



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE NUEVOS DERIVADOS DE NORBORNEN DICARBOXIIMIDAS  
CON GRUPOS FLUORADOS Y SU POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS CON  
APERTURA DE ANILLO UTILIZANDO CATALIZADORES DE RUTENIO**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I.Q.I. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ



TUTOR: MIKHAIL TLENKOPATCHEV

AÑO:2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Mi agradecimiento para:**

- ? Dr. Mikhail M. Tlenkopatchev por la dirección de esta investigación
  
- ? Joel Vargas por todo el apoyo brindado para la realización de este trabajo
  
- ? Los miembros del jurado por la revisión del trabajo y sus comentarios
  
- ? Rubén Gaviño, Alejandrina Acosta, Miguel A. Canseco, Gerardo Cedillo y Alfredo Maciel por su colaboración en las determinaciones realizadas en este trabajo.
  
- ? El CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría
  
- ? El Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades otorgadas

*A mis seres queridos por todo su apoyo  
mil gracias*

## CONTENIDO

<b>Resumen</b>	1
<b>I. Introducción y objetivos</b>	2
<b>II. Generalidades</b>	
1 Metátesis de olefinas	5
2 Catalizadores	9
3 Aplicaciones industriales de la metátesis olefínica	17
4 Aplicaciones industriales de la ROMP de cicloolefinas	20
5 Polímeros Fluorados	22
6 Hidrogenación de polímeros	31
7 Permeabilidad	33
<b>III. Parte experimental</b>	
1 Reactivos	40
2 Síntesis de monómeros	40
3 Síntesis de polímeros	46
4 Hidrogenación	50
5 Mediciones	51
<b>IV. Resultados y discusión</b>	
1. Síntesis de monómeros	52
2. Síntesis de polímeros	58
3. Hidrogenación	69
4. Permeabilidad	77
<b>V. Conclusiones</b>	85
<b>VI. Bibliografía</b>	87

## INTRODUCCIÓN

La metátesis olefínica es una reacción muy versátil que ha encontrado una amplia variedad de aplicaciones en la síntesis orgánica y de polímeros. A través de esta reacción se pueden obtener materiales con propiedades muy variadas que van desde hules suaves a termoplásticos duros y termofijos altamente entrecruzados.

El mayor avance que se ha tenido en las últimas décadas en el campo de la metátesis olefínica ha sido el desarrollo de complejos de metal-carbeno bien definidos, los cuales han abierto la posibilidad para sintetizar polímeros con nuevas propiedades. Uno de los mayores logros de este tipo de reacción incluye el uso de la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) para preparar polímeros funcionalizados de alto peso molecular y distribuciones de pesos moleculares muy estrecha.

Algunos de los polímeros, obtenidos vía ROMP (polimerización por metátesis con apertura de anillo), que han sido producidos a escala industrial son el Vestenamero (policicloocteno), el Metton (polidiciclopentadieno) y el Norsorex (polinorborneno). Por ejemplo, el Norsorex ha sido aplicado como material antivibrante y antisonoro, además de ser utilizado en la recuperación de petróleo derramado y como intermediario en la síntesis química.

Los polinorbornenos y sus derivados han sido objeto de numerosas investigaciones debido a que estos materiales presentan propiedades interesantes para diversas aplicaciones, por ejemplo la separación de gases. Los monómeros a partir de los cuales se preparan estos polímeros se sintetizan y funcionalizan de manera sencilla, y además participan de manera activa en la ROMP con una alta conversión hacia los polímeros de alto peso molecular y con buenas propiedades mecánicas.

Se han informado las propiedades de transporte de gases de algunos polinorbornenos con sustituyentes en el ciclo tales como silicio, alquilos, flúor y cadenas laterales de arilos. Algunos de estos materiales muestran parámetros de transporte de gases atractivos, especialmente aquellos que contienen grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  y grupos laterales perfluorados.

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado estructuras poliméricas derivadas de norbornen-dicarboxiimidias con diferentes grupos laterales tales como: el ciclohexilo, el adamantilo y el fenilo. El estudio de este tipo de materiales resulta muy interesante debido a las propiedades únicas que se obtienen de la combinación de las poliimidias y los polinorbornenos, lo cual permite tener control sobre la permeabilidad y selectividad variando la estructura química.

Por otro lado, el estudio de las propiedades de transporte de gases de los polímeros de N-ciclohexil, N-adamantil y N-fenil norbornen- 5,6-dicarboxiimidias ha mostrado que estos materiales poseen buenas características para la separación de hidrógeno de mezclas de metano, etano, etileno, etc.

Debido a lo antes expuesto y en seguimiento a la línea de investigación desarrollada en nuestro grupo de trabajo es que en este trabajo se presenta la síntesis y polimerización de los nuevos monómeros de N-fenil-7-oxanorbornen-5,6-dicarboxiimidias sustituidos con átomos de flúor. La información con la que se cuenta sugiere que la introducción de este tipo de átomos en dichas estructuras debe producir efectos pronunciados en sus propiedades, sobre todo en su permeabilidad, lo cual resulta de gran utilidad para su empleo como membranas para la separación de gases en diversos sectores industriales.

## RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y polimerización por apertura de anillo de los nuevos monómeros *exo*-N-pentafluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, *exo*-N-4-fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, *endo*-N-4-fluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida y *endo* N-3,5 bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida.

La polimerización de dichos monómeros se llevó a cabo por metátesis con apertura de anillo (ROMP) utilizando catalizadores de alquilideno de rutenio de nueva generación, desarrollados por R. Grubbs. Los polímeros obtenidos presentan pesos moleculares del orden de  $10^5$ , temperaturas de transición vítrea que van desde 100°C hasta los 180°C, valores de resistencia a la tensión en el rango de 24-40 MPa y módulos de Young entre 1310-1577 MPa.

Por otra parte se reporta la hidrogenación del poli(*exo*-N-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) y del poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), empleando catalizadores tales como Ni/Al, PtO<sub>2</sub>, Pd/C y ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, a diferentes condiciones de reacción.

Las propiedades de transporte de gases en membranas del poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) fueron determinadas a partir de experimentos de permeación y solubilidad. Los gases que se emplearon en este estudio fueron hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, argón, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano y etileno. Las membranas de este polímero presentan valores de permeoselectividad entre 17 y 28 para la separación de hidrógeno de mezclas de nitrógeno, metano y etano, y un valor de 20 para separar mezclas de nitrógeno y dióxido de carbono.



