251-4254.
- [56] F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy. Olefin homologation with titanium methylene compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**; 100, 3611-3613
- [57] U. Klabunde, F.N. Tebbe, G.W. Parshall, R.L. Harlow. Methylene exchange reactions catalyzed by alkylidene derivatives of titanium and phosphorus. *J. Mol. Catal.* **1980**; 8, 37-51.
- [58] T.R. Howard, J.B. Lee, R.H. Grubbs. Titanium metallacarbene-metallacyclobutane reactions: stepwise metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**; 102, 6876-6878.
- [59] R.H. Grubbs, W. Tumas. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry. *Science* **1989**; 243, 907-915.
- [60] Wu Z, A.D. Benedicto, R.H. Grubbs. Living ring-opening metathesis polymerization of bicyclo[3.2.0]heptene catalyzed by a ruthenium alkylidene complex. *Macromolecules* **1993**; 26, 4975-4977.
- [61] S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**; 115, 9858-9859.
- [62] D.M. Lynn, S. Kanoaka, R.H. Grubbs. Living ring-opening metathesis polymerization in aqueous media catalyzed by well-defined ruthenium carbene complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**; 118, 784-790.

- [63] C. Bielawski; R. H. Grubbs. *Macromolecules*, **2001**, 34(26), 8838-8840.
- [64] M. Ulman, R.H. Grubbs. Ruthenium carbene-based olefin metathesis initiators: catalyst decomposition and longevity. *J. Org. Chem.* **1999**; 64, 7202–7207.
- [65] J. R. Blackborrow; U. Feldhoff; F.-W. Grevels; R. H. Grubbs; A. Miyashita. Chemical synthesis with metal atoms. Cyclodimerization of norbornadiene via nickel-cyclopentane intermediates. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 253.
- [66] M. Scholl; S. Ding; C. W. Lee; R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1(6), 953–956.
- [67] M. S. Sanford; M. Ulman; R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749–750.
- [68] M. S. Sanford; J. A. Love; R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543–6554.
- [69] M. Scholl; T. M. Trnka; J. P. Morgan; R. H. Grubbs, Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247-2250.
- [70] T. Weskamp; F. J. Kohl; W. A. Herrmann, N-heterocyclic carbenes: novel ruthenium-alkylidene complexes. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 362-365.
- [71] T. Weskamp; F. J. Kohl; W. Hieringer; D. Gleich; W. A. Herrmann, Highly Active Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis: The Synergy of N-Heterocyclic Carbenes and Coordinatively Labile Ligands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2416-2419.
- [72] L. Ackermann; A. Fürstner; T. Weskamp; F. J. Kohl; W. A. Herrmann, Ruthenium Carbene Complexes with Imidazolin-2-ylidene Ligands Allow the Formation of Tetrasubstituted Cycloalkenes by RCM. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787-4790.
- [73] J. Huang; E. D. Stevens; S. P. Nolan; J. L. Petersen. Olefin Metathesis-Active Ruthenium Complexes Bearing a Nucleophilic Carbene Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674-2678.
- [74] M. Scholl; S. Ding; C. W. Lee; R. H. Grubbs. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Org. Lett.* **1999**, 1, 953-956.

[75] C. W. Bielawski; R. H. Grubbs. Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2903-2906.

[76] A. K. Chatterjee; R. H. Grubbs. Synthesis of Trisubstituted Alkenes via Olefin Cross-Metathesis. *Org. Lett.* **1999**, 1, 1751-1753.

[77] A. K. Chatterjee; J. P. Morgan; M. Scholl; R. H. Grubbs. Synthesis of Functionalized Olefins by Cross and Ring-Closing Metatheses. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783-3784.

[78] M. Ulman. Selectivity, Activity and Stability of Ruthenium-Carbene Based Olefin Metathesis Initiators. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 2000; Chapter 5.

[79] M. S. Sanford; J. A. Love; R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543

[80] S. Ding; M. T. Feldmann; R. H. Grubbs; W. A. Goddard, Ab Initio Studies of the Ruthenium-Carbene-Phosphine Olefin Metathesis Catalysts; Rapid Screening for Design of Improved Catalysts, submitted.

[81] T. M. Trnka,; R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18

[82] W. James Feast, Ezat Khosravi, Synthesis of fluorinated polymers via ROMP, *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, 100, 117-125.

[83] L.R. Gilliom, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **(1986)** , 108, 733

[84] R.R. Schrock, J. Feldman, R.H. Grubbs, L. Cannizzo, *Macromolecules* **(1987)**, 20, 1169.

[85] J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Macromolecules* **(1987)**, 20, 2640. Khosravi, E.L. Marshall, I.M. Ward, *Polymer* (1995), 36, 235.

[86] R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, J.C. Schaverien, J.C. Dewan, A.H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **(1988)**, 110, 1423.

[87] J.L. Koeing, Chemical Microstructures of Polymer Chains, Chap. 2, *Wiley, New York*, **1980**, p. 5.

[88] W. James Feast*, Miquel Gimeno, Ezat Khosravi, Approaches to highly polar polymers with low glass transition temperatures. 1. Fluorinated polymers via a combination of ring-opening metathesis polymerisation and hydrogenation, *Polymer* **(2003)**, 446, 111–6121.

[89] A. Asrar, Metathesis Polymerization of N-Phenylbornenedicarboximide, *Macromolecules*, **1992**; 25, 5150-5156.

- [90] W.J. Feast, B. Wilson, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 277.
- [91] A.B. Alimunar, J.H. Edwards, W.J. Feast, B. Wilson, *Polymer*, **1986**, 27, 1281.
- [92] P.M. Blackmore, W.J. Feast, P.C. Taylor, *Brit. Pol. J.*, **1987**, 19 205.
- [93] W.J. Feast, I. S Millichamp, *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 331.
- [94] G.C. Bazan, R.R. Schrock, E. Khosravi, W.J. Feast, V.C. Gibson, *Polym. Commun*, **1989**, 30, 258.
- [95] G.C. Bazan, E. Khosravi, R.R. Schrock, W.J. Feast, V.C. Gibson, M.B. O'Regan, J.K. Thomas, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 8378.
- [96] W.J. Feast, E. Khosravi, Recent development in ROMP, in: J.R. Ebdon, G.C. Eastmond, *New Methods of Polymer Synthesis*, vol. 2, Chap. 3, Blackie, London, **1995**.
- [97] W. James Feast, Miquel Gimeno, Ezat Khosravi, Approaches to highly polar polymers with low glass transition temperatures. 1. Fluorinated polymers via a combination of ring-opening metathesis polymerization and hydrogenation, *Polymer*, **2003**, 44, 6111-6121.
- [98] W.J. Feast, B. Wilson, *Polymer*, **1979**, 20, 1182.
- [99] J.H. Edwards, W.J. Feast, *Polymer*, **1980**, 21, 595.
- [100] A.B. Alimunar, J.H. Edwards, W.J. Feast, B. Wilson, *Polymer*, **1986**, 27, 1281.
- [101] W.J. Feast, L.A.H. Shahada, *Polymer*, **1986**, 27, 1289.
- [102] P.M. Blackmore, W.J. Feast, *Polymer*. **1986**, 27 1296.
- [103] P.M. Blackmore, W.J. Feast, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 145.
- [104] P.M. Blackmore, W.J. Feast, *J. Fluor. Chem.* **1987**, 35, 235
- [105] P.M. Blackmore, W.J. Feast, *J. Fluor. Chem.* **1988**, 40, 331.
- [106] J.L. Koeing, *Chemical Microstructures of Polymer Chains*, Chap.
- [107] W.J. Feast, J.N. Winter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (**1985**)
- [108] J. Vargas, A. Martínez, A.A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, Manuel Aguilar-Vega, Synthesis and gas permeability of new polynorborene dicarboximide with fluorine pendant groups, *Polymer*, **2007**, 48, 6546-6553.

[109] S. Evans; J.A. Osborn; F.H. Jardine; G. *Wilkinson*, *Nature*, **1965**, 208, 1203.

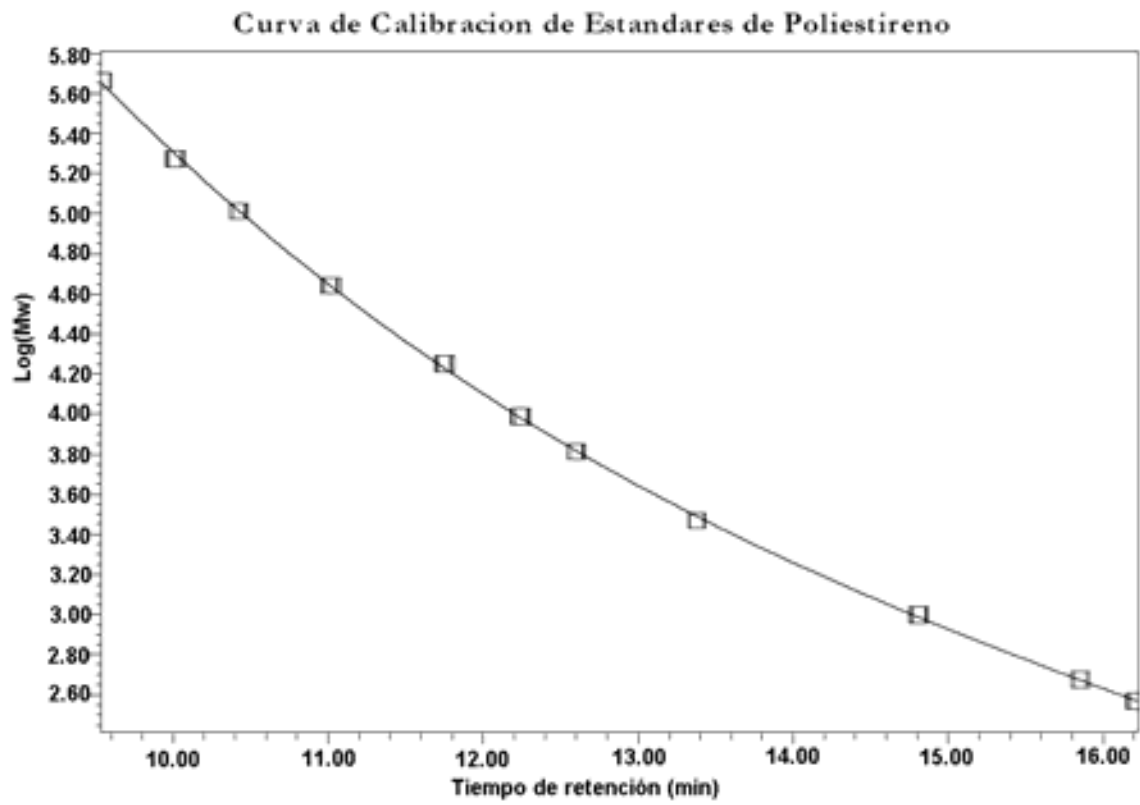
[110] A.A. Santiago de la Cruz, "Síntesis de nuevos derivados de norbornen dicarboxiimidias con grupos fluorados y su polimerización por metátesis con apertura de anillo utilizando catalizadores de rutenio", Tesis maestro en ciencias, Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM, 2006, (Asesor M. A. Tlenkopatchev).

[111] S. Fomine; S.M. Vargas; M.A. Tlenkopatchev, *Organometallics*, **2003**, 22, 93-99.

[112] V.W. Van Krevelen, PJ Hofytzer. Properties of polymers. Amsterdam: *Elsevier*, **1976**.

