

00378
11



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**"SÍNTESIS DE POLÍMEROS CON ALTA
TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA A PARTIR
DE DERIVADOS DE 7-OXANORBORNILENO"**

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. I. JOEL VARGAS ORTEGA

**ASESOR DE TESIS:
DR. MIKHAIL M. TLENKOPATCHEV**



MÉXICO, D. F.

MARZO DE 2003

A



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.

Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en el XXV Congreso Latinoamericano de Química, celebrado en Cancún, Quintana Roo, Septiembre de 2002.

Mi agradecimiento para:

- Dr. Mikhail Moukhamed Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación.
- Alejandrina Acosta, Miguel A. Canseco, Gerardo Cedillo, Juan M. García y Ernesto Sánchez por su colaboración en las determinaciones realizadas en el desarrollo de este trabajo.
- Agradezco el apoyo recibido por el CONACYT para la realización de este trabajo.

Comité General de Bibliotecas de la
UNAM en formato electrónico e impreso el
de mi trabajo recibido al.
Jael Viquez Chigua
23/11/03

† En memoria de mi gran Madre Luisa Ramírez L.

A esos seres queridos quienes me han brindado tanto amor, comprensión y apoyo.....¡Gracias!

CONTENIDO

	Pág.
Glosario.	1
Resumen.	2
Índice de figuras.	3
Índice de tablas.	6
Lista de compuestos preparados.	7
I.- Justificación y objetivos.	9
II.- Introducción.	
1.- Metátesis de olefinas.	11
2.- Mecanismo de metátesis vía metal-carbeno.	12
3.- Polimerización de cicloolefinas vía metátesis por apertura de anillo.	13
4.- Sistemas catalíticos.	16
5.- Catalizadores con base en rutenio.	18
6.- Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas.	19
7.- Aplicaciones industriales de la ROMP de cicloolefinas.	22
III.- Parte experimental.	
1.- Reactivos.	27
2.- Síntesis de monómeros.	27
3.- Síntesis de polímeros.	30
4.- Síntesis de copolímeros al azar.	33
5.- Síntesis de polímeros telequéricos.	36
6.- Mediciones.	38
IV.- Resultados y discusión.	
1.- Síntesis de monómeros.	40
2.- Síntesis de polímeros.	44
3.- Síntesis de copolímeros.	53
4.- Propiedades de permeabilidad y selectividad de copolímeros con respecto a gases	60
5.- Síntesis de polímeros telequéricos a partir de norbornileno.	68
V.- Conclusiones.	78
VI.- Bibliografía.	80
VII.- Anexo.	86

D

GLOSARIO

ROMP	polimerización vía metátesis con apertura de anillo.
TMA	análisis termomecánico.
TGA	análisis termogravimétrico.
GPC	cromatografía de permeación en gel.
ATC	agente de transferencia de cadena.
PBD	polibutadieno.
HTPBD	polibutadieno telequérico con grupos terminales hidroxilo.
PNB	polinorbornileno.
COD	ciclooctadieno.
DCE	1,2-dicloroetano.
CDCl ₃	cloroformo deuterado.
Et	etilo.
Bu	butilo.
Me	metilo.
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propilo.
Cy	ciclohexilo.
Ph	fenilo.
Adam	adamantilo.
M	metal de transición.
[M ₀]	concentración inicial de monómero.
M _n	peso molecular promedio en número.
M _w /M _n	índice de polidispersidad.
n	número de moles ó unidades repetitivas.
RMN- ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón.
RMN- ¹³ C	resonancia magnética nuclear de carbono.
RIM	moldeo por inyección con reacción.
IR	infrarrojo.
T _g	temperatura de transición vítrea.
T _f	temperatura de fusión.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la polimerización vía metátesis con apertura de anillo de *Exo-N*-fenil y de los nuevos monómeros *Exo-N*-ciclohexil y *Exo-N*-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimidias utilizando dos catalizadores de alquilideno de rutenio. Los polímeros obtenidos presentan temperaturas de transición vítrea elevadas (172 °C, 122 °C y 198 °C, respectivamente) así como pesos moleculares del orden de 10^5 e índices de polidispersidad cercanos a la unidad.

Por otra parte, se efectuaron copolimerizaciones con norbornileno a diferentes proporciones molares observándose un aumento considerable en la temperatura de transición vítrea (T_g) a medida que incrementaba la concentración del comonómero norbornilén-dicarboxiimida en el mismo. La composición de estos copolímeros se determinó por RMN- ^1H . Todos los polímeros fueron solubles en cloroformo y 1,2-dicloroetano, a partir de los cuales se prepararon películas para la determinación de la T_g por TMA y de las propiedades mecánicas como el Módulo de Young y la Resistencia a la Tensión.

Se determinó que las membranas con base en los copolímeros sintetizados en este estudio presentan excelentes propiedades de permeabilidad y son muy eficaces para la separación selectiva de O_2/N_2 , H_2 /hidrocarburos y $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, entre otros, lo que las hace muy atractivas para aplicaciones industriales.

Utilizando olefinas lineales simétricamente funcionalizadas tales como el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, se sintetizaron polinorbornilenos telequéricos con grupos terminales acetoxi y cloro, respectivamente. Se determinó que los dos agentes de transferencia de cadena son realmente eficaces para controlar el peso molecular del polímero en la ROMP y que los monómeros norbornilén-dicarboxiimida participan activamente en la reacción de oligomerización que permite funcionalizar ambos extremos de la cadena polimérica.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
1.- Principales reacciones de metátesis.	11
2.- Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-carbeno.	12
3.- Polimerización por metátesis con apertura de anillo y polimerización por adición.	13
4.- Síntesis de polipentenamero.	14
5.- Sistemas catalíticos del tipo metal carbeno.	18
6.- Alquilideno de rutenio desarrollado por Grubbs.	19
7.- Proceso triolefínico Phillips.	20
8.- Síntesis de estireno a partir de tolueno y etileno.	20
9.- Diagrama de bloques del proceso Shell.	21
10.- Proceso Hüls-Vestenamer.	22
11.- Proceso Norsorex.	23
12.- Proceso trans-1,5-Polipentenamero.	23
13.- Proceso Metton.	24
14.- Método general para preparar Polibutadieno telequérico con grupos terminales hidroxil vía metátesis de olefinas.	26
15.- Catalizadores de Grubbs con base en rutenio utilizados en la síntesis de los polímeros.	30
16.- Síntesis de los monómeros <i>exo-N</i> -fenil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1a , <i>exo-N</i> -ciclohexil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1b y <i>exo-N</i> -adamantil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1c .	41
17.- Síntesis de los <i>exo</i> -isómeros 1a , 1b y 1c a partir de anhídrido maleico.	42
18.- Estereoisómeros de la reacción de Diels-Alder entre furano y <i>N</i> -R maleimida, R = fenil, ciclohexil, adamantil.	43

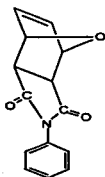
19.- ROMP de los monómeros <i>exo-N</i> -fenil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1a , <i>exo-N</i> -ciclohexil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1b y <i>exo-N</i> -adamantil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida 1c .	45
20.- GPC de los homopolímeros 2a , 2b y 2c , respectivamente.	47
21.- Análisis termomecánico de los polímeros 2a , 2b y 2c .	49
22.- Espectro de RMN- ¹ H del polímero 2b , (a) obtenido con el catalizador 4 (71% trans) y (b) obtenido con el catalizador 5 (53% trans).	51
23.- Mecanismo de ROMP del monómero <i>exo-N</i> -R-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida (R = Ph, Cy, Adam) con el catalizador RuCl ₂ (PCy ₃) ₂ =CHPh (4).	52
24.- Copolimerización de los monómeros <i>exo-N</i> -fenil, <i>exo-N</i> -ciclohexil y <i>exo-N</i> -adamantil 7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida con norbomileno.	53
25.- Dependencia de la T _g con respecto a la concentración de monómero dicarboxiimida en el copolímero.	55
26.- Dependencia de las propiedades mecánicas con respecto a la concentración del monómero dicarboxiimida en el copolímero.	55
27.- TMA de las series de copolímeros 3a (1), 3b (2) y 3c (3).	56
28.- Diagrama de separación de gases con membranas.	61
29.- Variación de la presión de CO ₂ en la cámara por efecto de la adsorción de gas en la muestra en el intervalo de temperatura de 10 °C a 70 °C.	64
30.- Variación de la concentración de CO ₂ adsorbido en la membrana en función de la presión de ensayo para dos temperaturas (30 °C y 60 °C).	65
31.- Variación de la concentración de metano, etano, etileno y propano adsorbidos en la membrana en función de la presión del gas ensayada y a una temperatura de 30 °C:	65
32.- Variación de la solubilidad de CO ₂ , metano, etano y etileno a 30 °C en función de la presión de ensayo.	66
33.- Representación de los coeficientes de difusión de los gases a través de la membrana, obtenidos mediante experimentos a 30 °C y 76 cmHg, en función del diámetro cinético de los gases.	67
34.- Representación de la permselectividad entre hidrógeno y los demás gases ensayados en función de la permeabilidad del hidrógeno.	67

35.- Agentes de transferencia de cadena empleados en la síntesis de los polímeros telequéricos.	69
36.- Síntesis de Poli(<i>exo-N</i>-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) telequérico con grupos terminales acetoxi.	70
37.- Espectro de RMN-¹H de Poli(<i>exo-N</i>-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) telequérico con grupos terminales acetoxi.	70
38.- Síntesis de polinorbornileno telequérico con grupos terminales acetoxi.	71
39.- Espectro de RMN-¹H de polinorbornileno telequérico con grupos terminales acetoxi.	72
40.- Síntesis de polinorbornileno telequérico con grupos terminales cloro.	73
41.- Espectro de RMN-¹H de polinorbornileno telequérico con grupos terminales cloro.	73
42.- Mecanismo propuesto para la formación de polímeros telequéricos con grupos terminales acetoxi. R = Ph, Cy, Adam.	75
43.- GPC de polinorbornileno telequérico, (a) con grupos terminales acetoxi y (b) con grupos terminales cloro.	77

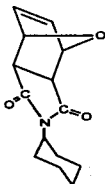
ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Pág.
1.- Temperatura de fusión de las dicarboxiimidaz.	44
2.- Condiciones de polimerización de los monómeros 1a, 1b y 1c.	46
3.- Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 2a, 2b y 2c.	48
4.- Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3a.	57
5.- Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3b.	58
6.- Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3c.	59
7.- Valores de los coeficientes de Permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S) de los diferentes gases a través de la membrana a 30 °C y 76 cmHg de presión.	66
8.- Resultados de la síntesis de polímeros telequímicos.	76

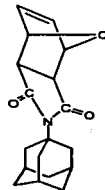
LISTA DE COMPUESTOS PREPARADOS



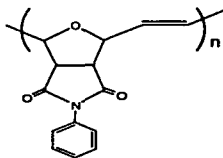
1a



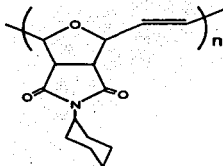
1b



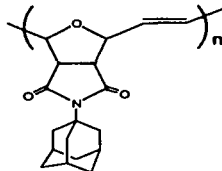
1c



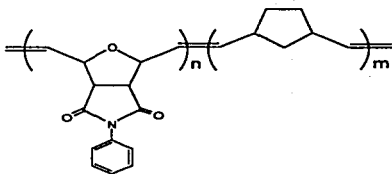
2a



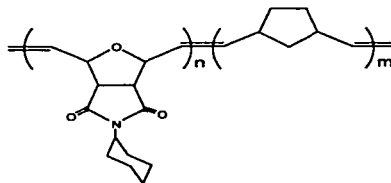
2b



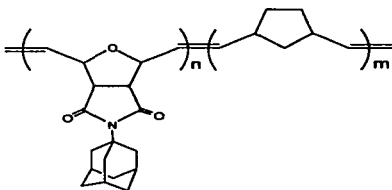
2c



3a

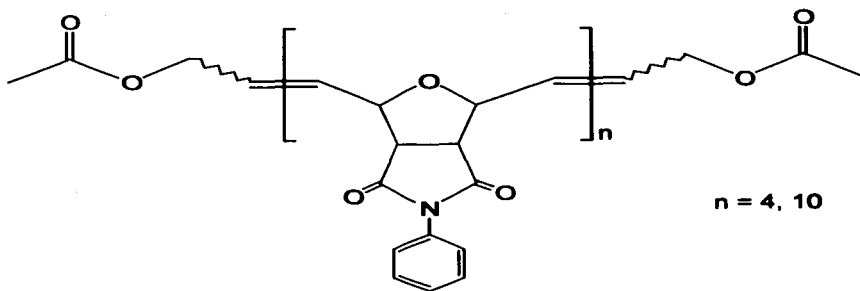


3b

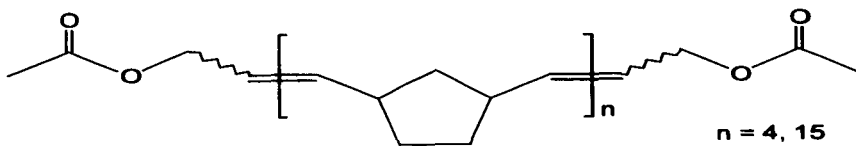


3c

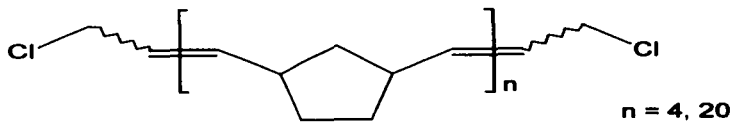
TIPO CON
FALLA DE ORIGEN



4



5



6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de olefinas cíclicas es usada ampliamente para la síntesis de polímeros insaturados. Esta ruta de síntesis hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por métodos de polimerización convencionales. La ROMP utiliza catalizadores de metátesis de nueva generación con base en metales de transición (Ru, Re, W, etc.) conocidos como metal-alquilideno cuyo uso conduce a la obtención de polímeros lineales con alto peso molecular y una distribución de pesos moleculares muy estrecha.

Monómeros tales como ciclooctadieno, ciclopenteno y norbornileno han sido polimerizados por esta vía a escala industrial y han encontrado aplicaciones muy importantes como materiales antivibrantes, antisonoros y algunas tan especiales como la recuperación de petróleo derramado y como intermediarios en síntesis químicas. Los polímeros obtenidos a partir de cicloolefinas derivadas de norbornileno, por ejemplo, han sido objeto de numerosas investigaciones debido no sólo a su aplicación como membranas en la separación de mezclas de gases e hidrocarburos sino también a su reciente aplicación como polímeros telequímicos, los cuales pueden participar como agentes de entrecruzamiento, como macromonómeros en copolimerizaciones por condensación y en la preparación de copolímeros en bloque con estructura bien definida.

La facilidad con la que se preparan monómeros derivados de norbornileno, a través de la reacción de Diels-Alder y utilizando materias primas económicamente accesibles como ciclopentadieno y otras olefinas, sugiere que los polinorbornilenos funcionalizados muy pronto complementarán ó sustituirán a otros polialquenos comúnmente empleados en la industria.

OBJETIVOS

- Sintetizar nuevos monómeros derivados de 7-oxanorbornileno a través de la reacción del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico con *N*-fenil, *N*-ciclohexil y *N*-adamantil amina, respectivamente.
- Sintetizar polímeros con alta T_g , a partir de lo nuevos monómeros derivados de 7-oxanorbornileno, vía polimerización por metátesis con apertura de anillo y utilizando catalizadores de nueva generación con base en rutenio.
- Llevar a cabo la copolimerización al azar entre los nuevos monómeros derivados de 7-oxanorbornileno y norbornileno simple a diferentes proporciones molares para obtener copolímeros con T_g controlada desde 38 °C hasta 198 °C.
- Realizar el estudio sobre las propiedades de permeabilidad de los polímeros sintetizados para la separación selectiva de gases del aire, gas natural y diferentes hidrocarburos comúnmente empleados en la industria petroquímica.
- Sintetizar polinorbornilenos telequéricos por polimerización vía metátesis con apertura de anillo utilizando el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como agentes de transferencia de cadena.

II. INTRODUCCIÓN

2.1 Metátesis de olefinas

La palabra metátesis se deriva de las palabras griegas *meta* (cambio) y *titemi* (lugar). La metátesis de olefinas es una reacción catalizada por metales de transición en la cual ocurre un intercambio de grupos alquilidos entre dos alquenos sustituidos, es decir, ocurre la ruptura y la formación de dobles enlaces carbono-carbono. A pesar de que la formación de enlaces carbono-carbono juega un papel importante en la síntesis química y que el principio de la reacción se conoce en polimerizaciones desde hace tiempo, ha sido hasta fechas recientes que la metátesis de olefinas ha encontrado un amplio campo de aplicación gracias a la preparación de nuevos catalizadores cada vez más activos y estables.¹⁻⁸

La reacción de metátesis de olefinas se puede dividir en tres grandes grupos: (1) intercambio, (2) polimerización por apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés) y (3) degradación, (Fig. 1).

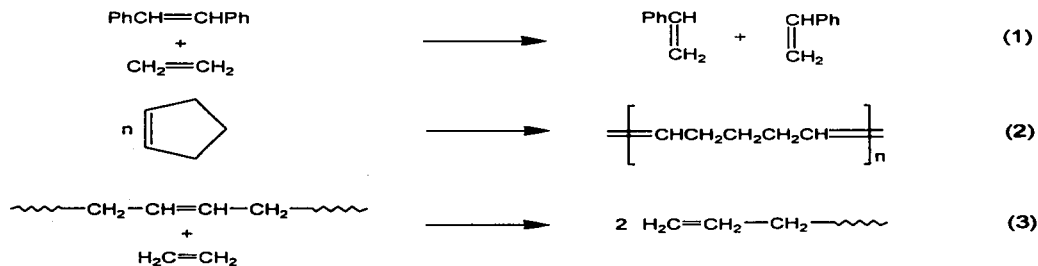


Fig. 1 Principales reacciones de metátesis.

Estas reacciones generalmente son reversibles y con el sistema catalítico correcto se puede alcanzar el equilibrio en poco tiempo.

2.2 Mecanismo de metátesis vía metal-carbeno

La idea de que una especie "metal-carbeno" pudiera estar involucrada en la metátesis de olefinas fue inicialmente propuesta por Hérisson y Chauvin.⁹ Numerosos estudios mecanísticos posteriores tales como: marcado isotópico, cinética, experimentos de reacciones de metátesis cruzada y la preparación y estudio de intermediarios organometálicos proporcionaron pruebas contundentes a favor del mecanismo metal-carbeno.¹⁰⁻¹⁷ Este mecanismo, generalmente aceptado para la metátesis de olefinas y cicloolefinas, postula que la reacción procede vía un intermediario metal-ciclobutano a través de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono y un complejo metal-carbeno, seguido por una retrocicloadición.

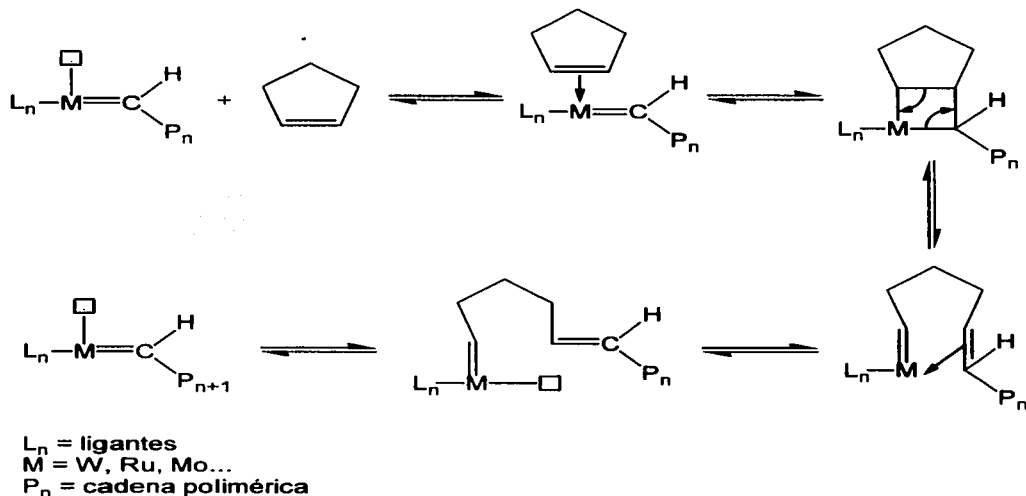


Fig. 2 Mecanismo de metátesis por apertura de anillo de una cicloolefina vía metal-carbeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig. 2 se muestra el mecanismo de ROMP para el monómero de ciclopenteno. La reacción de propagación involucra un carbeno del metal de transición (W, Mo, Ru, ...) como la especie activa, la cual posee un sitio de coordinación vacante. Durante la propagación, el doble enlace carbono-carbono del cicloalqueno se coordina al sitio vacante para formar un complejo olefina (π)-metal típico. A continuación se lleva a cabo la formación de un intermediario metal-ciclobutano, el cual es inestable y se rompe para la subsecuente formación de un nuevo carbeno metálico y un nuevo doble enlace carbono-carbono que se descoordinan para la regeneración del carbeno metálico propagante.⁹

2.3 Polimerización de cicloolefinas vía metátesis con apertura de anillo

La polimerización de cicloolefinas (norbornileno, ciclopenteno, etc) utilizando metales de transición puede proceder por dos rutas diferentes: (1) polimerización por metátesis con apertura de anillo y (2) polimerización por adición, (Fig. 3).

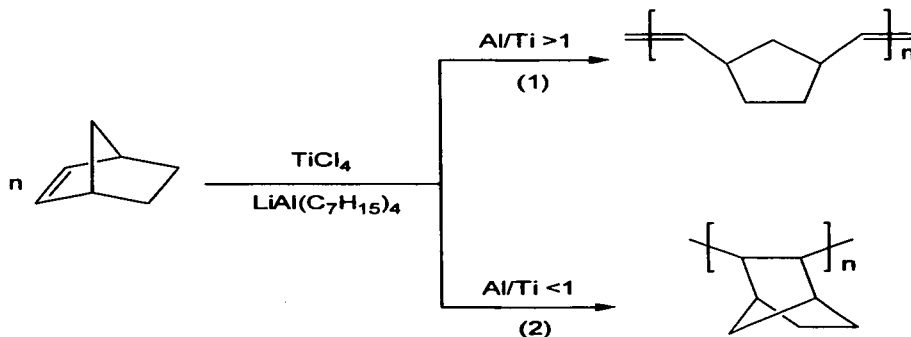


Fig. 3 Polimerización por metátesis con apertura de anillo y polimerización por adición.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El primer trabajo sobre la polimerización de norbornileno utilizando un catalizador típico de Ziegler-Natta fue reportado por Truett.¹⁸ En éste, se observó que el comportamiento de la polimerización de norbornileno dependía de la relación entre los componentes del catalizador. Cuando la polimerización se efectuaba con una relación molar de Al/Ti mayor a uno, el polímero obtenido presentaba dobles enlaces (ruta 1). Por el contrario, cuando la relación era menor a uno se obtenían unidades de cadenas cíclicas (ruta 2).

La ROMP de ciclopenteno conduce a la formación de polipentenamero *cis* o *trans* dependiendo del sistema catalítico empleado y de las condiciones de reacción. El *cis*-polipentenamero presenta buenas propiedades a bajas temperaturas y el *trans*-polipentenamero (Fig. 4) presenta propiedades parecidas a las del hule natural.¹⁹

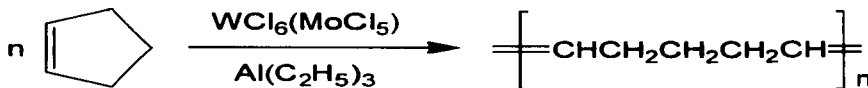


Fig. 4 Síntesis de polipentenamero.

La polimerización de cicloolefinas por catalizadores de metátesis hace posible la fabricación de nuevos materiales poliméricos los cuales no se pueden preparar por Ziegler-Natta u otros métodos de polimerización convencionales.^{20,21} Además, se ha reportado la ROMP de cicloolefinas que contienen grupos funcionales tales como ésteres, nitrilos, siloxanos, anhídridos, dobles enlaces conjugados en su estructura, etc.²²⁻²⁴

La polimerización vía metátesis con apertura de anillo de cicloalquenos presenta las siguientes características:

TRUETT CON
FALLA DE ORIGEN

1. El producto generalmente consiste de dos partes distintas: una fracción con alto peso molecular (a menudo por arriba de 10^5) y una fracción de bajo peso molecular (que consiste de una serie de oligómeros cíclicos). Este comportamiento se ha observado con ciclopenteno,^{25,26} cicloocteno,²⁷⁻²⁹ 1,5-ciclooctadieno,³⁰⁻³³ ciclododeceno,³⁴ ciclopentadeceno³⁵ y norbornileno,^{36,37} entre otros.
2. Cuando la concentración de monómero inicial $[M_0]$ excede cierto valor, se obtienen polímeros de alto peso molecular y se establece un equilibrio eventual entre el monómero, oligómeros cíclicos y el polímero.
3. La concentración de oligómeros en el equilibrio es casi constante. Cuando $[M_0]$ se encuentra por debajo del valor crítico no se forma polímero de alto peso molecular y los únicos productos son oligómeros cíclicos.³⁸
4. La relación catalizador/monómero que se requiere para alcanzar el equilibrio ó altas conversiones de monómero son extremadamente bajas, del orden de 10^{-5} e inferiores. Con una relación de 10^{-9} es suficiente para polymerizar significativamente ciclopenteno utilizando $\text{MeC}=\text{WBr}(\text{CO})_4/\text{TiCl}_4$ como catalizador.³⁹ Claramente se observa un mecanismo en cadena. Así, la producción simultánea de polímeros de alto peso molecular y oligómeros cíclicos se puede explicar en términos de competencia entre la reacción de propagación y reacciones intramoleculares de acuerdo con el mecanismo vía metal-carbeno. Cuando la concentración de monómero es baja, se favorece la formación de oligómeros cíclicos, mientras que a altas concentraciones de monómero se prefiere la formación de polímero de alto peso molecular.
5. Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en presencia de olefinas acíclicas, el peso molecular del polímero se reduce drásticamente,²⁶ y si se utiliza suficiente olefina acíclica, los alquilidenos de la olefina se pueden detectar como grupos terminales.^{40,41} Las olefinas acíclicas claramente actúan como agentes de transferencia de cadena.

2.4 Sistemas catalíticos

En los últimos años ha sido reportado un gran número de catalizadores de metátesis tanto homogéneos como heterogéneos y han sido determinadas no solamente las actividades catalíticas sino también las condiciones de reacción para cada tipo de catalizador y metal de transición empleado.⁴²

Los sistemas catalíticos empleados en la metátesis de olefinas contienen, invariablemente, un compuesto con un metal de transición. En ocasiones, estos compuestos son eficaces por sí mismos, pero comúnmente, para incrementar su efectividad, se utilizan en unión ó combinados con otro compuesto conocido como cocatalizador y en ocasiones con un tercer compuesto llamado promotor. Los sistemas catalíticos más utilizados están basados en cloruros, óxidos u oxiclорuros de un metal de transición tal como Mo, W, Re, Ru, Os, e Ir. Los cocatalizadores normalmente consisten de un compuesto organometálico como lo son: BuLi, AlCl₂, R₃Al, y R₄Sn (donde R= Me, Bu, Ph, etc) su función puede ser primeramente proporcionar un ligante alquilo al metal de transición, el cual puede ser convertido subsecuentemente a un ligante alquilideno por eliminación reductiva, en segundo lugar puede servir para la reducción del metal de transición para hacer accesible sitios vacantes para la coordinación de la olefina reactiva y finalmente el cocatalizador puede actuar propiamente como ligante atacando al complejo catalítico de alguna manera y modificando la densidad electrónica del metal de transición. Algunos promotores contienen oxígeno, por ejemplo: EtOH, PhOH.⁴³

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

La actividad de un sistema catalítico en particular depende de varios factores:

- (a).- la proporción de los componentes.
- (b).- los procedimientos de pretratamiento, especialmente los catalizadores soportados en Al_2O_3 ó SiO_2 .
- (c).- el orden de mezclado de los componentes.
- (d).- el periodo de incubación antes de adicionar la olefina.

Los catalizadores activos para la reacción de metátesis pueden ser clasificados en varios tipos:

1. Sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta. Estos catalizadores, que se consideran clásicos, consisten en su mayoría de haluros de metales como W, Mo, Ta, etc. y un compuesto organometálico del grupo I-III como cocatalizadores.
2. Catalizadores que contienen complejos carbenos basados en W, Mo, Re, Ru, Ta.
3. Catalizadores soportados, por ejemplo $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$.

A su vez, los catalizadores que contienen complejos carbenos se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- El primero consiste en complejos de metal carbeno tal como $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$.
- El segundo contiene un grupo alquilo o alilo en uno de los componentes, por ejemplo, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ a partir del cual un ligante carbeno se genera a través de la reacción con el compuesto del metal de transición.
- En el tercero, los componentes carecen de un carbeno preformado o un grupo alquilo, en este caso se puede formar un carbeno ligante únicamente por interacción del monómero mismo en el centro del metal de transición.⁴⁴

El ligante carbeno puede llegar a ser un grupo terminal en la cadena polimérica. Los grupos terminales pueden ser formados por reacciones de terminación y transferencia. Los catalizadores de metátesis que toleran fuertes grupos funcionales han sido estudiados desde el descubrimiento de la reacción de metátesis. Por ejemplo, se está desarrollando una nueva generación de catalizadores estables con base en complejos carbenos (vinilcarbenos) de Ru, Os, W y Mo.^{45,46} A diferencia de los catalizadores tipo Ziegler-Natta, los complejos arriba mencionados no son ácidos fuertes de Lewis y por lo tanto toleran varios grupos polares en los monómeros, lo que es muy importante para la preparación de polímeros funcionales. Desde entonces se sabe que el centro metálico del catalizador para metátesis tiene un carácter electrofílico.

En la siguiente figura se muestran los primeros sistemas catalíticos obtenidos por (1) Osborn^{47,48} y (2) Schrock^{49,50} por abstracción térmica de H_α.

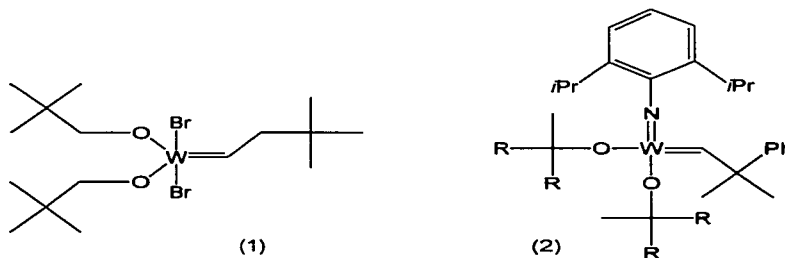


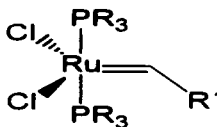
Fig. 5 Sistemas catalíticos del tipo metal carbeno.

2.5 Catalizadores con base en rutenio

Los sistemas catalíticos basados en rutenio generalmente son utilizados para la ROMP de cicloolefinas como el ciclobuteno y el norbornileno. Por ejemplo, el

RUCl₃·3H₂O (disponible comercialmente) se ha usado en soluciones alcohólicas para la polimerización de ciclobuteno, 3-metilciclobutano y norbornileno. Otros complejos catalíticos utilizados en la polimerización de cicloolefinas son RUCl₂(PPh₃)₃ y RuHCl(PPh₃)₃.

Los complejos de alquilidenos de rutenio desarrollados por Grubbs et al.,⁴⁶⁻⁵² (Fig. 6) son extremadamente dependientes del sustituyente R´,



donde R puede ser Ph ó Cy
y R´ puede ser CH=C(Ph)₂ ó
Ph.

Fig. 6 Alquilideno de rutenio desarrollado por Grubbs.