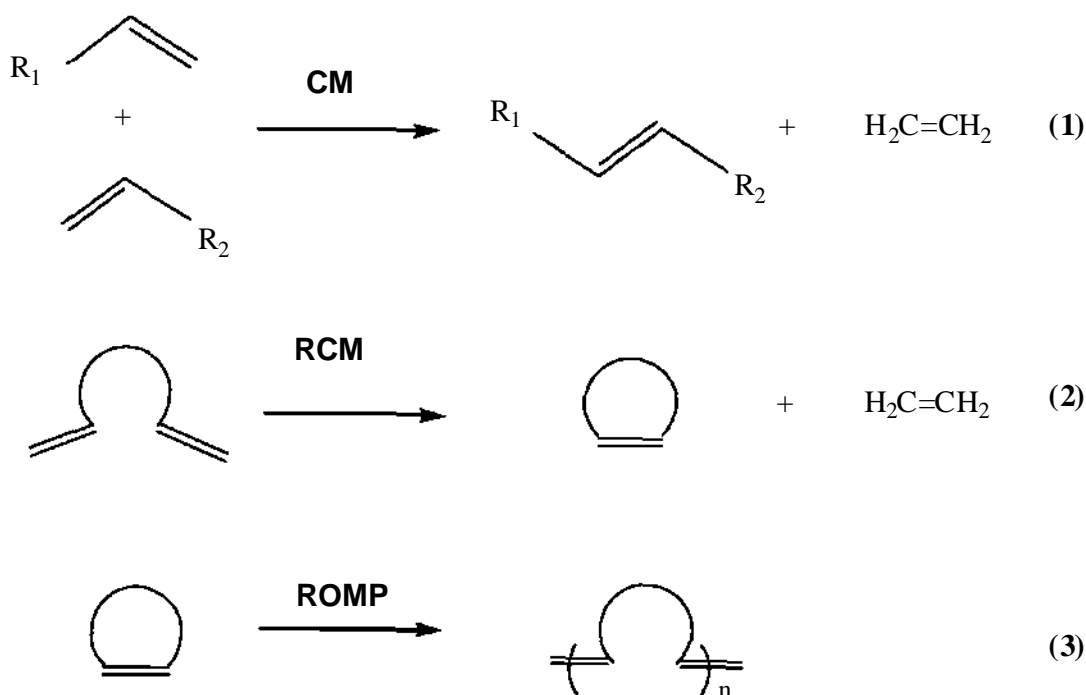
## II. GENERALIDADES

### 2.1 Metátesis de olefinas

La metátesis de olefinas ha llegado a ser uno de los métodos más ampliamente utilizados para formación de enlaces carbono-carbono en síntesis orgánica.<sup>1</sup> A pesar de que el principio de reacción para la formación de dichos enlaces se conoce desde hace tiempo, no ha sido sino hasta fechas recientes que la metátesis de olefinas ha intensificado su campo de aplicación debido al desarrollo de nuevos catalizadores cada vez más activos y estables.<sup>2-9</sup>

Una reacción de metátesis es definida como una transformación química en la cual dos dobles enlaces carbono-carbono reaccionan para formar dos nuevas olefinas. Esta transformación fue inicialmente reportada en 1950, pero fue hasta 1967 que Calderon acuñó el término de “metátesis de olefinas”. Desde entonces la metátesis olefínica ha sido aplicada a la síntesis de polímeros y pequeñas moléculas. Los químicos farmacéuticos emplean la metátesis olefínica para crear sistemas cíclicos complejos por medio de la metátesis de cierre de anillo (RCM). Mientras la RCM se lleva a cabo a bajas concentraciones para inhibir la dimerización, en las reacciones con una alta concentración de olefinas se obtienen polímeros. Los químicos que sintetizan macromoléculas se han enfocado a la metátesis de olefinas ya que ésta permite la preparación de polímeros hidrocarbonados funcionalizados a través de la polimerización de metátesis con apertura de anillo (ROMP) y la metátesis acíclica de dienos (ADMET).<sup>1</sup>

Las reacciones de metátesis pueden clasificarse de la siguiente manera: (1) metátesis cruzada, (2) metátesis por cierre de anillo y (3) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP). Esquema 1.



Esquema.1 Reacciones de metátesis

**Metátesis cruzada (CM).** La metátesis cruzada de olefinas acíclicas al igual que la RCM, es controlada entrópicamente por la pérdida de moléculas pequeñas<sup>10</sup>. Sin embargo, la CM difiere de la RCM en que no hay ninguna energía asociada con la tensión del anillo y en que además se puede obtener una mezcla de productos debido a la competencia entre la homodimerización y la heterodimerización. La mezcla de isómeros *cis* y *trans* también es posible, lo que complica aún más el número de productos obtenidos. Pese a esto, la reacción ha tenido un gran éxito en la resolución de problemas en síntesis orgánica.<sup>10,11</sup>

**Metátesis por cierre de anillo (RCM).** La RCM de  $\gamma, \delta$ -dienos es usada para formar olefinas cíclicas.<sup>12,13</sup> En contraste con la ROMP, la RCM es entálpicamente desfavorecida. La reacción es controlada entrópicamente por la liberación de pequeñas moléculas volátiles (como el etileno). Sin embargo la formación del

anillo está limitada por la tensión anular del producto; olefinas cíclicas altamente tensionadas no pueden ser sintetizadas utilizando RCM.<sup>2</sup>

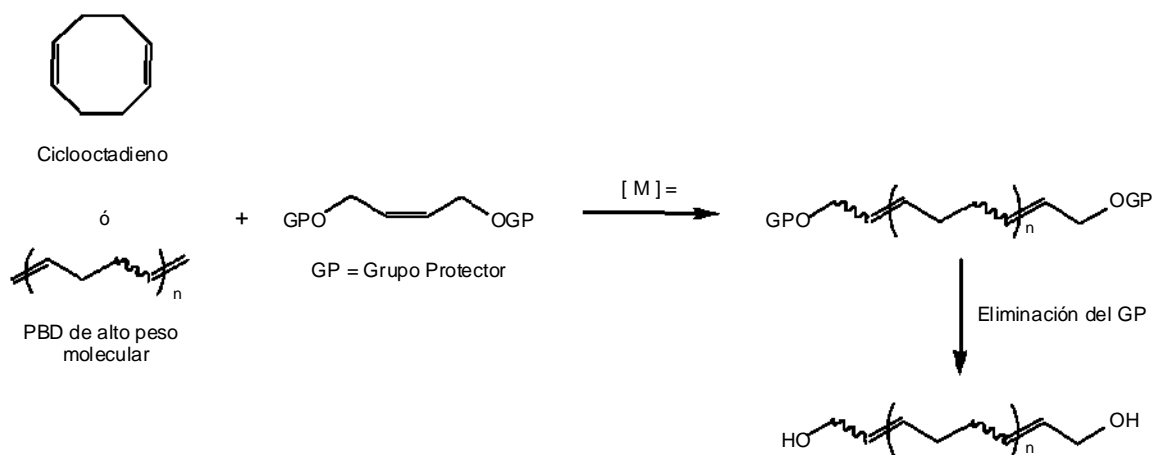
En 1992 y 1993 se informó la ciclización de una variedad de anillos de 6, 7, 8 y más miembros.<sup>14</sup> También se han preparado por RCM olefinas cíclicas tri y tetra sustituidas,<sup>15</sup> compuestos bicíclicos y  $\gamma$ -lactamas.

**Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).** La ROMP es la conversión de olefinas cíclicas en polialquenos<sup>2</sup> (polímeros que presentan insaturaciones en la cadena principal). Esta reacción es entálpicamente controlada por la liberación de la tensión asociada al monómero. Ejemplos de los monómeros que han sido polimerizados por esta vía son el ciclopenteno, el ciclooctadieno y el norborneno. En contraste, los monómeros que poseen baja tensión, tales como los ciclopentenos, son más difíciles de polimerizar y se conocen muy pocos catalizadores capaces de polimerizarlos.<sup>16</sup>

La mayor ventaja que tiene la polimerización por apertura de anillo es que sus características pueden ser ajustadas, lo que permite el control sobre el tamaño, forma y funcionalidad del polímero. A través de una cuidadosa selección del catalizador, la ROMP puede ser usada como una polimerización de tipo viviente, donde la transferencia de cadena no existe por lo que se pueden sintetizar polímeros con pesos moleculares predecibles y baja polidispersidad.<sup>17</sup> Copolímeros en bloque vía la adición de diferentes monómeros han sido preparados por ROMP<sup>18</sup>. A través de la apropiada funcionalización, la ROMP ha sido utilizada para preparar polímeros: entrecruzados,<sup>16</sup> conductores,<sup>19</sup> cristales líquidos,<sup>20</sup> solubles en agua<sup>21</sup> y biológicamente activos.<sup>14</sup>