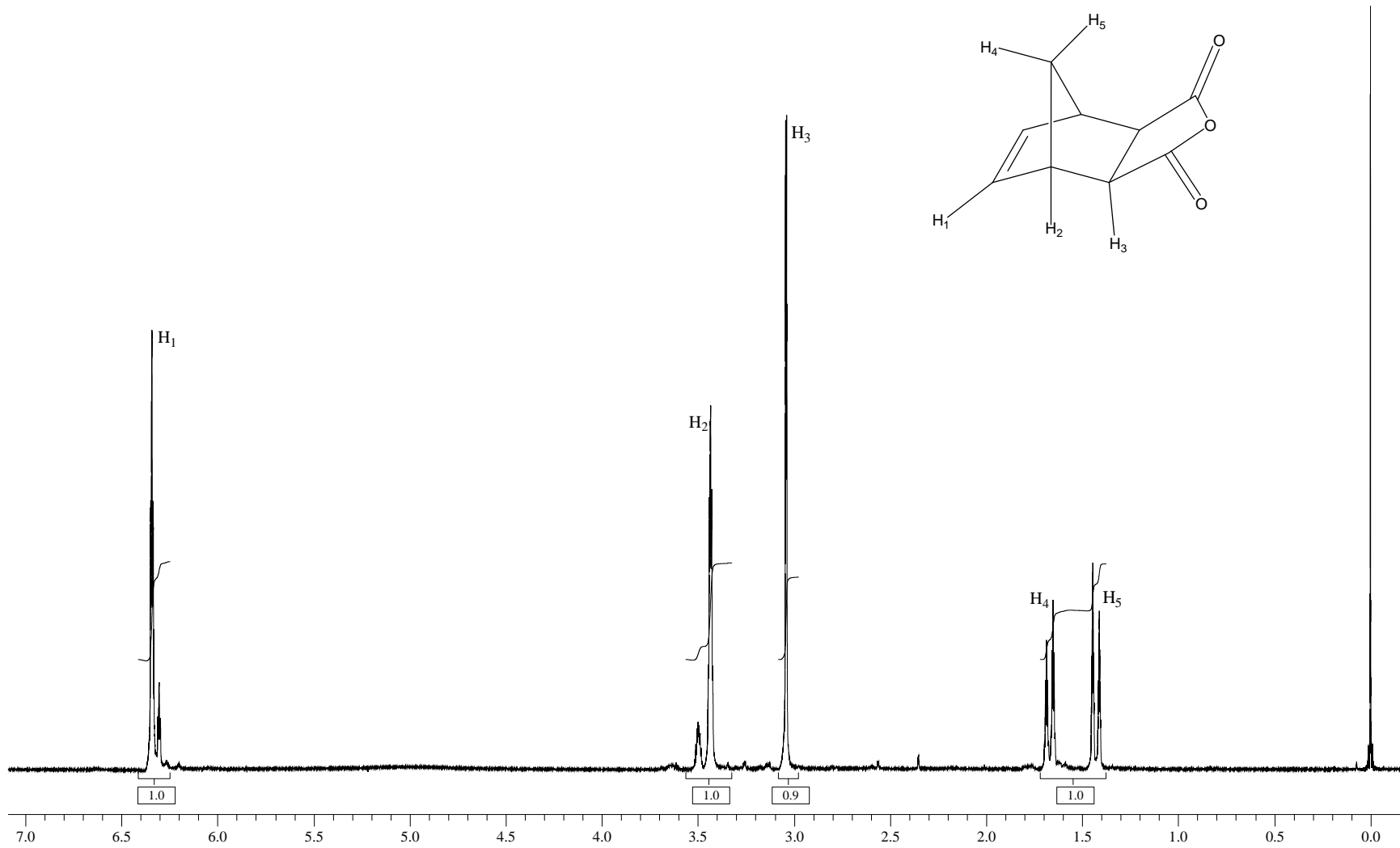
ANEXO I

CURVA DE CALIBRACIÓN POR GPC

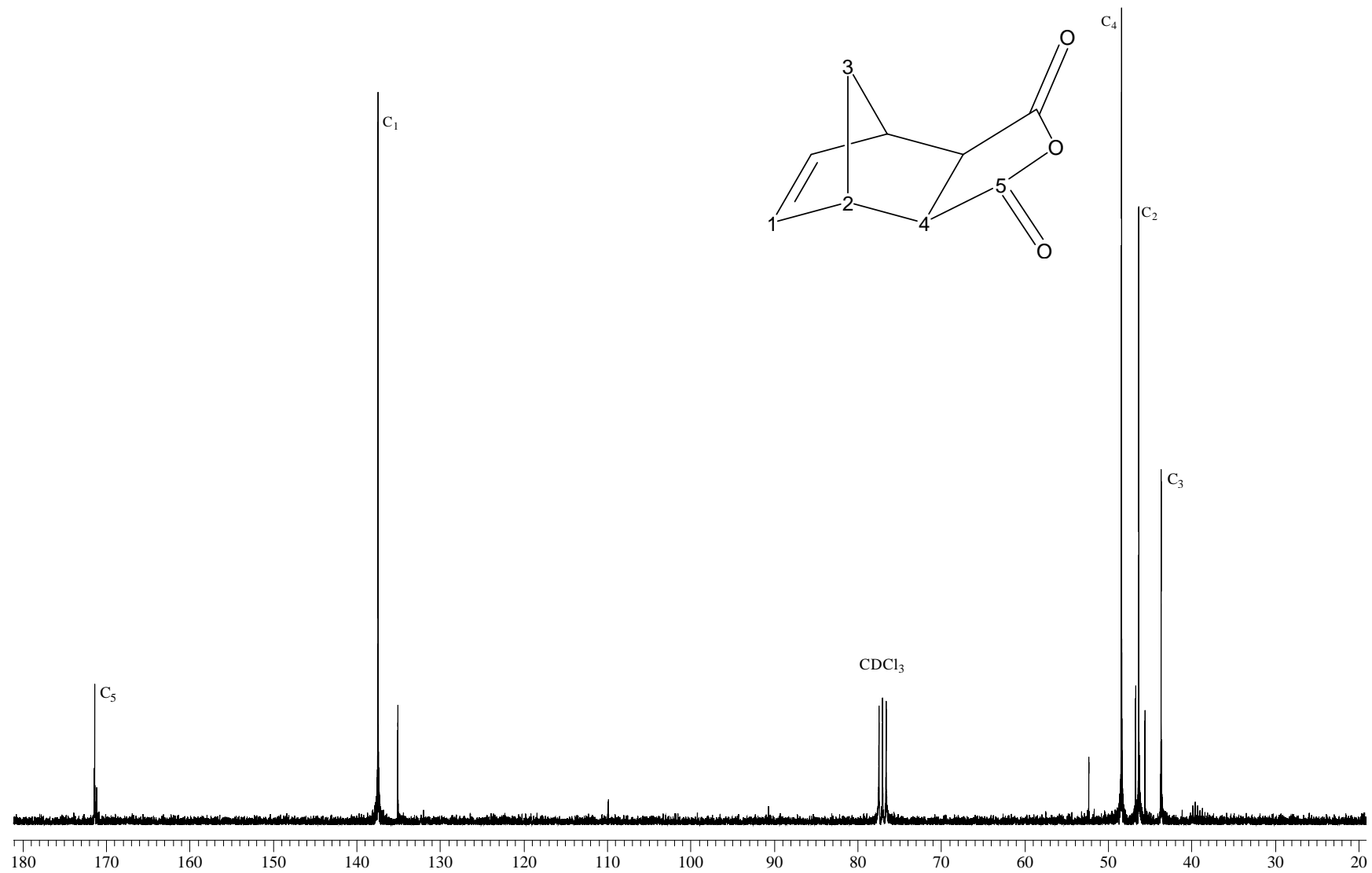


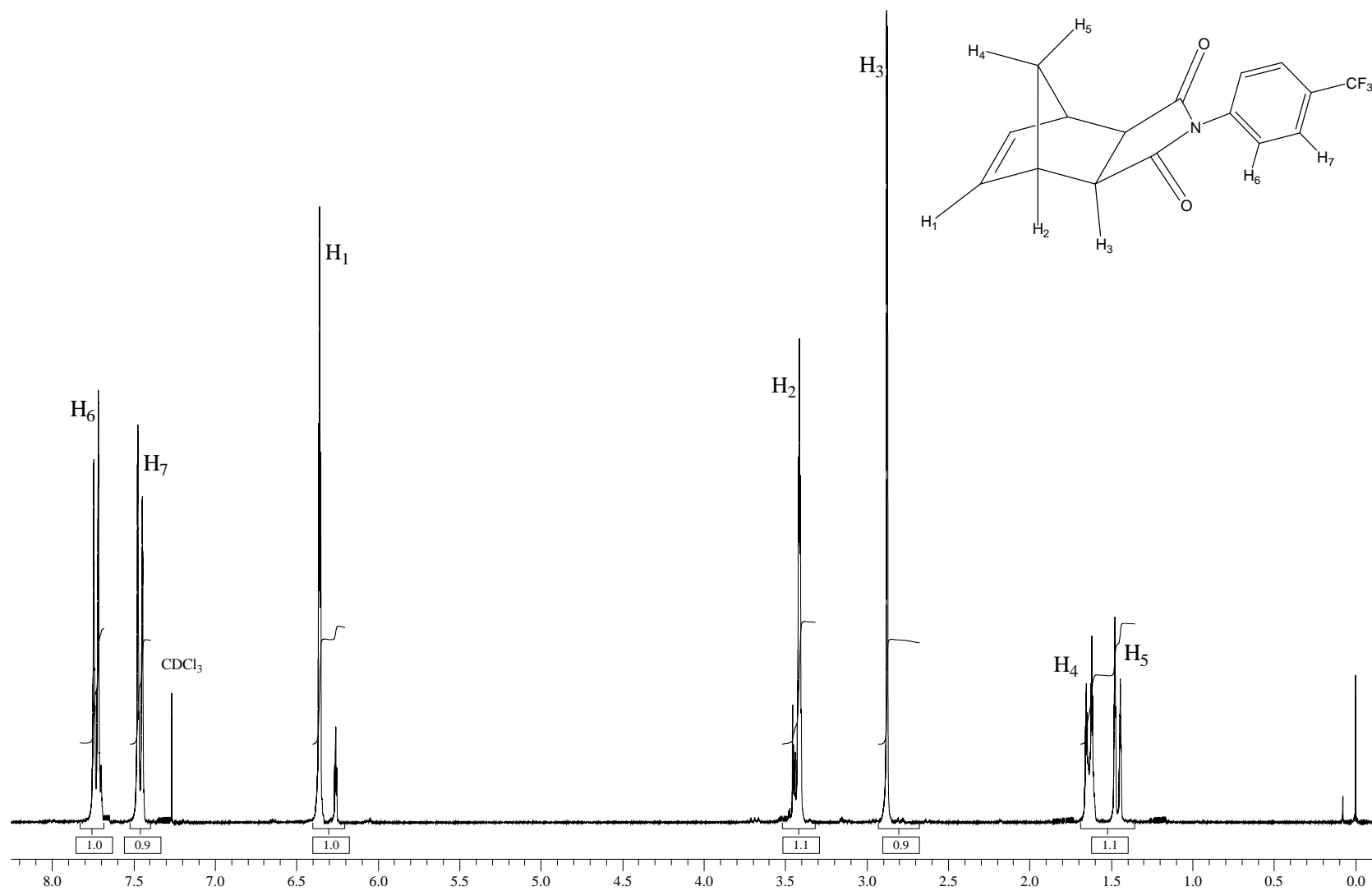
ANEXO II ESPECTROS DE RMN

Espectros de resonancia magnética nuclear para el ^1H y ^{13}C		PÁG.
A	<i>Endo-exo</i> -anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico.....	91
B	<i>Endo-exo-N</i> -4-(trifluorometil)fenil-2-norbornen- 5,6-..... dicarboxiimida	93
C	<i>Exo-N</i> -4-(trifluorometil)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	97
D	<i>Endo-exo-N</i> -3,5-(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	101
E	<i>Exo-N</i> -3,5-(difluoro)fenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	105