Recientes investigaciones hechas por Grubbs y colaboradores sobre los mecanismos de reacción,⁵³ justifican la conclusión de que en este tipo de catalizadores se disocia un ligante fosfina del centro metálico. Lo anterior se ha comprobado por el aislamiento y caracterización de un intermediario de alquilideno de rutenio en donde un ligante fosfina es reemplazado por un doble enlace.⁵⁴ La mayoría de los polímeros preparados con catalizadores basados en rutenio presentan un alto contenido de isómero trans en los dobles enlaces.⁵⁵⁻⁵⁶

2.6 Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas

Desde su descubrimiento, la metátesis de olefinas ha sido usada en diferentes procesos industriales, siendo uno de los más importantes el proceso triolefínico Phillips (Fig. 7),⁵⁷ en donde el propileno es convertido en una mezcla de etileno y 2-buteno. La reacción inversa puede ser usada cuando sea necesaria; el buteno requerido para esta reacción es obtenido a partir de la dimerización de etano.



Fig. 7 Proceso triolefínico Phillips.

La compañía petrolera Phillips tiene la licencia del proceso de química Shawinigan (Québec, Canadá) que convierte cerca de 32,000 toneladas al año de propileno soportado con un catalizador de WO_3 . El propileno se obtiene a partir del cracking de nafta. El proceso triolefínico opera bajo una conversión del 40-43% y una selectividad mayor al 95%.

Una interesante posibilidad es la producción de estireno por co-metátesis de etileno y estilbena (con catalizadores de WO_3 a 773 K). El estilbena se obtiene a partir de la oxidación de tolueno con PbO a 873 K (Fig. 8).

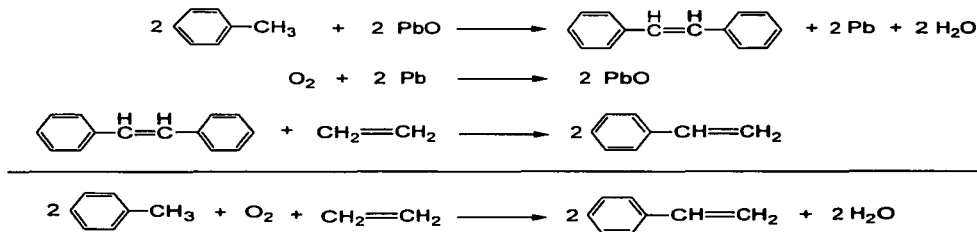


Fig. 8 Síntesis de estireno a partir de tolueno y etileno.

La aplicación técnica más importante de la metátesis de olefinas es el proceso Shell (Shell Higher Olefin Process, SHOP),^{58,59} en el que a partir de etileno se producen olefinas de 10 a 18 átomos de carbono para su uso final como

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

detergentes (Fig. 9). La metátesis es aplicada para obtener fracciones de destilación de bajo y alto peso molecular a través de la oligomerización catalítica de etileno con un catalizador con base en níquel. Con la isomerización y subsecuente metátesis de las olefinas es posible obtener olefinas adicionales con el número de carbonos deseado en un proceso cíclico controlado. Desde el establecimiento del proceso SHOP en diferentes plantas en 1979, se han producido 100,000 toneladas métricas anualmente.⁶⁰

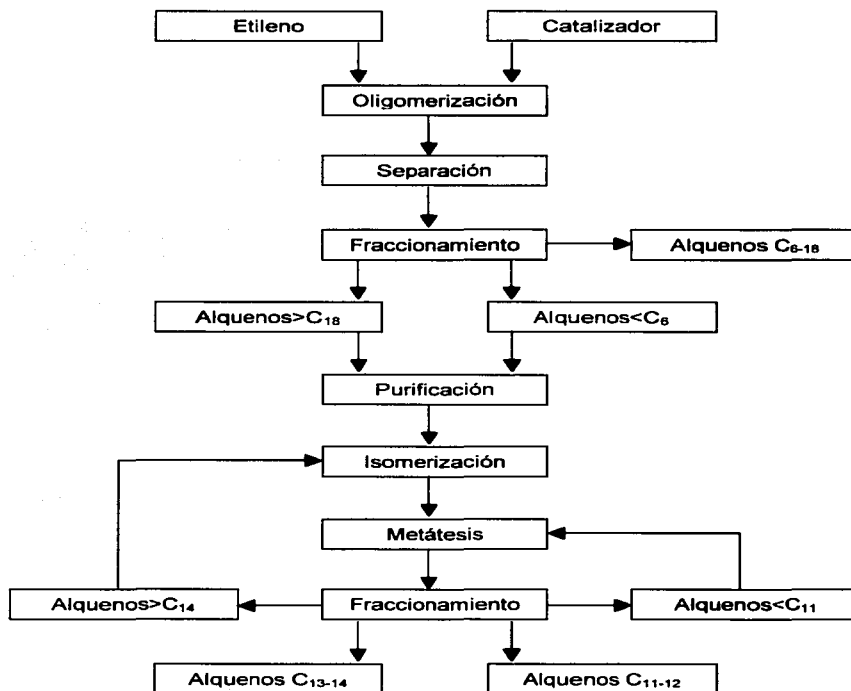


Fig. 9 Diagrama de bloques del proceso Shell.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Alquenos lineales de 6 a 8 átomos de carbono son usados para la síntesis de alcoholes plastificantes y de 12 a 16 átomos de carbono son usados como intermediarios para la fabricación de lubricantes sintéticos y una gran variedad de surfactantes que pueden ser producidos a partir de propileno ó buteno integrados en múltiples etapas de las unidades de metátesis.

2.7 Aplicaciones industriales de la ROMP de cicloolefinas

En 1980 Química Werke-Hüls (Marl, Alemania) comercializó un nuevo polialquenamero (Vestenamer 8012) que se obtiene de la ROMP de cicloocteno (Fig. 10).⁶¹ Este producto contiene aproximadamente 80% de isómero *trans* y propiedades inusuales para un elastómero: a 20°C es duro y tiene una viscosidad excepcionalmente alta. Debido a su gran resistencia al esfuerzo, este polímero se utiliza en la preparación de llantas para naves espaciales. También es usado en mezclas con otros plásticos que tienen una amplia gama de aplicaciones.

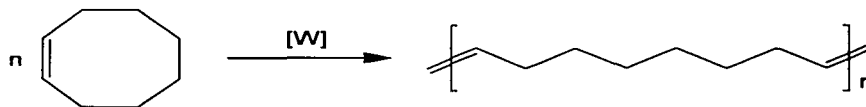


Fig. 10 Proceso Hüls-Vestenamer.

Otra compañía, Charbonnages de Francia (Marsella, Francia) aplica desde 1976 la polimerización de norbornileno (Norsorex) a escala industrial con una capacidad para producir 45,000 toneladas al año.⁶² El polímero, que presenta 90% de dobles ligaduras con configuración *trans* y peso molecular de 2×10^6 , lo produce actualmente Elf Atochem (Fig. 11). El monómero se prepara a través de una reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y etileno. Este proceso utiliza catalizadores con base en rutenio y produce elastómeros muy útiles, algunos de

los cuales son utilizados para la recuperación de petróleo derramado y en la fabricación de materiales antisonoros y antivibrantes.



Fig. 11 Proceso Norsorex.

Otros procesos de la ROMP se desarrollan en Bayer AG (Leverkussen, Alemania) para la producción de trans 1,5-Polipentenamero a partir de ciclopenteno (Fig. 12).¹⁹ El polímero es un importante sustituto de hule natural en lo que a la producción de llantas se refiere.



Fig. 12 Proceso trans-1,5-Polipentenamero.

En los Estados Unidos la compañía Hércules produce el Polidiciclopentadieno (Metton) por un proceso de dos etapas (Fig. 13). Primeramente, se lleva a cabo la ROMP del anillo más tensionado para formar un polímero lineal y posteriormente se efectúa la polimerización del doble enlace restante ya sea por una polimerización por adición ó por una ROMP ó ambas, para formar un polímero entrecruzado.

Debido a la alta reactividad del monómero, este proceso es apropiado para el moldeo por inyección con reacción (RIM, por sus siglas en inglés).⁶²

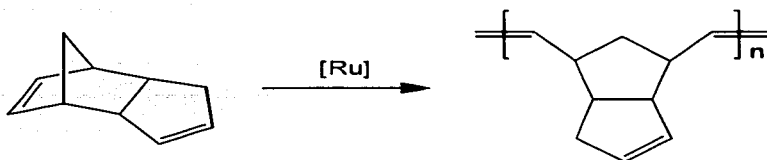


Fig. 13 Proceso Metton.

Dentro de las aplicaciones más importantes para los polímeros preparados por ROMP se encuentra la separación de gases con membranas. Este proceso tiene más de 100 años de aplicarse pero en los últimos 15 años ha tenido un gran auge gracias al desarrollo de nuevos materiales poliméricos cuya capacidad de separación los ha convertido en materiales económicamente atractivos para aplicaciones industriales.

El control sobre la permeabilidad y selectividad de gases con membranas poliméricas ha sido objeto de extensas y numerosas investigaciones debido al papel que juega en la optimización de los procesos industriales de separación. Para tener éxito en esta empresa es necesario el correcto entendimiento de la relación que existe entre la estructura química del polímero y su permeabilidad al gas. Entre los polímeros que comúnmente se utilizan para la separación de gases se encuentran los policarbonatos,⁶³ polisulfonas⁶⁴ y poliimidas.⁶²⁻⁶⁹ También se han estudiado propiedades de permeabilidad y adsorción en polinorbornileno preparados por metátesis con apertura de anillo que contienen grupos laterales en su estructura tales como silanos, flúor y tosilatos.⁷⁰⁻⁷²

La separación de oxígeno y nitrógeno del aire (usados para la combustión industrial y para prevenir oxidaciones, respectivamente) se lleva a cabo utilizando la tecnología de membrana. Además, esta tecnología también se utiliza para separar hidrógeno de mezclas con nitrógeno ó hidrocarburos en procesos petroquímicos.⁷³

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

Otra aplicación, igualmente importante, de la ROMP es la síntesis de polímeros telequéricos. Polímeros con grupos funcionales selectivamente posicionados en los extremos de la cadena polimérica y que son usados principalmente como intermediarios en la síntesis de copolímeros en bloque, como agentes de entrecruzamiento y en la formación de redes poliméricas.⁷⁴⁻⁷⁷ Debido a que estas aplicaciones son comúnmente dependientes de las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales del polímero telequérico, el reto de la química de los polímeros consiste en ampliar no sólo el rango de monómeros elegibles para la síntesis de estos materiales sino también el posicionar los grupos funcionales al final de las cadenas poliméricas con el objeto de tener un peso molecular controlado.

La mayoría de los polímeros telequéricos son preparados ya sea por radicales libres ó por polimerización iónica. Sin embargo, existen muchas clases de polímeros que no pueden ser sintetizados por ninguno de estos métodos.⁷⁴ La polimerización vía metátesis con apertura de anillo es una alternativa atractiva para la síntesis de polialquenas capaces de desempeñarse como elastómeros con baja temperatura de transición vítrea.⁷⁸

Varios estudios han sido reportados previamente para la síntesis de Polibutadienos telequéricos con grupos terminales hidroxil (HTPB, por sus siglas en inglés).⁷⁹⁻⁸⁵ Estos Polibutadienos han sido ampliamente usados en la industria del Poliuretano como agentes de entrecruzamiento en productos que van desde los selladores hasta los adhesivos. El método generalmente involucra el uso de un catalizador de metátesis, un agente de transferencia de cadena (ATC) apropiado por ejemplo el 2-buteno-1,4-diacetato y 1,5-ciclooctadieno ó Polibutadieno (PBD) de alto peso molecular (Fig. 14). El agente de transferencia de cadena no solo aporta el grupo funcional hidroxil (usualmente protegido para evitar la desactivación prematura del catalizador) sino también controla el peso molecular del polímero.^{74, 76, 78} La principal ventaja de este método en comparación con la

polimerización por radicales libres, generalmente utilizada para preparar HTPBD, consiste en que el polímero obtenido presenta un promedio de dos grupos funcionales por cadena.

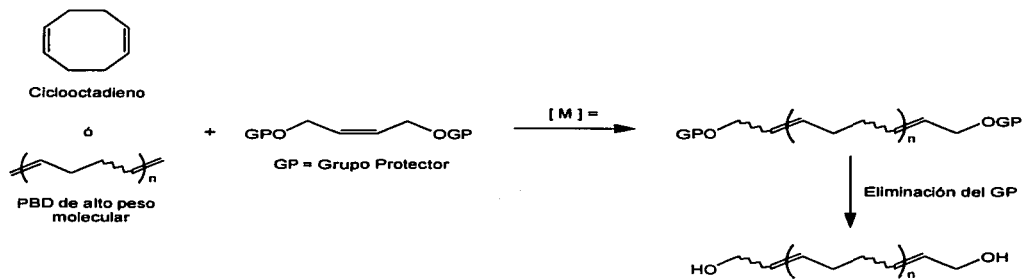


Fig. 14 Método general para preparar Polibutadieno telequérico con grupos terminales hidroxí vía metátesis de olefinas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

El tolueno (cód. 9460-03), el hexano (cód. 9309-03), el 1,2-dicloroetano (cód. 9140-03), todos de J. T. Baker, se secaron con CaH_2 y se destilaron. El cloroformo (cód. 9180-03), el metanol (cód. 9014-029) y el anhídrido acético (cód. 0018-03), todos de J. T. Baker, se utilizaron sin purificación alguna. El acetato de sodio anhidro (cód. 3470-01), el anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico (cód. 33,073-6), la 1-adamantanamina (cód. 13,857-6), la ciclohexilamina (cód. C10,465-5), la anilina (cód. 24,228-4), el norbornileno (cód. N3,240-7), el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (cód. 46,803-7), el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (cód. 216-021-5) y los catalizadores se utilizaron tal y como se recibieron de Aldrich.

3.2 Síntesis de monómeros

Exo-N-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxilimida 1a. Se disuelven 5 g (0.03 mol) del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico en 17 ml de tolueno y se adicionan 2.8 g de anilina disueltos en 10 ml de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 40 °C y se mantiene con agitación durante 2 horas. Posteriormente, se enfría, se filtra y se seca. El ácido ámico obtenido, con un 98% de rendimiento, es un polvo blanco muy fino. Se mezclan 6 g (0.023 mol) del ácido ámico anterior con 0.89 g (0.011 mol) de acetato de sodio anhidro y 18 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 70 °C y se mantiene con agitación durante 3 horas. Enfríar a temperatura ambiente y verter la mezcla de reacción a un vaso de precipitados con 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío. El producto se recrystaliza dos veces de metanol. El monómero puro se obtiene en forma de cristales de color blanco.

Análisis elemental: Calculado para (C₁₄H₁₁O₃N): C = 69.70%, H = 4.56%, N = 5.80%. Encontrado: C = 69.32%, H = 4.51%, N = 5.78%

FT-IR: 3064 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C=C-H), 3021 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-H), 3003 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1775 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1715 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1595 cm⁻¹ (tensión C=C), 1496 cm⁻¹ (vibración de deformación C-H), 1380 cm⁻¹ (tensión C-N), 1287 cm⁻¹ (vibración de deformación C=C-H), 1186 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-O-C), 874 cm⁻¹ (tensión C-C), 713 cm⁻¹ (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.49-7.27 ppm (H aromáticos, m, 5H); 7.56 ppm (H-C=C, s, 2H); 5.39 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 3.0 ppm (H-C-C=O, s, 2H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 175.3 ppm (C=O); 136.3 ppm (C=C); 131.6 ppm (C-N); 129.1, 128.7, 126.5 ppm (CH aromáticos); 81.3 ppm (CH-C=O); 47.5 ppm (CH-C=C).

Exo-N-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxilimida 1b. A una disolución de 6 g (0.036 mol) del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico en 20 ml de tolueno se adicionan 3.58 g de ciclohexilamina disueltos en 12 ml de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 60 °C y se mantiene con agitación durante 2 horas. Posteriormente, se enfría, se filtra y se seca. El ácido ámico obtenido es un polvo blanco muy fino con un rendimiento del 98%. Se mezclan 7 g (0.026 mol) del ácido ámico anterior con 1.04 g (0.013 mol) de acetato de sodio anhidro y 21 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 70 °C y se mantiene con agitación durante 5 horas. Enfriar a temperatura ambiente y verter la mezcla de reacción a un vaso de precipitados con 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío. El producto se recrystaliza dos veces de hexano. El monómero puro se obtiene en forma de cristales de color blanco.

Análisis elemental: Calculado para (C₁₄H₁₇O₃N): C = 68.01%, H = 6.88%, N = 5.66%. Encontrado: C = 68.08%, H = 6.84%, N = 5.68%

FT-IR: 3009 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C=C-H), 2923 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-H), 2855 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1767 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O),

1698 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1560 cm^{-1} (tensión C=C), 1451 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1381 cm^{-1} (tensión C-N), 1351 cm^{-1} (vibración de deformación C=C-H), 1202 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 878 cm^{-1} (tensión C-C).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 6.49 ppm (H-C=C, s, 2H); 5.23 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 3.91 ppm (H-C-N, m, 1H); 2.75 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.16-2.04 ppm (H_{eq} -C-C-N, m, 2H); 1.83-1.79 ppm (H_{ax} -C-C-N, d, 2H); 1.66-1.57 ppm (CH_2 en posición 4 del ciclohexilo, t, 2H); 1.37- 1.17 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 176.3 ppm (C=O); 136.5 ppm (C=C); 81.0 ppm (CH-C=O); 51.9 ppm (C-N); 47.0 ppm (CH-C=C); 28.7, 25.8, 25.0 ppm (CH_2 del grupo ciclohexilo).

Exo-N-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxilimida 1c. Se disuelven 7 g (0.042 mol) del anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico en 24 ml de tolueno y se adicionan 6.4 g de 1-adamantanamina disueltos en 22 ml de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 80 °C y se mantiene con agitación durante 2 horas. Posteriormente, se enfría, se filtra y se seca. El ácido ámico obtenido, con un 98% de rendimiento, es un polvo blanco muy fino. Se mezclan 8 g (0.025 mol) del ácido ámico anterior con 1.18 g (0.015 mol) de acetato de sodio anhidro y 24 ml de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 70 °C y se mantiene con agitación durante 8 horas. Enfriar a temperatura ambiente y verter la mezcla de reacción a un vaso de precipitados con 300 ml de agua con hielo. El precipitado se lava varias veces con agua y se seca con vacío. El producto se recristaliza dos veces de hexano. El monómero puro se obtiene en forma de cristales de color blanco.

Análisis elemental: Calculado para ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$): C = 72.24%, H = 7.02%, N = 4.68%. Encontrado: C = 72.11%, H = 7.06%, N = 4.65%

FT-IR: 3011 cm^{-1} (tensión antisimétrica C=C-H), 2910 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-H), 2851 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1765 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1693 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1560 cm^{-1} (tensión C=C), 1453 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1342 cm^{-1} (tensión C-N), 1305 cm^{-1} (vibración de

deformación C=C-H), 1164 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 878 cm^{-1} (tensión C-C).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 6.47 ppm (H-C=C, s, 2H); 5.21 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.63 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.42 ppm (H-C-C-N, s, 6H); 2.16 ppm (H-C-C-C-N, d, 3H); 1.76-1.64 ppm (CH_2 , m, 6H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 178.0 ppm (C=O); 136.5 ppm (C=C); 81.4 ppm (CH-C=O); 61.5 ppm (C-N); 46.9 ppm (CH-C=C); 39.3, 36.1 ppm (CH_2 del grupo adamantilo); 29.7 ppm (CH del grupo adamantilo).

3.3 Síntesis de polímeros

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo utilizando los catalizadores mostrados en la figura 15. Estas polimerizaciones se efectuaron no solo a diferentes relaciones molares monómero/catalizador, sino también a diferentes tiempos de reacción y temperaturas. A continuación se describe de manera general el método de preparación de los polímeros con el que se obtuvieron los mejores resultados.

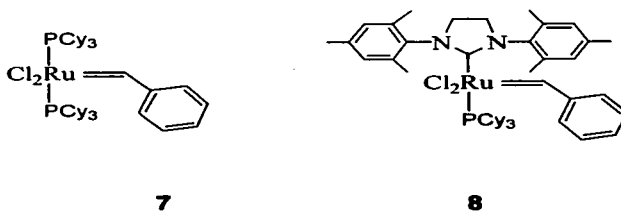


Fig. 15 Catalizadores de Grubbs con base en rutenio utilizados en la síntesis de los polímeros.

Poli(exo-N-fenil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida) 2a. En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1 g (4.15 mmol) de **1a** en 4.15 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente.

Posteriormente, se adicionan 0.0035 g (0.0041 mmol) del catalizador **8**. Al término de 1 hora de reacción, se precipita al polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

FT-IR: 3067 cm^{-1} (tensión antisimétrica C=C-H), 2959 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-H), 2850 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1781 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1716 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1597 cm^{-1} (tensión C=C), 1498 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1379 cm^{-1} (tensión C-N), 1291 cm^{-1} (vibración de deformación C=C-H), 1188 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 743 cm^{-1} (tensión C-C), 691 cm^{-1} (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.39-7.20 ppm (H aromáticos, m, 5H); 6.04 ppm (H-C=C *trans*, s, 2H); 5.8 ppm (H-C=C *cis*, s, 2H); 5.15 ppm (H-C-C=C *cis*, s, 2H); 4.61 ppm (H-C-C=C *trans*, s, 2H); 3.34 ppm (H-C-C=O, s, 2H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 174.8 ppm (C=O); 131.5 ppm (C=C *cis*); 131.1 ppm (C=C *trans*); 129.2 ppm (C-N); 128.8, 126.5, 126.3 ppm (CH aromáticos); 81.1 ppm (CH-C=O); 53.4 ppm (CH-C=C *cis*); 52.2 ppm (CH-C=C *trans*).

Poli(exo-N-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2b. En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1 g (4.05 mmol) de **1b** en 4.0 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionan 0.0034 g (0.004 mmol) del catalizador **8**. Al término de 1 hora de reacción, se precipita al polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

FT-IR: 3017 cm^{-1} (tensión antisimétrica C=C-H), 2933 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-H), 2857 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1774 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1701 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1560 cm^{-1} (tensión C=C), 1452 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1372 cm^{-1} (tensión C-N), 1345 cm^{-1} (vibración de deformación C=C-H), 1188 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 754 cm^{-1} (tensión C-C).

RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): 6.06 ppm (H-C=C *trans*, s, 2H); 5.77 ppm (H-C=C *cis*, s, 2H); 5.05 ppm (H-C-N, t, 1H); 4.45 ppm (H-C-C=C *cis*, s, 2H); 3.92 ppm (H-C-C=C *trans*, s, 2H); 3.25 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.11-2.08 ppm (H_{eq} -C-C-N, d, 2H); 1.81 ppm (H_{ax} -C-C-N, s, 2H); 1.67-1.61 ppm (CH_2 en posición 4 del ciclohexilo, d, 2H); 1.32- 1.21 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 176.0 ppm (C=O); 131.3 ppm (C=C *cis*); 128.2 ppm (C=C *trans*); 81.5 ppm (CH-C=O); 53.3 ppm (C-N); 52.3 ppm (CH-C=C *cis*); 52.0 ppm (CH-C=C *trans*); 29.0, 26.0, 25.2 ppm (CH_2 del grupo ciclohexilo).

Poli(exo-N-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2c. En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1 g (3.34 mmol) de **1c** en 6 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionan 0.0028 g (0.0033 mmol) del catalizador **8**. Al término de 1 hora de reacción, se precipita al polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

FT-IR: 2936 cm^{-1} (tensión antisimétrica C=C-H), 2908 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-H), 2851 cm^{-1} (tensión simétrica C-H), 1774 cm^{-1} (vibración antisimétrica C=O), 1701 cm^{-1} (vibración simétrica C=O), 1560 cm^{-1} (tensión C=C), 1458 cm^{-1} (vibración de deformación C-H), 1336 cm^{-1} (tensión C-N), 1304 cm^{-1} (vibración de deformación C=C-H), 1155 cm^{-1} (tensión antisimétrica C-O-C), 752 cm^{-1} (tensión C-C).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.02 ppm (H-C=C *trans*, s, 2H); 5.74 ppm (H-C=C *cis*, s, 2H); 5.02 ppm (H-C-C=C *cis*, s, 2H); 4.45 ppm (H-C-C=C *trans*, s, 2H); 3.12 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.39 ppm (H-C-C-N, d, 6H); 2.11 ppm (H-C-C-C-N, s, 3H); 1.76-1.64 ppm (CH₂, m, 6H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 177.1 ppm (C=O); 132.1 ppm (C=C *cis*); 131.0 ppm (C=C *trans*); 81.7 ppm (CH-C=O); 61.3 ppm (C-N); 53.2 ppm (CH-C=C *cis*); 52.2 ppm (CH-C=C *trans*); 39.2, 36.1 ppm (CH₂ del grupo adamantilo); 29.8 ppm (CH del grupo adamantilo).

3.4 Síntesis de copolímeros al azar

Todos los copolímeros se prepararon de manera similar. A continuación se detalla la metodología utilizada para el copolímero 50/50 y su correspondiente caracterización.

Copoli(*exo-N*-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxilimida / norbornileno) 3a. En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 1 g (4.15 mmol) de **1a** y 0.40 g de norbornileno en 8.4 ml de 1,2-dicloroetano. La mezcla se mantiene con agitación y posteriormente se adicionan 0.0071 g (0.0084 mmol) del catalizador **8**. La reacción se efectúa a temperatura ambiente durante 1 hora. A continuación, el polímero se precipita en un exceso de metanol y se purifica por reprecipitación. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto ahulado, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

FT-IR: 2997 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C=C-H), 2940 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-H), 2854 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1775 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1716 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1555 cm⁻¹ (tensión C=C), 1498 cm⁻¹ (vibración de deformación C-H), 1376 cm⁻¹ (tensión C-N), 1308 cm⁻¹ (vibración de deformación C=C-H), 1178 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-O-C), 740 cm⁻¹ (tensión C-C), 691 cm⁻¹ (vibración fuera del plano C-H aromáticos).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.25-7.47 ppm (H aromáticos, m, 5H); 6.15 ppm (H-C=C *trans* de **1a**, s, 2H); 5.88 ppm (H-C=C *cis* de **1a**, m, 2H); 5.64 ppm (H-C-C=C *cis* de **1a**, m, 2H); 5.35 ppm (H-C-C=C *trans* de **1a**, d, 2H); 4.59 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 4.46 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, m, 2H); 3.35 ppm (H-C-C=O, m, 2H); 2.58 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, m, 2H); 2.44 ppm (H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 2.06-1.72 ppm (=C-C-CH₂-C=, m, 2H); 1.60-1.0 ppm (H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 174.6 ppm (C=O); 140.2 ppm (C=C *cis* de **1a**); 139.7 ppm (C=C *trans* de **1a**); 133.0 ppm (C=C *cis* de norbornileno); 131.0 ppm (C=C *trans* de norbornileno); 129.2 ppm (C-N); 128.7, 126.3, 125.6 ppm (CH aromáticos); 82.5 ppm (CH-C=O); 52.7 ppm (CH-C=C *cis* de **1a**); 52.5 ppm (CH-C=C *trans* de **1a**); 43.1 ppm (CH-C=C *cis* de norbornileno); 42.7 ppm (CH-C=C *trans* de norbornileno); 40.6 ppm (H₂C-C-C=C); 32.2 ppm (CH₂-CH₂).

Copoli(exo-N-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxilimida / norbornileno) **3b.** El procedimiento para la síntesis de este copolímero es el mismo que se utilizó para la síntesis de **3a**.

FT-IR: 2995 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C=C-H), 2942 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-H), 2864 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1774 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1700 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1560 cm⁻¹ (tensión C=C), 1446 cm⁻¹ (vibración de deformación C-H), 1373 cm⁻¹ (tensión C-N), 1345 cm⁻¹ (vibración de deformación C=C-H), 1169 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-O-C), 750 cm⁻¹ (tensión C-C).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.12 ppm (H-C=C *trans* de **1b**, s, 2H); 5.89 ppm (H-C=C *cis* de **1b**, s, 2H); 5.05 ppm (H-C-N, t, 1H); 4.51 ppm (H-C-C=C *cis* de **1b**, s, 2H); 4.58 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 4.45 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, s, 2H); 3.95 ppm (H-C-C=C *trans* de **1b**, s, 2H); 3.22 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.69 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, s, 2H); 2.48 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, s, 2H); 2.11-1.98 ppm (H_{ax}-C-C-N, d, 2H); 1.81 ppm (=C-C-CH₂-C=, m, 2H); 1.76 ppm (H_{ax}-C-C-N, s, 2H); 1.65-1.58 ppm (CH₂ en posición 4 del

ciclohexilo, d, 2H); 1.51-1.01 (H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H); 1.32- 1.21 ppm (H-C-C-C-N, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 176.1 ppm (C=O); 141.3 ppm (C=C *cis* de **1b**); 139.4 ppm (C=C *trans* de **1b**); 141.3 ppm (C=C *cis* de norbornileno); 139.4 ppm (C=C *trans* de norbornileno); 81.3 ppm (CH-C=O); 53.4 ppm (C-N); 52.1 ppm (CH-C=C *cis* de **1b**); 51.9 ppm (CH-C=C *trans* de **1b**); 42.9 ppm (CH-C=C *cis* de norbornileno); 42.3 ppm (CH-C=C *trans* de norbornileno); 39.9 ppm (H₂C-C-C=C); 32.1 ppm (CH₂-CH₂); 28.9, 26.0, 25.2 ppm (CH₂ del grupo ciclohexilo).

Copol(exo-N-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida / norbornileno) **3b.** El procedimiento para la síntesis de este copolímero es el mismo que se utilizó para la síntesis de **3a**.

FT-IR: 2995 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C=C-H), 2941 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-H), 2864 cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1773 cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1700 cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1560 cm⁻¹ (tensión C=C), 1446 cm⁻¹ (vibración de deformación C-H), 1340 cm⁻¹ (tensión C-N), 1305 cm⁻¹ (vibración de deformación C=C-H), 1157 cm⁻¹ (tensión antisimétrica C-O-C), 756 cm⁻¹ (tensión C-C).

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 6.03 ppm (H-C=C *trans* de **1c**, s, 2H); 5.71 ppm (H-C=C *cis* de **1c**, s, 2H); 5.08 ppm (H-C-C=C *cis* de **1c**, s, 2H); 4.60 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 4.45 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, m, 2H); 4.44 ppm (H-C-C=C *trans* de **1c**, s, 2H); 3.15 ppm (H-C-C=O, d, 2H); 2.55 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, m, 2H); 2.43 ppm (H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 2.40 ppm (H-C-C-N, s, 6H); 2.10 ppm (H-C-C-C-N, s, 3H); 1.82 ppm (=C-C-CH₂-C-C=, m, 2H); 1.71 ppm (CH₂, m, 6H); 1.47-1.03 (H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 176.8 ppm (C=O); 140.3 ppm (C=C *cis* de **1c**); 139.7 ppm (C=C *trans* de **1c**); 132.5 ppm (C=C *cis* de norbornileno); 130.9 ppm (C=C *trans* de norbornileno); 82.9 ppm (CH-C=O); 61.2 ppm (C-N); 52.5 ppm (CH-C=C *cis* de **1c**); 52.0 ppm (CH-C=C *trans* de **1c**); 43.5 ppm (CH-C=C *cis* de

norbornileno); 42.9 ppm (CH-C=C *trans* de norbornileno); 40.7 ppm (H₂C-C-C=C); 32.1 ppm (CH₂-CH₂); 39.3, 36.1 ppm (CH₂ del grupo adamantilo); 29.9 ppm (CH del grupo adamantilo).