La ROMP puede ser usada también para sintetizar polímeros telequímicos (polímeros con grupos funcionales selectivamente posicionados en los extremos de la cadena polimérica), los cuales han sido tradicionalmente difíciles de

preparar usando otros métodos de polimerización.<sup>22</sup> Estos polímeros se han aplicado en procesos de extensión de cadena, redes poliméricas entrecruzadas y en RIM (moldeo por inyección con reacción).<sup>23</sup> Un método versátil que involucra la ROMP es la reacción de una olefina cíclica y un alqueno funcionalizado que se comporta como un agente de transferencia de cadena (CTA). Las cadenas de polímero propagante reaccionan con el CTA de tal manera que los grupos funcionales son transferidos de manera efectiva a las especies en crecimiento, lo cual resulta en una cadena polimérica y un nuevo metal carbeno que contiene un grupo funcional del CTA. El nuevo metal carbeno puede reaccionar ya sea con el monómero (produciendo una nueva cadena polimérica) o con la cadena polimérica preformada (transfiriendo las especies activas). En ausencia de reacciones de terminación, el número de centros activos se preserva y puede conducir a la obtención de polímeros telequéricos con un grado de funcionalidad promedio de 2.0.<sup>24</sup>

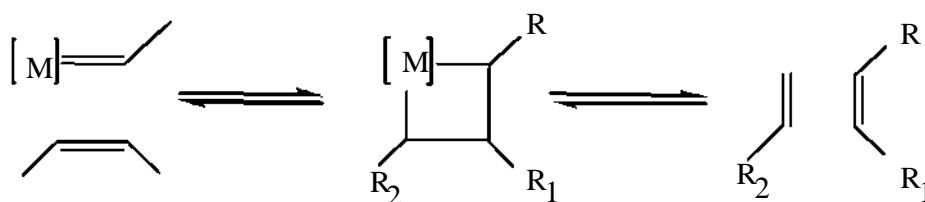


Esquema 2. Preparación de polibutadieno telequérico con grupos terminales hidroxilo vía metátesis de olefinas.

## 2.2 Catalizadores

Desde mediados de 1950 y hasta principios de los 80's la metátesis de olefinas se llevó a cabo con sistemas catalíticos multicomponentes mal definidos (el centro activo "metal-carbeno" era inestable y no podía definirse directamente por RMN, IR, etc). Dichos sistemas consistían de sales de metales de transición combinados con agentes alquilantes, o depositados en soportes sólidos. Algunos ejemplos de dichos sistemas catalíticos son:  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  y  $Re_2O_7/Al_2O_3$ , entre otros. La utilidad de estos catalizadores fue limitada debido a que las reacciones en las que se utilizaban eran difíciles de iniciar y controlar debido a que se formaban pocas especies activas, además de que estas mezclas de catalizadores requerían ácidos de Lewis fuertes que los hacían incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales.<sup>25</sup>

Los problemas que se presentaron con estos catalizadores y la necesidad de un claro entendimiento de cómo ocurría la metátesis olefínica, motivaron el desarrollo de un sin número de estudios acerca del mecanismo de esta reacción. De todos los esquemas presentados, el propuesto por Chauvin<sup>26</sup> fue el más consistente con la evidencia experimental y es el generalmente aceptado. Este mecanismo postula que la reacción procede vía un intermediario metal-ciclobutano a través de la cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono y un complejo metal-carbeno, seguido por una retrocicloadición. La aceptación de este mecanismo fue el punto de partida para el desarrollo de catalizadores a base de alquilidenos.



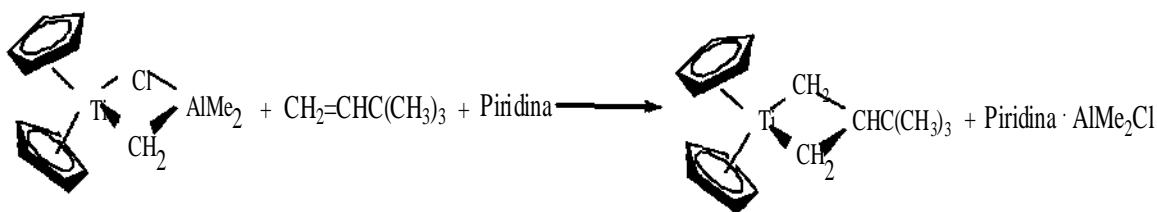
Esquema 3. Mecanismo de metátesis de olefinas

Catalizadores más activos a las mezclas multicomponentes fueron preparados a partir de la alquilación de haluros metálicos de alto estado de oxidación. Los primeros complejos de alquilidenos de alto estado de oxidación fueron los reportados por Schrock, aunque éstos no fueron activos para la metátesis olefínica.<sup>27</sup> Los carbenos de Fischer, los cuales son carbenos de bajo estado de oxidación, mostraron baja actividad para la metátesis olefínica.<sup>28</sup>

Los complejos de metales de post-transición de alto estado de oxidación de Tebbe,<sup>29</sup> Schrock<sup>30</sup> y Osborn<sup>31</sup> proporcionaron la transición a la síntesis de catalizadores bien definidos. En los catalizadores bien definidos las especies propagantes pueden observarse y controlarse, en contraste con lo que ocurre con los catalizadores clásicos.

F. Tebbe demostró que un complejo de metileno de titanio podía catalizar la metátesis no productiva de metilidenos entre dos olefinas y aunque este catalizador no fue particularmente activo, sirvió como un sistema modelo debido a que el complejo fue muy estable y el metilideno propagante podía ser observado y estudiado.<sup>32</sup>

Con base en las observaciones de Tebbe se desarrollaron otros complejos de este tipo para su uso en estudios mecanísticos para determinar la estructura del intermediario metalociclo. Un número de estudios detallados demostraron que este metalociclo era un intermediario competente para el mecanismo de metátesis de Tebbe.<sup>33</sup>



Esquema 4. Aplicación del complejo de Tebbe

Estos experimentos definieron al metalciclobutano como un intermediario viable en la metátesis de olefinas.

Osborn e Ivin estudiaron un sistema catalítico que mostraba el carbeno propagante y el metallociclo<sup>34</sup>. Schrock<sup>35</sup> y posteriormente Basset,<sup>36</sup> desarrollaron complejos de metales de transición de un sólo componente y éstos mostraron niveles de actividad útiles. Sin embargo, un hallazgo importante se dio con el desarrollo de complejos de alquilideno de tungsteno y molibdeno que contienen ligantes imido voluminosos,<sup>37</sup> por parte del grupo de Schrock. Estos complejos presentaron alta actividad, lo cual les permite reaccionar con olefinas terminales e internas así como también llevar a cabo la ROMP de monómeros de baja tensión y la RCM de sustratos electrónicamente pobres.<sup>15,38</sup> Desafortunadamente el uso de este tipo de catalizadores es limitado debido a su sensibilidad al oxígeno, a la humedad y a grupos funcionales tales como alcoholes y aldehídos.