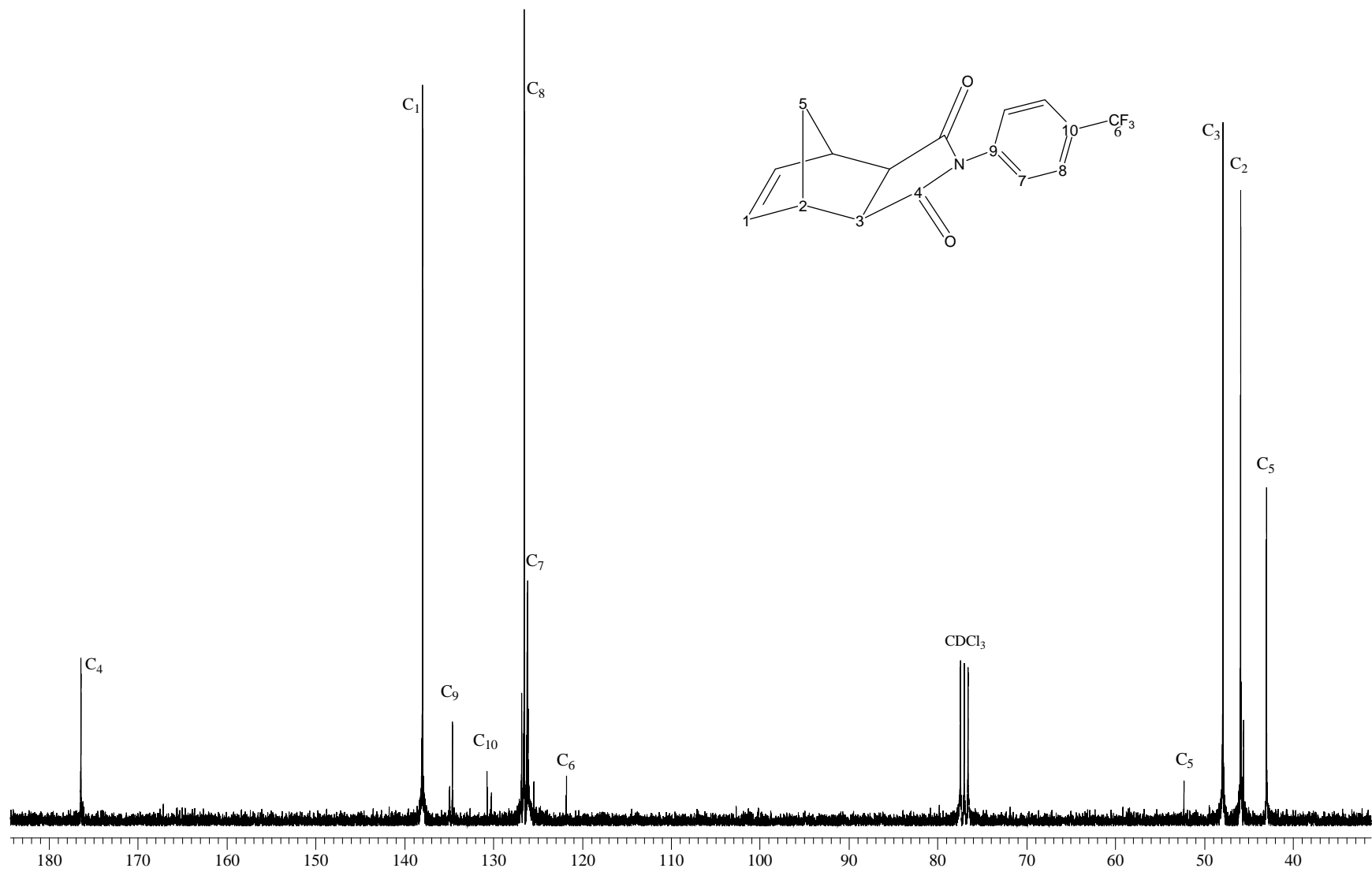


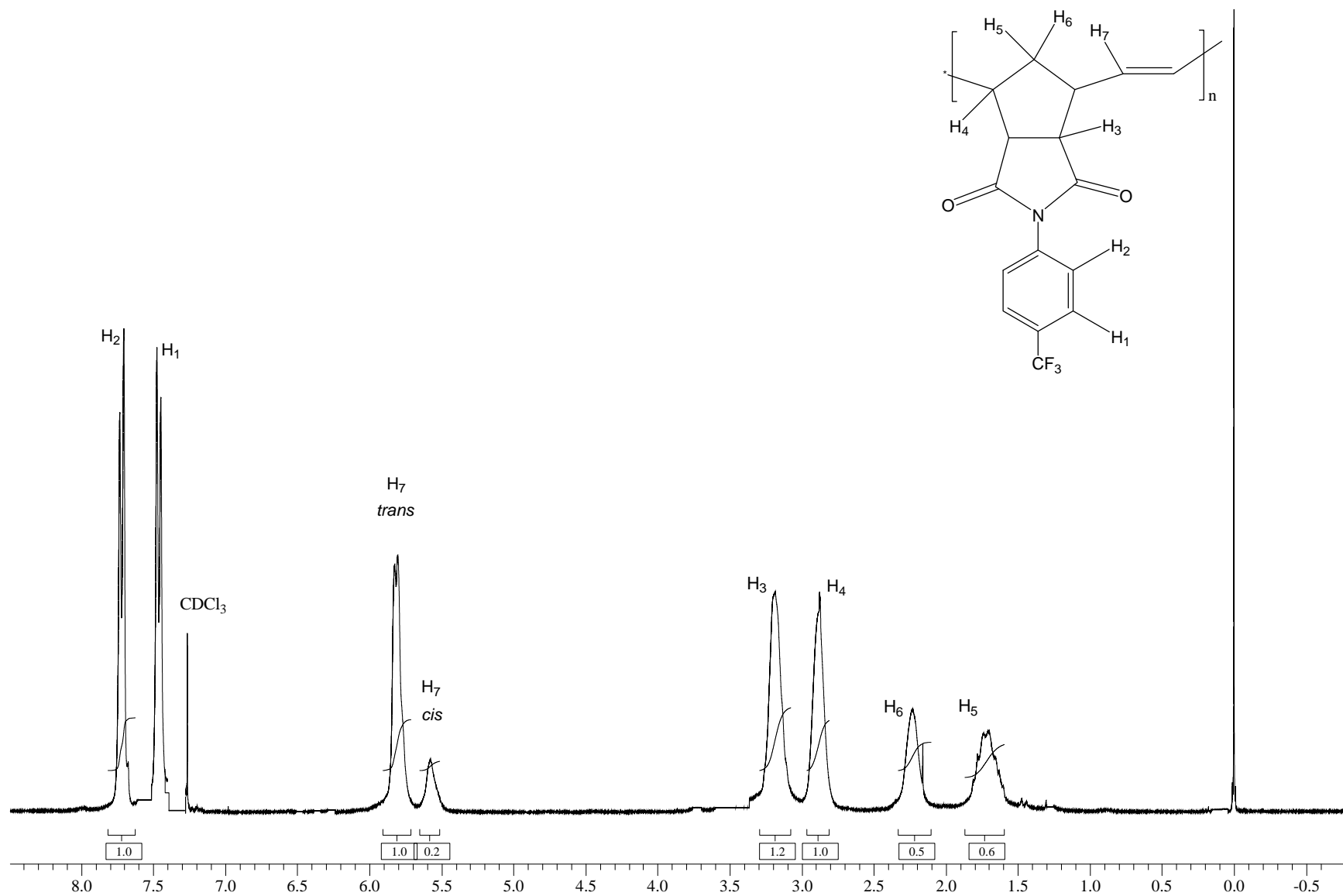
A. *Exo-Endo*-anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico

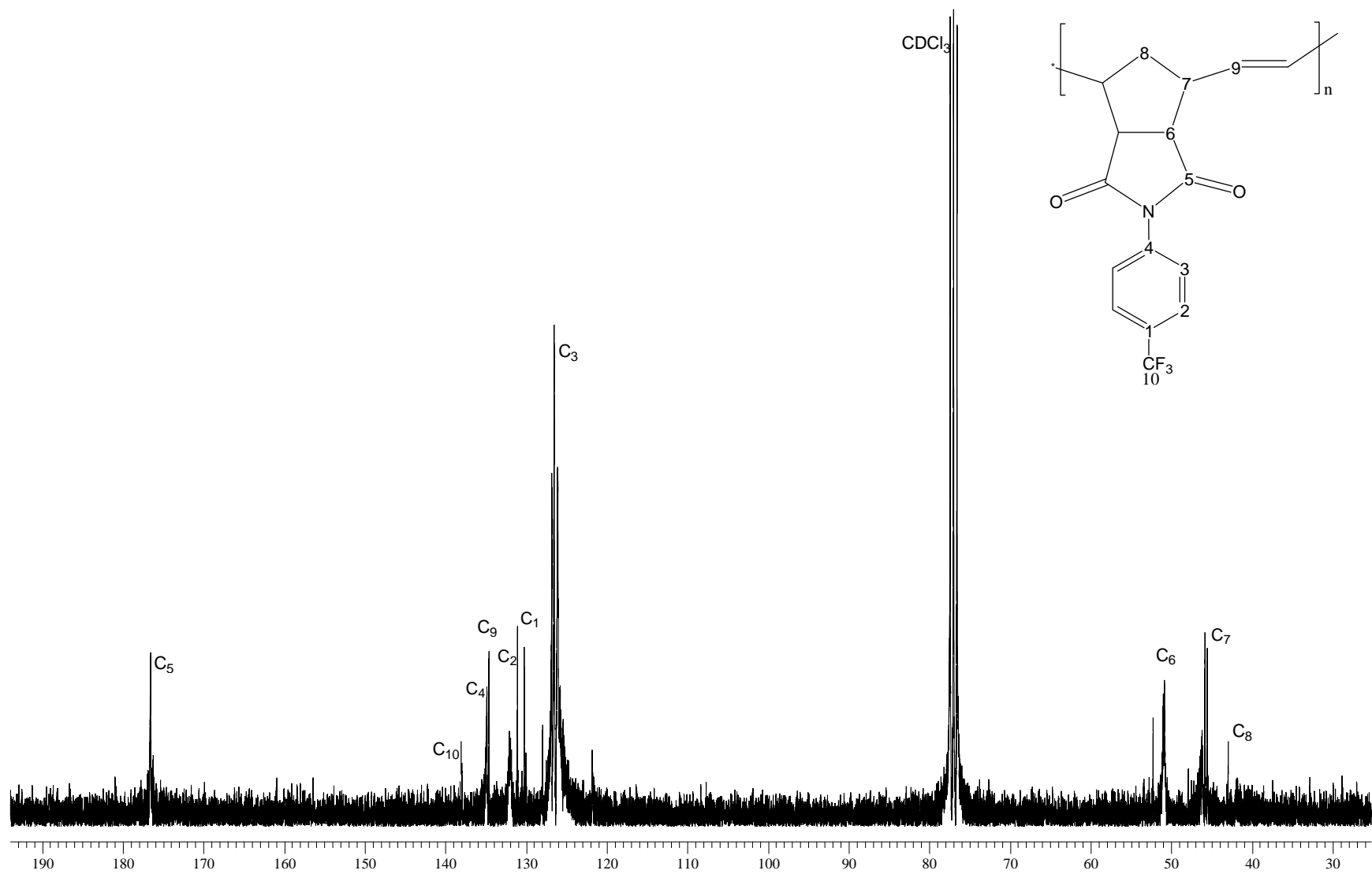


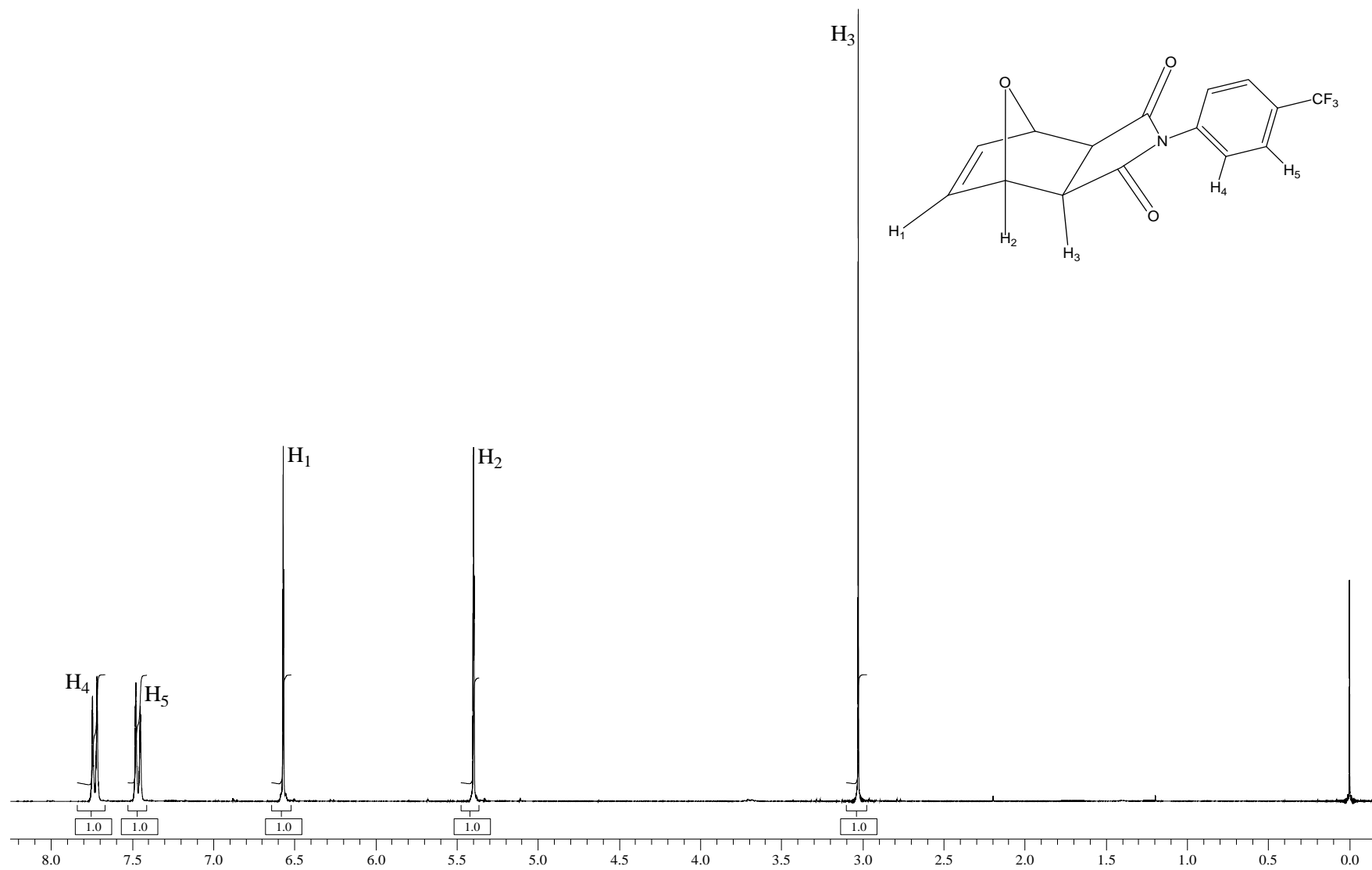


B. *Endo-Exo-N-4-trifluorometilfenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida*

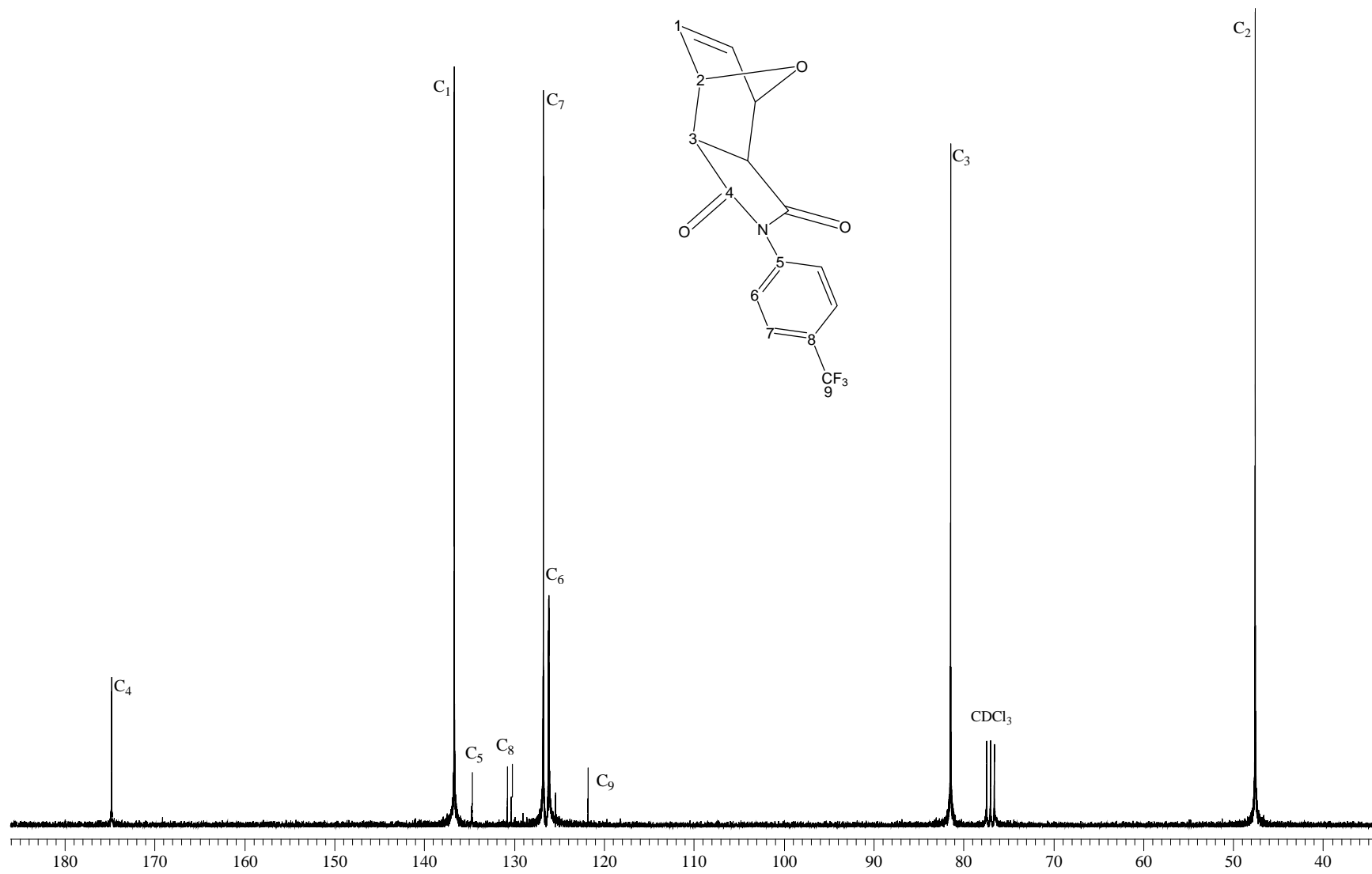


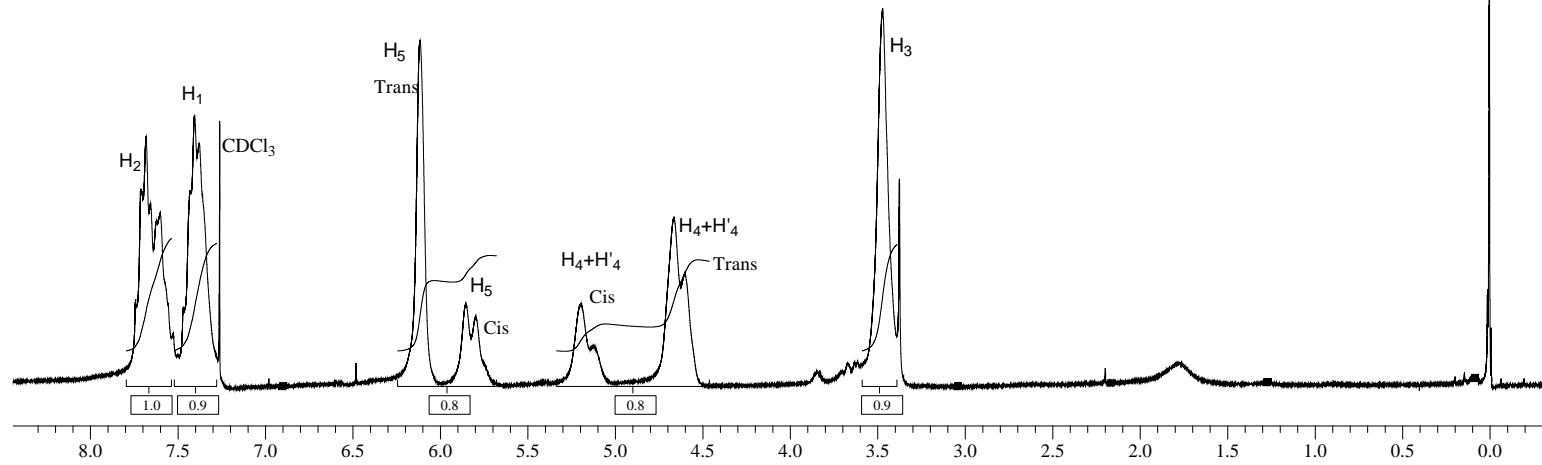
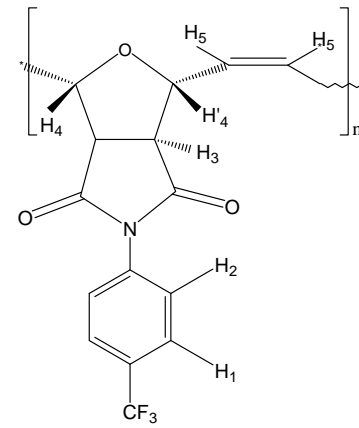