3.5 Síntesis de polímeros telequímicos

Poli(exo-N-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) con grupos terminales acetoxi. Relación 4:1 (4). En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 1 g (4.15 mmol) de **1a** y 0.17 ml de *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno en 4.15 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene a 55 °C con agitación. Posteriormente, se adicionan 0.0018 g (0.0021 mmol) del catalizador **8**. Al término de 12 horas de reacción, el polímero se precipita en exceso de metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto gelatinoso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.46-7.23 ppm (H aromáticos, m, 5H); 6.06 ppm (H-C=C *trans* de **1a**, s, 2H); 5.86-5.74 ppm (H-C=C *cis* de **1a** y H-C=C de grupo terminal, m, 4H); 5.15 ppm (H-C-C=C *cis* de **1a**, m, 2H); 4.68-4.57 ppm (H-C-C=C *trans* de **1a** y H-C-C=C de grupo terminal, m, 4H); 3.42 ppm (H-C-C=O de **1a**, s, 2H); 2.09 ppm (H-C-C=O de grupo terminal, s, 3H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 174.5 ppm (C=O de **1a**); 170.7 ppm (C=O de grupo terminal); 131.8 ppm (C=C *cis* de **1a**); 131.4 ppm (C=C *trans* de **1a**); 129.4 ppm (C-N); 129.2, 126.5, 126.3 ppm (CH aromáticos); 128.8 ppm (C=C *cis* de grupo terminal); 128.0 ppm (C=C *trans* de grupo terminal); 81.3 ppm (CH-C=O de **1a**); 63.2 ppm (CH-C=C de grupo terminal); 53.5 ppm (CH-C=C *cis* de **1a**); 52.4 ppm (CH-C=C *trans* de **1a**); 20.9 ppm (CH₃ de grupo terminal).

Polinorbornileno con grupos terminales acetoxi. Relación 4:1 (5). En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 1 g (10.6 mmol) de norbornileno

y 0.42 ml de *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno en 10.6 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene a 55 °C con agitación. Posteriormente, se adicionan 0.0045 g (0.0053 mmol) del catalizador **8**. Al término de 12 horas de reacción, el polímero se precipita en exceso de metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto gelatinoso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.85-5.73 ppm (H-C=C de grupo terminal, m, 2H); 5.35 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 5.20 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, d, 2H); 4.68 ppm (H-C-C=C *trans* de grupo terminal, d, 2H); 4.57 ppm (H-C-C=C *cis* de grupo terminal, d, 2H); 2.78 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, s, 2H); 2.44 ppm (H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 2.06 ppm (H-C-C=O de grupo terminal, m, 3H); 1.90-1.77 ppm (=C-C-CH₂-C-C=, m, 2H); 1.35-0.97 ppm (H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H).

RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 174.6 ppm (C=O de grupo terminal); 133.9 ppm (C=C *cis* de norbornileno); 133.1 ppm (C=C *trans* de norbornileno); 128.1 ppm (C=C *cis* de grupo terminal); 128.0 ppm (C=C *trans* de grupo terminal); 65.2 ppm (CH-C=C de grupo terminal); 43.4 ppm (CH-C=C *cis* de norbornileno); 42.1 ppm (CH-C=C *trans* de norbornileno); 38.7 ppm (H₂C-C-C=C); 33.1 ppm (CH₂-CH₂); 20.8 ppm (CH₃ de grupo terminal).

Polinorbornileno con grupos terminales cloro. Relación 4:1 (6). En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelven 1 g (10.6 mmol) de norbornileno y 0.28 ml de *cis*-1,4-dicloro-2-buteno en 10.6 ml de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene a 55 °C con agitación. Posteriormente, se adicionan 0.0045 g (0.0053 mmol) del catalizador **8**. Al término de 12 horas de reacción, el polímero se precipita en exceso de metanol. Finalmente, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto gelatinoso, soluble en cloroformo y 1,2-dicloroetano, entre otros.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): 5.70-5.46 ppm (H-C=C de grupo terminal, m, 2H); 5.28 ppm (H-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 5.14 ppm (H-C=C *cis* de norbornileno, d, 2H); 4.11 ppm (H-C-C=C *trans* de grupo terminal, d, 2H); 4.01 ppm (H-C-C=C *cis* de grupo terminal, d, 2H); 2.71 ppm (H-C-C=C *cis* de norbornileno, s, 2H); 2.37 ppm (H-C-C=C *trans* de norbornileno, s, 2H); 1.94-1.70 ppm (=C-C-CH₂-C-C=, m, 2H); 1.47-0.96 ppm (H-C-C-C= de norbornileno, m, 4H).
RMN-¹³C (75 MHz, CDCl₃): 134.2 ppm (C=C *cis* de norbornileno); 132.9 ppm (C=C *trans* de norbornileno); 124.2 ppm (C=C *cis* de grupo terminal); 124.0 ppm (C=C *trans* de grupo terminal); 45.5 ppm (CH-C=C de grupo terminal); 43.4 ppm (CH-C=C *cis* de norbornileno); 42.08 ppm (CH-C=C *trans* de norbornileno); 38.7 ppm (H₂C-C-C=C); 32.9 ppm (CH₂-CH₂).

3.6 Mediciones

Las espectroscopias de RMN-¹H y RMN-¹³C se efectuaron utilizando un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker Modelo Avance 400. Las muestras se disolvieron en CDCl₃ con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. La composición de los copolímeros se obtuvo a partir de los espectros de RMN-¹H. Para ello, se utilizaron las señales que aparecen en la región de los protones olefinicos: 6.15-5.88 ppm para el comonomero **1a**, 6.12-5.89 ppm para el comonomero **1b**, 6.03-5.71 ppm para el comonomero **1c** y 4.60-4.45 ppm para el comonomero de norbornileno.

En lo que respecta a la espectroscopia de infrarrojo, las muestras de los monómeros se prepararon en pastillas utilizando KBr como agente dispersante. Por otra parte, las muestras de los polímeros se utilizaron en forma de películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea se llevaron a cabo a través del análisis termomecánico (TMA) en un equipo TA Instrument modelo

2940. Las muestras se analizaron en forma de película cuyos espesores variaban entre 0.2-0.4 mm y a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

Las determinaciones de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno, en un equipo Du Pont modelo 951 con una cantidad de muestra entre 2-10 mg.

El análisis de los pesos moleculares y la polidispersidad se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) con un equipo Waters modelo 510C utilizando cloroformo como agente eluyente a 35 °C. Se utilizaron estándares de poliestireno como referencia.

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

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de monómeros

En los últimos años, los monómeros de norbornileno han llamado mucho la atención debido a su bajo costo, fácil funcionalización, pero sobre todo a su alta reactividad en la polimerización vía metátesis con apertura de anillo. Estos monómeros bicíclicos polimerizan rápidamente y en forma cuantitativa, sin reacciones intramoleculares secundarias ni subproductos mayoritarios. Los polímeros que se obtienen son amorfos y con alto peso molecular.^{71,72}

Últimamente, se han realizado investigaciones sobre nuevos polinorbornilenos con grupos antioxidantes, fluoresceína, cumarina, azufre y sales de amonio.⁸⁶⁻⁹² Así mismo, se han desarrollado polinorbornilenos iónicos que pueden aplicarse como membranas para la extracción y separación de metales pesados de aguas de desecho industrial y para la separación de los gases N_2 y O_2 del aire.⁹³ Los polímeros de estos norbornilenos presentan un coeficiente de permeabilidad y selectividad moderado para la separación de gases. Sin embargo, estos polinorbornilenos son inestables térmicamente.

En este trabajo se reporta la síntesis de nuevos derivados de norbornileno con grupos funcionales imida laterales y su polimerización con catalizadores de metátesis de nueva generación rutenio-carbeno. Los polímeros de norbornileno con grupos funcionales imida presentan mejores propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea, T_g , y temperatura de degradación más altas) que los polímeros de norbornileno sin funcionalizar. Estas propiedades térmicas son de gran interés no solo para la separación de gases, en particular para la separación de H_2S y CO_2 del gas natural sino también para la separación de diferentes hidrocarburos comercialmente importantes en la industria petroquímica.

Para la síntesis de los monómeros *exo-N*-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1a**, *exo-N*-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1b** y *exo-N*-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1c** se siguió la metodología reportada para la obtención de otros monómeros dicarboxiimida y que proporciona los mejores rendimientos.^{72,94,95} Primeramente, se llevó a cabo la reacción entre el anhídrido *exo*-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxílico con la amina correspondiente para formar ácido ámico y posteriormente se efectuó una deshidratación para obtener la imida cíclica (Fig. 16). Las olefinas bicíclicas obtenidas se caracterizan por tener una gran tensión de anillo que permite alcanzar altas velocidades de polimerización.

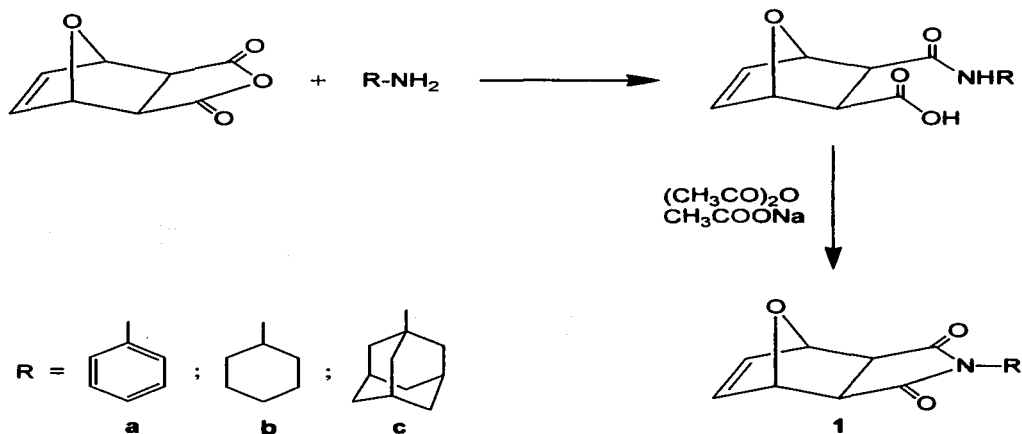


Fig. 16 Síntesis de los monómeros *exo-N*-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1a**, *exo-N*-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1b** y *exo-N*-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1c**.

Otro método para la preparación de estos monómeros consiste en hacer reaccionar anhídrido maleico con la amina correspondiente para formar ácido ámico y posteriormente llevar a cabo una deshidratación para la obtención de la

imida cíclica. Finalmente, se efectúa una reacción de Diels-Alder a alta temperatura (para favorecer la formación del isómero *exo*) entre el producto de la deshidratación anterior y furano como se observa en la figura 17.

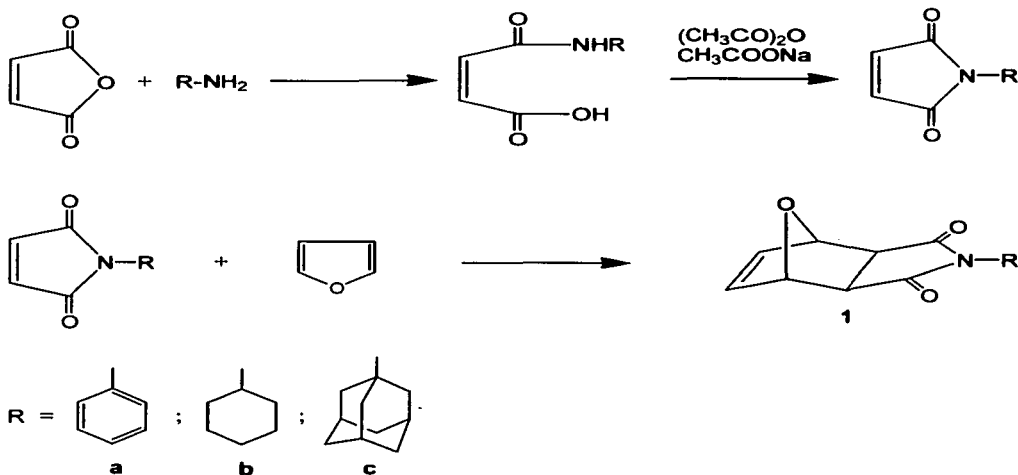


Fig. 17 Síntesis de los *exo*-isómeros **1a**, **1b** y **1c** a partir de anhídrido maleico.

Cuando la reacción se controla cinéticamente, el producto mayoritario de la reacción de Diels-Alder es el isómero *endo* (Fig. 18). Actualmente se ha reportado la síntesis de polímeros a partir de derivados *endo* de norbornileno (por polimerización vía metátesis con apertura de anillo) de bajo peso molecular y rendimiento.^{96,97}

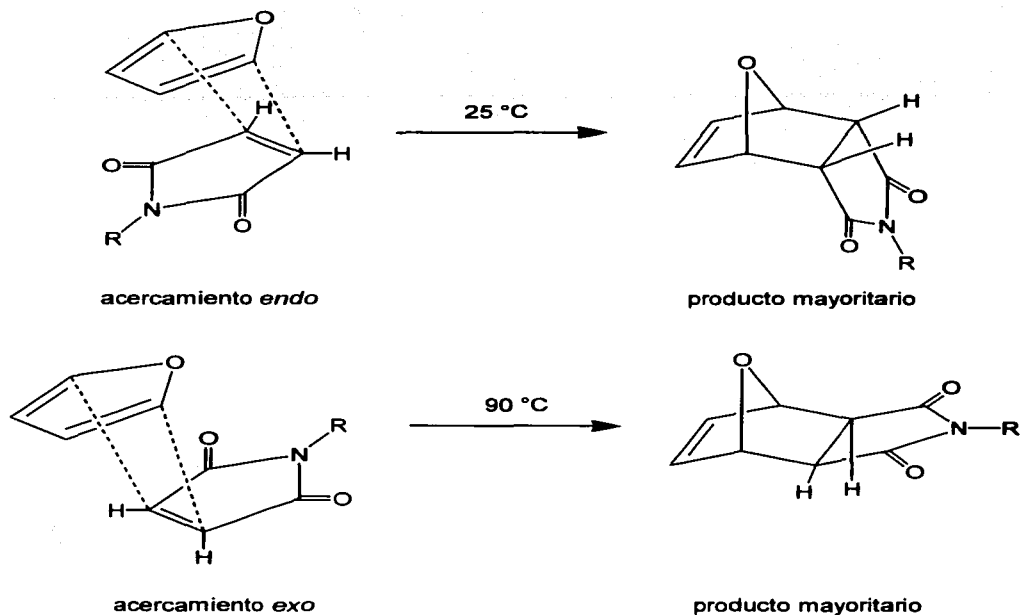


Fig. 18 Estereoisómeros de la reacción de Diels-Alder entre furano y N-R maleimida, R = fenil, ciclohexil, adamantil.

En la Tabla 1 se observan los rendimientos y puntos de fusión de los nuevos monómeros sintetizados. La estructura y pureza de los mismos fue determinada a partir de los espectros de IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y del análisis elemental, respectivamente. Los espectros de infrarrojo de los monómeros son muy similares y se observan las siguientes señales: entre 3064 cm⁻¹ y 3009 cm⁻¹ las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono, entre 1775 cm⁻¹ y 1693 cm⁻¹ las señales debidas tanto a la vibración antisimétrica como a la vibración simétrica del grupo carbonilo, entre 1380 cm⁻¹ y 1340 cm⁻¹ la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno y entre 1200 cm⁻¹

y 1164 cm^{-1} a la tensión del enlace C-O-C. En los espectros de RMN- ^{13}C se observa una señal entre 178-175 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo y una señal a 136 ppm debida al carbono del doble enlace. En el espectro de RMN- ^1H se confirma la presencia del doble enlace entre 6.56-6.47 ppm (Ver Anexo).

Monómero	Rendimiento (%)	T _f (°C)
1a	89	164-165
1b	82	132-133
1c	75	137-138

Tabla 1. Temperatura de fusión de las dicarboxiimidaz.

4.2 Síntesis de polímeros

Una vez obtenidos los monómeros se llevaron a cabo reacciones de homopolimerización (Fig. 19) con los catalizadores de alquilideno de rutenio **7** y **8** mostrados en la figura 15. Las polimerizaciones se efectuaron a diferentes concentraciones de monómero y diferentes relaciones molares de monómero/catalizador. Los resultados de las polimerizaciones con estos catalizadores se presentan en la Tabla 2.

Las polimerizaciones de los monómeros **1a**, **1b** y **1c** se realizaron con éxito utilizando ambos catalizadores los cuales mostraron actividades catalíticas muy similares para la polimerización vía metátesis con apertura de anillo. En general, se puede observar que los rendimientos de los polímeros se ven afectados cuando la polimerización se lleva a cabo a una concentración menor que 1 molar debido a que se requiere de una alta concentración de monómero durante el paso de iniciación. Por una parte, el rendimiento de las polimerizaciones es superior al 90% cuando se utilizan relaciones molares monómero/catalizador menores que 4000 y se ve afectado drásticamente cuando se utilizan relaciones molares mayores a

este valor. Lo anterior es aún más notorio cuando las polimerizaciones se realizan a baja concentración. Por otra parte, existe un incremento en el peso molecular a medida que la relación monómero/catalizador se incrementa, efecto que es de esperarse conforme disminuye la cantidad de catalizador debido a que existe una menor formación de centros activos que participen en la polimerización.

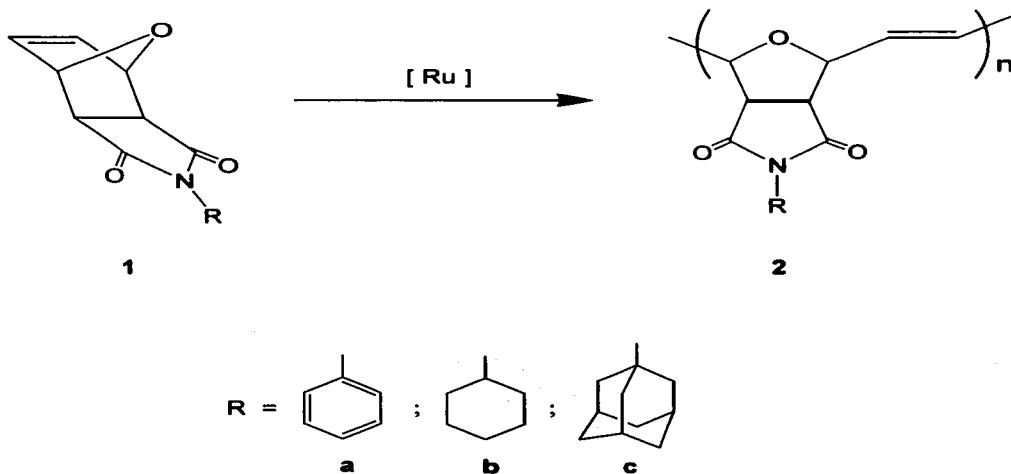


Fig 19 ROMP de los monómeros *exo-N*-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1a, *exo-N*-ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1b** y *exo-N*-adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida **1c**.**

La polidispersidad de los polímeros no es dependiente del catalizador utilizado. Sin embargo los mejores rendimientos y los más altos pesos moleculares se obtienen cuando se utiliza el catalizador **8** (Tabla 2).

TEST CON
 FALLA DE ORIGEN

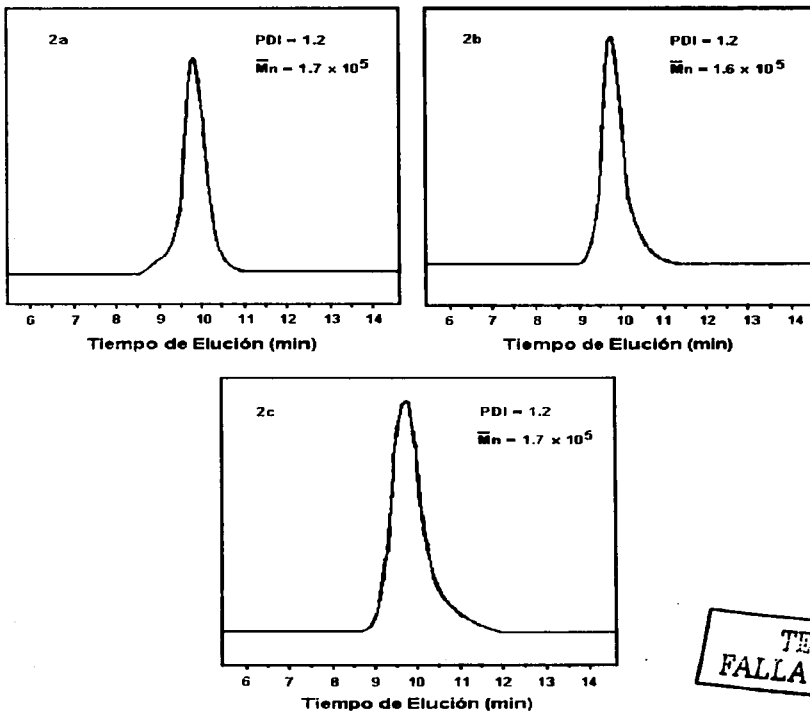
FALLA DE ORIGEN

No.	Monómero ^c	Mon/Cat (relación molar)	Catalizador	[M] mol / lt	Rendimiento (%)	Mn x 10 ⁻⁵	Mw / Mn
1	1a	1000	7	0.5	94	1.2	1.3
2	1a	1000	7	0.8	96	1.2	1.2
3	1a	1000	7	1.0	96	1.3	1.3
4	1a	1000	8	0.5	98	1.6	1.2
5	1a	1000	8	1.0	99	1.7	1.2
6	1a	4000	8	0.5	96	1.7	1.3
7	1a	4000	8	0.8	98	1.8	1.2
8	1a	4000	8	1.0	98	1.8	1.2
9	1a	4000	7	1.0	91	1.4	1.2
10	1a	10000	7	0.5	60	1.5	1.3
11	1a	10000	8	0.5	75	1.8	1.3
12	1b	1000	7	1.0	95	1.2	1.3
13	1b	1000	8	1.0	99	1.6	1.2
14	1b	4000	7	0.5	87	1.3	1.3
15	1b	4000	8	0.5	95	1.7	1.2
16	1b	10000	7	0.5	64	1.6	1.3
17	1b	10000	8	0.5	72	1.7	1.3
18	1c	1000	7	1.0	96	1.3	1.3
19	1c	1000	8	1.0	99	1.7	1.2
20	1c	4000	7	1.0	89	1.4	1.3
21	1c	4000	8	1.0	96	1.7	1.2
22	1c	10000	7	0.5	58	1.5	1.3
23	1c	10000	8	0.5	77	1.8	1.3

^cDisolvente: 1,2-dicloroetano; Temperatura de reacción: 25 °C; Tiempo de reacción: 1 hr.

Tabla 2. Condiciones de polimerización de los monómeros 1a, 1b y 1c.

En la Tabla 3 se muestran algunas propiedades de los homopolímeros **2a**, **2b** y **2c**. Estas polymerizaciones se efectuaron utilizando los dos catalizadores disponibles (**7** y **8**) a una relación molar monómero/catalizador de 1000 y a una concentración de monómero de 1 mol/lit. Bajo estas condiciones de polymerización se obtuvieron excelentes resultados entre los que destacan pesos moleculares del orden de 10^5 e índices de polidispersidad cercanos a la unidad (Fig. 20).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 20 GPC de los homopolímeros **2a**, **2b** y **2c**, respectivamente.

Monómero ^a	Catalizador ^b	Rendimiento %	Mn x 10 ⁻⁵ ^γ	Mw / Mn	% trans ^δ	Tg (°C)	Temperatura de Descomposición (°C) ^ε	Módulo de Young Mpa	Resistencia a la tensión Mpa
1a	7	96	1.3	1.3	70	170	368	1839	58.3
1a	8	99	1.7	1.2	50	172	370	1846	60.5
1b	7	95	1.2	1.3	71	121	382	1385	45.1
1b	8	99	1.6	1.2	53	122	382	1387	43.2
1c	7	96	1.3	1.3	68	196	371	1723	52.4
1c	8	99	1.7	1.2	48	198	374	1721	51.8

^a Concentración de monómero en dicloroetano: 1 mol/lit

^b Relación molar monómero/catalizador: 1000

^γ Determinado por GPC con estándares de poliestireno

^δ Determinado por RMN-¹H

^ε Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso, determinado por TGA

Tabla 3. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 2a, 2b y 2c.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la tabla anterior se puede observar que el homopolímero con mayor resistencia a la tensión es el que posee el grupo fenilo como sustituyente. Lo anterior se puede explicar en términos de interacciones electrónicas entre las cadenas que poseen tales grupos y que dan como consecuencia una película muy resistente a la ruptura. Además, el grupo fenilo es un sustituyente rígido y por consiguiente restringe la movilidad de las cadenas poliméricas.

El polímero que tiene al sustituyente más voluminoso, es decir, al grupo adamantilo, es aquél que presenta la mayor temperatura de transición vítrea. Esto último debido a que el movimiento segmental de las cadenas es aún más restringido que cuando el polímero contiene a los grupos fenilo ó ciclohexilo en su estructura. El polímero con el sustituyente ciclohexilo presenta los valores más bajos no solo en propiedades mecánicas sino también en la temperatura de transición vítrea (Fig. 21).

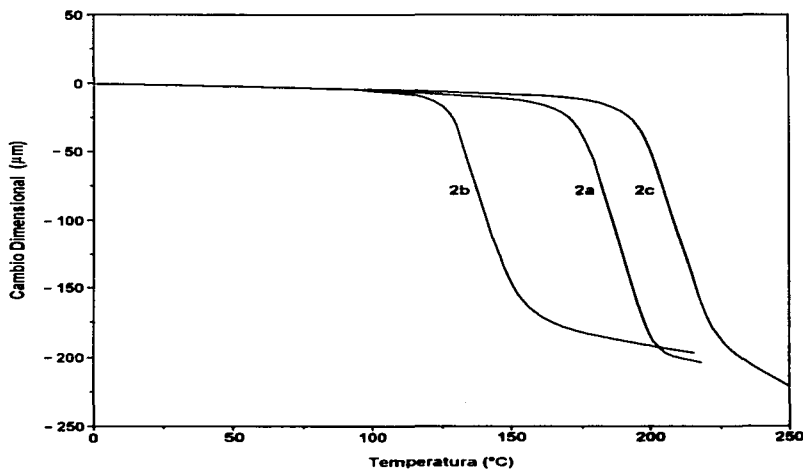


Fig. 21 Análisis termomecánico de los polímeros 2a, 2b y 2c.

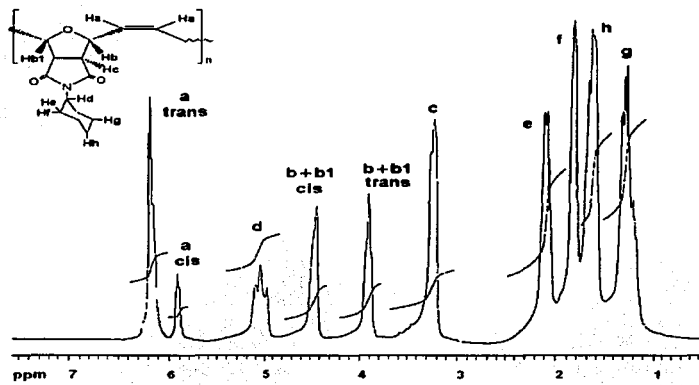
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de los espectros de IR de los homopolímeros sintetizados se confirma la presencia del grupo carbonilo entre 1781 cm^{-1} y 1701 cm^{-1} , en donde se observan dos señales asignadas a las vibraciones antisimétrica y simétrica de este grupo funcional. Así mismo, se observa la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno entre 1379 cm^{-1} y 1336 cm^{-1} . Entre 1597 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a la tensión del doble enlace carbono-carbono.

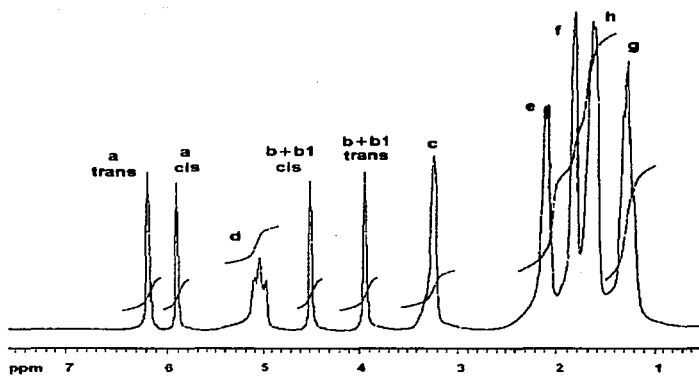
En los espectros de RMN- ^{13}C también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en $177\text{-}180\text{ ppm}$ y 132 ppm , respectivamente. En los espectros de RMN- ^1H se observan dos señales en 6.06 y 5.77 ppm correspondientes a los protones olefinicos con configuración *trans* y *cis*, respectivamente. La presencia de dobles enlaces carbono-carbono con configuración *trans* y *cis* también puede observarse en el espectro de RMN- ^{13}C . En la región de los carbonos olefinicos se observan dos señales, una en 131.3 ppm correspondiente al doble enlace con configuración *cis* y otra en 128.2 ppm para el doble enlace con configuración *trans*.

El contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en los polímeros sintetizados fue determinado a partir de los espectros de RMN- ^1H y se encontró un valor aproximado de 30% cuando el polímero era obtenido utilizando el catalizador **7** y de 50% cuando era obtenido utilizando el catalizador **8** (Fig. 22). Se sabe que la mayoría de los polímeros preparados utilizando catalizadores con base en rutenio tienen un alto contenido de dobles enlaces con configuración *trans*.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Numerosos estudios experimentales han demostrado que el contenido de dobles enlaces con configuración *cis* en la cadena polimérica depende en mayor grado de los efectos estéricos de los ligantes en el metal.¹ Ligantes voluminosos (como el que presenta el catalizador **8** utilizado en esta investigación) incrementan el contenido de dobles enlaces *cis* en el polímero (Tabla 3).



(a)



(b)

Fig. 22 Espectro de RMN-¹H del polímero **2b**, (a) obtenido con el catalizador **7** (71% trans) y (b) obtenido con el catalizador **8** (53% trans).

TESIS CON
LLA DE ORIGEN

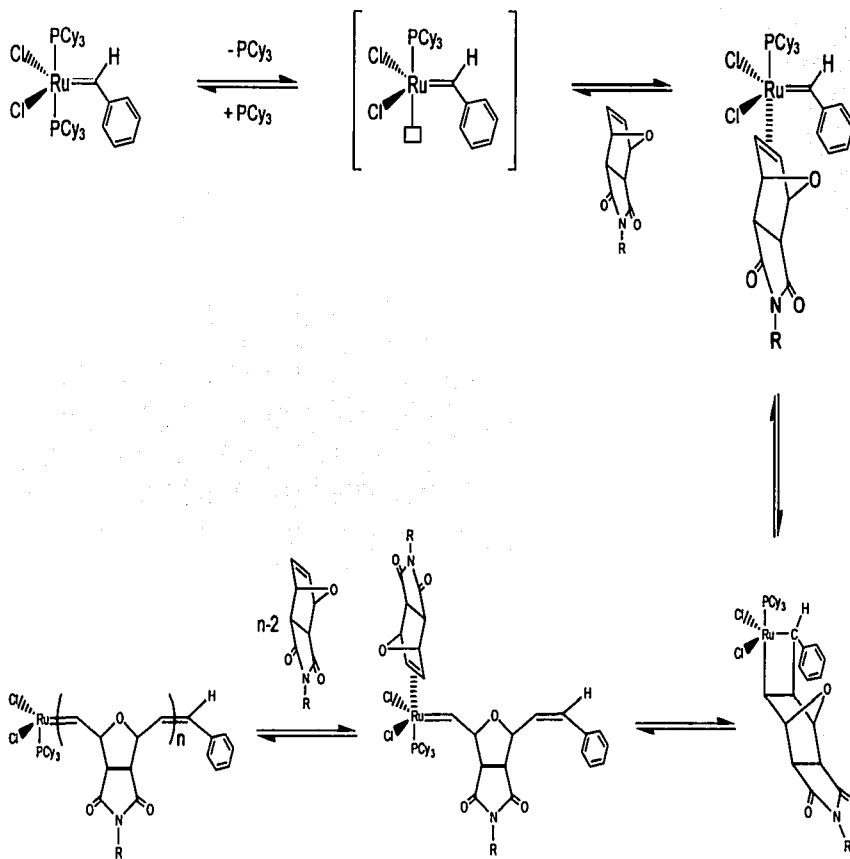


Fig. 23 Mecanismo de ROMP del monómero *exo*-N-R-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboximida ($R = \text{fenil, ciclohexil, adamantil}$) con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{CHPh}$ (7).