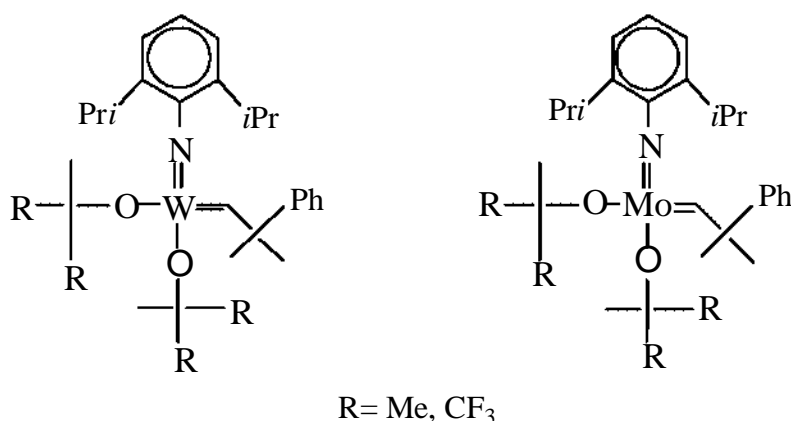


Figura 1. Catalizadores de Schrock

El desarrollo de catalizadores de un sólo componente ha sido el mayor avance que se ha dado en la metátesis olefínica, por lo que los trabajos subsecuentes que se han desarrollado en este campo están enfocados a la solución de los problemas que se han presentado con estos catalizadores, tales como la oxofobicidad y la tolerancia a grupos funcionales.

## ***Catalizadores de Rutenio***

En cualquier sistema catalítico los grupos funcionales de los sustratos o del disolvente pueden interferir con la actividad catalítica del catalizador. Estos grupos funcionales pueden reaccionar con el centro metálico del catalizador y destruir las especies activas. Por lo tanto, la clave para mejorar la tolerancia de grupos funcionales en la metátesis olefínica es desarrollar catalizadores que reaccionen preferentemente con las olefinas.<sup>25</sup>

Se ha observado que los catalizadores de un sólo componente reaccionan selectivamente con las olefinas conforme el centro metálico varía de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica.<sup>41</sup> Los catalizadores de titanio y tungsteno están más dispuestos a reaccionar con los ésteres y cetonas, en comparación con los catalizadores de molibdeno que son más reactivos hacia las olefinas aunque también reaccionan con los aldehídos y otros grupos polares o próticos. El rutenio por otra parte, reacciona preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de otros grupos funcionales tales como alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Por lo tanto, es posible incrementar la tolerancia a grupos funcionales de los catalizadores de metátesis utilizando rutenio.<sup>25</sup>

A mediados de los 80's se retomó la investigación para el desarrollo de catalizadores a base de rutenio. En aquel entonces se propuso que los polímeros preparados de derivados de 7-oxonorborneno podían ser buenos ionóforos. Grubbs intentó preparar dichos monómeros con catalizadores de titanio y tungsteno disponibles, pero con ninguno de estos sistemas obtuvo resultados positivos por lo que continuó explorando otro tipo de catalizadores bien definidos. En su investigación encontró que el tricloruro de rutenio polimerizaba olefinas en medio acuoso y que los polímeros resultantes presentaban altos pesos moleculares.<sup>42</sup> A partir de estas observaciones se asumió que este sistema catalítico operaba bajo el mismo mecanismo que otros casos donde se utilizan

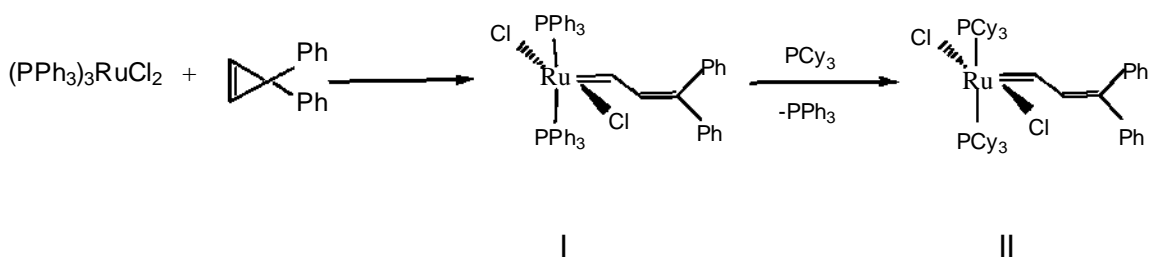


metales de transición y por lo tanto tenía que involucrar un metal carbeno. Los estudios mecanísticos de Grubbs demostraron que una olefina tensionada y rutenio (II) eran la clave para la formación de un catalizador activo bien definido.

Nguyen combinó las observaciones de Grubbs con la experiencia de Lynda Johnson en rutas de síntesis para la formación de carbenos de tungsteno,<sup>43</sup> para desarrollar catalizadores de carbenos de rutenio. Nguyen hizo reaccionar un complejo de rutenio (II) con difenilciclopropano. Esta reacción dio como resultado un complejo carbeno de rutenio de 16 electrones, que fue activo para la polimerización de norborneno y también estable en presencia de disolventes próticos.<sup>44</sup>

El complejo I (Esquema 5) fue únicamente activo para la metátesis de olefinas altamente tensionadas y ricas en electrones. Para incrementar la actividad de este catalizador se llevó a cabo el intercambio de ligantes. Los ligantes trifenilfosfina fueron sustituidos por triciclohexilfosfina que es más básica.<sup>45</sup> La actividad catalítica de estos complejos se incrementa con la basicidad de las fosfinas de acuerdo al siguiente orden  $\text{PPh}_3 \ll \text{PPri}_3 < \text{PCy}_3$ .

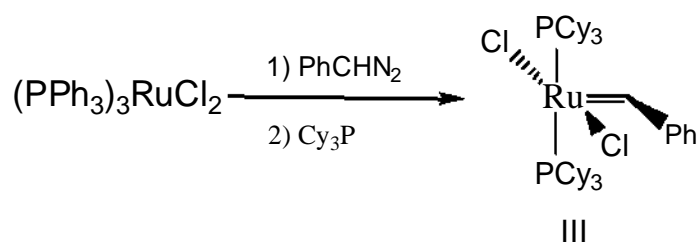
El cambio de fosfinas produjo la reactividad deseada, pues ahora el complejo II podía polimerizar olefinas poco tensionadas e inducir reacciones con olefinas acíclicas,<sup>46</sup> además que es estable al aire y mantiene su actividad incluso cuando es expuesto a agua, alcoholes o ácidos.



Esquema 5

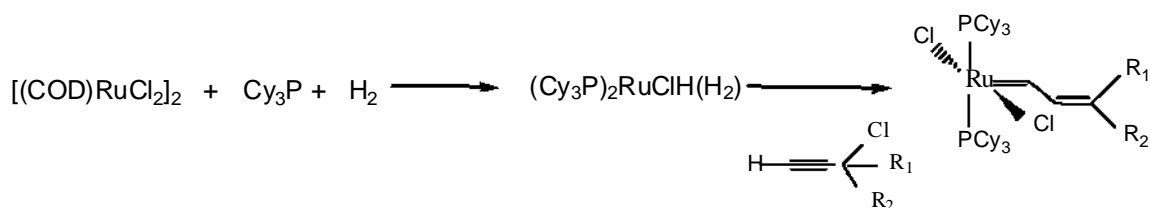
Grubbs demostró que el complejo II podía promover muchas de las reacciones que se llevaban a cabo con los complejos de alquilideno de molibdeno de Schrock, pero ahora con una mayor tolerancia a grupos funcionales.<sup>44</sup>

En el grupo de investigación de Grubbs se desarrollaron dos métodos para la síntesis de complejos de carbeno de rutenio: La reacción entre  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  y difenilciclopropeno o diazo compuestos<sup>44,45</sup> para producir  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2]$ , respectivamente. En el primer caso la síntesis multipasos y la inestabilidad del difenilciclopropeno limitan la disponibilidad del catalizador. En el segundo caso, el método fue limitado por el peligro de manejar diazo compuestos ( $\text{PhCHN}_2$ ).