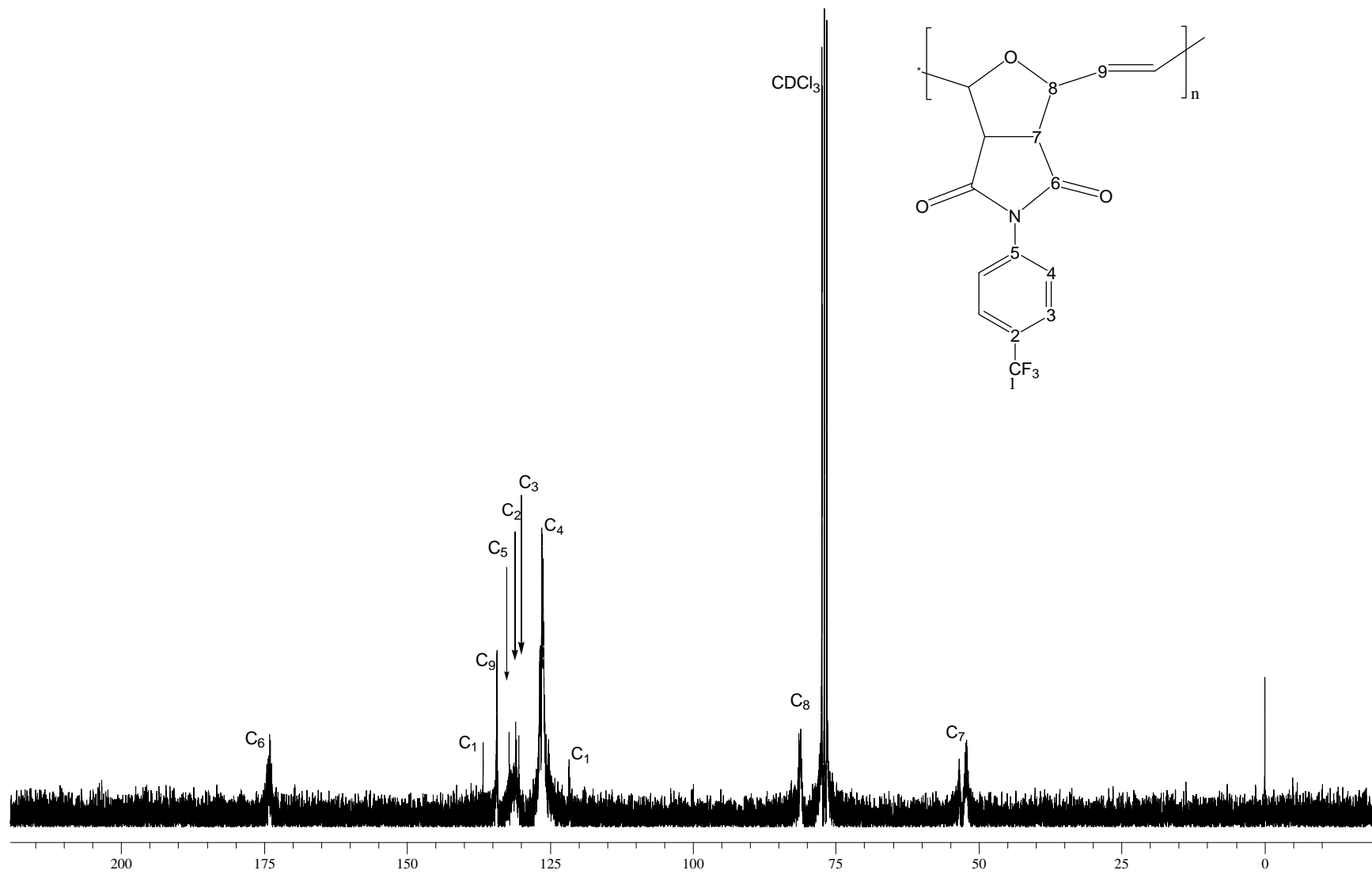


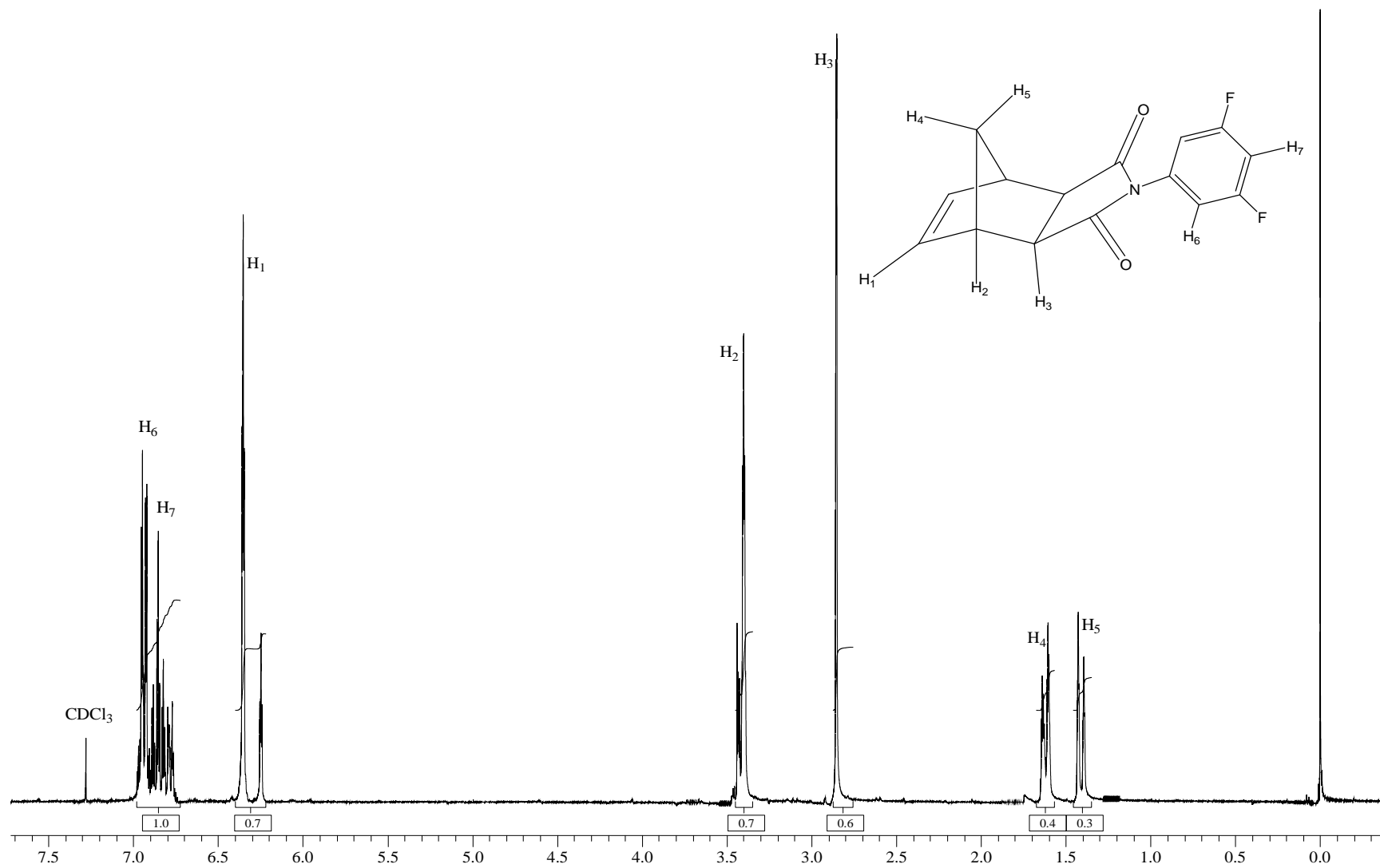


C. Exo-N-4-trifluorometilfenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida

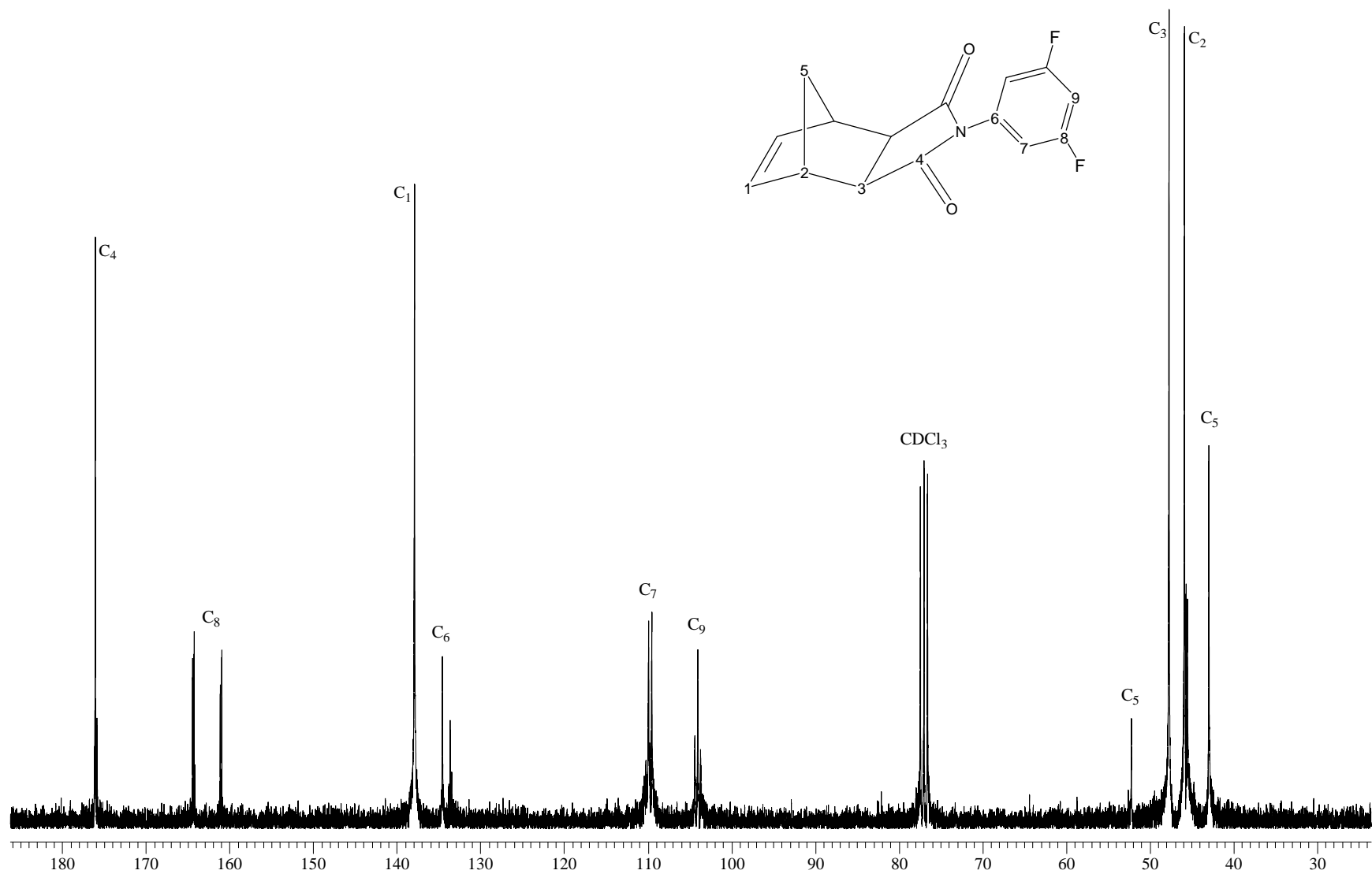


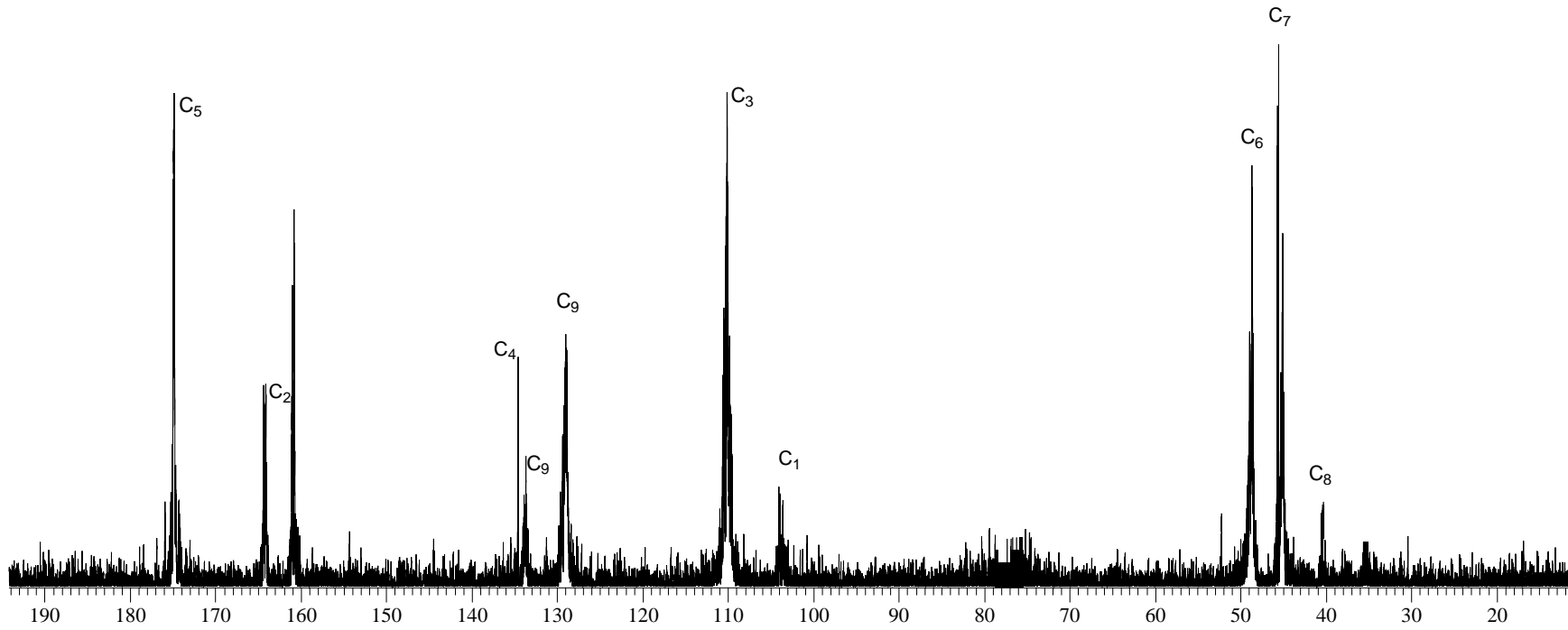