PREPARED
BY
LA DE ORIGEN

En la figura 23 se presenta el mecanismo de polimerización por metátesis con apertura de anillo de los monómeros *exo-N-R-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida* (R = fenil, ciclohexil, adamantil) utilizando el catalizador de alquilideno de rutenio **7**. Este mecanismo fue propuesto por Grubbs y colaboradores después de realizar numerosos estudios cinéticos con una gran variedad de catalizadores del tipo $Ru=CHR'L(PR_3)(X)_2$.¹⁰¹⁻¹⁰³ 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 triciclohexilfosfina.¹⁰⁴

4.3 Síntesis de copolímeros

Las reacciones de copolimerización de los monómeros *exo-N-fenil*, *exo-N-ciclohexil* y *exo-N-adamantil 7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida* con norbornileno (Fig. 24) se realizaron con las condiciones de reacción optimizadas para la homopolimerización con los catalizadores **7** y **8**. Los monómeros **1a**, **1b** y **1c** no muestran diferencia en reactividad hacia la copolimerización con norbornileno y se obtuvieron polímeros con excelentes rendimientos (97-99%) y altos pesos moleculares ($1.4 - 1.8 \times 10^5$).

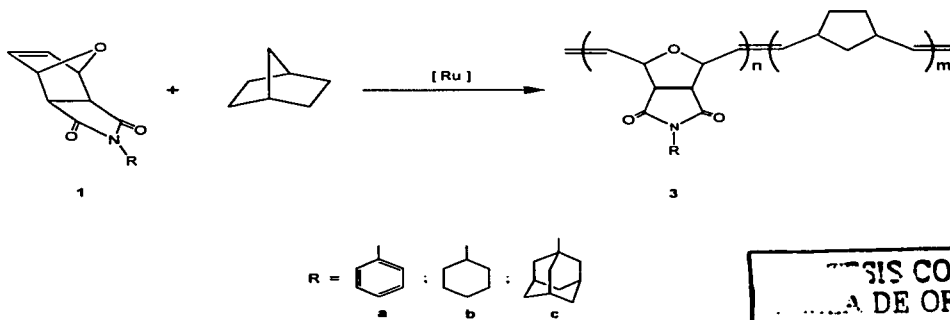


Fig. 24 Copolimerización de los monómeros *exo-N-fenil*, *exo-N-ciclohexil* y *exo-N-adamantil 7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida* con norbornileno.

Los espectros de IR de los copolímeros son muy similares a sus correspondientes homopolímeros. A partir de ellos se confirmó la presencia del grupo carbonilo entre 1775 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} . Así mismo, se observa la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno en $1376\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de RMN- ^{13}C y RMN- ^1H también son muy similares a los espectros de los homopolímeros con la diferencia de algunas señales adicionales correspondientes al comonomero de norbornileno que se describen a continuación: Por una parte, en el espectro de RMN- ^{13}C se observa la señal correspondiente al doble enlace *cis* aproximadamente en 133.0 ppm mientras que la señal del doble enlace *trans* se observa en 131.0 ppm . Por otra parte, en el espectro de RMN- ^1H las señales *cis* y *trans* del doble enlace se observan en 4.46 ppm y 4.59 ppm , respectivamente (Ver Anexo).

Los copolímeros obtenidos presentan un porcentaje de incorporación del comonomero imida prácticamente igual al porcentaje de alimentación. La composición de los copolímeros se determinó a partir de los espectros de RMN- ^1H . Para ello se utilizó la integración de las señales correspondientes a los protones olefinicos de las dicarboxiimidias ($6.15\text{--}5.88\text{ ppm}$) y las señales olefinicas correspondientes al norbornileno ($4.59\text{--}4.46\text{ ppm}$).

Todos los polímeros presentan una dependencia lineal de la temperatura de transición vítrea (T_g) con respecto a la concentración de la dicarboxiimida en el copolímero (Fig. 25). El hecho de que sólo presenten un valor de T_g indica que los copolímeros formados son al azar y no en bloque. Los valores de T_g de los copolímeros se encuentran dentro del rango delimitado por la T_g del polinorbornileno y la T_g de los homopolímeros **2a**, **2b** y **2c**. Además, en las Tablas 4, 5 y 6 se puede observar que la temperatura de descomposición de los copolímeros no se ve afectada en gran medida por la concentración del comonomero dicarboxiimida en cada una de las series de copolímeros.

En la figura 26 se puede observar que las propiedades mecánicas de los copolímeros, al igual que la T_g , también presentan una dependencia lineal con respecto a la concentración del comonómero dicarboxiimida en el copolímero.

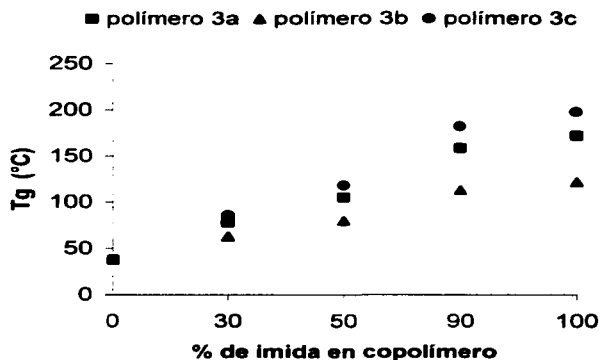


Fig. 25 Dependencia de la T_g con respecto a la concentración del monómero dicarboxiimida en el copolímero.

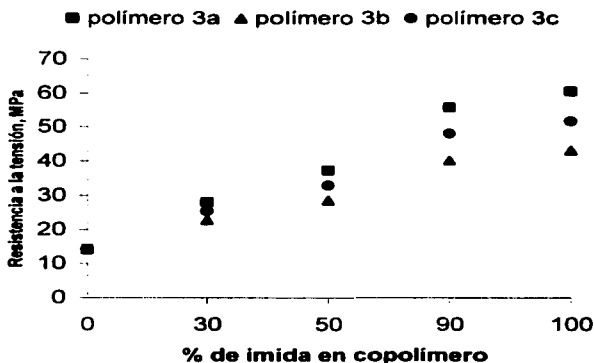
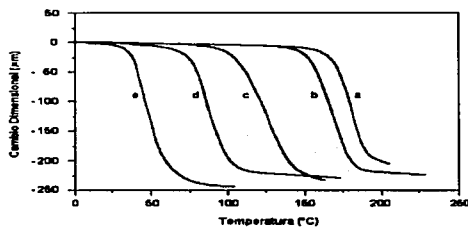


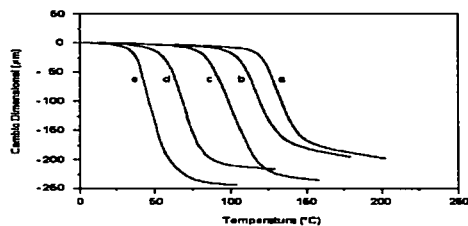
Fig. 26 Dependencia de las propiedades mecánicas con respecto a la concentración del monómero dicarboxiimida en el copolímero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

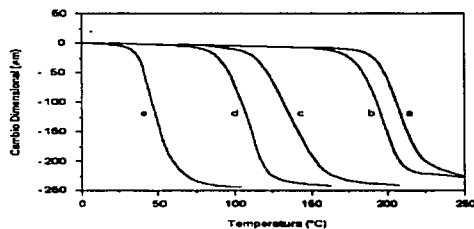
La figura 27 muestra los análisis termomecánicos de las series de copolímeros **3a**, **3b** y **3c** correspondientes a las siguientes relaciones molares de monómero norbornilén-dicarboxiimida / norbornileno: (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 50/50, (d) 30/70 y (e) 0/100.



(1)



(2)



(3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 27 TMA de las series de copolímeros **3a** (1), **3b** (2) y **3c** (3).

% de Imida en copolímero ^a	Tg (°C) ^b	T de inicio de descomposición (°C) ^c	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a la tensión (Mpa)	Rendimiento (%)	M _n x 10 ^{-3d}	M _w / M _n
0	38	417	185	14.1	98	1.5	1.4
30	78	402	683	28.1	98	1.6	1.2
50	105	393	1015	37.3	99	1.8	1.3
90	158	374	1680	55.8	98	1.6	1.4
100	172	370	1846	60.5	99	1.7	1.2

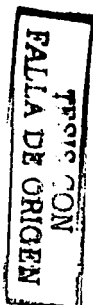
^a Determinado por RMN-¹H

^b Determinado por TMA

^c Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso, determinado por TGA

^d Determinado por GPC con estándares de poliestireno

Tabla 4. Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3a.



% de Imida en copolímero ^a	Tg (°C) ^b	T de inicio de descomposición (°C) ^c	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a la tensión (Mpa)	Rendimiento (%)	M _n x 10 ^{-5d}	M _w / M _n
0	38	417	185	14.1	98	1.5	1.4
30	63	406	545	22.8	97	1.4	1.2
50	80	399	786	28.6	99	1.6	1.3
90	113	385	1266	40.2	98	1.7	1.2
100	122	382	1387	43.2	99	1.6	1.2

^a Determinado por RMN-¹H

^b Determinado por TMA

^c Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso, determinado por TGA

^d Determinado por GPC con estándares de poliestireno

Tabla 5. Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3b.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

% de Imida en copolímero ^a	T _g (°C) ^b	T de inicio de descomposición (°C) ^c	Módulo de Young (Mpa)	Resistencia a la tensión (Mpa)	Rendimiento (%)	M _n x 10 ^{-5d}	M _w / M _n
0	38	417	185	14.1	98	1.5	1.4
30	86	404	646	25.4	97	1.7	1.2
50	118	395	953	32.9	98	1.7	1.2
90	182	378	1567	48.1	99	1.8	1.3
100	198	374	1721	51.8	99	1.7	1.2

^a Determinado por RMN-¹H

^b Determinado por TMA

^c Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso, determinado por TGA

^d Determinado por GPC con estándares de poliestireno

Tabla 6. Propiedades térmicas y mecánicas del copolímero 3c.

TFSIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.4 Propiedades de permeabilidad y selectividad de copolímeros con respecto a gases

Una de las aplicaciones más importantes de las membranas poliméricas es la separación de gases. La tecnología de membranas se utiliza para obtener a partir del aire las atmósferas oxidantes y reductoras usadas en procesos industriales. Esta tecnología se utiliza, además, en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, la separación del hidrógeno y helio del gas natural, desodorización del gas natural, recuperación del hidrógeno en procesos químicos tales como la síntesis del amoníaco, etc.¹⁰⁵

Muchas de las membranas utilizadas hoy en día en procesos de separación de gases son poliimididas, polisulfonas, policarbonatos, entre otros. En nuestro laboratorio estamos trabajando en el desarrollo de polímeros que contienen grupos laterales imida. Concretamente se han sintetizado y polimerizado los nuevos monómeros *exo-N*-adamantil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida, *exo-N*-ciclohexil - norbornilen - 5 , 6 -dicarboxiimida y *exo - N* - fenil - norbornilen - 5 , 6 -dicarboxiimida. Se determinó que estos materiales exhibían muy buenas propiedades de permeabilidad y eran eficaces para la separación selectiva de O₂/N₂, H₂/hidrocarburos y C₂H₄/C₂H₆, entre otros, lo que los hace muy atractivos para aplicaciones industriales.¹⁰⁶ Procediendo con esta línea de investigación en el presente trabajo se estudia el transporte de diferentes gases en membranas preparadas a partir de copoli(*exo-N*-fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida / norbornileno) (relación 50/50, **3a**). Lo anterior se llevó a cabo en colaboración con el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en Madrid, España.

Un proceso típico para la separación de gases con membranas se muestra en la figura 28. El flujo del gas a separar se alimenta al equipo a altas presiones donde el gas pasa a través de la membrana de un lado a otro. El lado opuesto de la membrana se mantiene a bajas presiones. La diferencia de presiones a través de

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

El grado de separación de los componentes está gobernado por la habilidad de la membrana para discriminar a los mismos. Una membrana separará gases sólo si algún componente pasa a través de ella más rápidamente que otros.¹⁰⁷

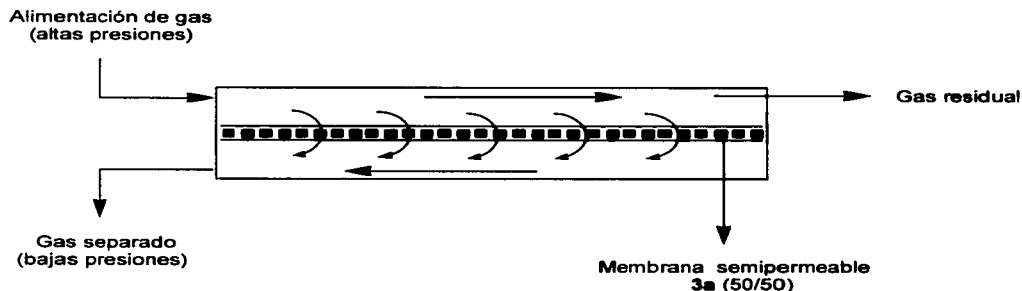


Fig. 28 Diagrama de separación de gases con membranas.

La figura 29 muestra la disminución de presión por efecto de la adsorción del CO_2 por la membrana a diferentes temperaturas. Se observa en todos los casos una caída muy rápida de la presión a tiempos cortos hasta que se alcanza un valor constante una vez que el potencial químico del gas en la cámara de baja presión se iguala con el de la cámara de alta presión.

El efecto de la desviación del gas del comportamiento ideal se muestra en la figura 30, donde se representa la concentración de CO_2 vs presión a 30°C y 60°C . Las líneas continuas y discontinuas corresponden a comportamiento real e ideal del gas, respectivamente. Se observa que a bajas presiones los resultados de adsorción obtenidos en los dos casos son similares mientras que estos valores difieren sensiblemente cuanto mayor es la presión y menor la temperatura.

En las figuras 30 y 31 se muestra la dependencia de la concentración con respecto a la presión para gases como CO_2 , metano, etano, etileno y propano. A partir de la figura 32 se deduce que los valores del coeficiente de solubilidad a una presión determinada varían en el siguiente orden: $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) \cong S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4)$. Este coeficiente de solubilidad disminuye a medida que aumenta la presión, alcanzando un valor constante a presiones medias.

Los valores de los coeficientes de permeabilidad a 30°C de CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , Ar , CO , H_2 , C_2H_6 y C_3H_8 se encuentran tabulados en la segunda columna de la tabla 7. Se observa que los valores extremos de P son 9.21 barrers y 0.12 barrers para H_2 y C_2H_6 , respectivamente. Las permeabilidades de los gases varían según el siguiente orden $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{Ar}) > P(\text{CO}) > P(\text{C}_2\text{H}_4) > P(\text{CH}_4) \cong P(\text{N}_2) > P(\text{C}_2\text{H}_6)$. La permeación depende de la solubilidad del gas en la membrana y su posterior difusión, por lo que S y D por separado ó combinados controlan la selectividad de las membranas vítreas.

Los valores de los coeficientes de difusión a 30°C de los gases en la membrana se indican en la columna 3 de la tabla 7. Se observa que el hidrógeno tiene el coeficiente de difusión mayor mientras que el propano es el gas que exhibe el coeficiente de difusión más bajo. Los coeficientes de difusión siguen el siguiente orden: $D(\text{H}_2) > D(\text{O}_2) > D(\text{Ar}) > D(\text{CO}_2) \cong D(\text{N}_2) > D(\text{CO}) > D(\text{CH}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_4) > D(\text{C}_2\text{H}_6) > D(\text{C}_3\text{H}_8)$. La comparación de los coeficientes de solubilidad y de difusión

sugiere que este último parámetro es el responsable de la elevada permeación de H₂ a través de la membrana.

El coeficiente de solubilidad también se define como el cociente entre el coeficiente de permeabilidad y el de difusión. Los valores de los coeficientes de solubilidad se encuentran tabulados en la columna 4 de la tabla 7. Se observa que los coeficientes de solubilidad siguen la siguiente tendencia: S(CO₂) > S(C₂H₄) ≅ S(C₂H₆) > S(CH₄) > S(CO) > S(O₂) ≅ S(Ar) > S(N₂).

La difusión en el estado vítreo ocurre a través de canales formados por fluctuaciones ocasionales de las cadenas poliméricas que conectan cavidades vecinas. El paso del difusor a través de estos canales será tanto más factible cuanto menor sea el radio cinético de las moléculas del difusor. Los valores del logaritmo natural del coeficiente de difusión se representan en función del radio cinético de los gases difusores en la figura 33. La representación muestra que los valores del coeficiente de difusión guardan una concordancia aceptable con los radios cinéticos de las moléculas del gas difusor en el sentido que cuanto mayor es el radio, menor es el coeficiente de difusión. Con la excepción del dióxido de carbono, los coeficientes de difusión caen en una línea recta. Las interacciones repulsivas entre las moléculas polares de CO₂ y las matrices polares pueden ser responsables del relativamente pequeño coeficiente de difusión de este gas en la matriz objeto de estudio.

El coeficiente de selectividad de una membrana para un gas A, con respecto a otro B, se define como.

$$\alpha (A / B) = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{D(A)}{D(B)} \frac{S(A)}{S(B)} \quad \dots (1)$$

donde

- P = coeficiente de permeabilidad
- D = coeficiente de difusión
- S = coeficiente de solubilidad

Como se ha mencionado con anterioridad, la tecnología de membranas se utiliza para separar el hidrógeno de hidrocarburos. Los valores de $\alpha(H_2/B)$ se representan en la figura 34 frente al coeficiente de permeabilidad de los demás gases (B). Se observa que la membrana es altamente eficiente para separar el hidrógeno de los demás gases, a pesar de la baja solubilidad del hidrógeno en la matriz. En este caso el coeficiente de difusión es el responsable de las características separadoras del hidrógeno con respecto a los demás gases. Nótese que $D(H_2) / D(B)$ alcanza un valor máximo de 1436 para C_2H_6 y mínimo de 33 para O_2 . Es conveniente señalar que la membrana también presenta muy buenas características para la separación del nitrógeno y oxígeno. Por otra parte, debido a los elevados coeficientes de permeabilidad del H_2 y del CO_2 , para esta membrana en particular, el coeficiente de selectividad alcanza un valor mínimo para llevar a cabo la separación de los dos gases mencionados anteriormente.

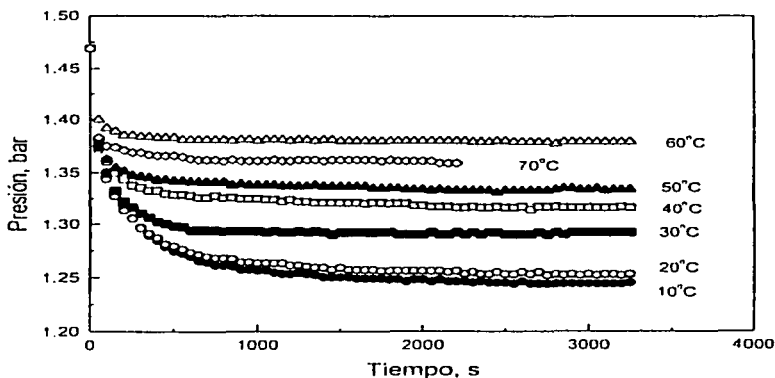


Fig. 29 Variación de la presión de CO_2 en la cámara por efecto de la adsorción de gas en la muestra en el intervalo de temperatura de $10\text{ }^{\circ}C$ a $70\text{ }^{\circ}C$.

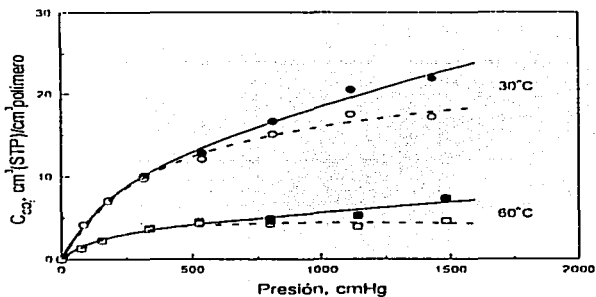


Fig. 30 Variación de la concentración de CO_2 adsorbido en la membrana en función de la presión de ensayo para dos temperaturas (30°C y 60°C).

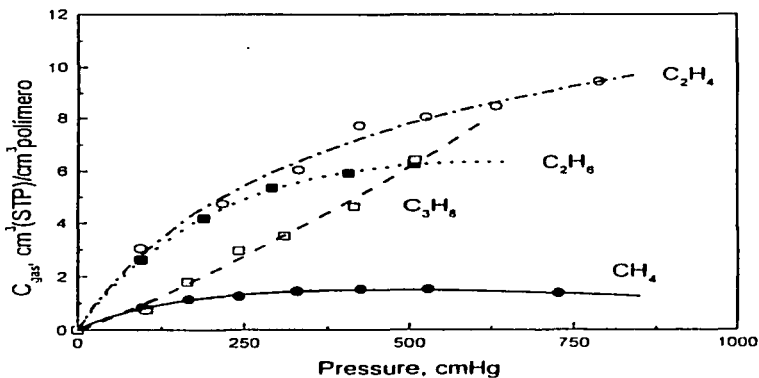


Fig. 31 Variación de la concentración de metano, etano, etileno y propano adsorbidos en la membrana en función de la presión del gas ensayada y a una temperatura de 30°C .

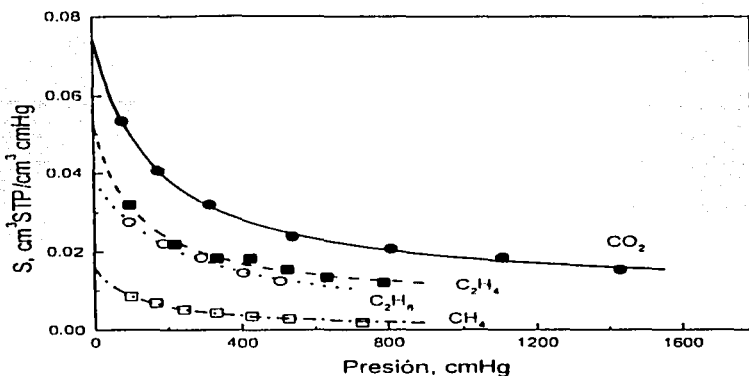


Fig. 32 Variación de la solubilidad de CO₂, metano, etano y etileno a 30 °C en función de la presión de ensayo.

Gas	P (barrers)	D x 10 ⁸ (cm ² /s)	S x 10 ³ (cm ³ (STP)/cm ³ cmHg)
CO ₂	6.14	1.50	40.97
O ₂	0.99	3.94	2.51
N ₂	0.21	1.42	1.45
Ar	0.57	2.59	2.20
CO	0.38	1.03	3.67
H ₂	9.21	129.20	0.71
CH ₄	0.27	0.62	4.29
C ₂ H ₆	0.12	0.09	13.27
C ₂ H ₄	0.32	0.16	19.42
C ₃ H ₈	-	< 10 ⁻¹⁰	-

Tabla 7. Valores de los coeficientes de Permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S) de los diferentes gases a través de la membrana a 30 °C y 76 cmHg de presión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

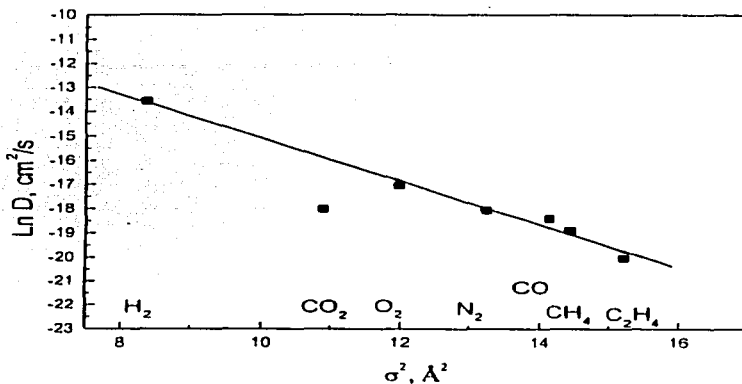


Fig. 33 Representación de los coeficientes de difusión de los gases a través de la membrana, obtenidos mediante experimentos a 30 °C y 76 cmHg, en función del diámetro cinético de los gases.

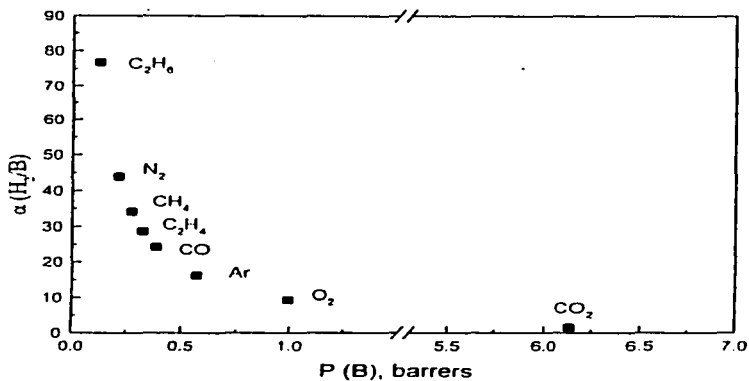


Fig. 34 Representación de la permselectividad entre hidrógeno y los demás gases ensayados en función de la permeabilidad del hidrógeno.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.5 Síntesis de polímeros telequéricos a partir de norbornileno

El norbornileno es una olefina bicíclica muy tensionada que exhibe una gran reactividad hacia la ROMP alcanzando en muy poco tiempo pesos moleculares tan altos que dificultan el procesamiento del material. Además, la reacción debe ser controlada cuidadosamente para evitar la reticulación del polímero.

Existen pocos reportes sobre la síntesis de polímeros telequéricos usando olefinas cíclicas tensionadas tales como el norbornileno.¹⁰⁸⁻¹¹² El polinorbornileno (PNB) presenta una estructura alargada que le permite absorber grandes cantidades de aceites y líquidos aromáticos, entre otros. Por otra parte, después de un proceso de entrecruzamiento, el material puede usarse en aplicaciones de amortiguamiento mecánico y como sellador.¹¹³ Estas propiedades hacen del PNB un material altamente deseable para usarse en copolímeros en bloque y redes poliméricas.

Adicionalmente, una amplia variedad de derivados de norbornileno pueden ser preparados a través de reacciones sencillas como Diels-Alder, lo que se traduce en una gran gama de polímeros telequéricos cada uno con propiedades adecuadas para una aplicación específica.

El uso de olefinas acíclicas, las cuales actúan como agentes de transferencia de cadena, es un método muy bien conocido para controlar el peso molecular de un polímero en la ROMP. El procedimiento experimental descrito con anterioridad en el capítulo III es análogo al previamente empleado para la síntesis de polibutadieno telequérico a partir de ciclooctadieno (COD) y un agente de transferencia de cadena (ATC) apropiado.^{84,85,114} El método requiere de bajas cantidades de catalizador y brinda un excelente control de los grupos terminales.

En el presente estudio se utilizaron el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (**9**) y el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (**10**). Los cuales son agentes de transferencia de cadena funcionalizados simétricamente (Fig. 35).



Fig. 35 Agentes de transferencia de cadena empleados en la síntesis de los polímeros telequéricos.

La oligomerización del monómero **1a** (Fig. 36) se llevó a cabo utilizando el catalizador **8** (relación monómero / catalizador = 2000) y el ATC **9** (relación monómero / ATC = 4) en 1,2-dicloroetano. La concentración inicial de monómero fue de 1 mol/lit y la reacción se efectuó a 55 °C (temperatura necesaria para que este tipo de reacciones alcance el equilibrio)⁸⁵ durante 12 hrs. A partir del espectro de RMN-¹H (Fig. 37) se determinó que el peso molecular del polímero (obtenido con 85% de rendimiento) era de 1277 g/mol considerando un promedio de dos grupos funcionales por cadena. Para ello se utilizaron las señales que aparecen en 6.0 y 5.7 ppm correspondientes a los protones olefinicos con configuración *trans* y *cis* de **1a**, respectivamente y la señal que aparece en 2.1 ppm correspondiente a los hidrógenos pertenecientes al CH₃ del grupo terminal. Este valor es cercano al esperado (1136 g/mol) si se efectuara una incorporación completa del monómero y del ATC en la cadena polimérica. El análisis de GPC indicó que el polímero presentaba un peso molecular de 1340 g/mol y un índice de polidispersidad de 2.2 (relativo a estándares de poliestireno en cloroformo). El contenido de dobles enlaces con configuración *trans* en la cadena polimérica fue de 51%, valor esperado cuando se efectúan polimerizaciones de oxanorbornilenos funcionalizados con el catalizador **8**.

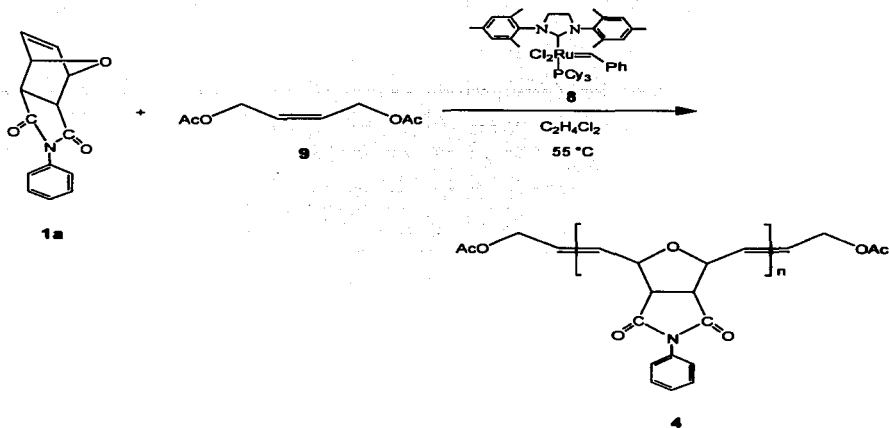


Fig. 36 Síntesis de Poli(exo-N-fenil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida) telequérico con grupos terminales acetoxi.

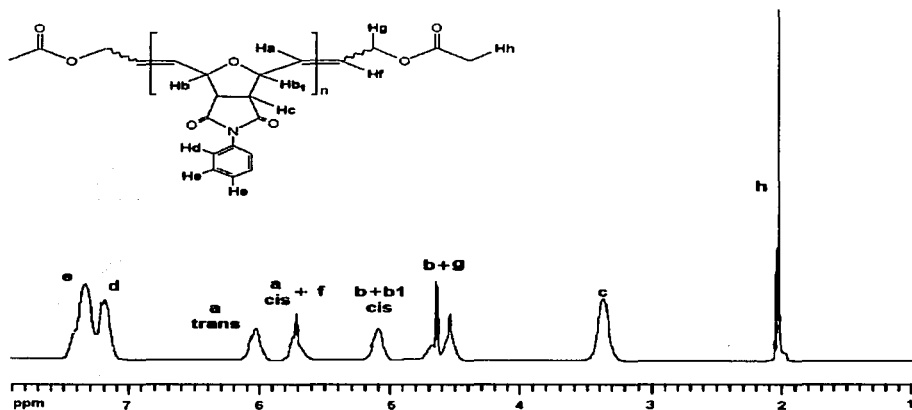


Fig. 37 Espectro de RMN-¹H de Poli(exo-N-fenil-7-oxanorbomilen-5,6-dicarboxiimida) telequérico con grupos terminales acetoxi.