Esquema 6

En respuesta a la necesidad de una mejor ruta de síntesis para la obtención de carbenos de rutenio, estos investigadores desarrollaron un procedimiento conveniente con base en la inserción de alquinos en hidruros de rutenio.



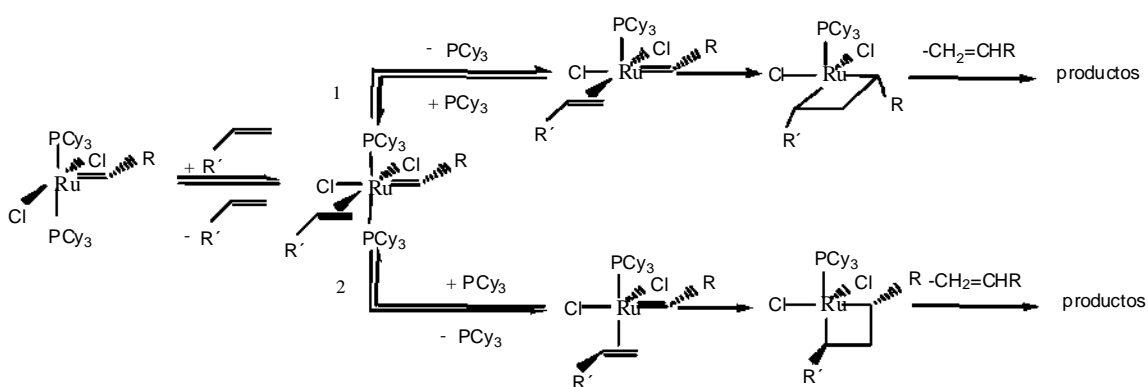
Esquema 7

Esta ruta ha sido utilizada para preparar grandes cantidades de catalizador.

### Mecanismo de metátesis con catalizadores de rutenio

El estudio del mecanismo de estos catalizadores inició poco después de su descubrimiento y está basado en extensos estudios cinéticos consistentes con la actividad mostrada por estos complejos.<sup>47</sup> Como se muestra en el esquema 8, el primer paso involucra la coordinación de la olefina al centro metálico, presumiblemente *cis* al alquilideno. En una posible ruta (1) una de las fosfinas se disocia generando un intermediario de 16 electrones, en la cual la olefina permanece *cis* al alquilideno. Este intermediario experimenta la formación de una rutina ciclobutano *cis* a la fosfina, seguida por su ruptura para liberar los productos de metátesis.<sup>1</sup> Aunque la disociación de la fosfina no es una parte obvia del mecanismo está soportada por numerosos estudios cinéticos.<sup>47-49</sup>

Una ruta alternativa (2) involucra la disociación de la fosfina y la transposición *trans* de la olefina a la fosfina restante. Este intermediario experimenta la formación de una rutina ciclobutano *trans* a la fosfina. Este mecanismo fue inicialmente descartado por consideraciones de reversibilidad pero ahora está siendo reconsiderado. El mecanismo donde las dos fosfinas permanecen unidas al centro metálico parece no tener una contribución significativa a la actividad total.<sup>47</sup>



Esquema 8. Mecanismo propuesto para (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh

La actividad de los catalizadores  $(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  (Esquema 8) fuertemente del tipo de ligantes. Los efectos estéricos y electrónicos de las fosfinas sobre la actividad del catalizador son opuestos a los observados para los halógenos. Fosfinas más grandes y más electrodonadoras, así como halógenos más pequeños y más electroattractores conducen a la obtención de catalizadores más activos.<sup>50</sup>

Hermann<sup>51</sup> y otros investigadores<sup>52</sup> demostraron que la sustitución de las fosfinas en los sistemas catalíticos por carbenos N-heterocíclicos producían cambios interesantes en la reactividad. En 1998 este investigador reportó el complejo IV (Fig.2), en el cual ambas fosfinas fueron reemplazadas por ligantes dialquilimidazolin-2-ilidenos]. Este complejo mostró un ligero incremento en la reactividad comparado con III.

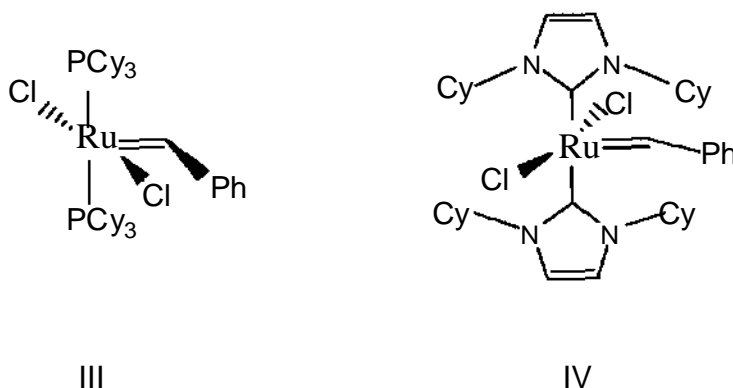


Figura 2

A su vez Grubbs trabajó en la síntesis de análogos de IV (Fig. 2) sustituyendo las fosfinas con carbenos N-heterocíclicos (NHC's). El NHC presentado por Arduengo (el 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilideno) fue el más estable y reactivo. Este ligante con grupos mesitilo como sustituyentes da un sistema estable en el cual únicamente una de las fosfinas es sustituida por un NHC.<sup>53-55</sup> Poco tiempo después se descubrió el complejo VI (Fig.3), el cual contiene un carbeno N-heterocíclico con esqueleto saturado, el cual es todavía más activo.<sup>56</sup> Estos

nuevos catalizadores presentan una actividad que sólo antes había sido mostrada por sistemas metálicos muy activos.

Debido a esta característica, V y VI han sido aplicados en la ROMP de sustratos con baja tensión en el anillo y estéricamente impedidos que contienen olefinas disustituidas tal como el 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno.<sup>57</sup> También pueden promover la RCM de dienos con alta demanda estérica para formar olefinas tri y tetra sustituidas.<sup>56,58</sup>

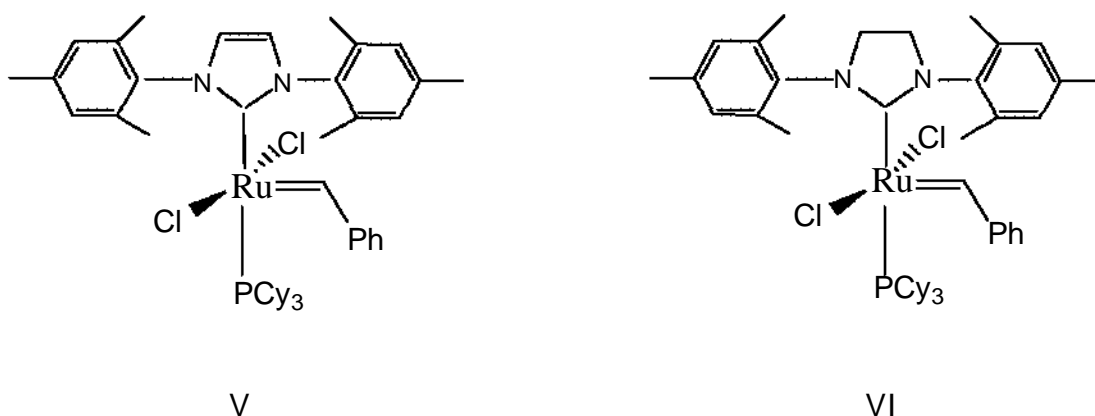


Figura 3

Se puede concluir que durante las últimas décadas los catalizadores de rutenio han evolucionado de manera impresionante, desde simples sales hasta complejos bien definidos con características específicas, lo que ha permitido ampliar considerablemente el campo de aplicación de la metátesis olefínica. Hasta el día de hoy la investigación sobre el desarrollo de catalizadores cada vez más activos y estables continúa al igual que el estudio de sus mecanismos.