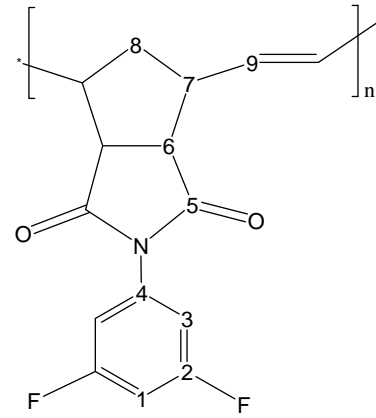


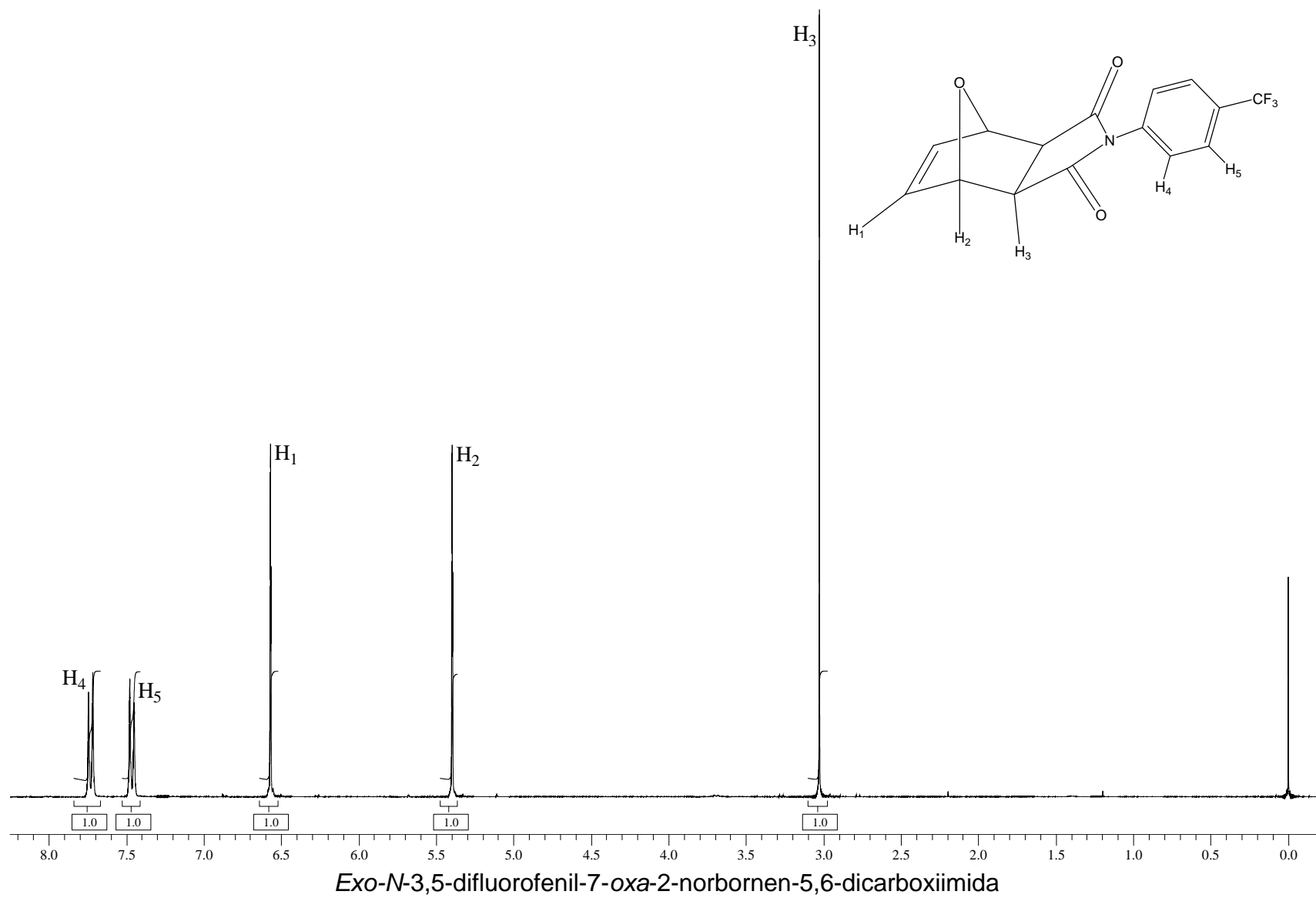


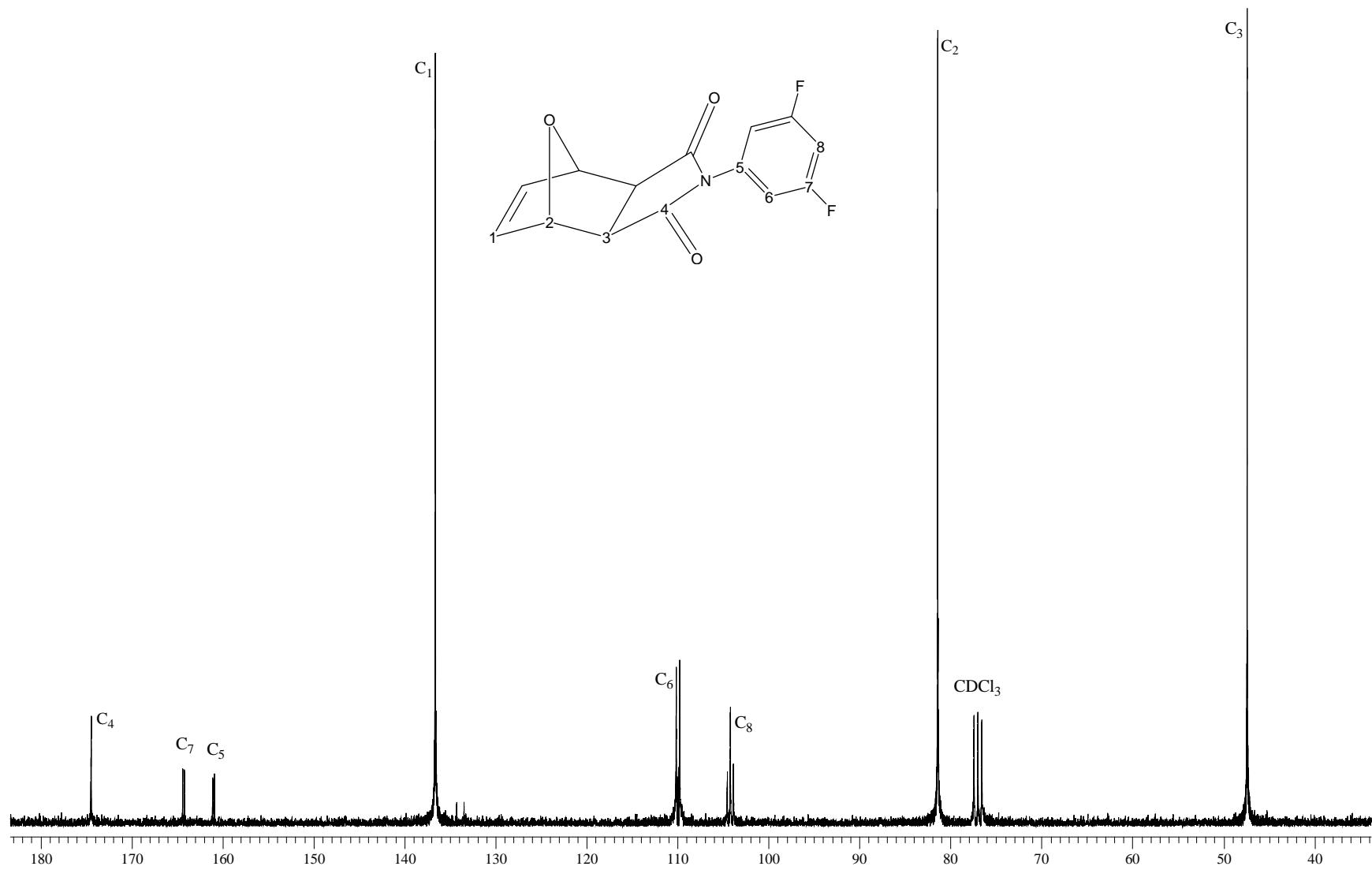


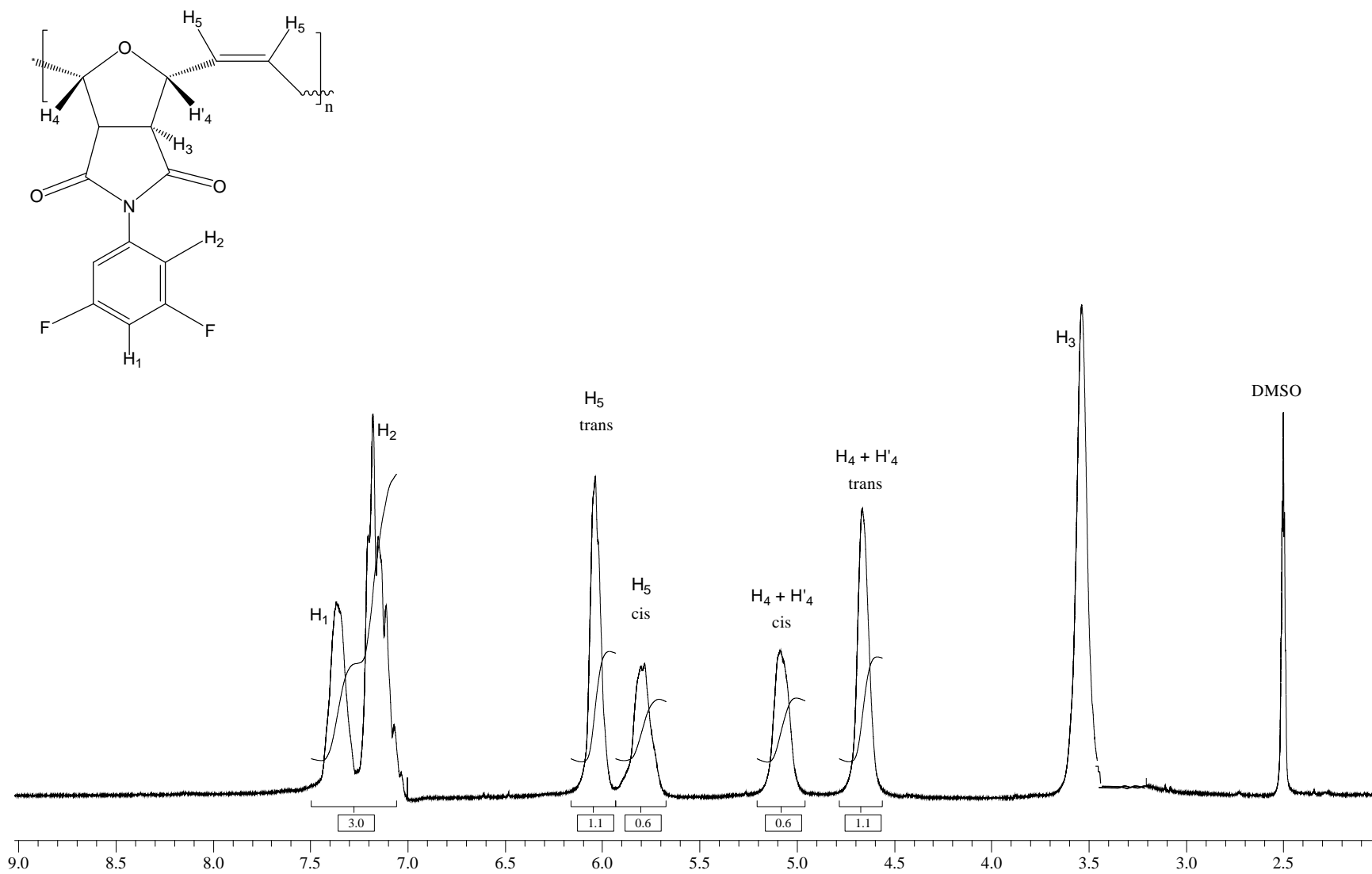
D. *Exo-Endo-N-3,5-difluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida*