La oligomerización de norbornileno utilizando el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (**9**) como ATC (relación norbornileno / ATC = 4) se efectuó utilizando el catalizador **8** (relación monómero / catalizador = 2000) a una concentración inicial de monómero de 1 mol/lit y a una temperatura de reacción de 55 °C durante 12 hrs. (Fig. 38). A partir del espectro de RMN-¹H (Fig. 39) se determinó que el peso molecular del polímero (obtenido con 85% de rendimiento) era de 626 g/mol considerando un promedio de dos grupos funcionales por cadena. Para ello se utilizaron las señales que aparecen en 5.4 y 5.2 ppm correspondientes a los protones olefinicos con configuración *trans* y *cis* de norbornileno, respectivamente así como las señales que aparecen en 4.7-4.5 ppm correspondiente a los hidrógenos pertenecientes al CH₂ del grupo terminal. Este valor es cercano al esperado (548 g/mol) si se efectuara una incorporación completa del monómero y del ATC en la cadena polimérica. El análisis de GPC indicó que el polímero presentaba un peso molecular de 651 g/mol y un índice de polidispersidad de 2.3 (relativo a estándares de poliestireno en cloroformo). El contenido de dobles enlaces con configuración *trans* en la cadena polimérica fue de 53%.

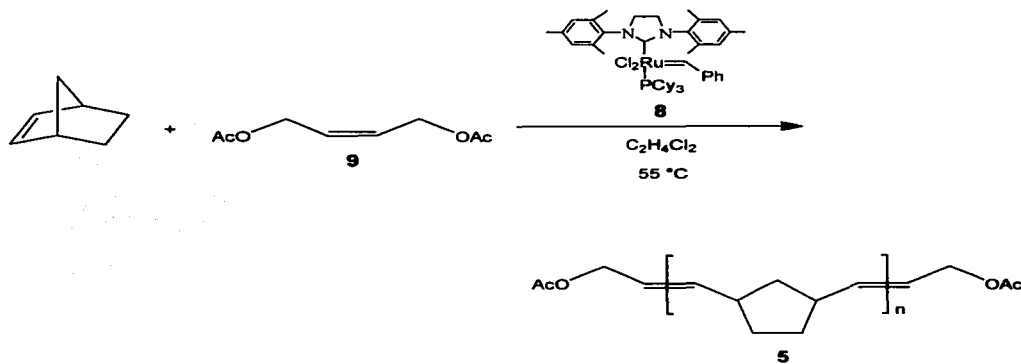


Fig. 38 Síntesis de polinorbornileno telequético con grupos terminales acetoxi.

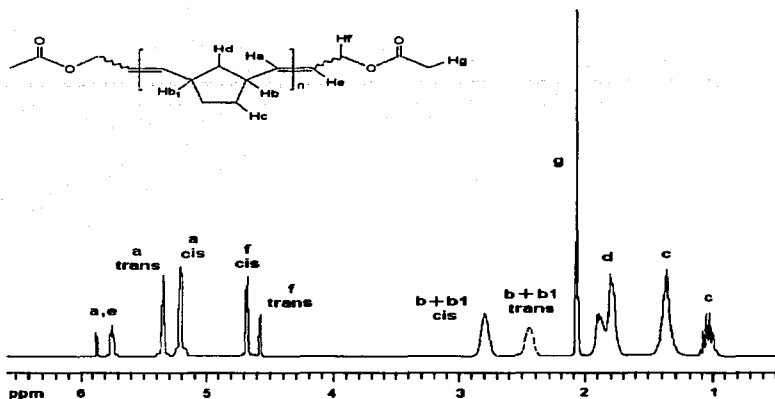


Fig. 39 Espectro de RMN-¹H de polinorbornileno telequérico con grupos terminales acetoxi.

La síntesis de macromonómeros de norbornileno utilizando el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (**10**) como ATC (relación norbornileno / ATC = 4) se efectuó utilizando el catalizador **8** (relación monómero / catalizador = 2000) a una concentración inicial de monómero de 1 mol/lit y a una temperatura de reacción de 55 °C durante 12 hrs. (Fig. 40). A partir del espectro de RMN-¹H (Fig. 41) se determinó que el peso molecular del polímero (obtenido con 89% de rendimiento) era de 540 g/mol considerando un promedio de dos grupos funcionales por cadena. Para ello se utilizaron las señales que aparecen en 5.35 y 5.21 ppm correspondientes a los protones olefinicos con configuración *trans* y *cis* de norbornileno, respectivamente así como las señales que aparecen en 4.11-4.01 ppm correspondiente a los hidrógenos pertenecientes al CH₂ del grupo terminal. Este valor es cercano al esperado (501 g/mol) si se efectuara una incorporación completa del monómero y del ATC en la cadena polimérica. El análisis de GPC indicó que el polímero presentaba un peso molecular de 615 g/mol y un índice de polidispersidad de 2.2 (relativo a estándares de poliestireno en cloroformo). El contenido de dobles enlaces con configuración *trans* en la cadena polimérica fue de 52%.

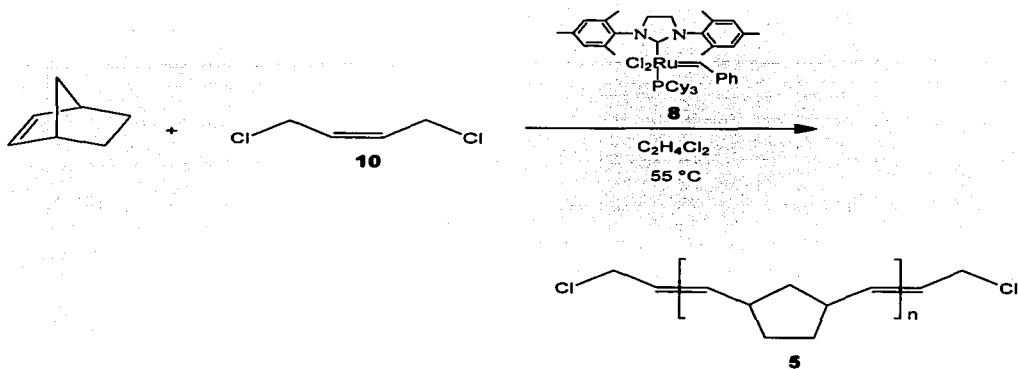


Fig. 40 Síntesis de polinorbileno telequérico con grupos terminales cloro.

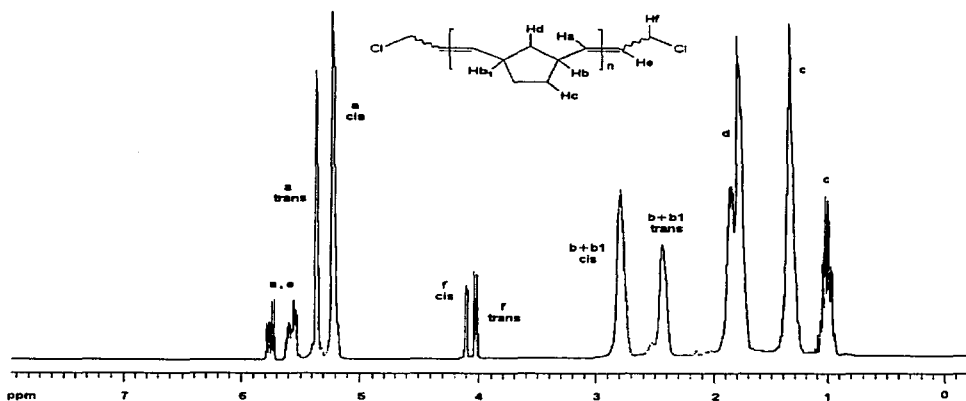


Fig. 41 Espectro de RMN-¹H de polinorbileno telequérico con grupos terminales cloro.

En la figura 42 se presenta el mecanismo que conduce a la formación de Poli(*exo-N-R-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida*) telequérico con grupos terminales acetoxi (R = fenil, ciclohexil, adamantil). La Tabla 8 presenta algunos ejemplos de la ROMP de monómeros en presencia de un ATC. En ella se puede observar la proximidad existente entre los pesos moleculares teórico y experimentales que reflejan la alta eficacia de esta reacción. Además, es importante notar que los índices de polidispersidad de cada polímero son cercanos a 2 (Fig. 43). La polimerización de metátesis con transferencia de cadena se aproxima a una polimerización por pasos cuyo índice de polidispersidad es cercano a 2 cuando se tiene una alta conversión de monómero.

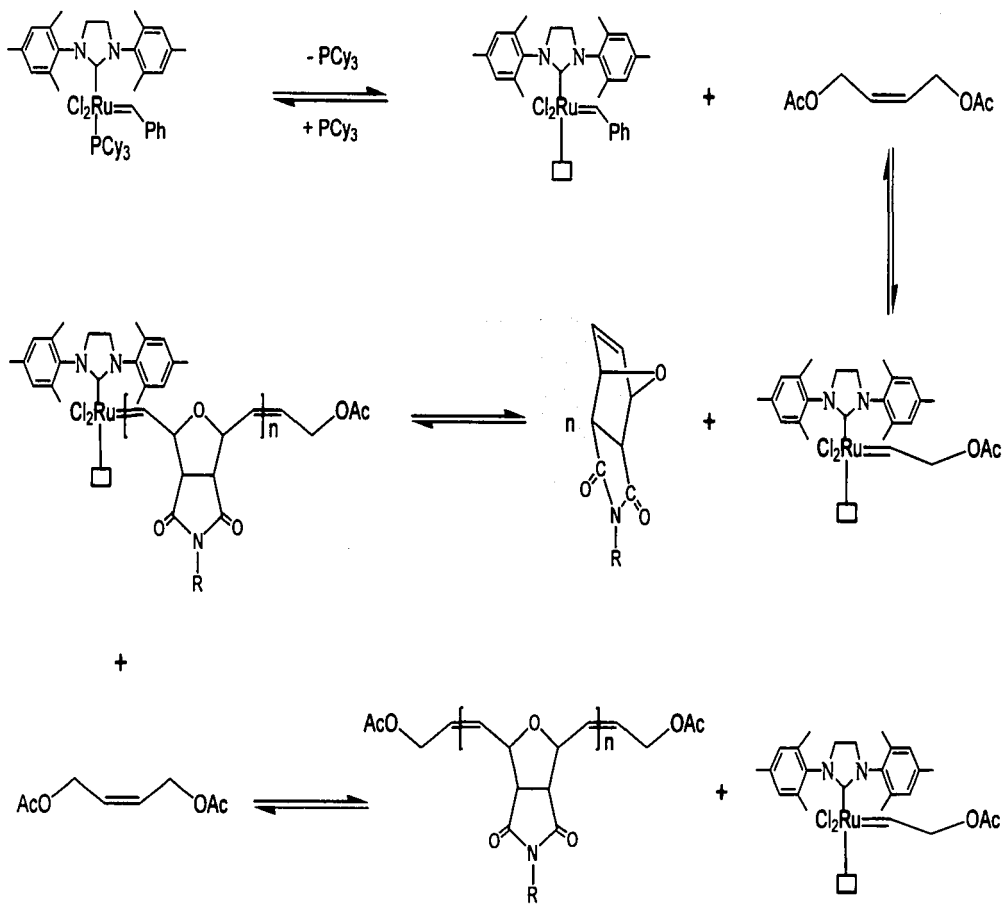


Fig. 42 Mecanismo propuesto para la formación de polímeros telequéricos con grupos terminales acetoxi. $R = Ph, Cy$,

Adam.

Monómero ^a	ATC	Mon/ATC (Relación molar)	Rendimiento %	MW teórico ^b	MW RMN ^c	Mn GPC ^d	M _w / M _n ^e	%trans ^e
1a	9	4	85	1136	1277	1340	2.2	51
1a	9	10	87	2582	2753	2644	2.1	50
Norbornileno	9	4	85	548	626	651	2.3	53
Norbornileno	9	15	88	1582	1652	1638	2.1	51
Norbornileno	10	4	89	501	540	615	2.2	52
Norbornileno	10	20	92	2005	2157	2083	2.1	50

^a 1,2-dicloroetano como disolvente, $[M_0] = 1.0 \text{ M}$, temperatura $55 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo 12 h, atmósfera de nitrógeno, relación monómero / catalizador (8) 2000.

^b Peso molecular teórico considerando una conversión de monómero e incorporación del ATC completas.

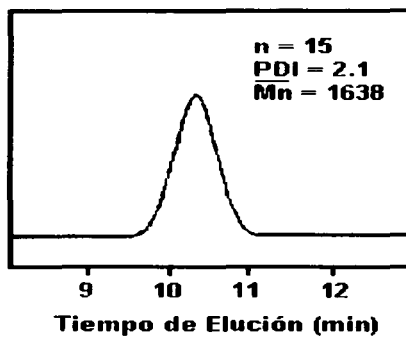
^c Peso molecular determinado por RMN-¹H considerando un promedio de dos grupos funcionales por cadena polimérica.

^d Determinado por cromatografía de permeación en gel y utilizando cloroformo como eluyente. Los valores están reportados con base en estándares de poliestireno monodispersos.

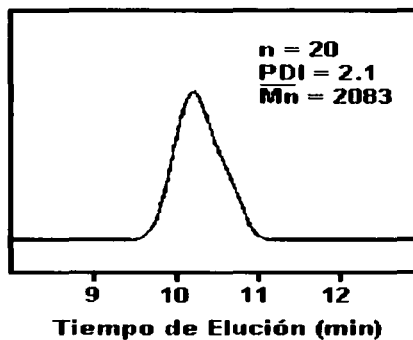
^e Determinado por RMN-¹H.

Tabla 8. Resultados de la síntesis de polímeros telequéticos.

TESIS CON
 FOLIA DE ORIGEN



(a)



(b)

Fig. 43 GPC de polinorbornileno telequérico, (a) con grupos terminales acetoxi y (b) con grupos terminales cloro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

- A partir del anhídrido *Exo*-7-oxanorbornilén-5,6-dicarboxílico y la amina correspondiente, se sintetizaron la *Exo*-*N*-fenil-7-oxanorbornilén-5,6-dicarboxiimida (**1a**) y los nuevos monómeros *Exo*-*N*-ciclohexil-7-oxanorbornilén-5,6-dicarboxiimida (**1b**) y la *Exo*-*N*-adamantil-7-oxanorbornilén-5,6-dicarboxiimida (**1c**).
- Con los monómeros preparados se sintetizaron homopolímeros con alta T_g , peso molecular y rendimiento. Estos homopolímeros son solubles y forman películas transparentes desde disolventes como cloroformo y DCE. Además, presentan buenas propiedades térmicas y mecánicas que permiten su aplicación como membranas para la separación de diferentes tipos de gases incluyendo hidrocarburos.
- Se realizaron con éxito reacciones de copolimerización al azar entre norbornileno y los monómeros previamente preparados. Estos copolímeros presentan temperaturas de transición vítrea en el rango que va desde 38 °C hasta 198 °C. En todas las polimerizaciones se utilizaron con éxito catalizadores de alquilideno de rutenio.
- Se determinó que las membranas con base en los copolímeros sintetizados en este estudio presentan excelentes propiedades de permeabilidad y son muy eficaces para la separación selectiva de O_2/N_2 , H_2 /hidrocarburos y C_2H_4/C_2H_6 , entre otros, lo que las hace muy atractivas para aplicaciones industriales.

- Se llevó a cabo la síntesis de polinorbornilenos telequéricos a través de la polimerización vía metátesis con apertura de anillo. La reacción se efectuó utilizando un catalizador de alquilideno de rutenio altamente activo (**8**), norbornileno y un agente de transferencia de cadena bifuncional, el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno ó el *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, para formar polinorbornilenos telequéricos con grupos terminales acetoxi ó cloro, respectivamente.
- Las polimerizaciones y copolimerizaciones realizadas previamente con los nuevos monómeros norbornilén-dicarboxiimida **1b** y **1c**, sugieren que éstos reaccionarán con el ATC de la misma forma en la que lo hace la *Exo-N*-fenil-7-oxanorbornilén-5,6-dicarboxiimida (**1a**) para formar los correspondientes polímeros telequéricos.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polimerization* Academic Press **1997**.
- Allen, G.; Bevington, J. C. Ed. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon Press **1989**.
- 2.- Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036.
- 3.- Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3012.
- 4.- Buchmeiser, M. R. *Chem Rev.* **2000**, 100, 1565.
- 5.- Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L. *J. Mol. Catal.* **1967**, 7, 269.
- 6.- Lewandos, G. S.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 789.
- 7.- Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538.
- 8.- Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Science* **1989**, 243, 907.
- 9.- Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161.
- 10.- Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3265.
- 11.- Grubbs, R. H.; Carr, D. D.; Hoppin, C.; Burk, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3478.
- 12.- Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1952.
- 13.- Katz, T. J.; McGinnis, J.; Altus, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 606.
- 14.- Cardin, D. J.; Doyle, M. C.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 927.
- 15.- Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Chem.* **1974**, 216, 807.
- 16.- Dolgoplosk, B. A. *J. Mol. Cat.* **1982**, 15, 193.
- 17.- Casey, C. P.; Anderson, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895.
- 18.- Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, I. M.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2337.
- 19.- Natta, G.; Dall'Asta G.; Mazzanti G. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 765.
- 20.- Natta, G.; Dall'Asta G.; Mazzanti G. *Makromol. Chem.* **1963**, 69, 193.
- 21.- Natta, G.; Dall'Asta G.; Bassi, I. W. *Makromol. Chem.* **1966**, 91, 87.
- 22.- Tlenkopatchev, M. A.; Avdeikina, E. G.; Korshak, Yu. V.; Dolgoplosk, B. A.

Dokl. Chem. **1982**, 268, 133.

- 23.- Tlenkopatchev, M. A.; Berdyugin, V. V.; Burshtein, K. Ya.; Korshak, Yu. V.; Shorigin M. A.; *Dokl. Chem.* **1990**, 312, 379.
- 24.- Ivin, K. J.; Lam, L. M.; Rooney, J. J. *Makromol. Chem.* **1993**, 13, 683.
- 25.- Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Makromol. Chem.* **1972**, 154, 21.
- 26.- Witte, J.; Hoffman, M. *Makromol. Chem.* **1972**, 157, 641.
- 27.- Scott, K. W.; Calderon, N., Ofstead, E.A., Judy, W. A.; Ward, J. P. *Am. Chem Soc. Adv. Chem. Ser.* **1969**, 91, 399.
- 28.- Höcker, H.; Mush, R. *Makromol. Chem.* **1972**, 157, 201.
- 29.- Tlenkopatchev, M. A.; Kop'eva, I. A.; Bychkova, N. A.; Korshak, Y. V.; Timofeeva, G. I.; Tinyakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A. *Dokl. Chem.* **1976**, 227, 889
- 30.- Kelly, W. J.; Calderon, N. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9, 911.
- 31.- Sato, H.; Tanaka, Y.; Taketomi, T. *Macromol. Chem.* **1977**, 178, 1993.
- 32.- Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Zaborowski, G. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1285.
- 33.- Korshak, Y. V.; Dolgoplosk, B. A.; Tlenkopatchev, M. A. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1977**, 96, M64.
- 34.- Höcker, H.; Reimann, W.; Riebel, K.; Szentivanyi, Z. *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 1707.
- 35.- Höcker, H.; Reimann, W.; Rief, L.; Riebel, K. *J. Mol. Cat.* **1980**, 8, 191.
- 36.- Rief, L.; Höcker, H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 183.
- 37.- Wolovsky, R.; Nir, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 302.
- 38.- Ivin, K. J. *In Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry.* Jenkins A. D. and Ledwith A. Eds. Wiley/Interscience, London **1974**.
- 39.- Fischer, E. O.; Wagner, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 116, C21.
- 40.- Ivin, K. J.; Lillie, S.; Rooney, J. J. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2787.
- 41.- Ivin, K. J.; Bencze, L.; Hamilton, J. G.; Lam, L. M.; Lapienis, G.; Reddy, B. S.; Ho, H. T. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 447.
- 42.- Herrman, W. A. *Kontakte (Darmstadt)*, **1991**, 3, 29.
- 43.- *Kirk Othmer Encyclopedia*, **1994**, 21, 564.

- 44.- Streck, R. J. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 3.
- 45.- Shrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- 46.- Nguyen, S. T.; Jonson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 47.- Kress, J.; Osborn, J. A.; Amir-Ebrahimi, V.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1164.
- 48.- Ivin, K. J.; Kress, J.; Osborn, J. A. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351.
- 49.- Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771.
- 50.- Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1172.
- 51.- Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- 52.- Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179.
- 53.- Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157.
- 54.- Tallarico, J. A.; Bonitatebus, P. J.; Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157.
- 55.- Ivin, K. J.; O'Donnell, D. T.; Rooney, J. J.; Steward, C. D. *Makromol. Chem.* **1997**, *180*, 1989.
- 56.- Porri, L.; Diversi, P.; Lucherini, A.; Rossi, R. *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121.
- 57.- *Phillips Petroleum Company, Hydrocarbon Process*, **1967**, *46*, 232.
- 58.- Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73.
- 59.- Shell International Chemical Company, SHOP-Linear Alpha Olefins (company publication), **1982**.
- 60.- Banks, R. L.; Banasiak, D. S.; Hudson, P. S.; Norell, J. R. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 21.
- 61.- Dräxler, A.; *Lichtbogen*, **1980**, *29*, 4.
- 62.- Ohm, R. F. *Chemtech*, **1980**, *198*.

- 63.- Ohya, H.; Kudryavtsev, V. V.; Semenova, S. I. *Poliimide Membranes* **1996**, Gordon and Breach Publishers, Tokyo.
- 64.- Koros, W. J.; Fleming, G. K. *J. Memb. Sci.* **1993**, *83*, 1.
- 65.- Stern, S. A. *J. Memb. Sci.* **1994**, *94*, 1.
- 66.- Al-Masri, M.; Kricheldorf, H. R.; Fritsch, D. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7853.
- 67.- Yamamoto, H.; Mi, Y.; Stern, S. A. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *28*, 2291.
- 68.- Stern, S. A.; Mi, Y.; Yamamoto; H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1990**, *27*, 1887.
- 69.- Bondar, V. I.; Kukharskii, Y. M.; Yampol'skii, Y. P.; Finkelshtein, E. Sh.; Makovetskii, K. L. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1271.
- 70.- Yampol'skii, Y. P.; Bepalova, N. B.; Finkelshtein, E. Sh.; Bondar, V. I.; Popov, A. V. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2873.
- 71.- Pineda, A.; Masiel, A.; Tlenkopatchev, M. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1811.
- 72.- Pineda, A.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakagawa, T. *Polymer Journal* **2002**, *34*, 49.
- 73.- Cabasso, I. *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering* **1987**, *9*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, N. Y.
- 74.- Goethals, E. J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, CRC Press: Boca Raton, FL., **1989**.
- 75.- Van Caeter, P.; Goethals, E. J. *TRIP* **1995**, *3*, 227.
- 76.- Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed; Wiley-Interscience: New York, **1991**.
- 77.- Klemperer, D.; Sperling, L. H.; Utracki, L. A. *Interpenetrating Polymer Networks*; American Chemical Society: Washington DC, **1994**.
- 78.- Brosse, J. C.; Derouet, D.; Epailard, F.; Soutif, J. C.; Legeay, G.; Dusek, K. *Adv. Pol. Sci.* **1987**, *81*, 167.
- 79.- Hummel, K. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 351.
- 80.- Chung, T. C.; Chasrawala, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5137.

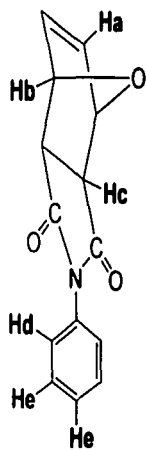
- 81.- Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602.
- 82.- Tamura, H.; Maeda, N.; Matsumoto, R. *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1999**, *A367*, 1153.
- 83.- Cramail, H.; Fontanille, M.; Soum, A. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 193.
- 84.- Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules* **1993**, *26*, 872.
- 85.- Hillmyer, M. A.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 718.
- 86.- Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Orlov, A. V.; Korshak, V. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *291*, 409.
- 87.- Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, E.; Gabiño, R.; Ogawa, T.; *Polymer Bull.* **1995**, *35*, 547.
- 88.- Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Miranda, E.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 405.
- 89.- Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, E.; Canseco, M. A.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 385.
- 90.- Tlenkopatchev, M. A.; Bárcenas A.; Canseco, M. A.; Ogawa, T. *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts*. 5th Pacific Polymer Conference, **1997**, 451.
- 91.- Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Miranda, E.; Fomina, L.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1995**, *27*, 1173.
- 92.- Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Fomina, L.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1997**, *29*, 62.
- 93.- Maya, G. V.; Pineda, C. A.; Canseco, M. A.; Tlenkopatchev, M. A. *Reactive & Functional Polymer* **2001**, *49*, 145.
- 94.- Asrar, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5150.
- 95.- Baumgarten, H. E. *Organic Synthesis* **1973**, *5*, John Wiley and Sons N. Y.
- 96.- Castner, K. F.; Calderon, N. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 47.
- 97.- Khosravi, E. *J. Mol. Catal. A.* **2000**, *160*, 1.
- 98.- Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 99.- Grubbs, R. H.; Novak, B. M.; McGrath, D. M.; Benedicto, A.; France, M.; Nguyen, S. T. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**,

33, 1225.

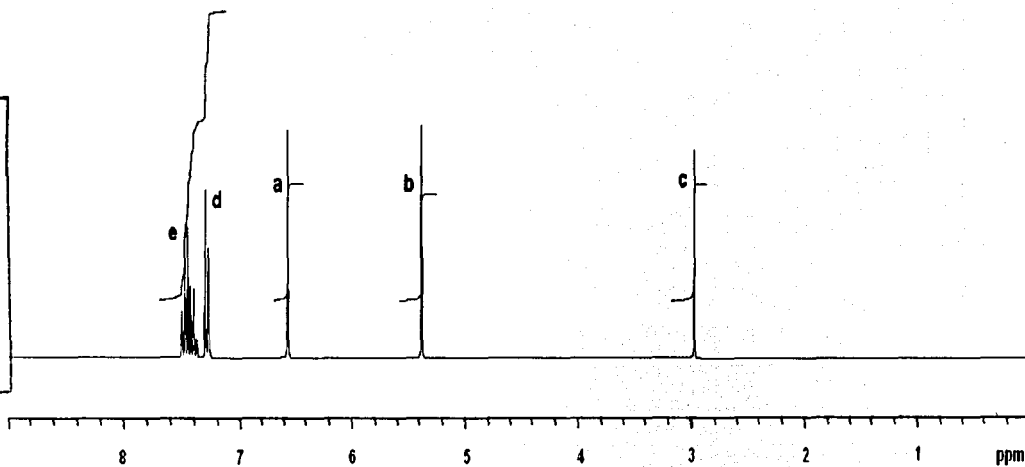
- 100.- Hillmyer, M. A.; Lepetit, C.; McGrath, D. V.; Grubbs, R. H. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 1991.
- 101.- Días, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- 102.- Trenka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- 103.- Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- 104.- Fomine, S.; Martínez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics* **2002**, *22*, 93.
- 105.- Kesting, R. E.; Fritzsche, A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes*, Wiley-interscience, New York, **1993**.
- 106.- Pineda, A.; Tlenkopatchev, M. A.; López-González, M. D.; Riande, E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4677.
- 107.- Allen, G.; Bevington, J. C.; Ed. *Comprehensive Polymer Science* **1989**, *2*, 659, Oxford, Pergamon Press.
- 108.- Crowe, W. E., Mitchell, J. P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 6621.
- 109.- Cramail, H.; Fontanille, M.; Soum, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 193.
- 110.- Glander, S. C.; Frenzel, U.; Nuyken, O. *Des. Monomers Polym.* **1999**, *2*, 69.
- 111.- Gibson, V. C.; Okada, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 655.
- 112.- France, M. B.; Grubbs, R. H.; McGrath, D. V.; Paciello, R. A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4742.
- 113.- Ulman, M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1998**, *17*, 2484.
- 114.- Bielawski, C. W.; Benítez, D.; Morita, T.; Grubbs, R. H.; *Macromolecules* **2001**.