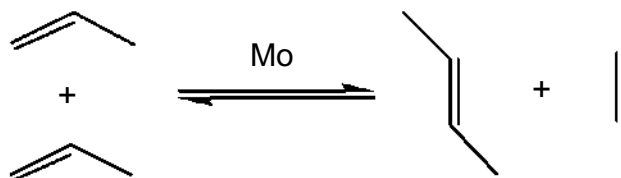
### 2.3 Aplicaciones industriales de la metátesis de olefinas

La metátesis de olefinas ha abierto las puertas a nuevas rutas industriales para la síntesis de importantes petroquímicos, oleoquímicos, polímeros y químicos

especiales. Las aplicaciones más importantes de la metátesis de olefinas en el campo de la petroquímica son el proceso triolefínico de Phillips y el proceso de olefinas Shell.<sup>59</sup>

#### *Proceso triolefínico Phillips*

Históricamente esta fue la primera aplicación industrial que se dio a la reacción de metátesis olefínica. Este proceso involucra la formación de eteno y 2buteno a partir de propileno utilizando un sistema catalítico heterogéneo ( $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ ). El proceso opera bajo una conversión del 40-43% y una selectividad mayor al 95%.<sup>60</sup>



*Esquema 9. Proceso triolefínico Phillips*

#### *Proceso olefínico Shell*

Este proceso involucra la metátesis de olefinas a gran escala industrial para la producir olefinas lineales de alto peso molecular a partir de eteno. Este proceso toma lugar en tres etapas:

*Primera etapa.* El eteno es oligomerizado en presencia de un catalizador de Ni-fosfina y en un disolvente polar para dar una mezcla de  $\alpha$ -olefinas lineales de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{40}$  carbonos.

*Segunda etapa.* Los alquenos ligeros y pesados experimentan isomerización del doble enlace sobre un catalizador de potasio para dar una mezcla en equilibrio de alquenos internos.

Tercera etapa. La mezcla se pasa a través de un catalizador de metátesis de un molibdato soportado en alúmina, resultando una distribución estadística de alquenos internos lineales vía metátesis cruzada.<sup>59-62</sup>

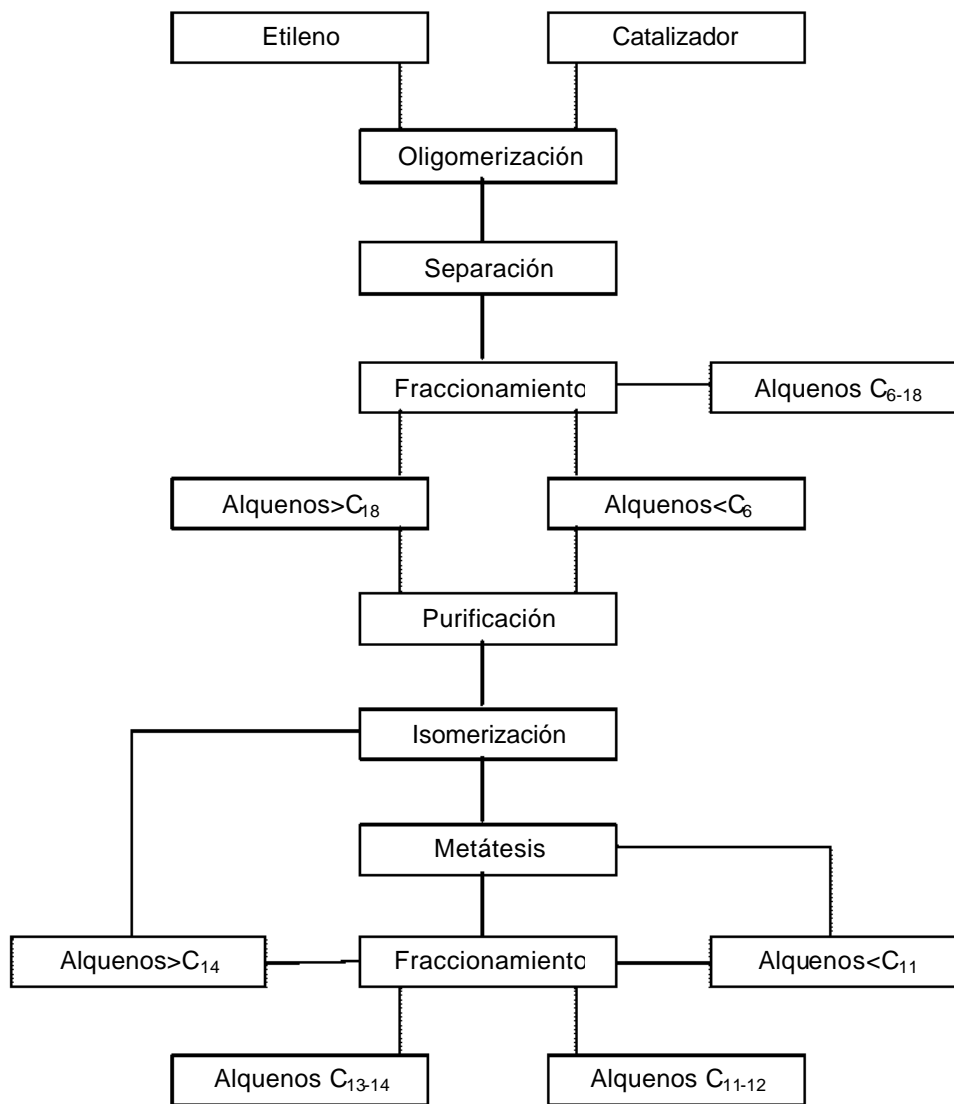


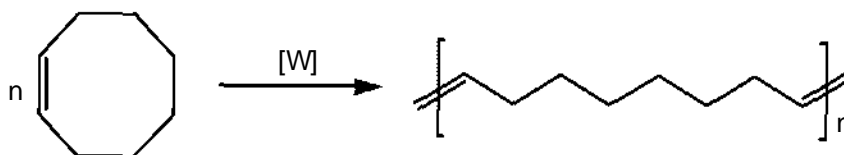
Figura 4. Proceso olefínico Shell

## 2.4 Aplicaciones industriales de la ROMP de ciclolefinas

En el campo de los polímeros la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de cicloalquenos es un proceso atractivo para la síntesis de polímeros lineales, partiendo de monómeros con propiedades especiales y económicamente accesibles. Algunos procesos industriales de ROMP que han sido desarrollados y llevados a la práctica se describen a continuación.