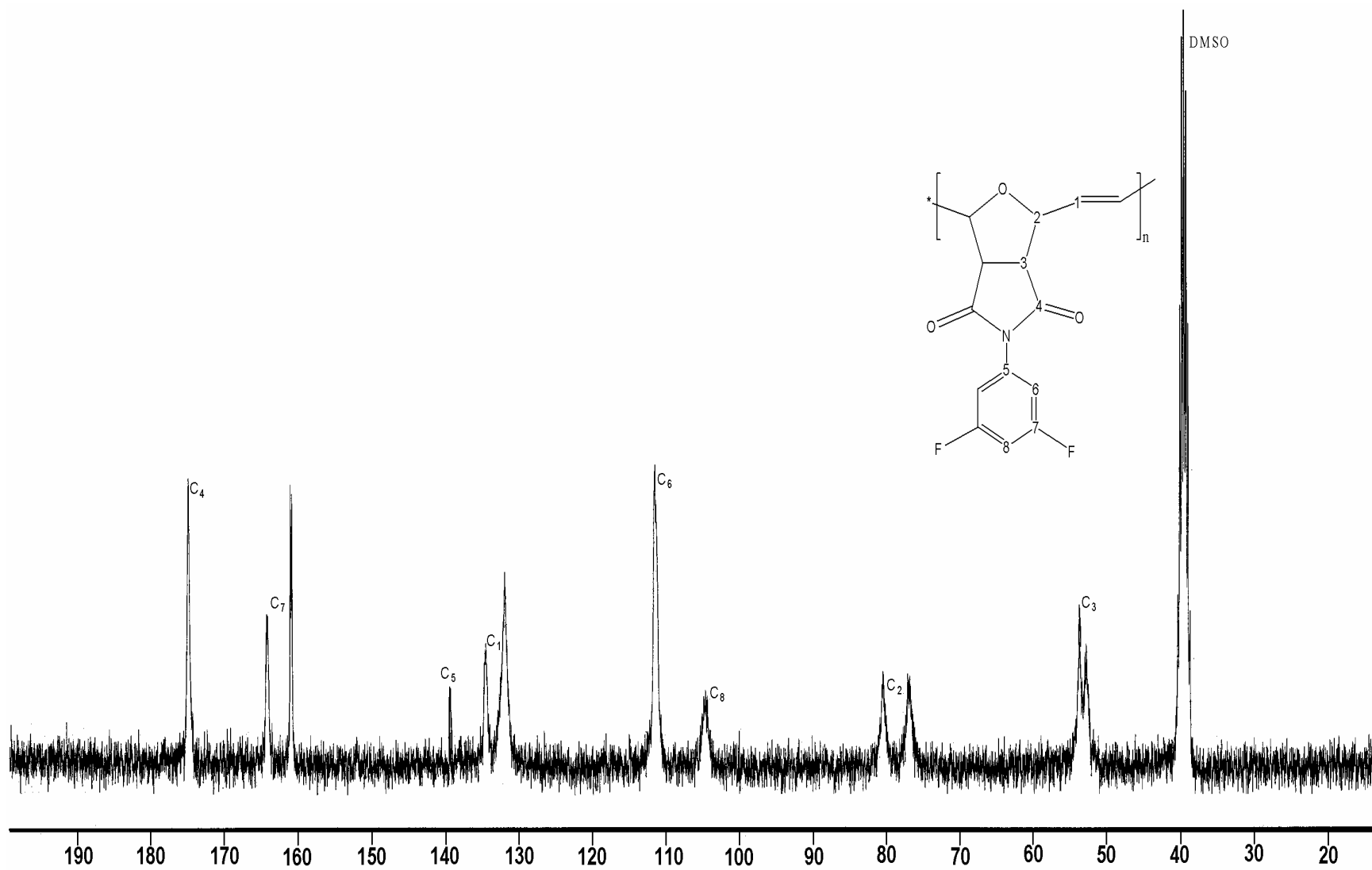








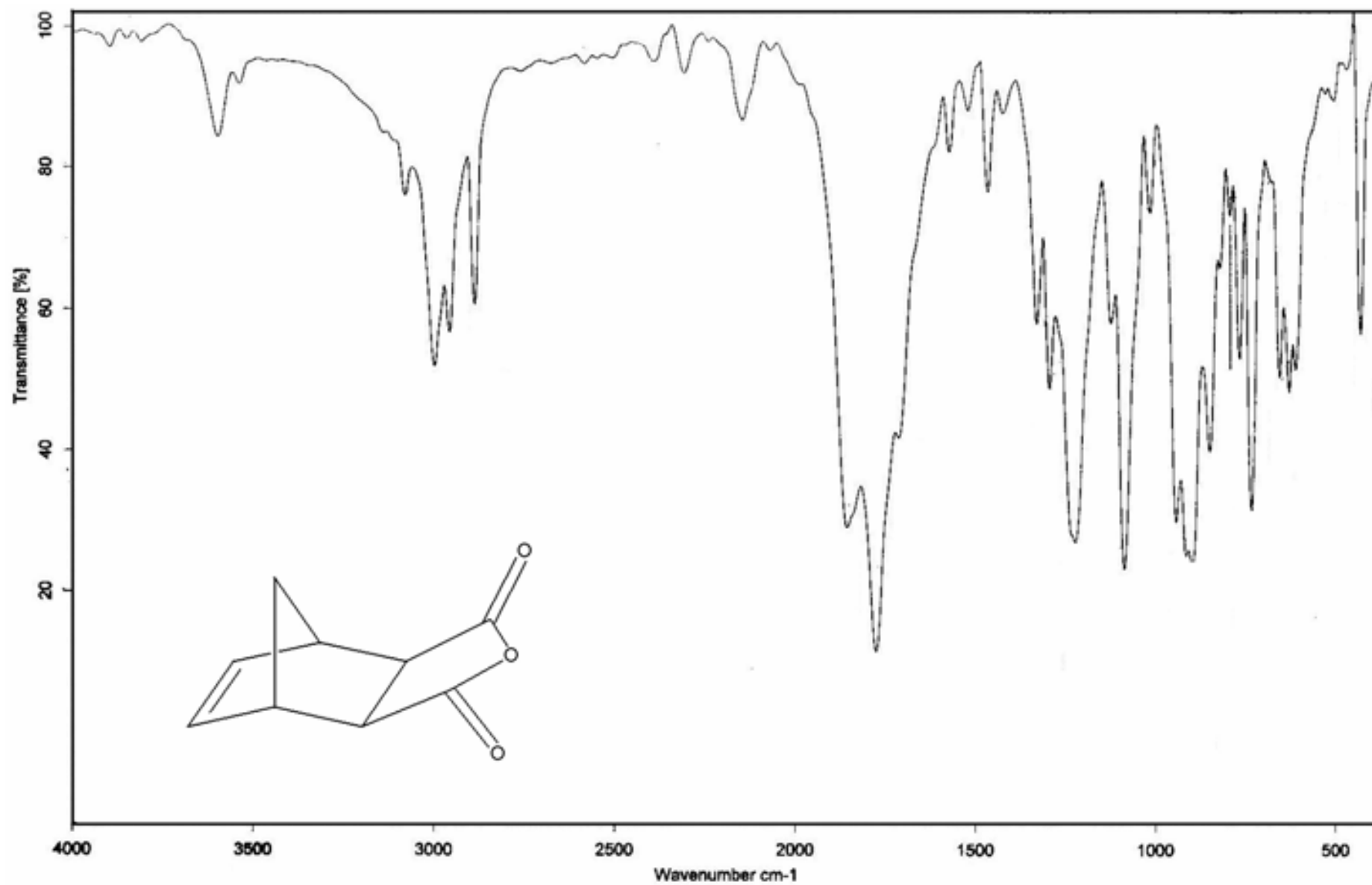




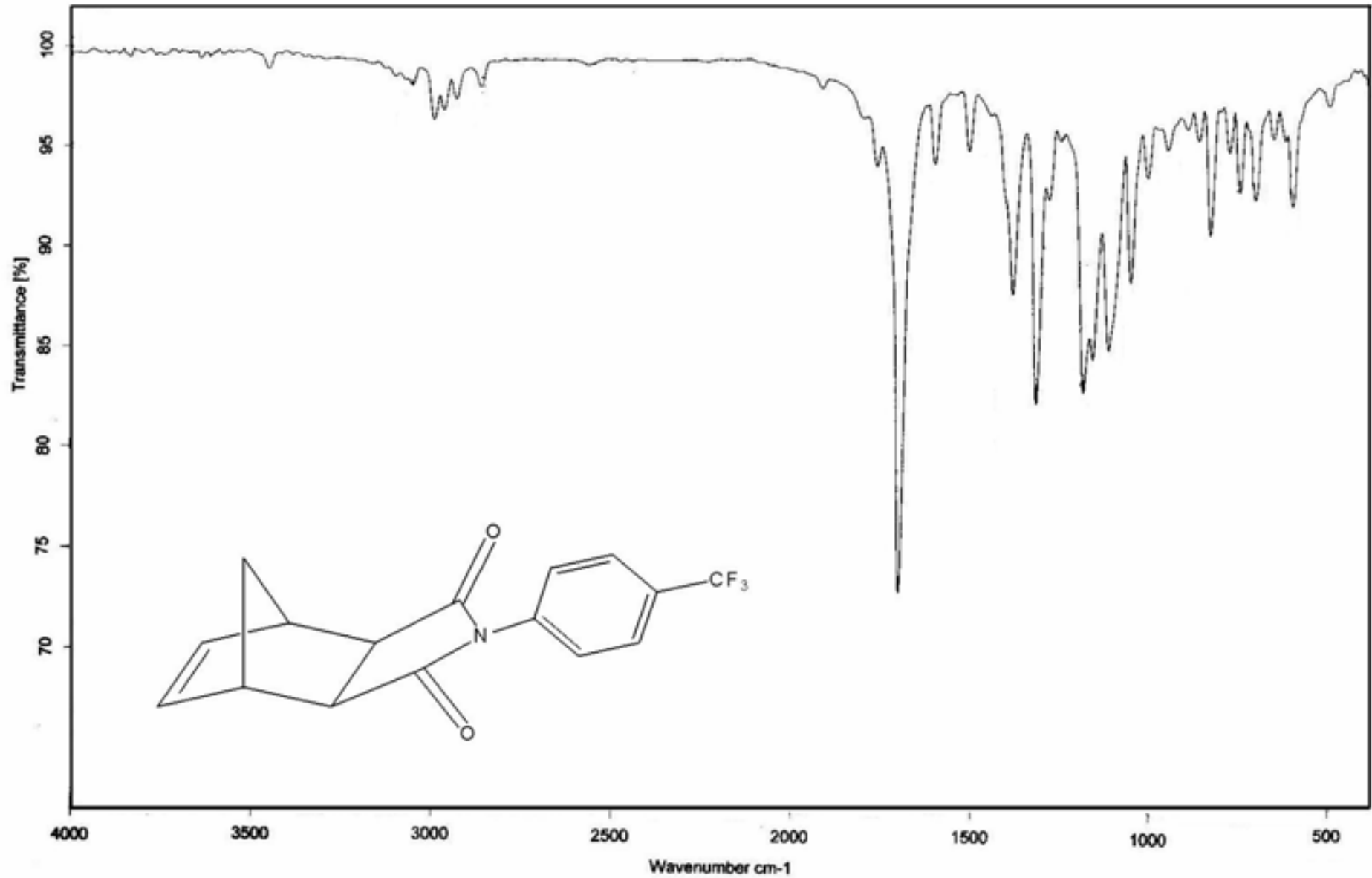
ANEXO III ESPECTROS DE FT-IR

Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier

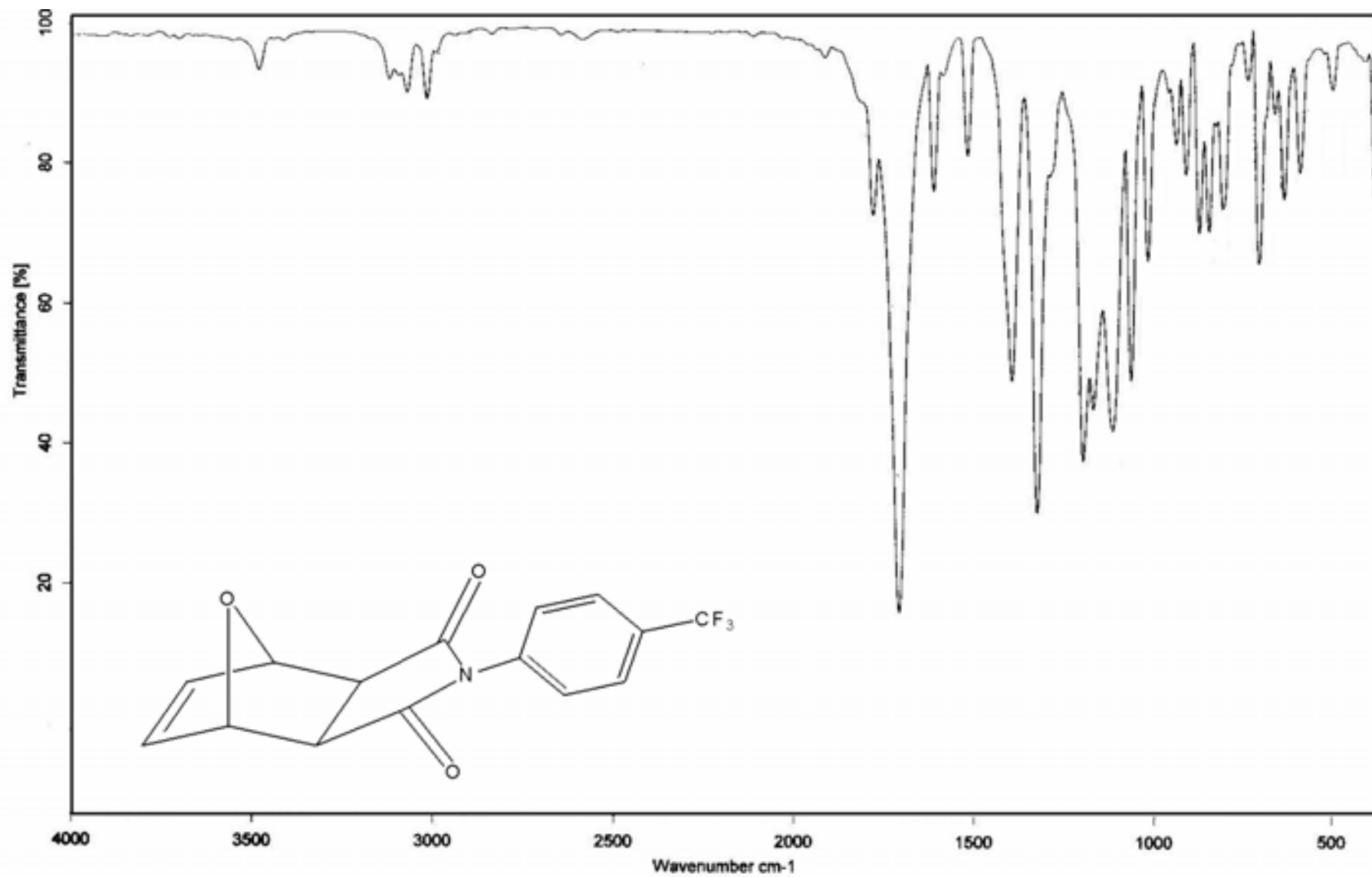
		PÁG.
NDA	<i>Endo-exo</i> -anhídrido-2-norbornen-5,6-dicarboxílico.....	110
1B	<i>Endo-exo-N-4</i> -(trifluorometil)fenil-2-norbornen- 5,6-..... dicarboxiimida	111
1C	<i>Exo-N-4</i> -(trifluorometil)fenil-7- <i>oxa</i> -2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	112
1E:	Poli(<i>endo-exo-N-4</i> -(trifluorometil)fenil-2-norbornen-..... 5,6-dicarboxiimida)	113
1F:	Poli(<i>exo-N-4</i> -(trifluorometil)fenil-7- <i>oxa</i> -2-norbornen-..... 5,6-dicarboxiimida)	114
2B	<i>Endo-exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	115
2C	<i>Exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-7- <i>oxa</i> -2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida	116
2E	Poli(<i>endo -exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida)	117
2F	Poli(<i>exo-N-3,5</i> -(difluoro)fenil-7- <i>oxa</i> -2-norbornen-5,6-..... dicarboxiimida)	118



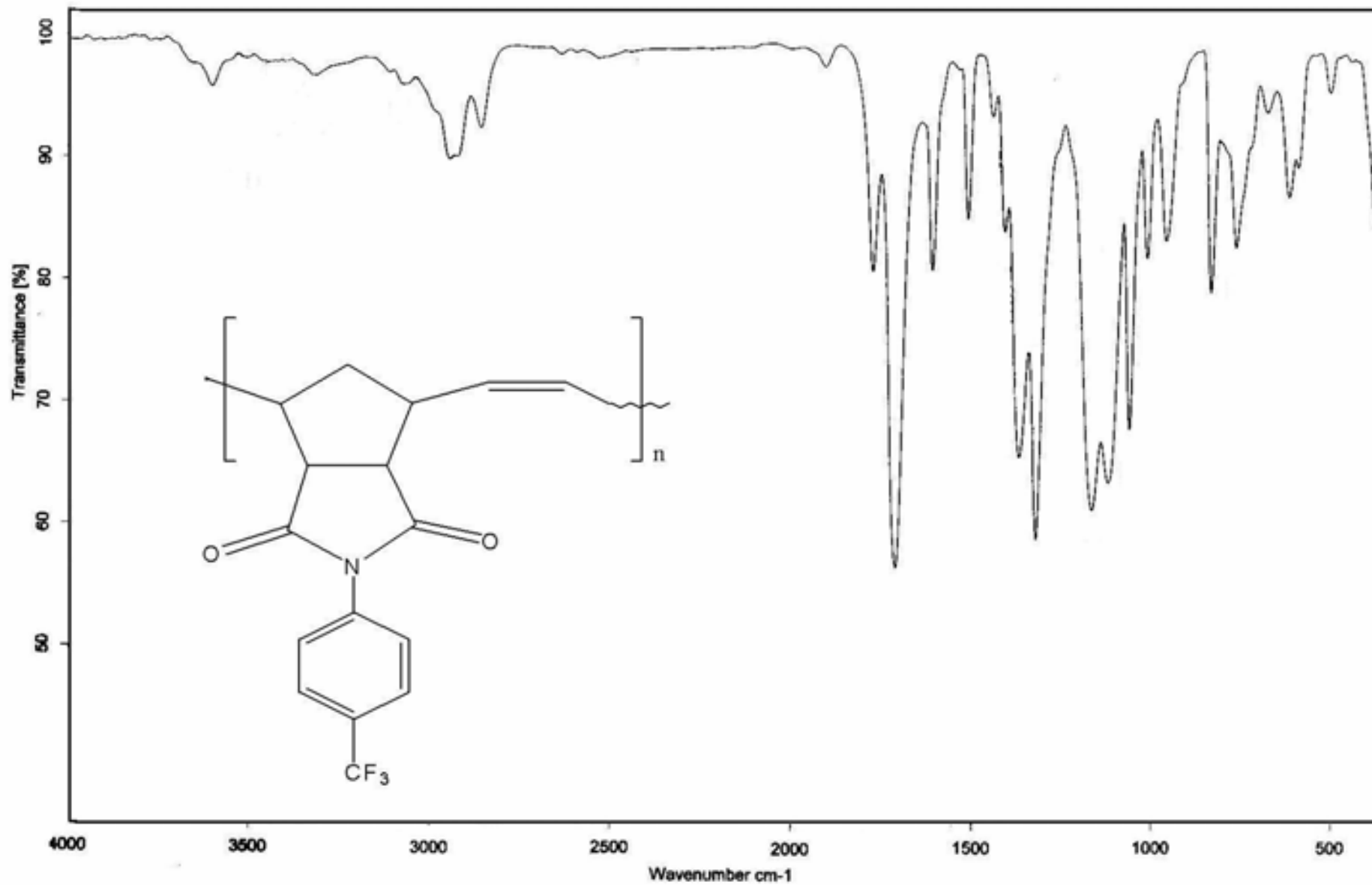
NDA. ENDO-EXO-ANHÍDRIDO-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXÍLICO



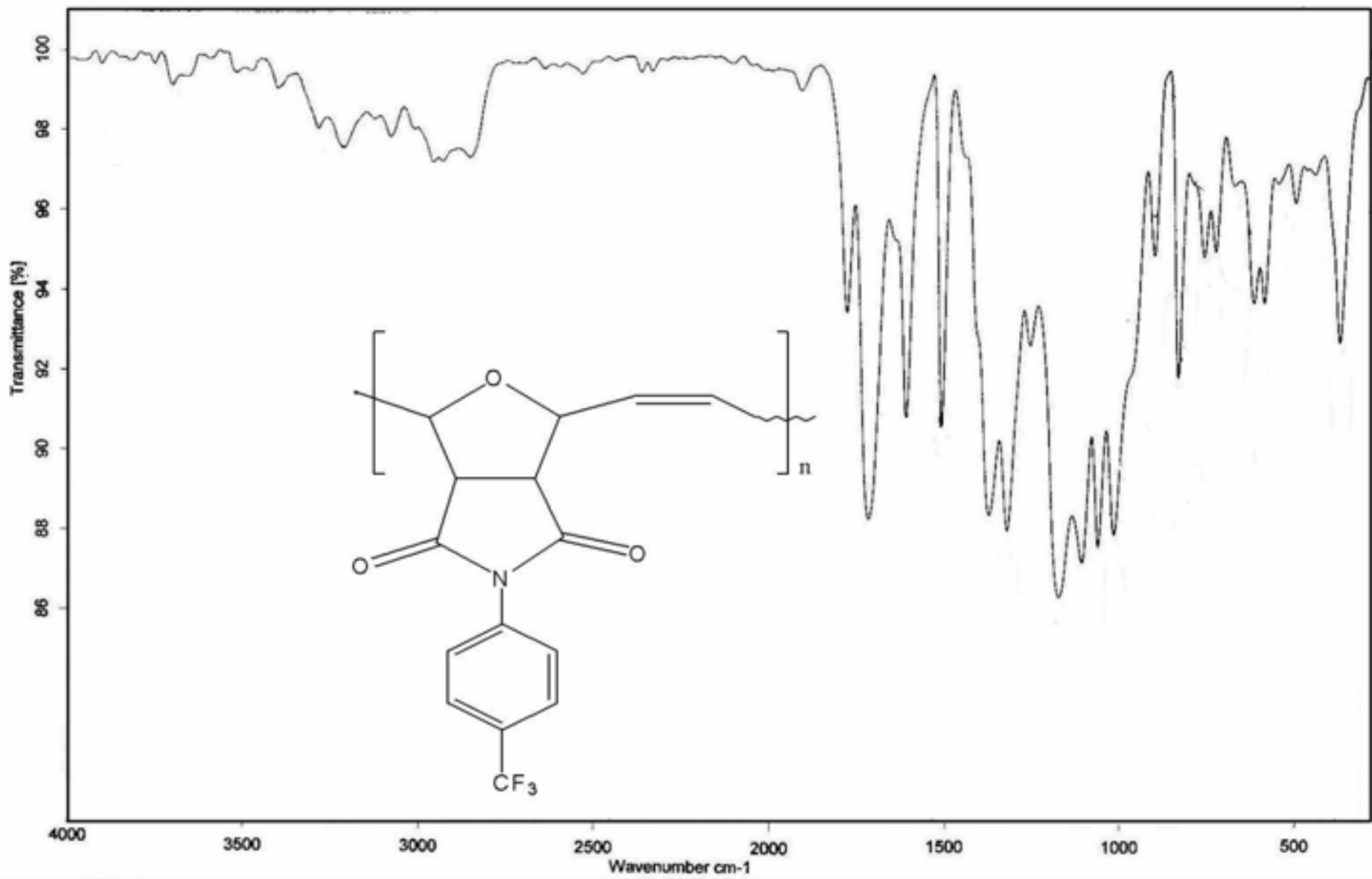
1B. ENDO-EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN- 5,6-DICARBOXIIMIDA