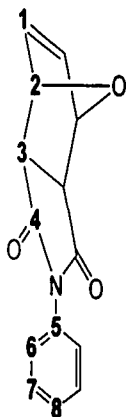
VII. ANEXO

Espectros de RMN- ¹ H, RMN- ¹³ C e IR	Pág.
1.- <i>Exo-N</i> -fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida	87
2.- <i>Exo-N</i> -ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida	90
3.- <i>Exo-N</i> -adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida	93
4.- Poli(<i>exo-N</i> -fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida)	96
5.- Poli(<i>exo-N</i> -ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida)	100
6.- Poli(<i>exo-N</i> -adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida)	104
7.- Copoli(<i>exo-N</i> -fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida / norbornileno)	108
8.- Copoli(<i>exo-N</i> -ciclohexil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida / norbornileno)	111
9.- Copoli(<i>exo-N</i> -adamantil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida / norbornileno)	114
10.- Poli(<i>exo-N</i> -fenil-7-oxanorbornilen-5,6-dicarboxiimida) con grupos terminales acetoxi	117
11.- Polinorbornileno con grupos terminales acetoxi	119
12.- Polinorbornileno con grupos terminales cloro	121

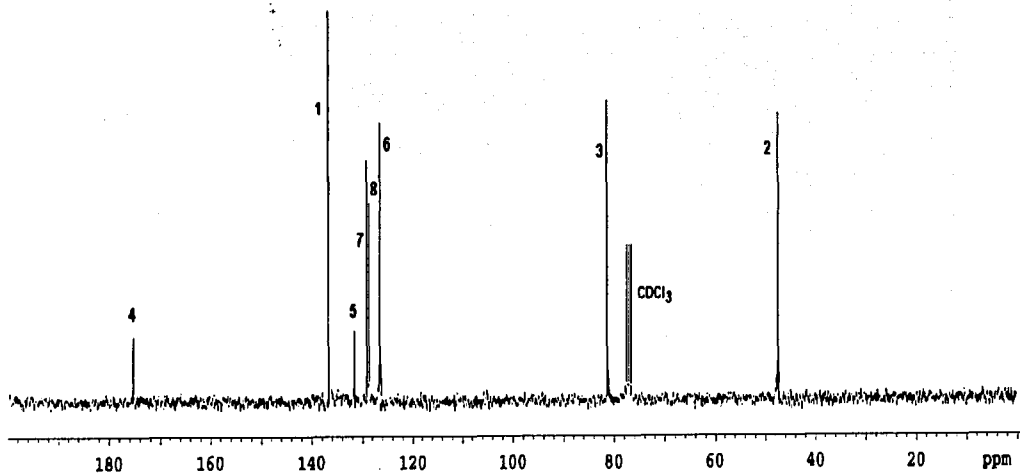


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

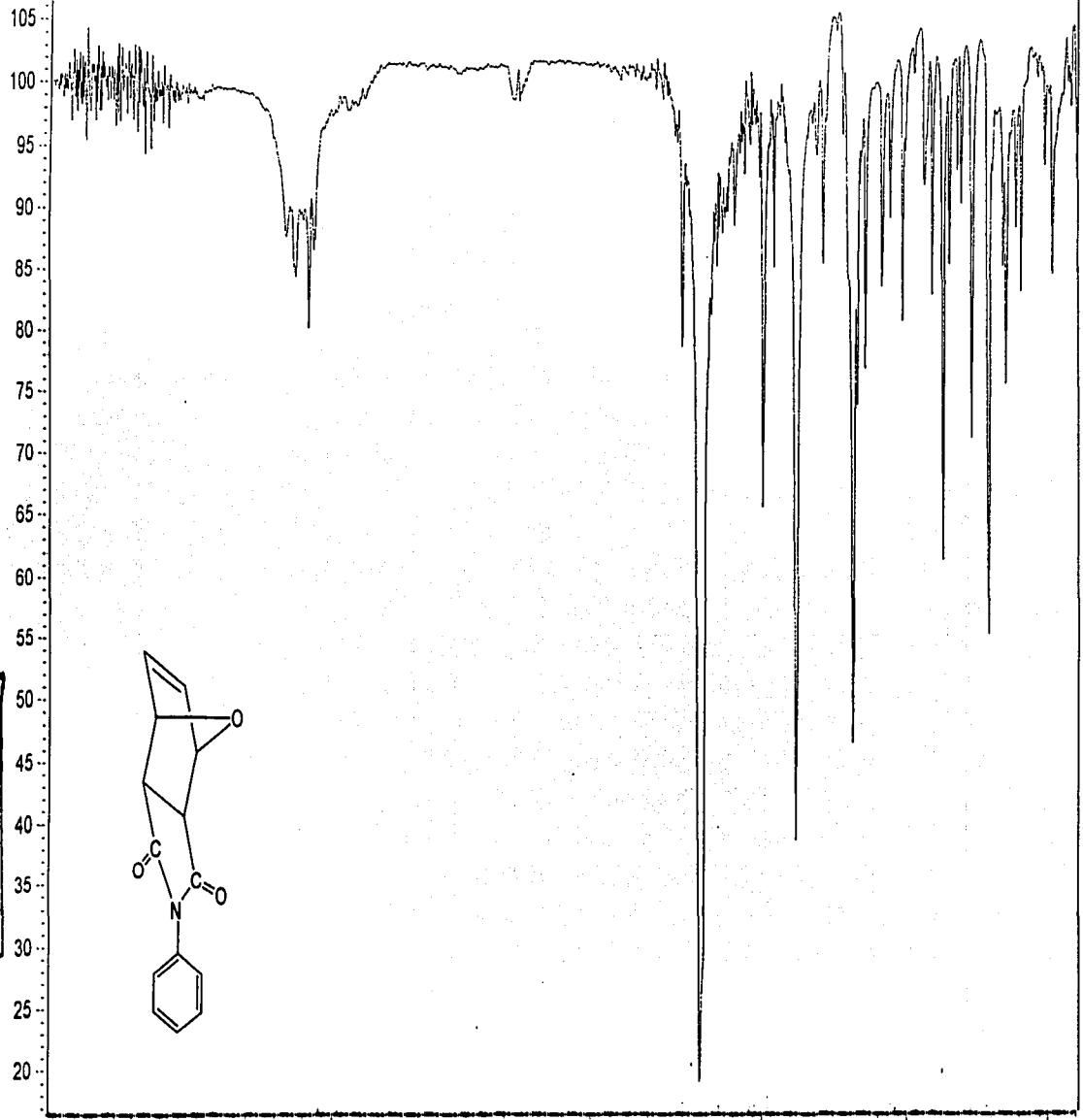
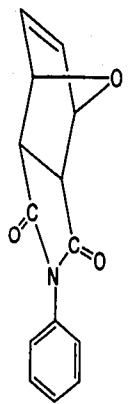




TESTER CON
 FUENTE DE ORIGEN

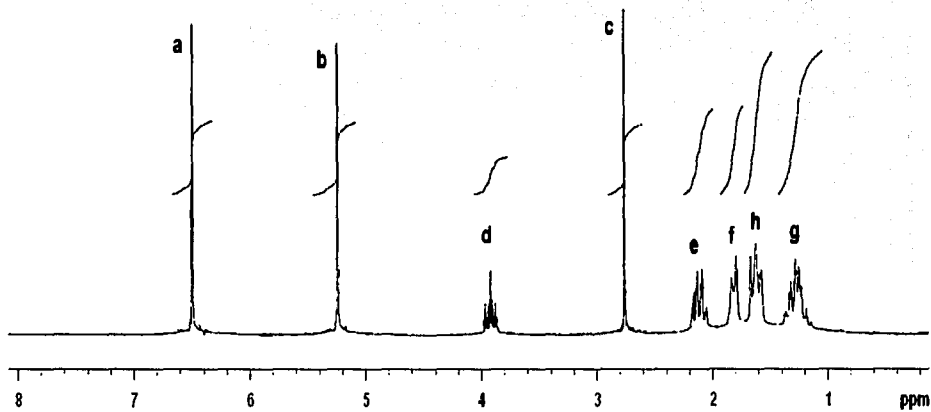
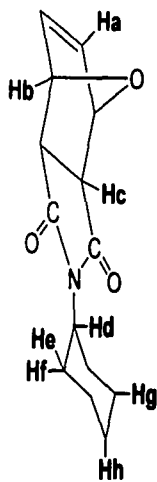


TESTE CON
FALLA DEL ORIGEN

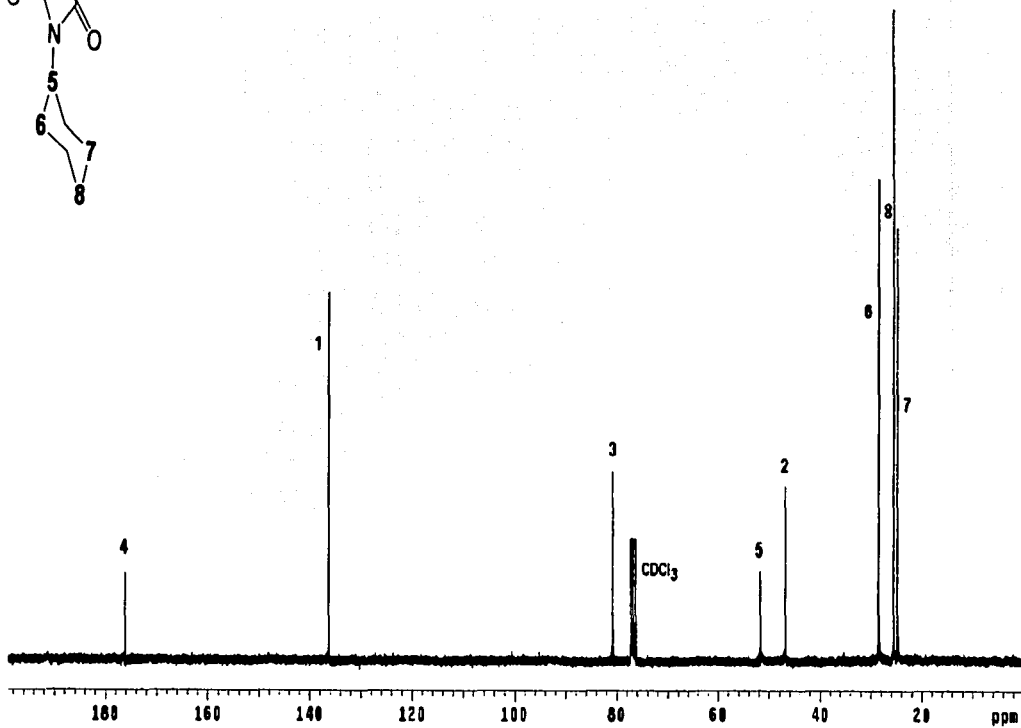
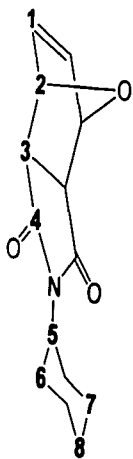


89

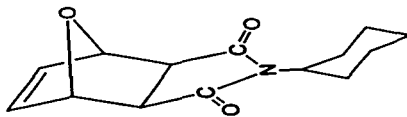
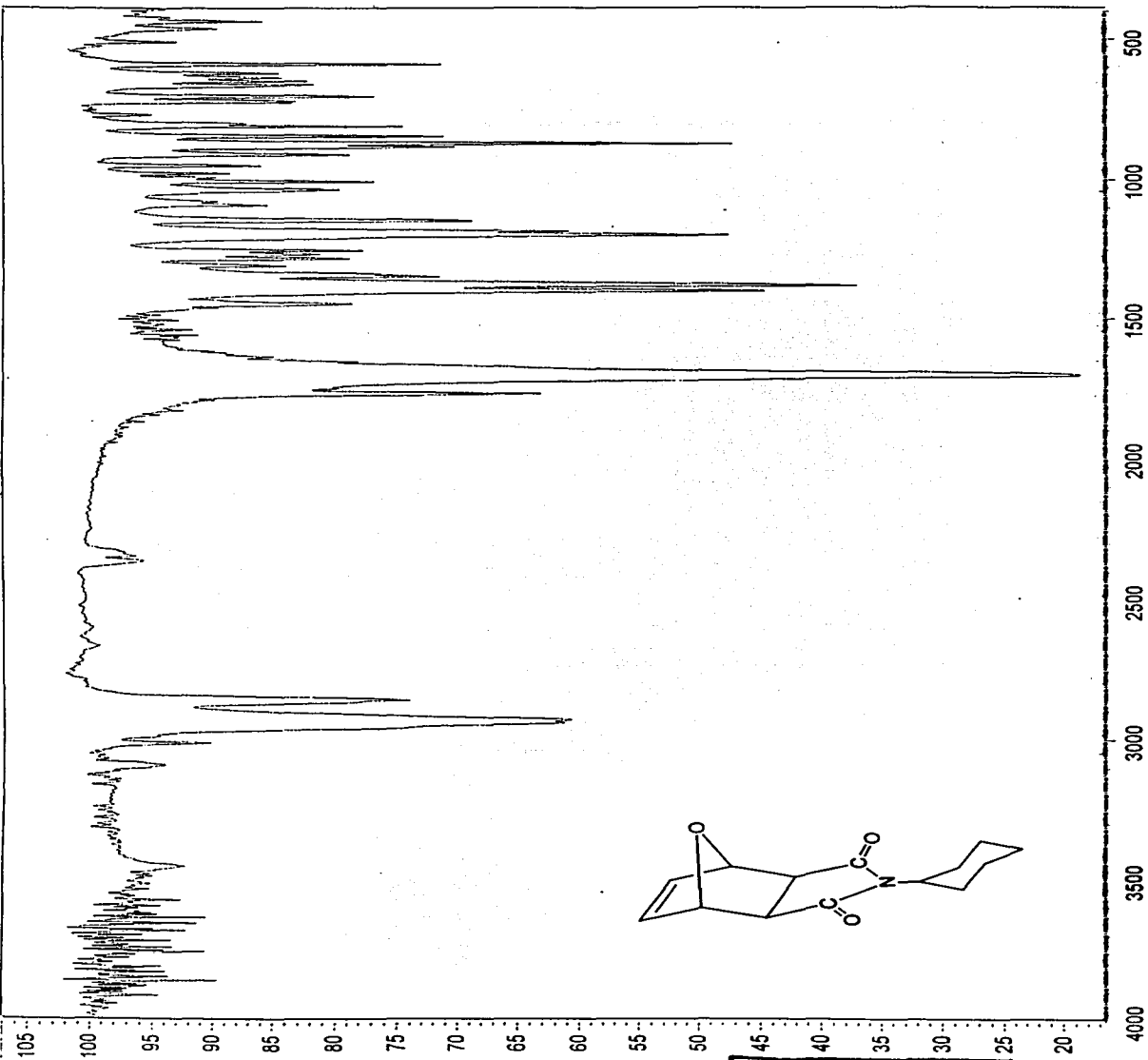
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

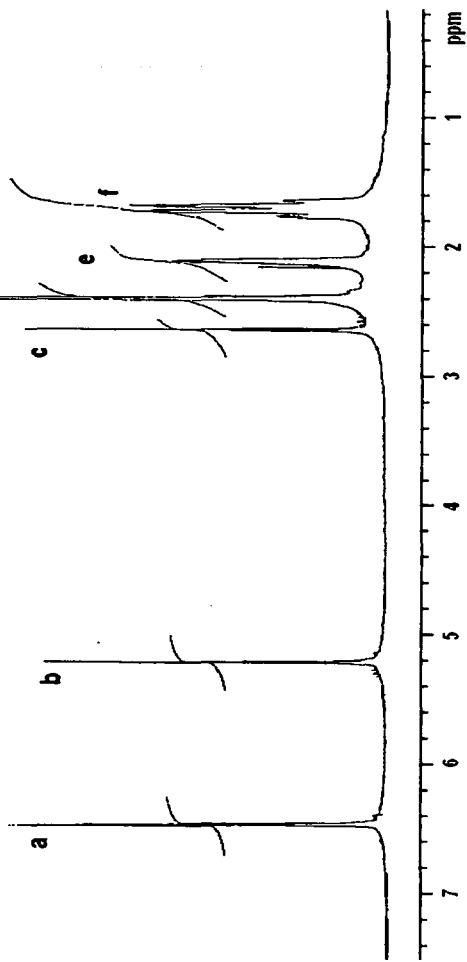
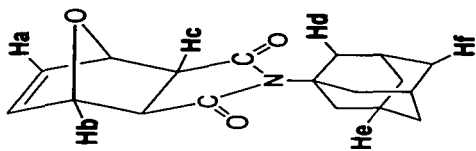


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

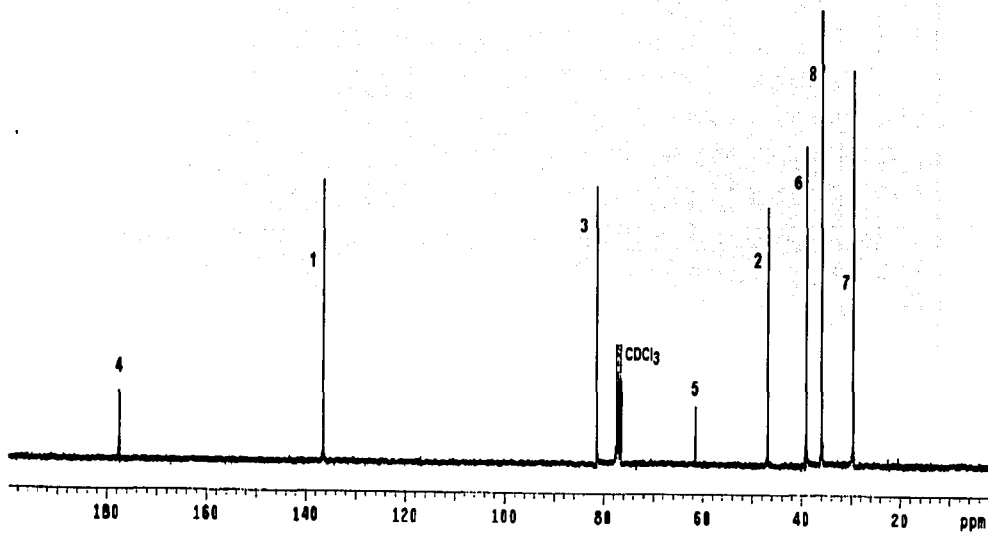
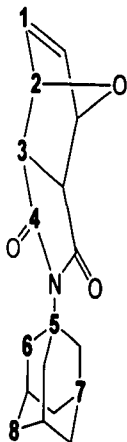


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

92

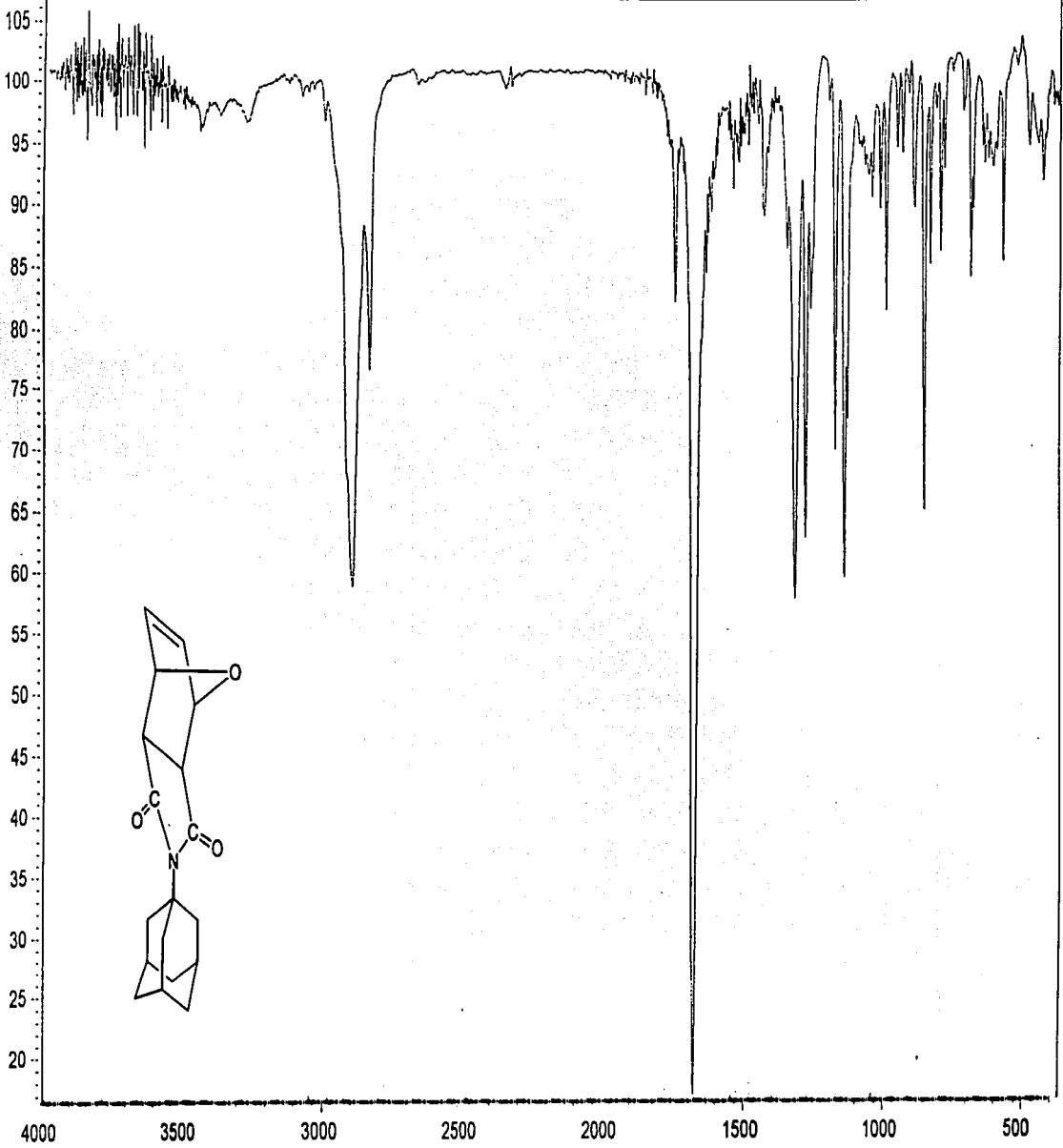


YESIS CON
FALLA DE ORIGEN

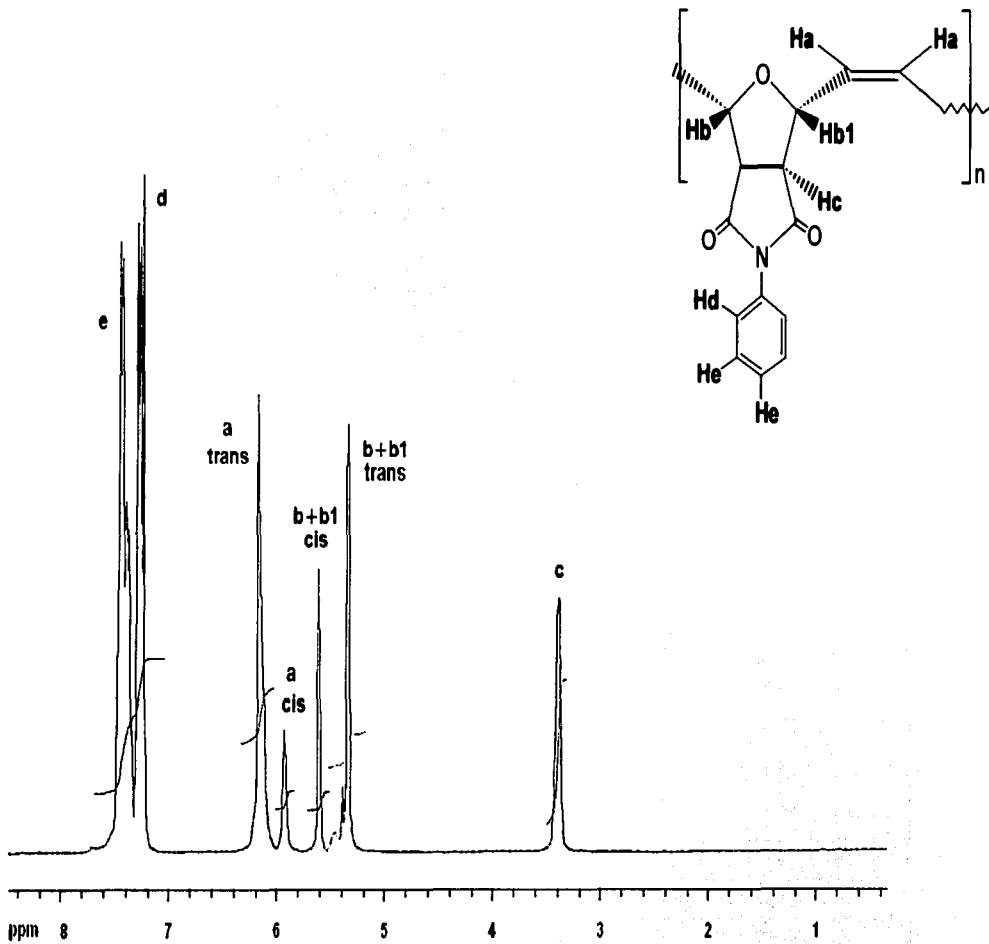


TERCERO CON
 FALTA DE ORIGEN

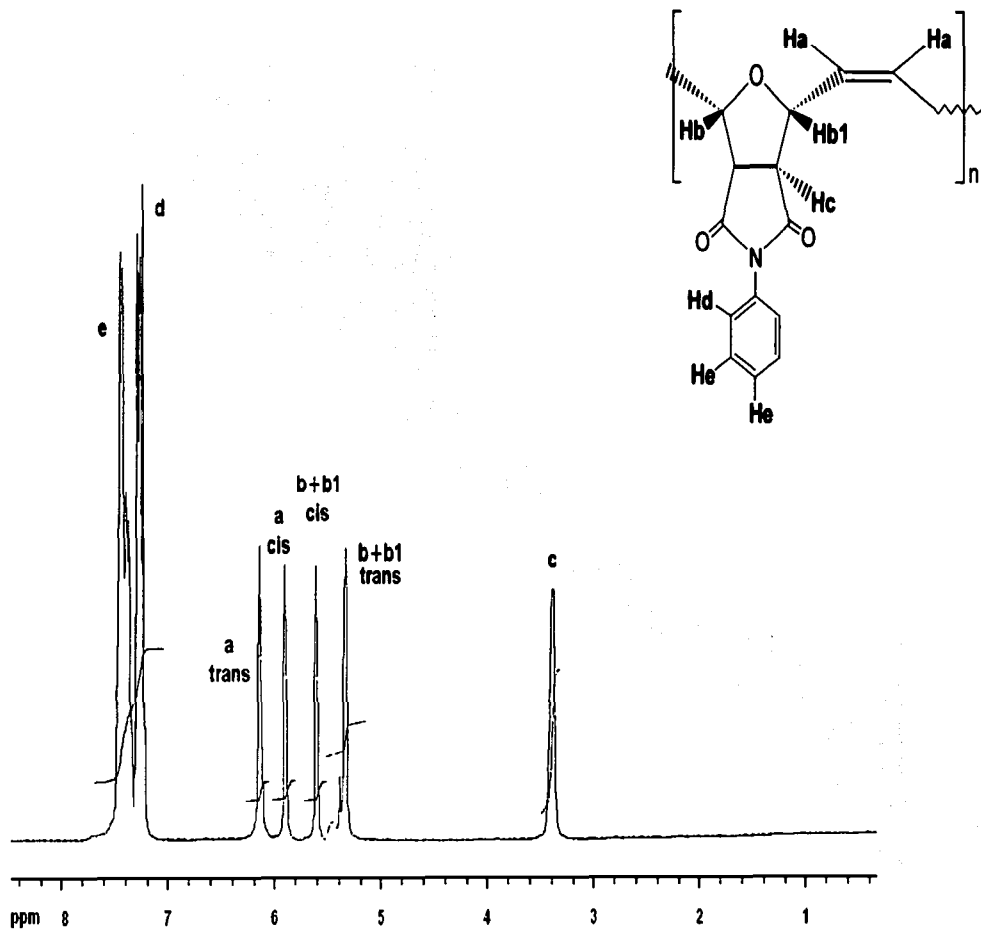
95
FALTA DE ORIGEN

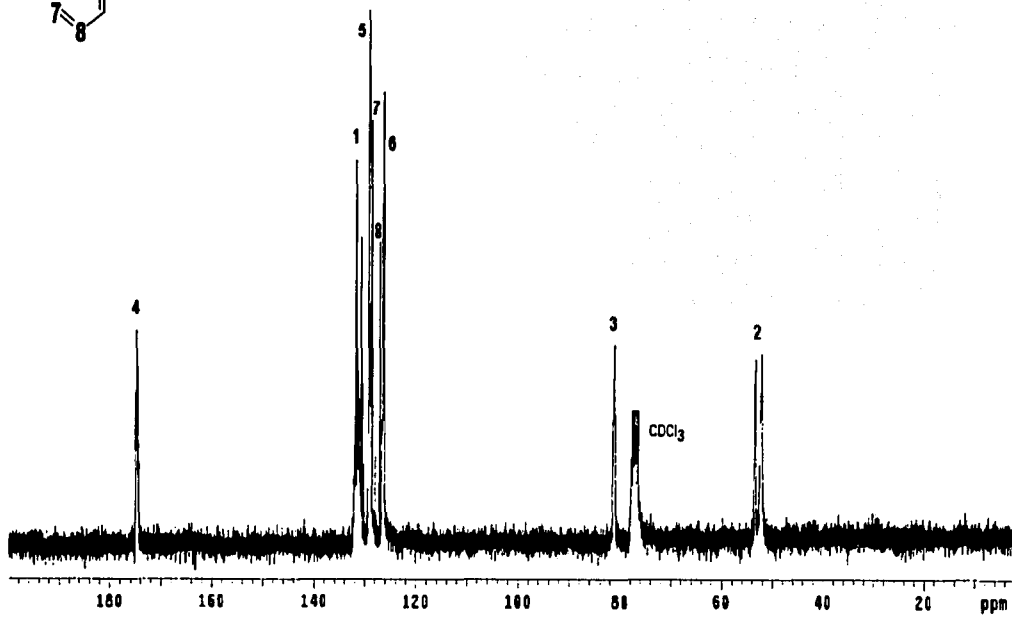
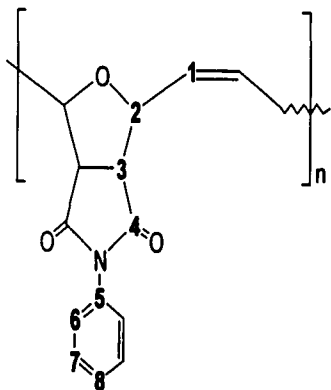


RECIBO CON
FALLA DE ORIGEN



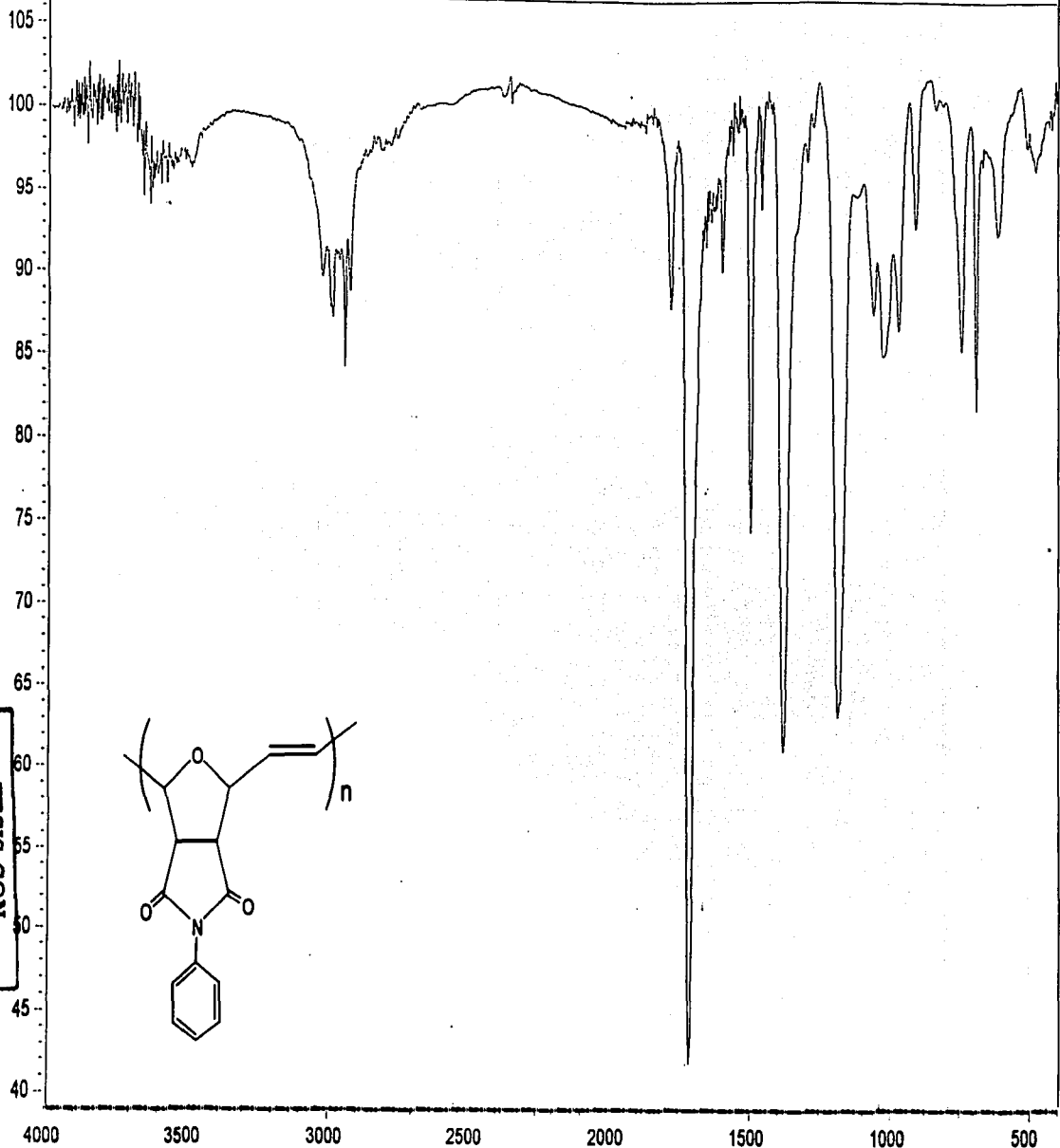
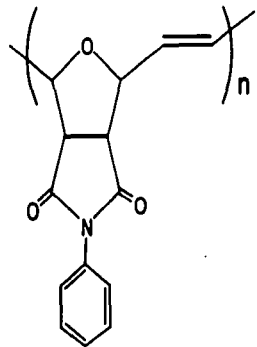
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