### *Polioctenamero*

Desde 1980 Degussa- Hüls AG ha producido el polímero de metátesis del cicloocteno conocido comercialmente bajo el nombre de Vestenamero 8012. La polimerización es llevada a cabo utilizando hexano como disolvente y  $WCl_6$  como catalizador. El producto de reacción consiste de dos partes distintas: una fracción de alto peso molecular (peso molecular  $\approx 10^5$ ) y una fracción de bajo peso molecular formada por una serie de oligómeros cíclicos (wt%).<sup>59,63</sup>



Esquema 10. Proceso Hüls-Vestenamer

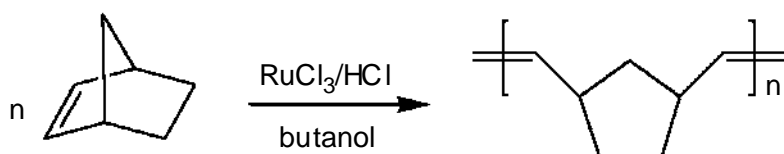
El contenido de dobles enlaces del Vestenamero 8012 es del 80%, su cristalinidad del 30% y su peso molecular es de 75,000. Debido a la gran resistencia al esfuerzo que presenta este material se utiliza en la preparación de llantas de naves espaciales y también en mezclas con otros plásticos que tienen una amplia gama de aplicaciones.



### Polinorborneno

El primer polímero de metátesis comercial fue el polinorborneno, el cual fue puesto al mercado en 1976 por CdF-Chimie en Francia y en 1978 en USA y Japón, bajo el nombre de Norsorex.<sup>59</sup>

El proceso de obtención del Norsorex involucra la ROMP del 2-norborneno (biciclo [2.2.1]-2 hepteno) utilizando  $\text{RuCl}_3/\text{HCl}$  como catalizador y butanol como disolvente. El producto obtenido presenta un 90% de configuración trans, peso molecular  $\approx 3 \times 10^6$  g/mol, una temperatura de transición vítrea de  $37^\circ\text{C}$ <sup>59</sup> y se utiliza en la recuperación de petróleo derramado y la fabricación de materiales antisonoros y antivibrantes.

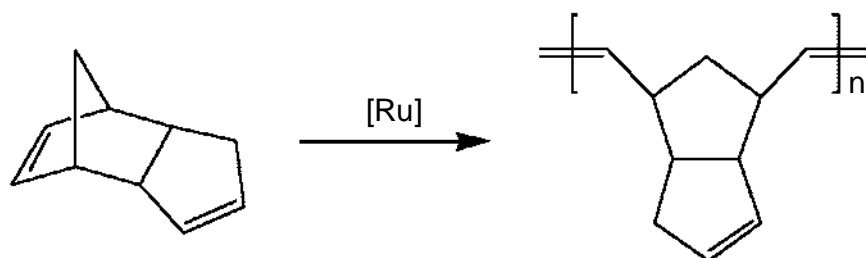


Esquema 11. Proceso Norsorex

### Polidiclopentadieno

En los Estados Unidos la compañía Hércules produce polidiclopentadieno (Metton) por un proceso de dos etapas. 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 polimerización por adición y/o por ROMP, para formar un polímero entrecruzado.

Debido a la alta reactividad del monómero, este proceso es apropiado para el moldeo por inyección con reacción (RIM).<sup>64</sup>



Esquema 12. . Proceso Metton

## 2.5 Polímeros Fluorados

La química del Flúor es esencial para la economías avanzadas y modernas para las cuales juega un rol clave en las industrias de alto valor como la fabricación de materiales de alto desempeño requeridos para aplicaciones farmacéuticas,<sup>65</sup> microchips,<sup>66</sup> cristales líquidos,<sup>67,68</sup> procesamiento de combustible nuclear,<sup>69</sup> diagnósticos médicos,<sup>70-72</sup> óptica<sup>73,74</sup> y polímeros.<sup>75-77</sup>

La introducción de un átomo de flúor o un grupo fluorado en un sustrato orgánico puede tener un efecto pronunciado en sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Un ejemplo de esto es el realce de la actividad biológica de sustratos que contienen un átomo de flúor, los cuales han sido aplicados exitosamente en el desarrollo de un sin número de farmacéuticos y agentes protectores de plantas, mientras que estructuras que contienen muchos átomos de fluór encuentran una variedad de usos como por ejemplo en polímeros los cuales poseen propiedades únicas y valubles.

Los polímeros fluorados comerciales mas importantes son PTFE(politetrafluoroetileno), FEP(etileno-propileno fluorado), PFA (perfluoroalcoxy), PCTFE (policlorotrifluoroetileno) y son bien conocidos por su resistencia química, resistencia a altas temperaturas, excelentes propiedades dieléctricas, tenacidad y flexibilidad, absorción de humedad imperceptible y bajo

coeficiente de fricción. Las aplicaciones más comunes de los polímeros antes citados son en usos eléctricos y electrónicos,<sup>66,78</sup> revestimiento de equipos y tuberías en la industria de procesamiento químico,<sup>79,80</sup> material antiadherente,<sup>81</sup> etc.

Dentro de las aplicaciones más relevantes que se tiene de los materiales fluorados se encuentra la separación de gases en membranas poliméricas. Dichas membranas pueden ser utilizadas para la separación de mezclas de gases tales como He-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-He, etc.

En las industrias petroquímica, química y de energía las membranas fluoradas pueden ser utilizadas en la purificación del gas natural de CO<sub>2</sub>, separación de hidrógeno de CO, separación de hidrógeno y helio del gas natural, separación de hidrógeno de gases de escape de la industria petroquímica y en la síntesis de etileno, etc. En la industria metalúrgica las membranas poliméricas tratadas con flúor son utilizadas como una alternativa más económica para la separación de neón de gases de escape.

Otra aplicación importante de los polímeros fluorados es como membranas de intercambio iónico, las cuales han sido producidas por DuPont bajo el nombre comercial de Nafión por más de 35 años.

Los polímeros fluorados como ya se ha mencionado poseen un conjunto de propiedades únicas, sin embargo el uso práctico de los artículos producidos a partir de éstos en muchas ocasiones está restringido debido a su alto costo y la complejidad de su síntesis. Por lo anterior podemos encontrar que los polímeros más comúnmente utilizados son obtenidos por tratamiento con flúor en su superficie con la finalidad de contar con un material que posea las características deseadas de este tipo de materiales pero a un costo mucho menor.

Debido a la gran demanda que se tiene de materiales fluorados es que resulta de gran interés la investigación de rutas de síntesis accesibles para la obtención de nuevos materiales que posean en su estructura átomos de flúor; los cuales les confieran propiedades como las ya antes descritas y que con ello pueda ampliarse su campo de aplicación.

En décadas pasadas el grupo de investigación de Feast estaba interesado en sintetizar nuevos materiales poliméricos con sustituyentes fluorados y el proceso de ROMP pareció ser atractivo por varias razones. Una de las áreas de interés de este grupo era el desarrollo de materiales elastoméricos con alta estabilidad térmica y oxidativa, además de buena resistencia a los disolventes. Debido a lo anterior ellos trataron de polimerizar ciclopentenos altamente fluorados pero sus intentos iniciales fueron fallidos. Sus repetidas fallas al sintetizar este tipo de compuestos les hicieron pensar que quizá la introducción de sustituyentes electroattractores reducía la capacidad  $\pi$  donadora del doble enlace o incrementaba la estabilidad del ciclopenteno fluorado en relación con el polímero lineal obtenido por ROMP. Es sabido que la energía libre de polimerización de sistemas carboxílicos de cinco miembros es cercana a cero y que pequeñas diferencias estructurales pueden inclinar la balanza contra la polimerizabilidad.<sup>82</sup> Los factores que inhiben la polimerización de estos compuestos pueden eliminarse si los sustituyentes electroattractores se colocan en una posición lejana al doble enlace, y se realza la reactividad del mismo mediante su localización en un anillo tensionado. Esto último puede lograrse con monómeros bicíclicos tales como norbornenos sustituidos,<sup>83</sup> los cuales son fácilmente obtenidos de la reacción de Diels-Alder entre olefinas sustituidas y ciclopentadieno. Esta metodología proporcionó monómeros fluorados que fácilmente experimentaban ROMP con una variedad de sistemas iniciadores de uno o dos componentes.