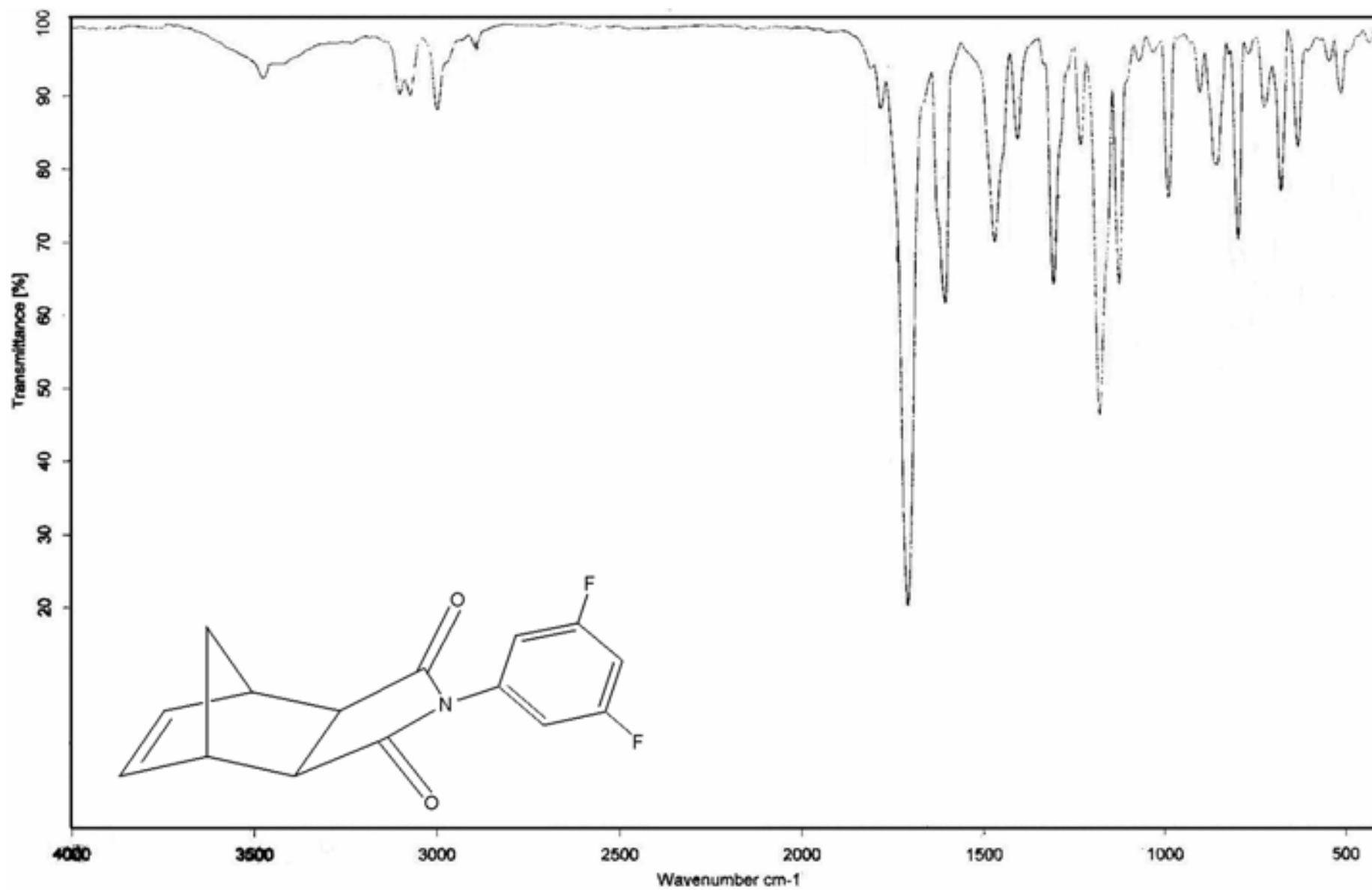
C. EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA



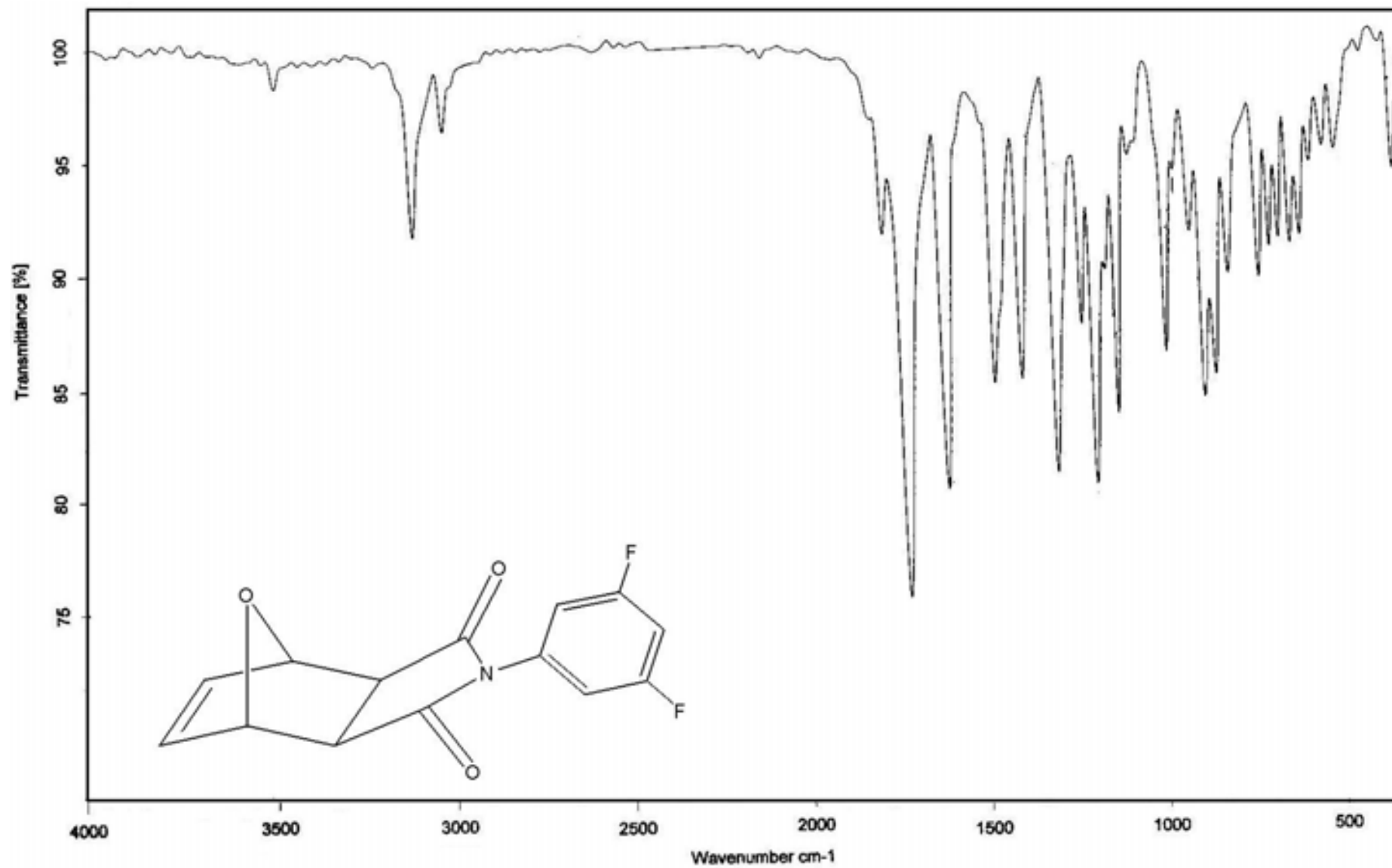
1E. POLI(ENDO-EXO-N-4-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA



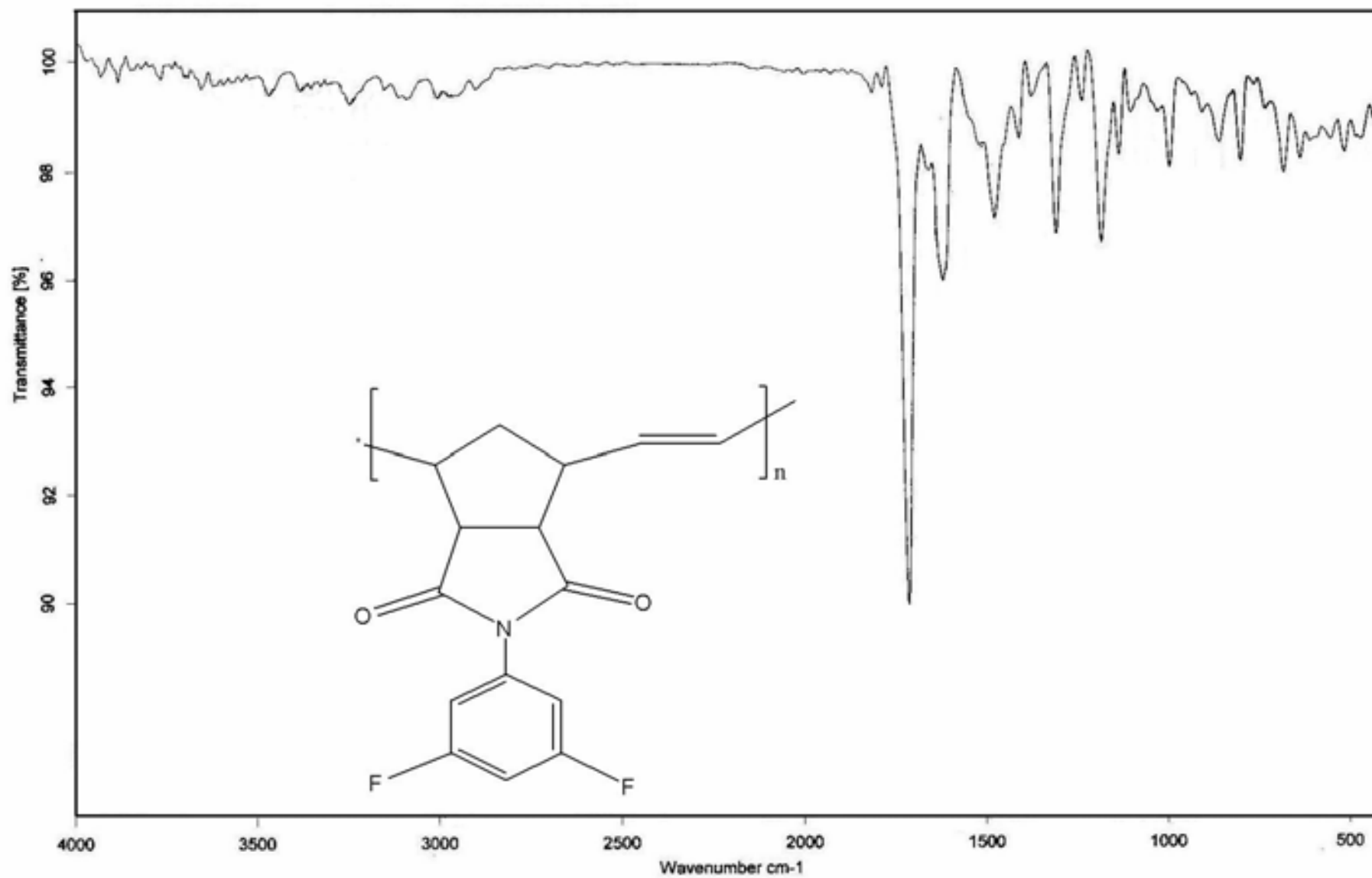
1F. POLI(*EXO-N-4*-(TRIFLUOROMETIL)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)



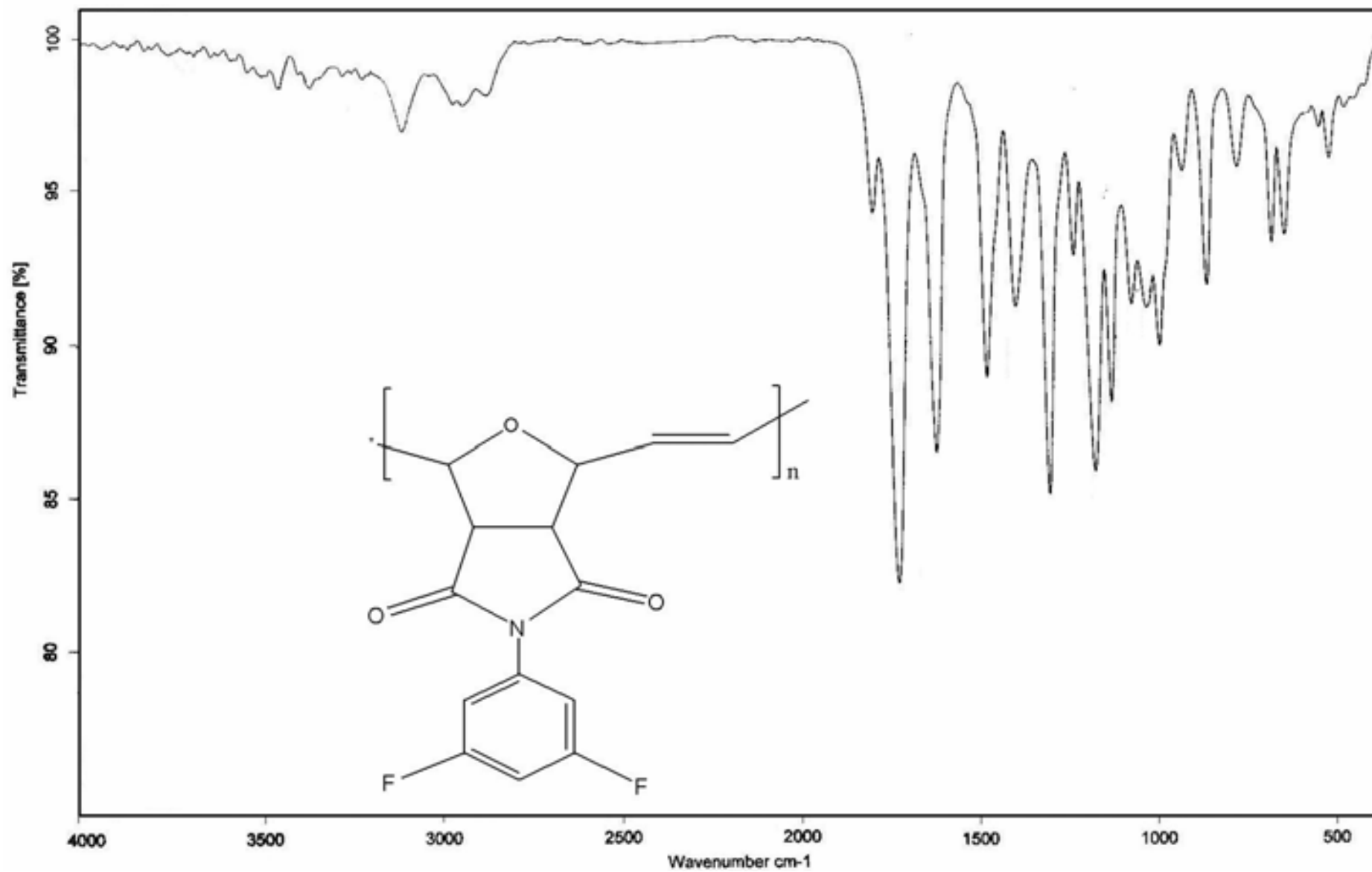
2B. ENDO-EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXYIMIDA



2C. EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA



2E. POLI(ENDO -EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)



2F. POLI(EXO-N-3,5-(DIFLUORO)FENIL-7-OXA-2-NORBORNEN-5,6-DICARBOXIIMIDA)