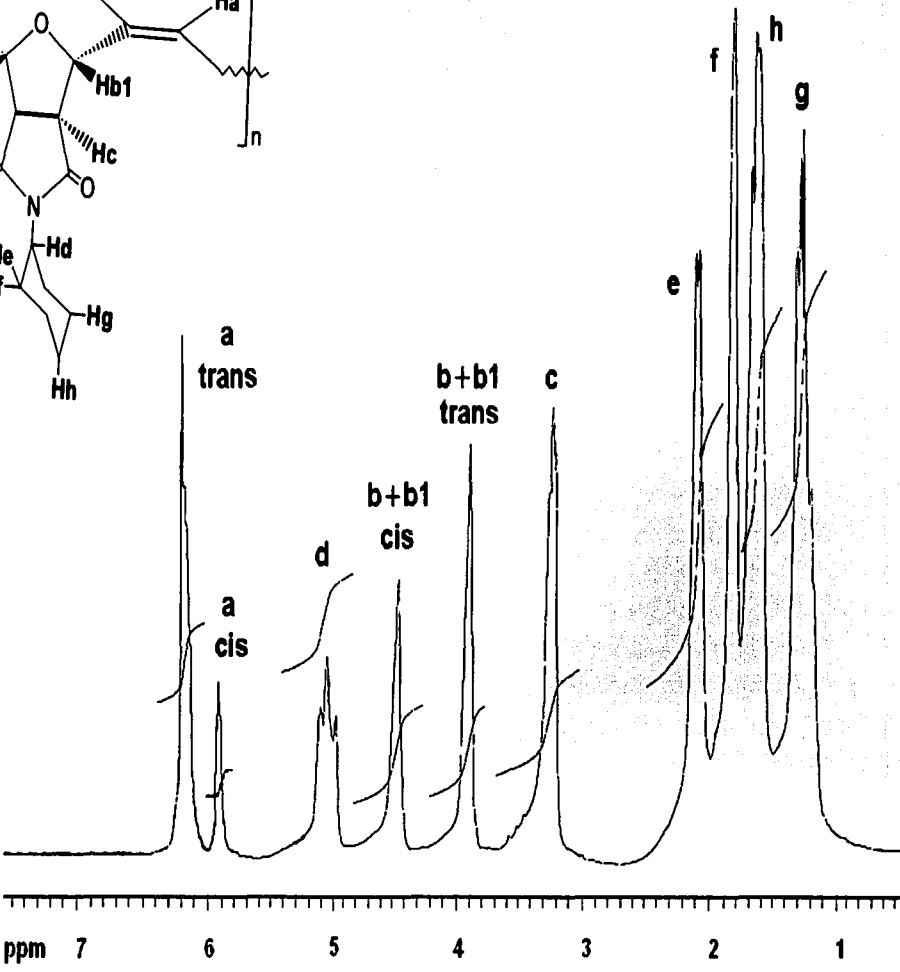
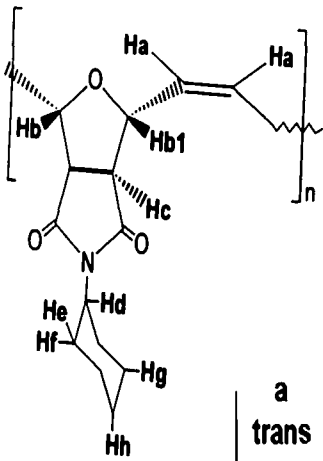


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

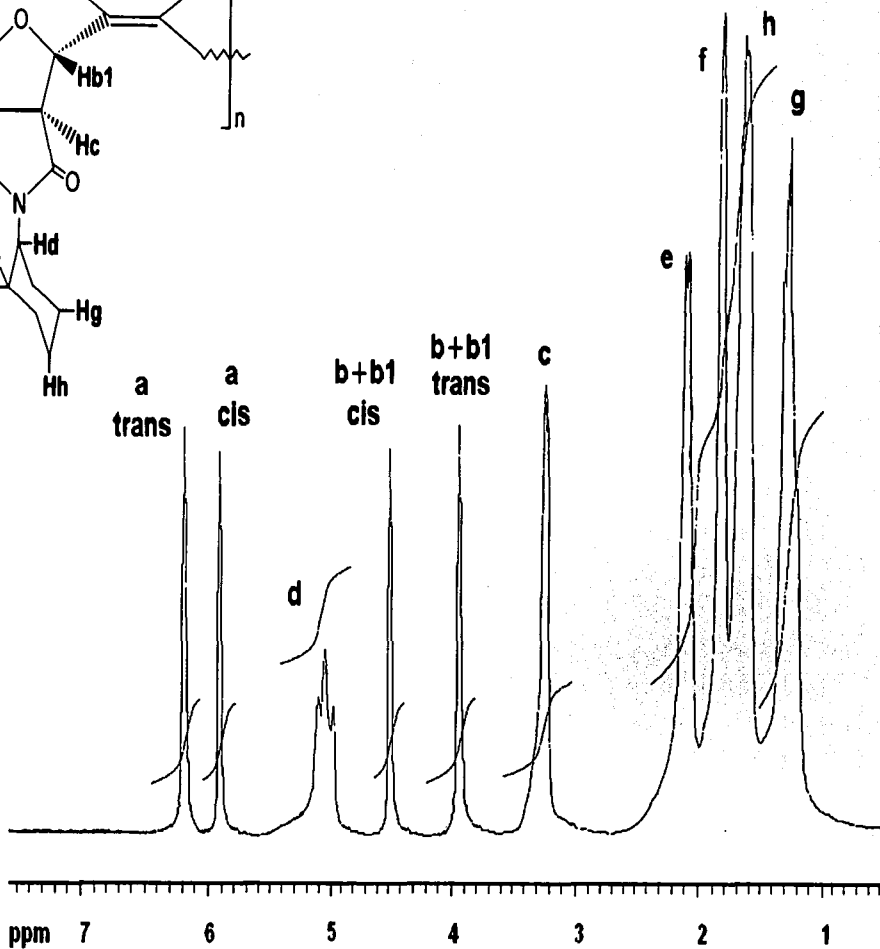
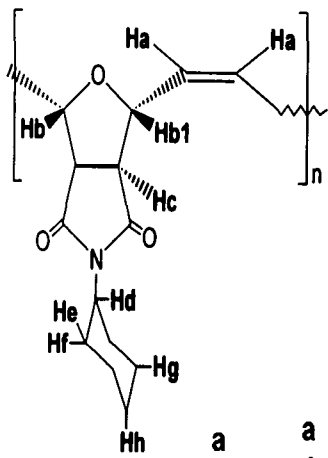
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



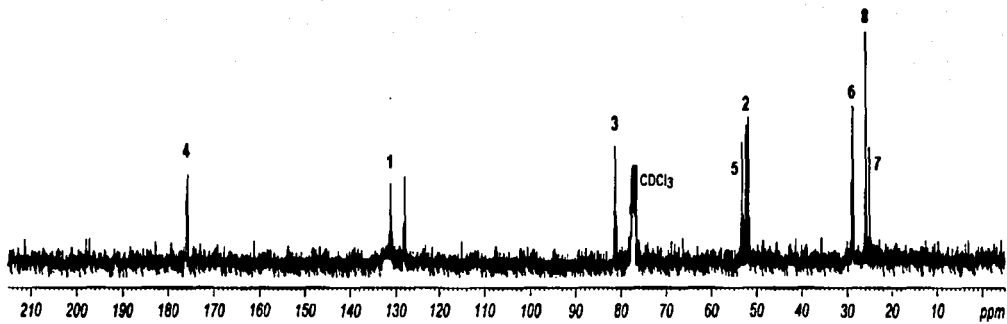
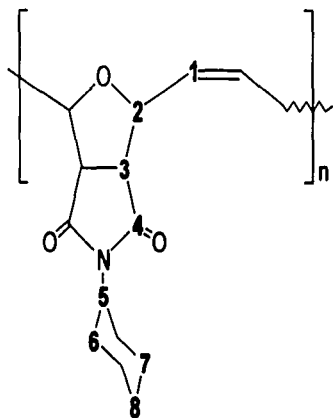
99



TESIS CON
PALA DE ORIGEN

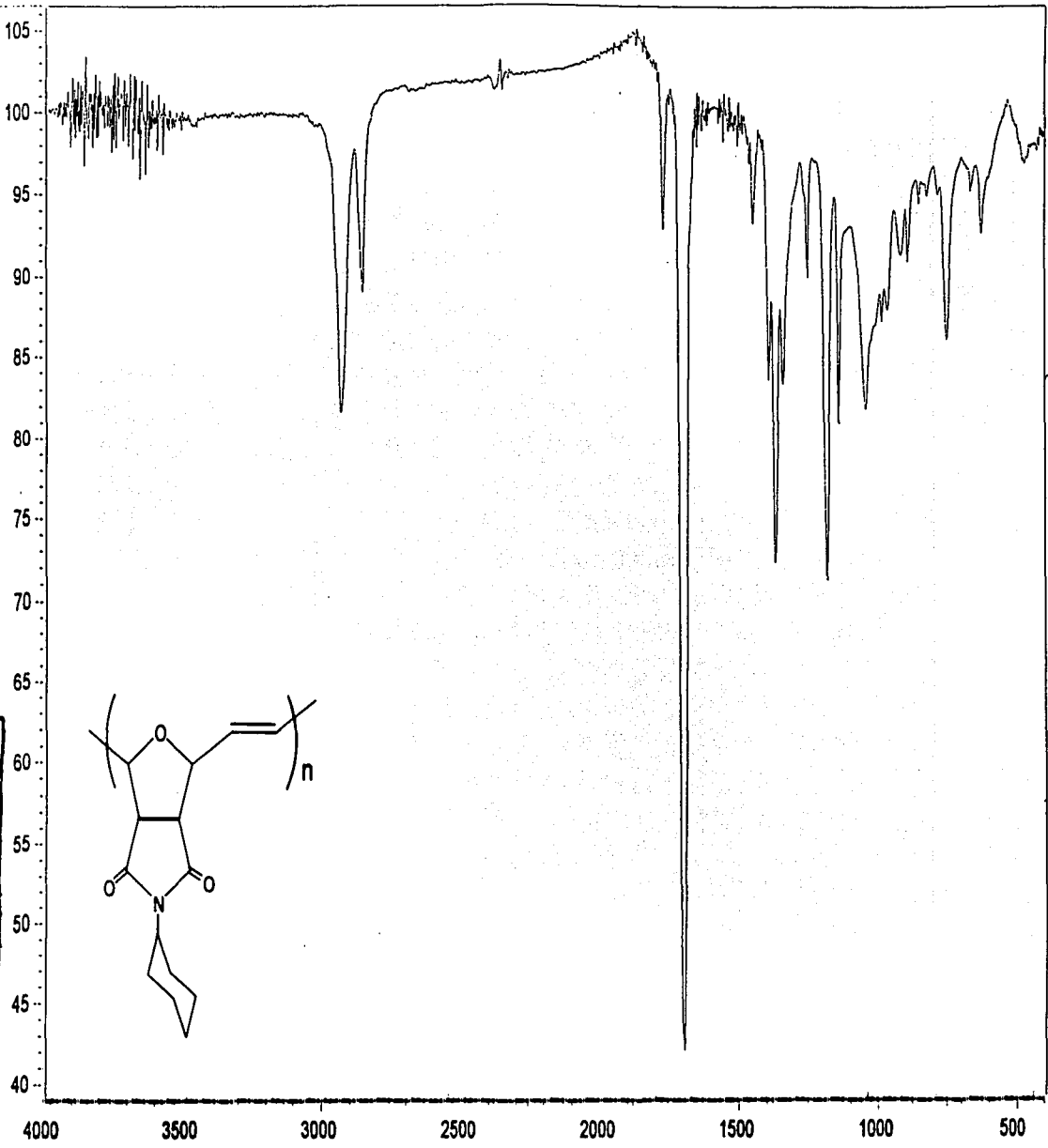


TESIS CON
BIBLIA DE ORIGEN

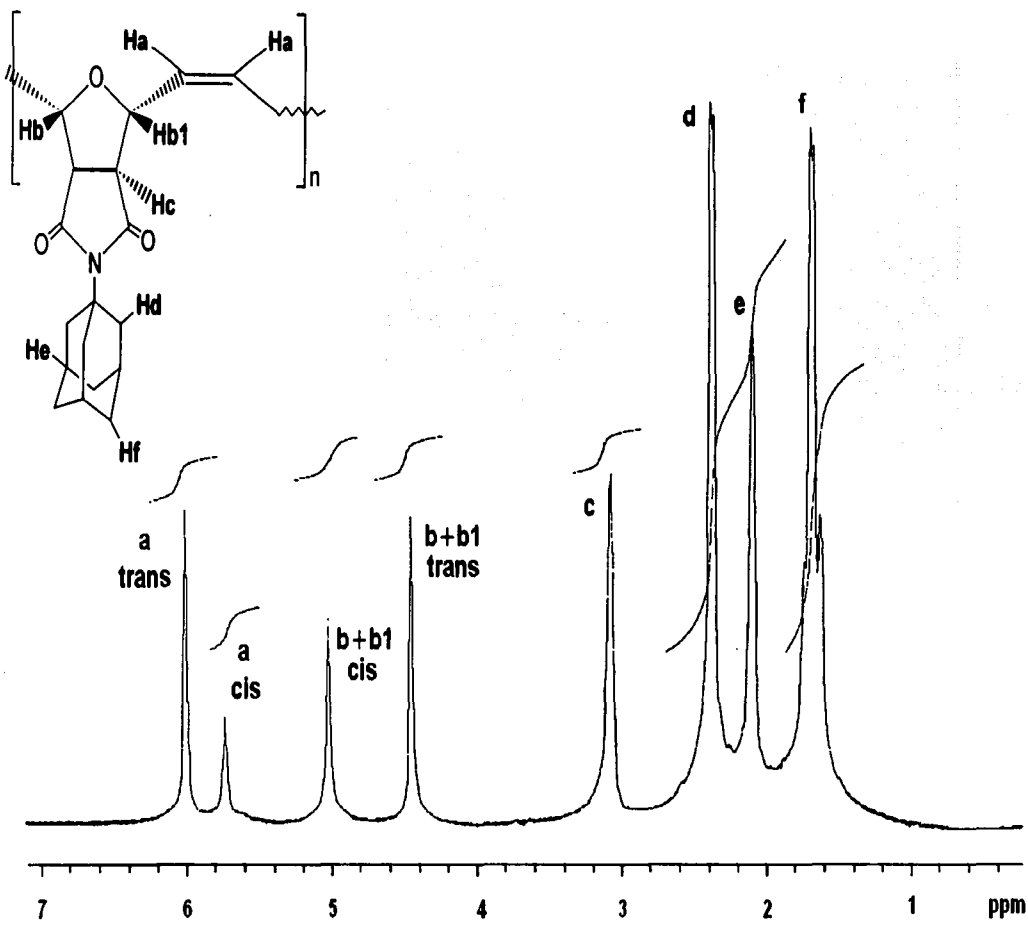


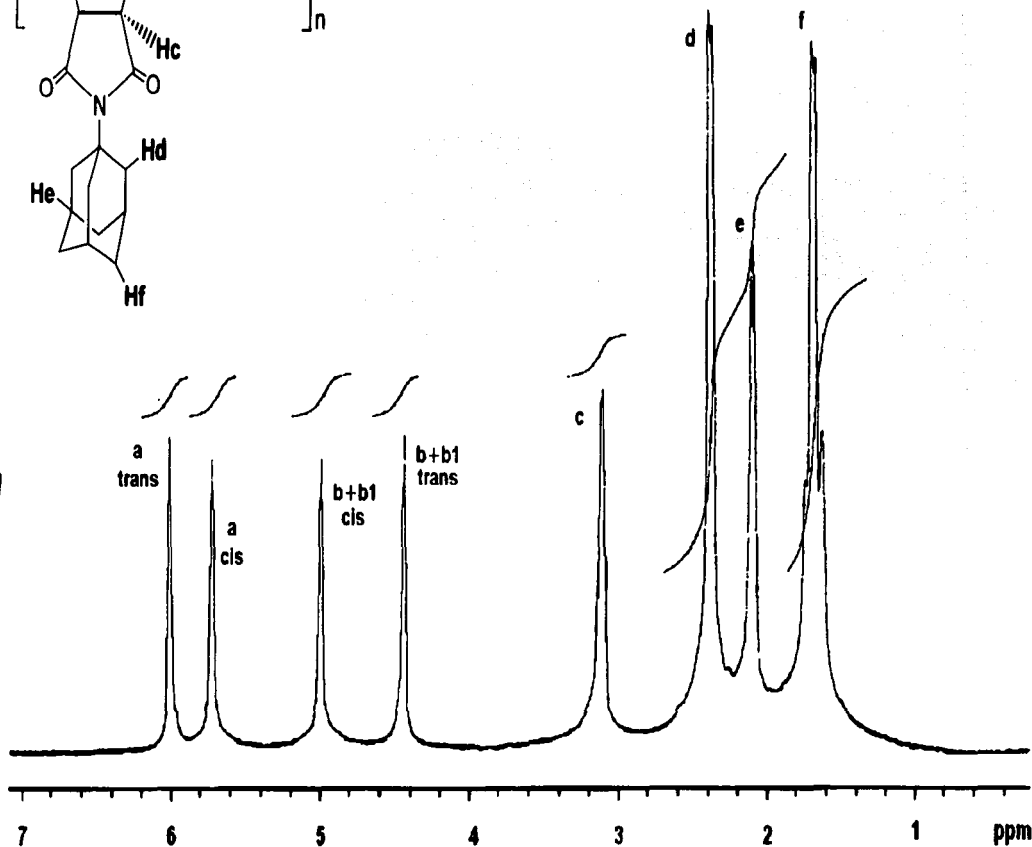
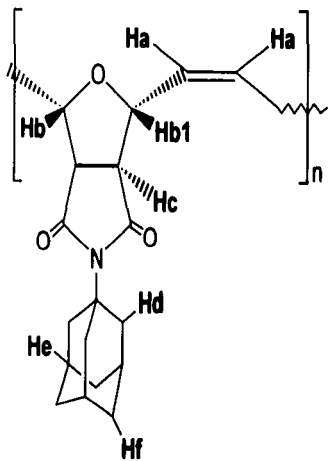
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

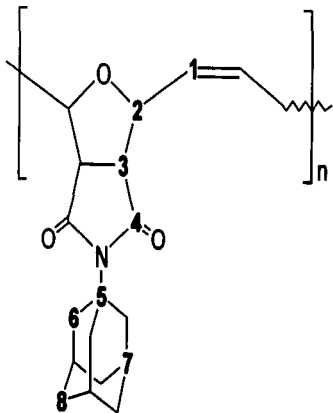


TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

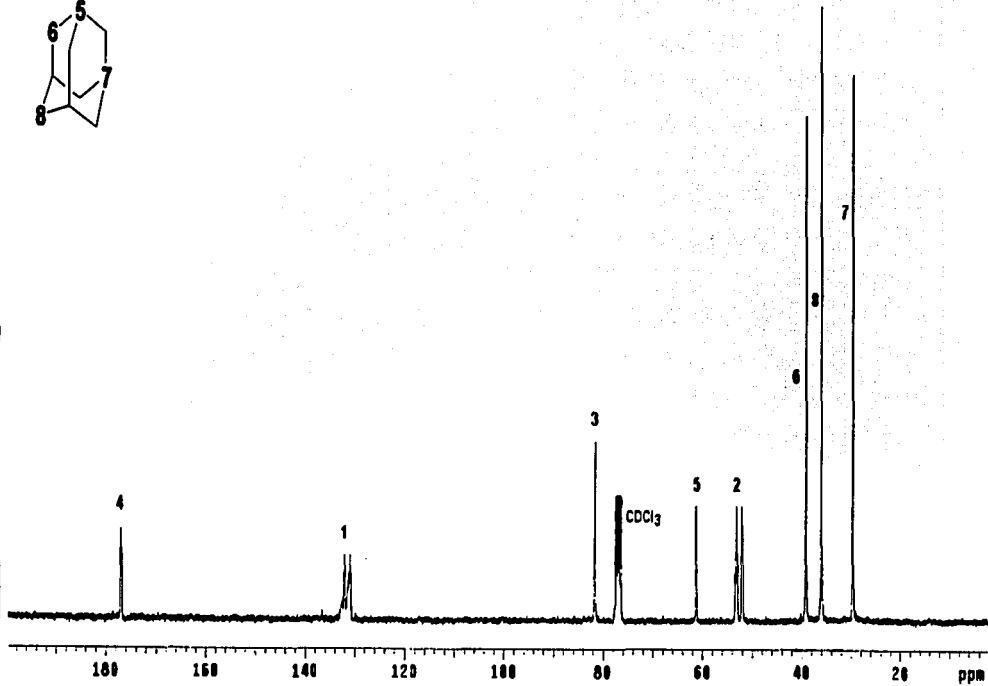




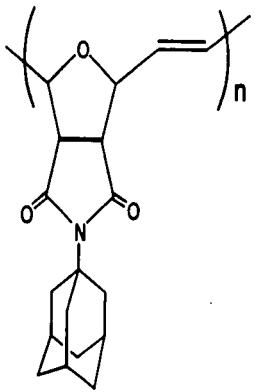
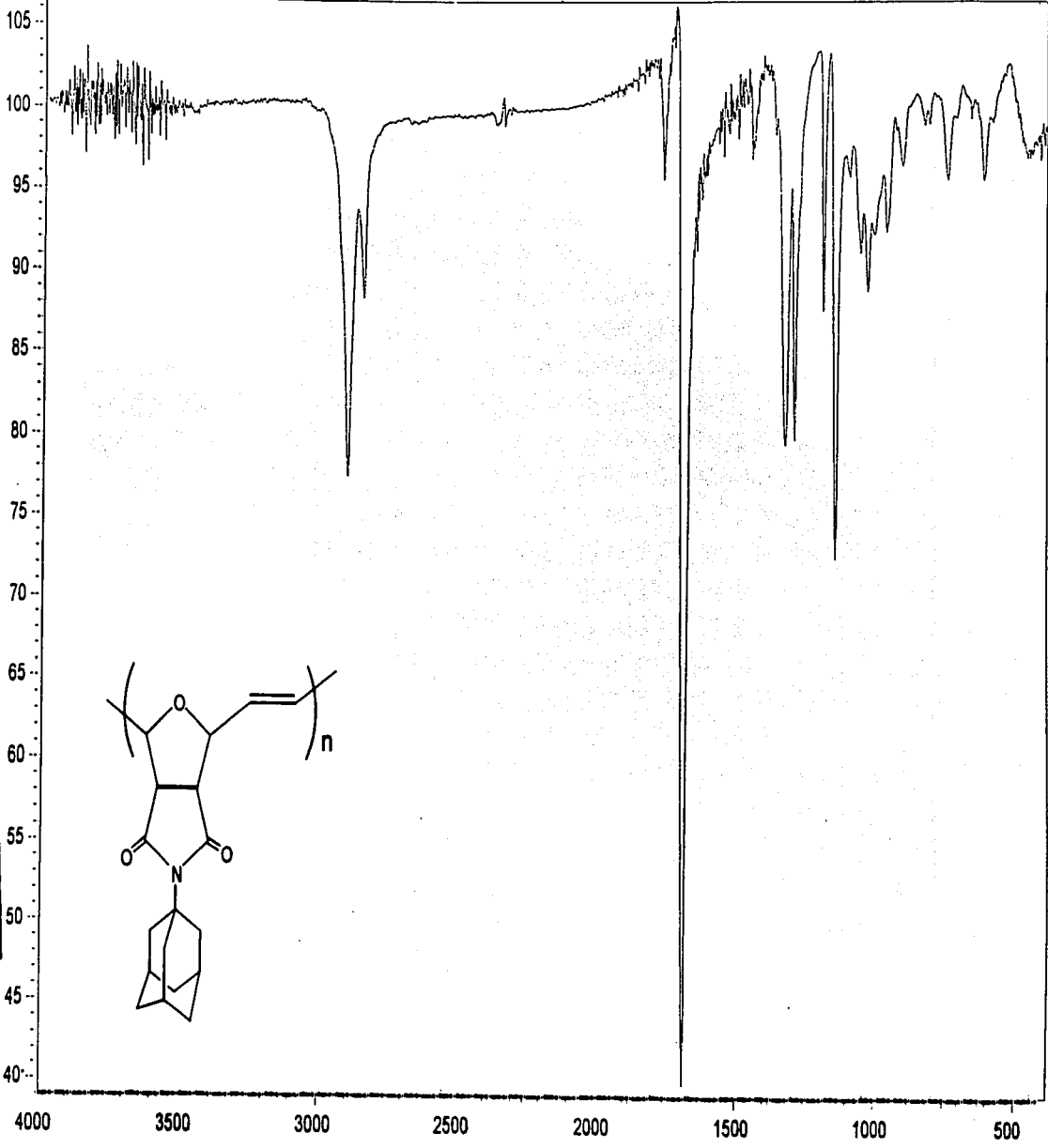
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



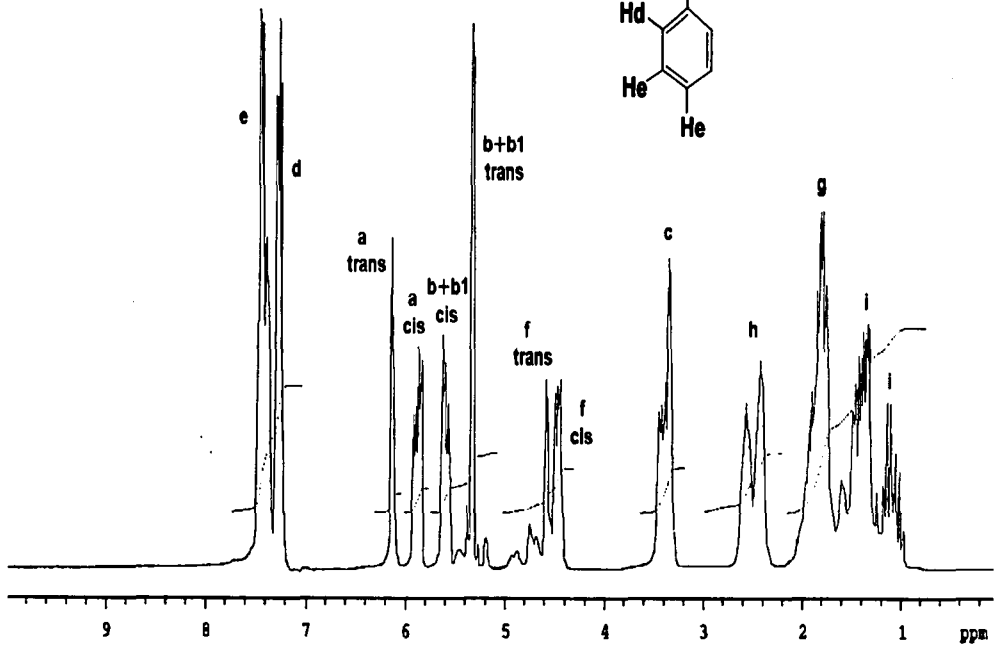
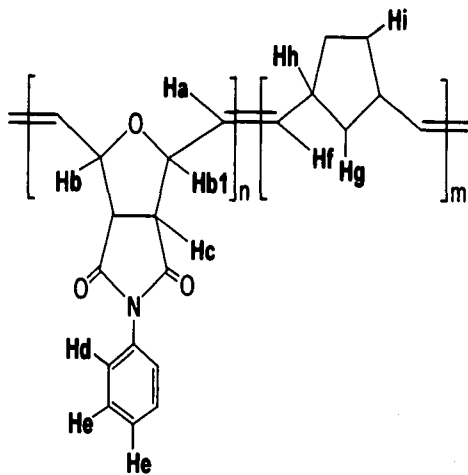
TPOAC CON
 1-4 MS OMPM
 NDC 501



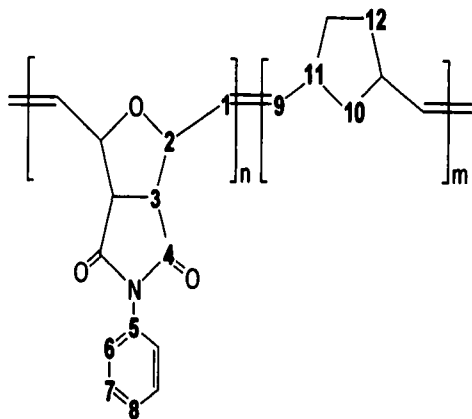
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



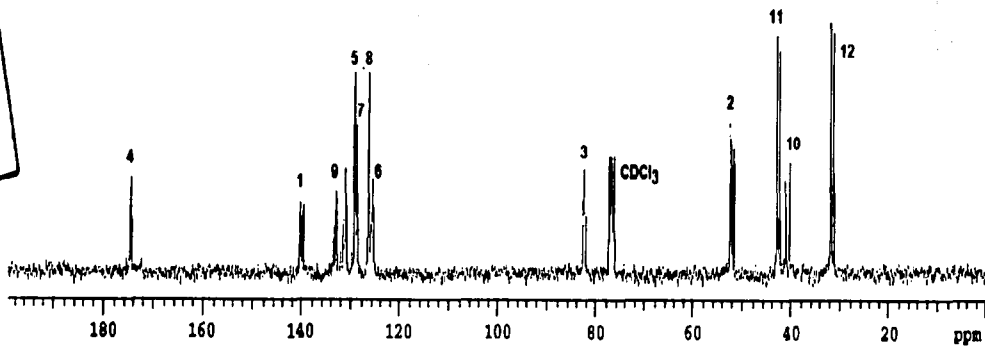
102



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

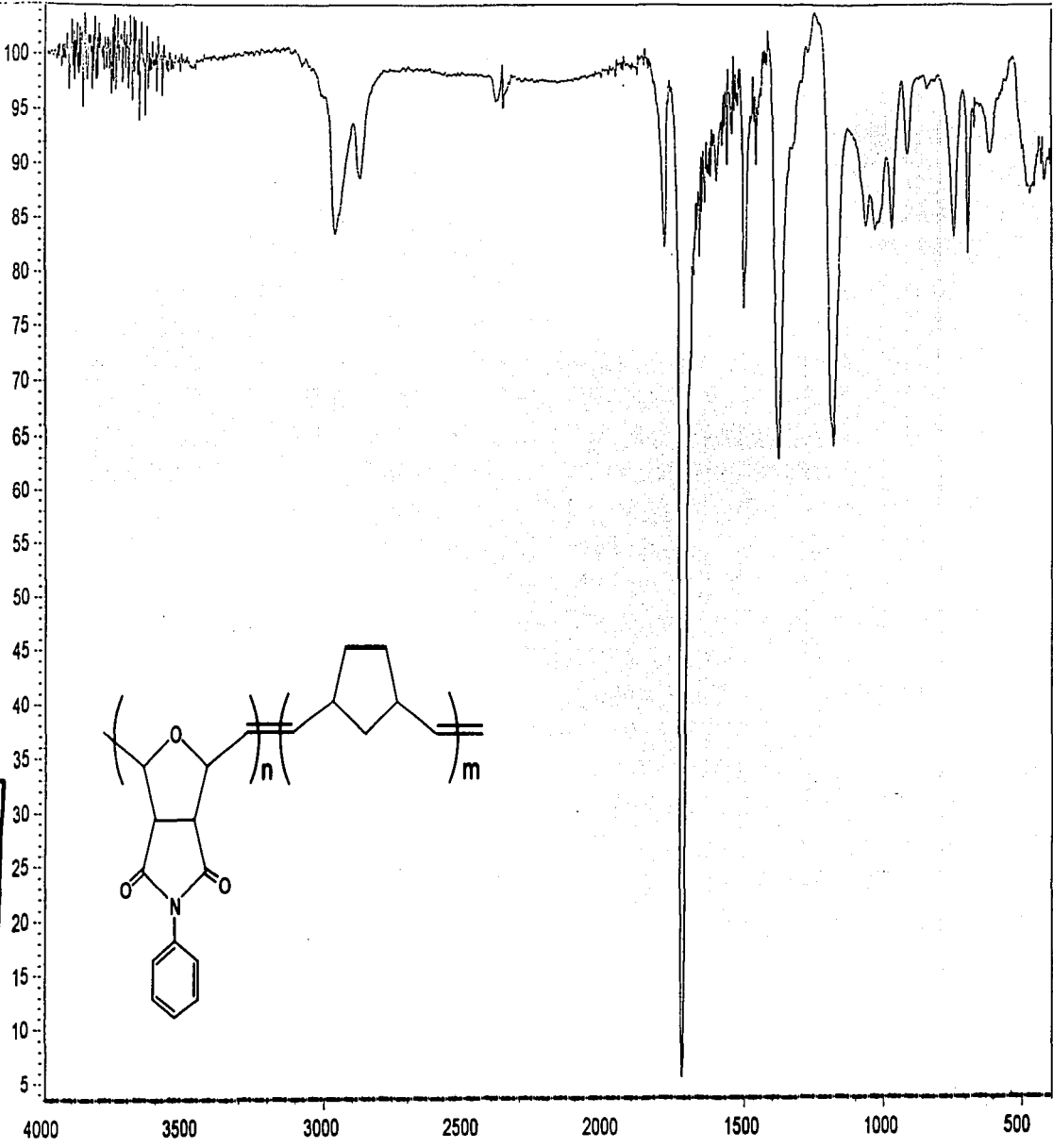


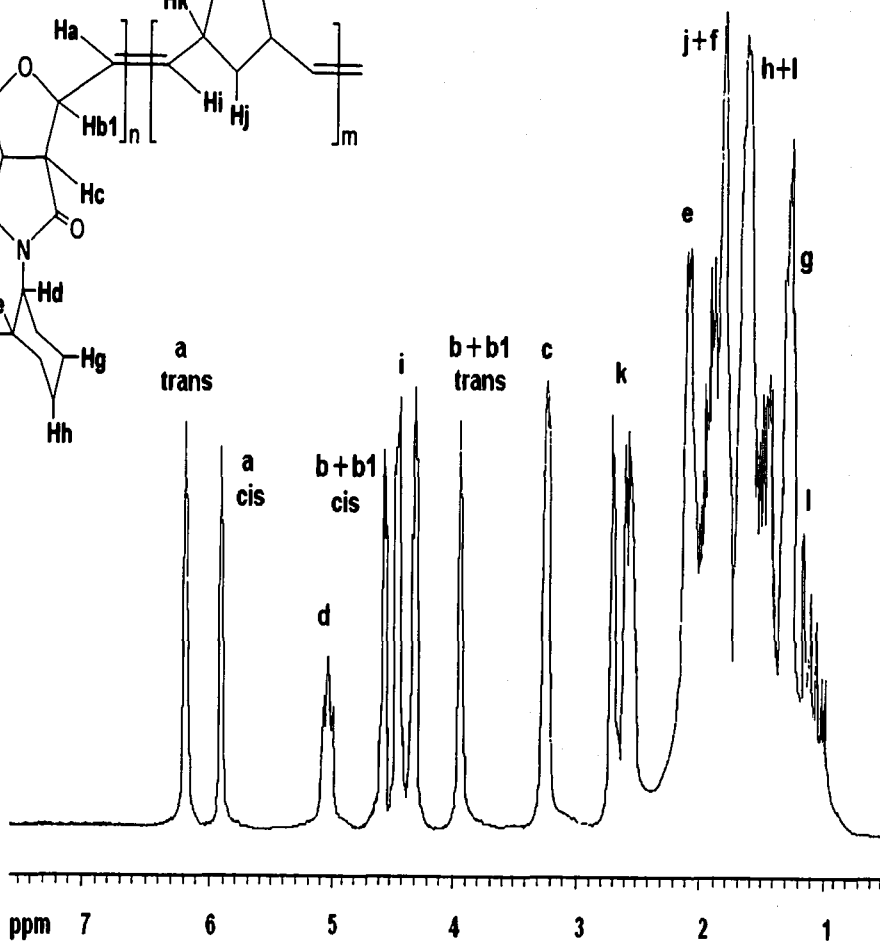
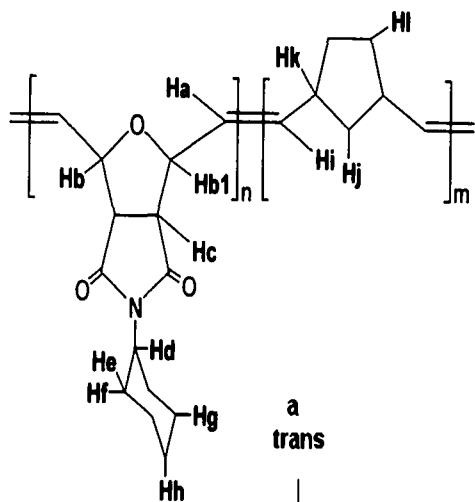
TESTE CON
FALLA DE ORIGEN



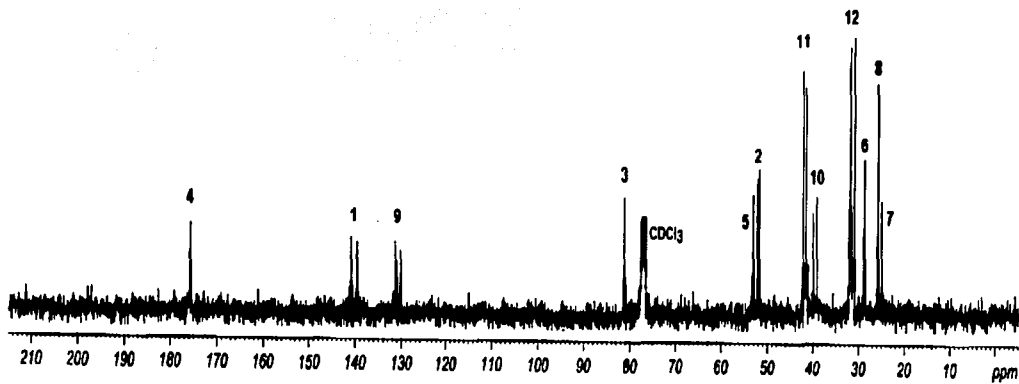
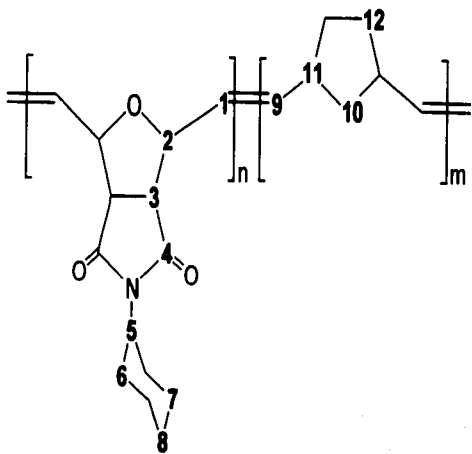
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

110





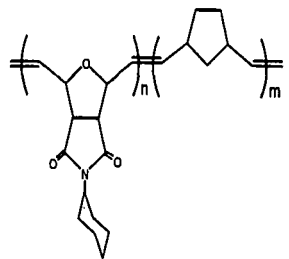
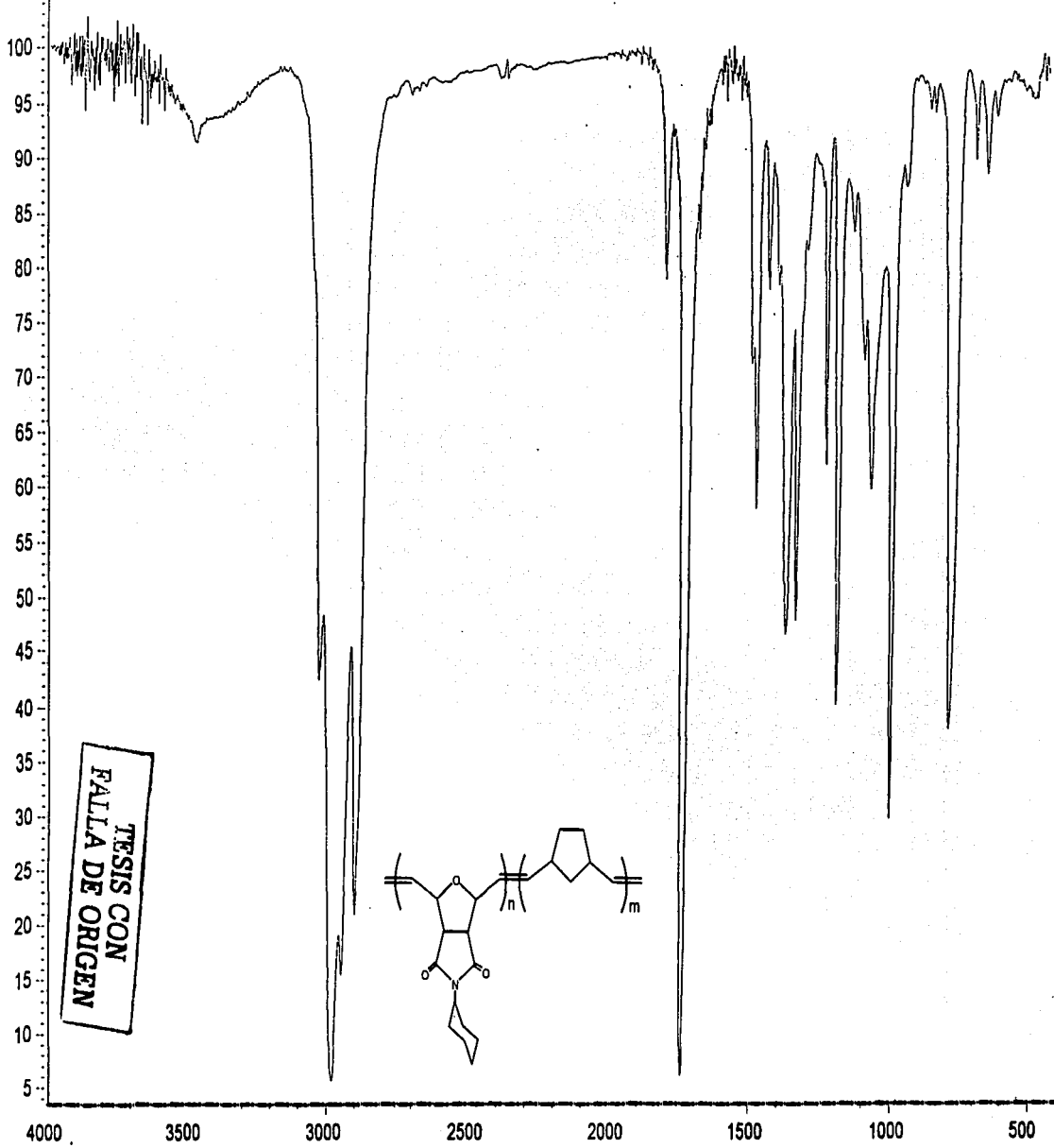
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

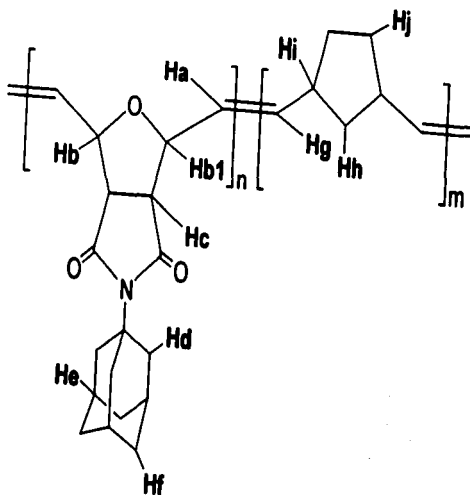


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

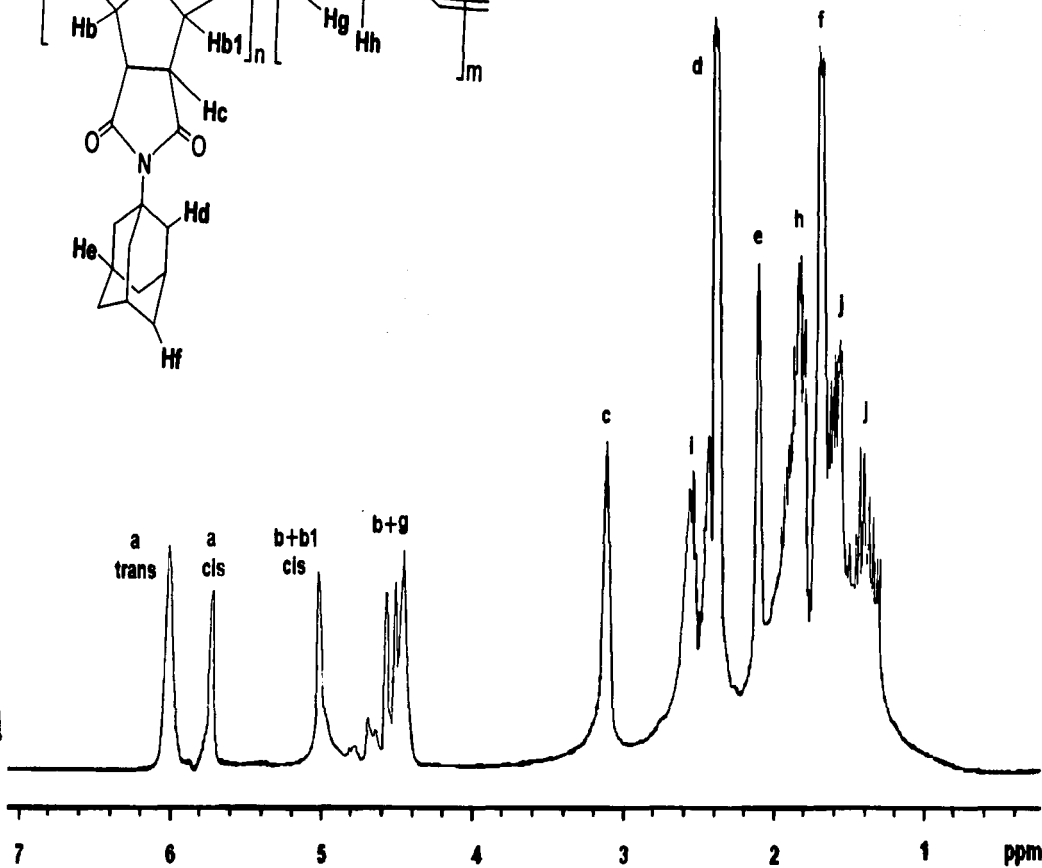
11-3

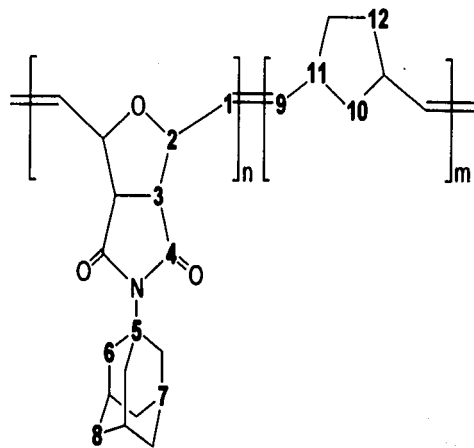
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN



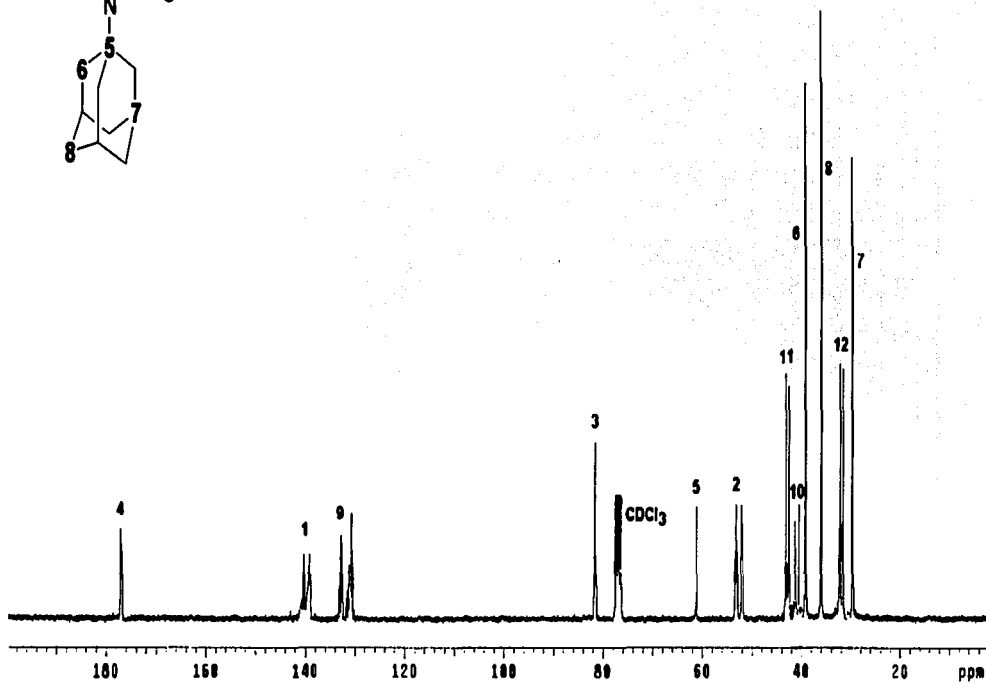


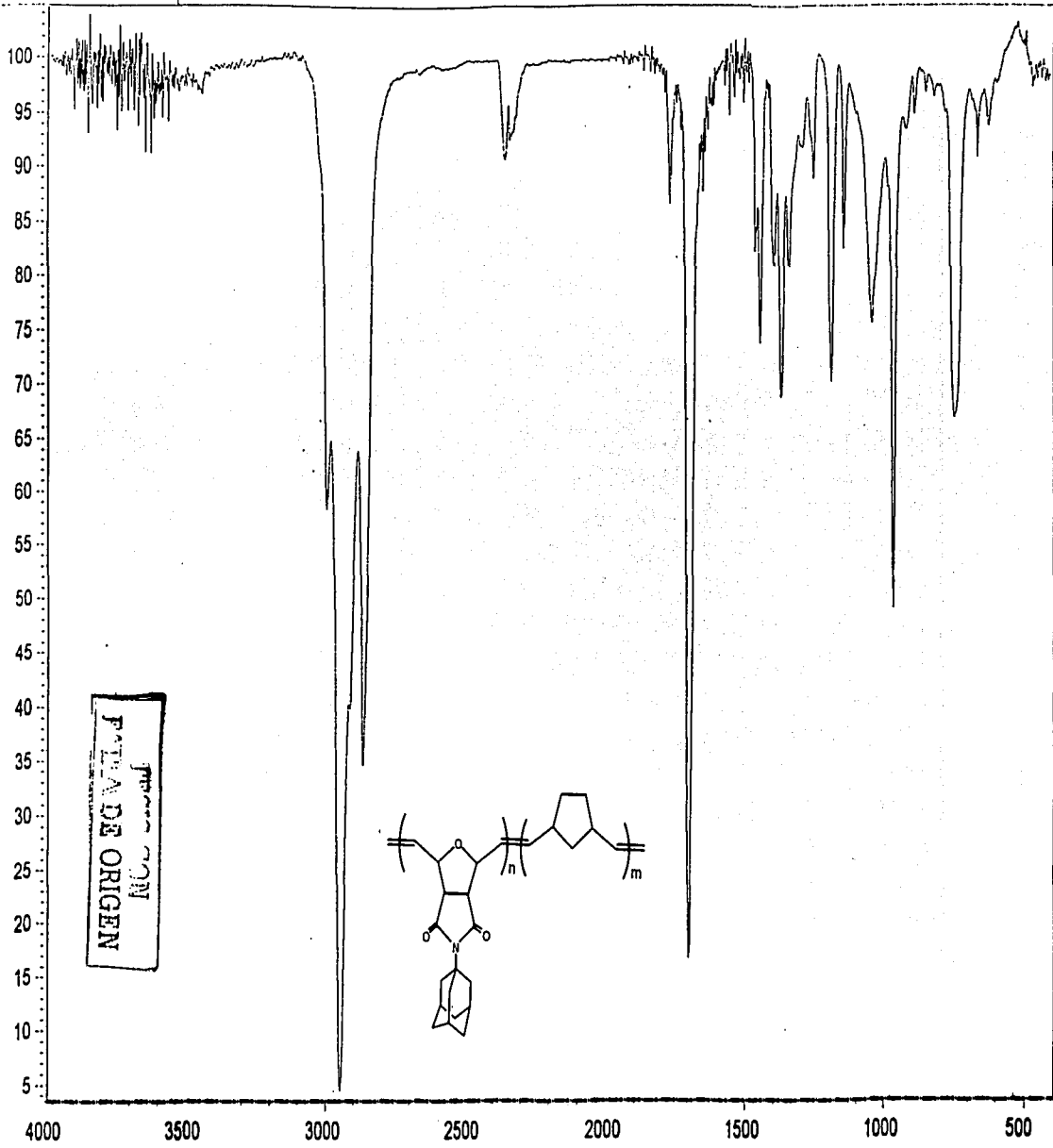
114 DE ORIGEN



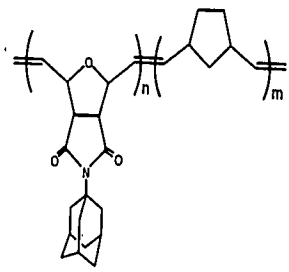


1000000000
 PALLADIUM
 DEUTERIUM

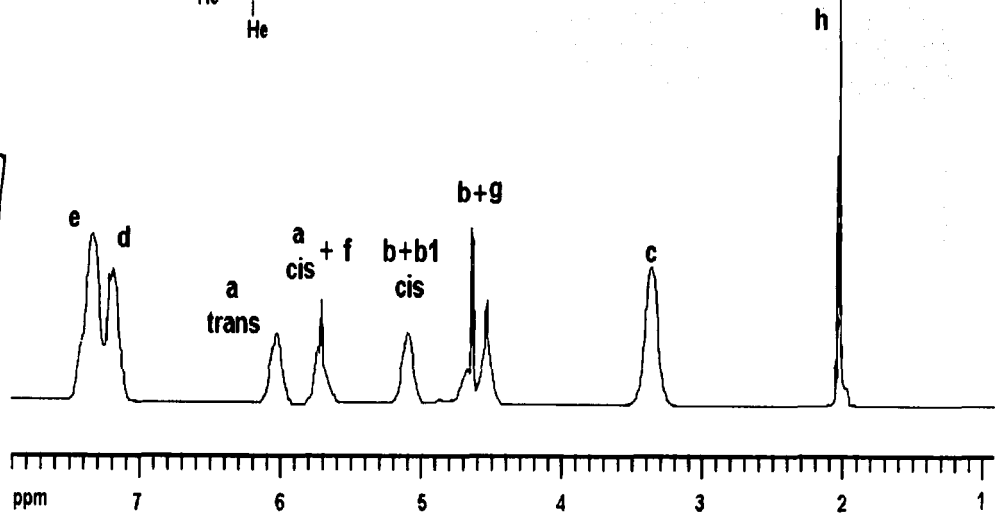
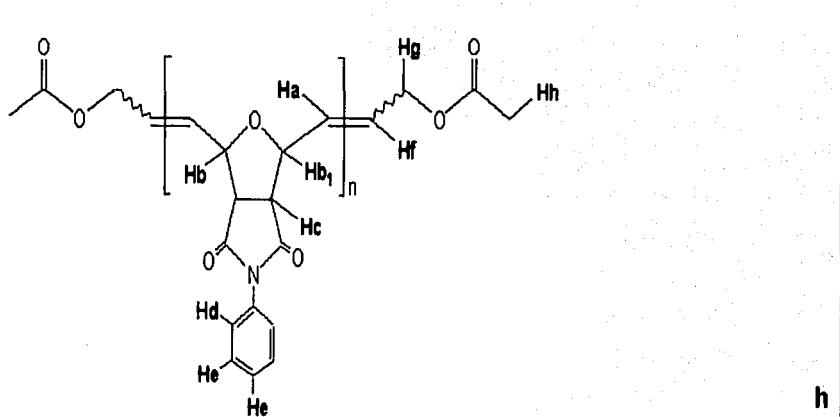




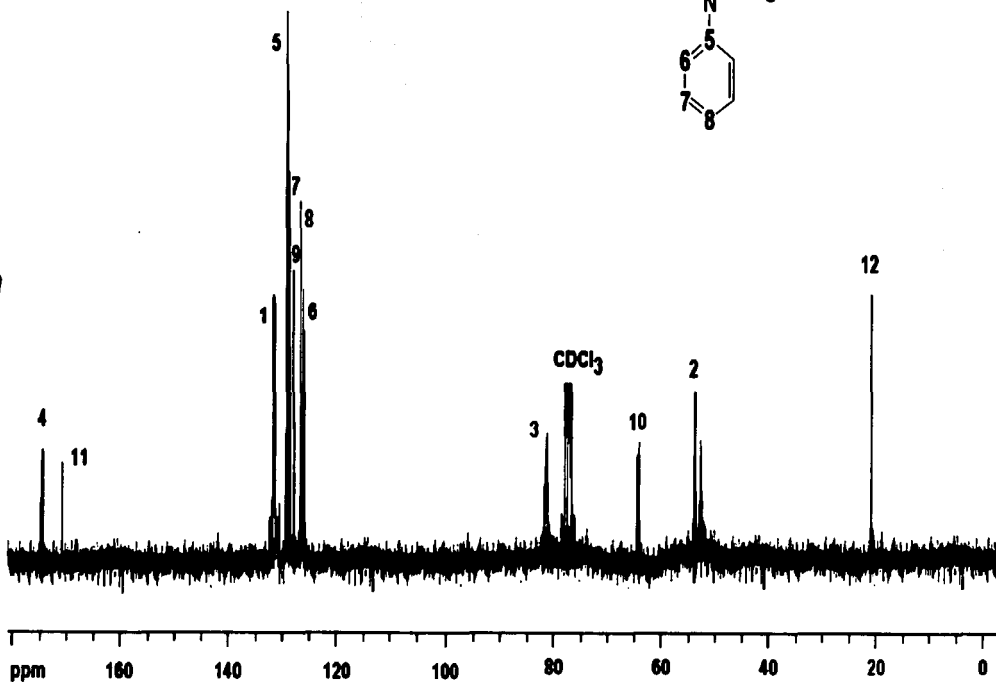
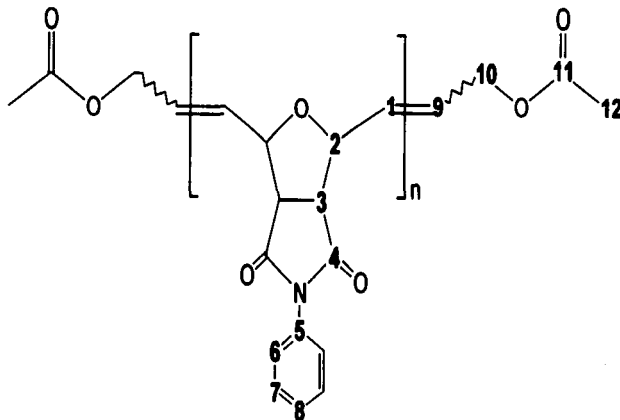
PROCESO 7701
F. LEA DE ORIGEN



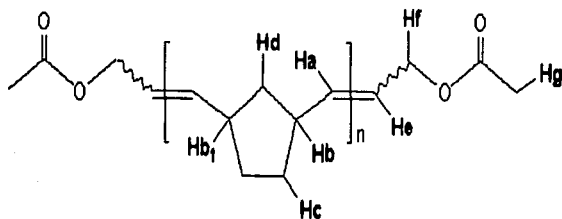
116



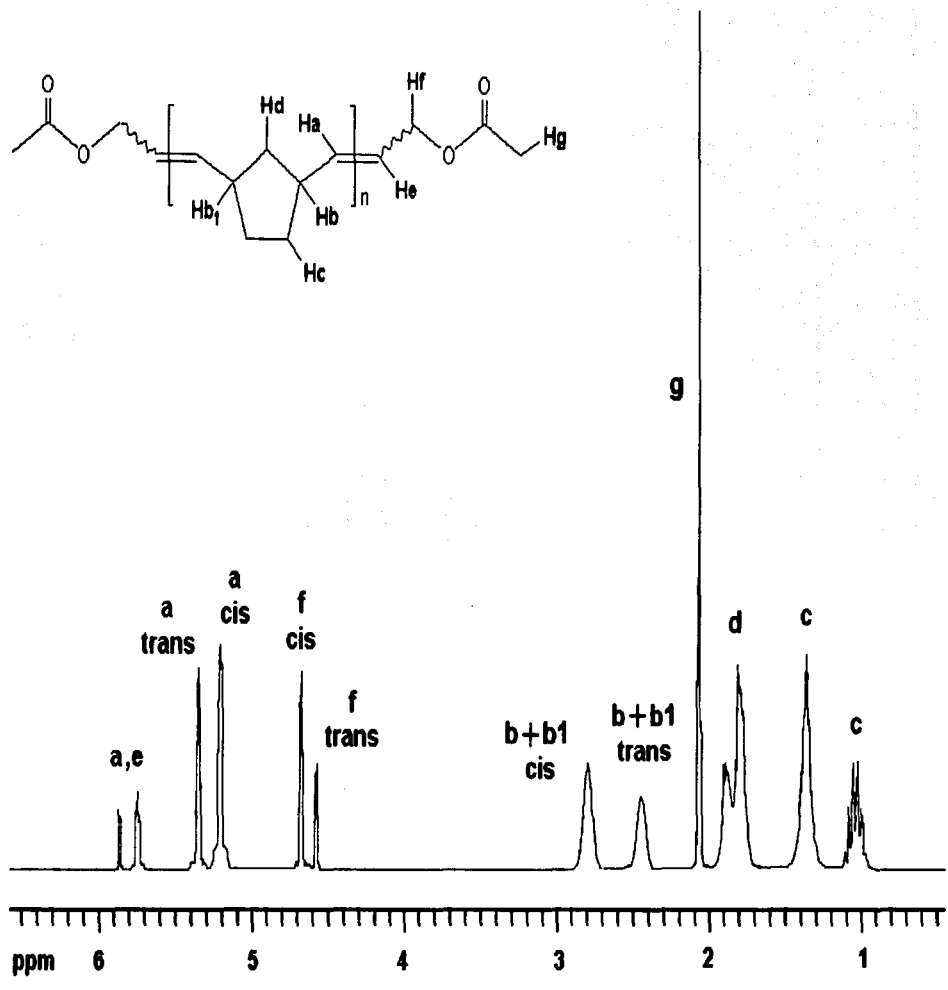
TESTES CON
 FALLA DE ORIGEN

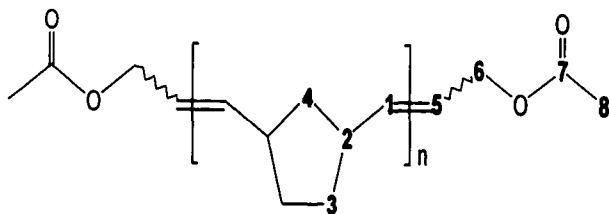


118
 FALLA DE ORO
 118

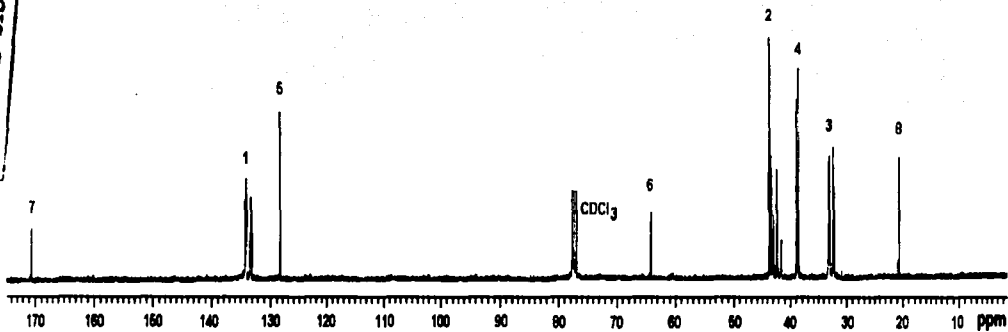


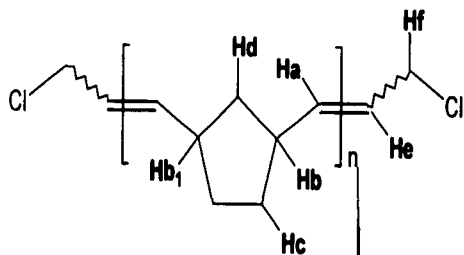
TESIS COM
FALLA DE ORIGEN



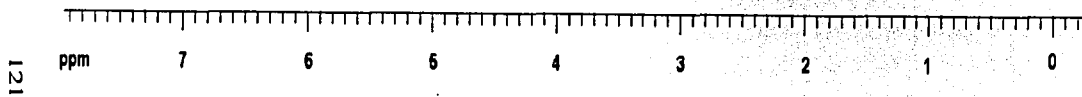


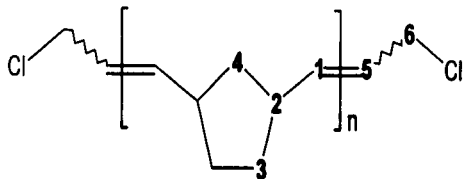
TPSIS CON
FALLA DE ORIGEN





TRISIS CON
FALLA DE ORIGEN





TERCER CON
 FALLA DE ORIGEN