## Polimerización vía ROMP de monómeros fluorados con catalizadores clásicos

Las polimerizaciones de algunos monómeros fluorados con una variedad de iniciadores ha sido investigada.<sup>84-94</sup> Ver figura 5.

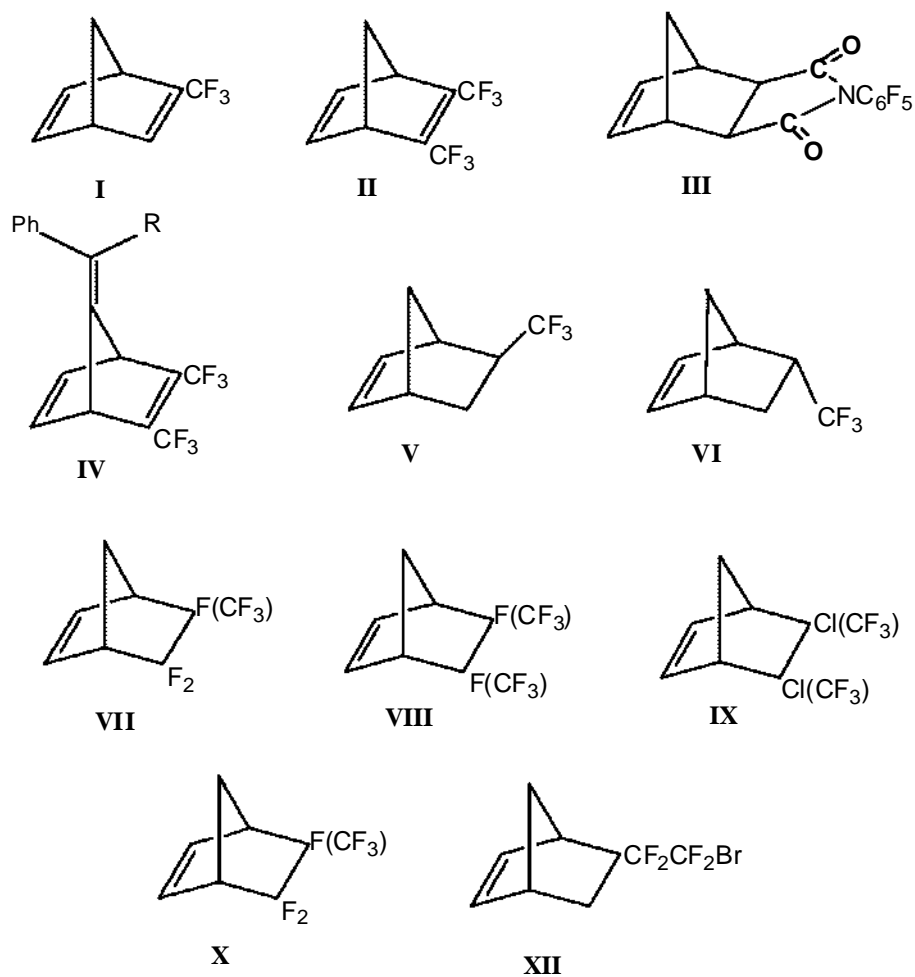


Figura 5. Ejemplos de monómeros fluorados que experimentan ROMP con sistemas iniciadores clásicos de uno o dos componentes.

Los sistemas de iniciación clásicos fueron derivados de los productos de reacción entre cloruros de metales de transición tales como:  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{OsCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{ReCl}_5$  con soluciones de monómeros, o de productos de las reacciones de

estos mismos cloruros con agentes alquilantes como  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Ph}_4\text{Sn}$ ,  $n\text{-Bu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ . En un inicio el disolvente utilizado fue tolueno pero con el afán de evitar las reacciones alternas que podían darse se prefirió utilizar clorobenceno. El manejo de estos reactivos requiere de atmósfera inerte y el uso de líneas de vacío, y después de la reacción los residuos de iniciador activo y/o cadenas terminales fueron destruidas con la adición de metanol. Los polímeros fueron recuperados por repetidas precipitaciones y caracterizados por GPC, análisis térmico, infrarrojo y resonancia magnética nuclear. Con los sistemas clásicos de iniciación la eliminación de los residuos de catalizador era difícil.

La polimerización de los monómeros I y II fueron iniciados con sistemas derivados de  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{IrCl}_3$ , pero mientras que I fue polimerizado también con sistemas basados en  $\text{OsCl}_3$  y  $\text{ReCl}_5$ , el monómero II no polimerizó con ninguno de estos dos haluros.<sup>85,89,93</sup> La polimerización del isómero *exo* del monómero III fue rápidamente iniciada por  $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$  o  $\text{MoCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$ , en contraste con la del isómero *endo* que no pudo ser llevada a cabo con estos sistemas, sin embargo este isómero participa en copolimerización con el isómero *exo*.

El sistema  $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$  es muy activo y produce polímeros atácticos con poca o ninguna preferencia *cis/trans*, mientras que  $\text{MoCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$  es menos reactivo y más selectivo con respecto a la microestructura de la cadena. Sin embargo, esto no es una regla invariable pues con los monómeros IV se ha observado que con  $\text{WCl}_6/\text{Me}_4\text{Sn}$  no polimerizan pero sí lo hacen con  $\text{MoCl}_5/\text{Me}_4\text{Sn}$  en clorobenceno a  $70^\circ\text{C}$ .<sup>87</sup> Todos los polímeros obtenidos de estos experimentos presentaban distribuciones de peso molecular amplias. Además de los amplios valores de  $M_w/M_n$  encontrados para los polímeros antes mencionados se observó que la microestructura de sus cadenas era compleja, pues los sistemas iniciadores clásicos contenían diferentes especies iniciadoras.

Otro de los objetivos de Feast era la obtención de polímeros fluorados estereoregulares, aunque en los inicios de su investigación sólo pudo lograrlo con

los monómeros V y VI.<sup>91</sup> En esta investigación muestras de monómeros *exo* y *endo* fueron polimerizadas y con ello se mostró que ambos dan polímeros atácticos con alto contenido de vinilideno *trans* cuando son iniciados con MoCl<sub>5</sub>/Me<sub>4</sub>Sn y OsCl<sub>3</sub>. La iniciación de la polimerización del isómero *endo* con ReCl<sub>5</sub> produjo un polímero táctico con 92% de *cis* vinilidenos. Esto representó la aproximación más cercana de la síntesis de polímeros fluorados estereorregulares, aunque el rendimiento obtenido fue muy bajo (10%).

### ROMP de monómeros fluorados con catalizadores bien definidos

El desarrollo en la síntesis de complejos de metal-carbeno bien definidos, proporcionaron una fuente potencial de iniciadores para la ROMP. Ver figura 6. Las primeras experiencias del grupo de investigación de Feast con complejos bien definidos fué poco alentadora pues aunque el carbeno de Fischer era capaz de iniciar la polimerización no ofrecía ventajas competitivas con respecto a los sistemas de cloruros de metales de transición. El complejo de titanio-ciclobutano introducido por Gilliom y Grubbs<sup>95</sup> también fue investigado. Sin embargo se observó que éste complejo era destruido por los monómeros fluorados. Los iniciadores introducidos por Schrock y sus colaboradores fueron más tolerantes a los monómeros fluorados y permitieron el control del peso molecular, la polidispersidad, el contenido *cis/trans* y en el mejor de los casos la tacticidad.

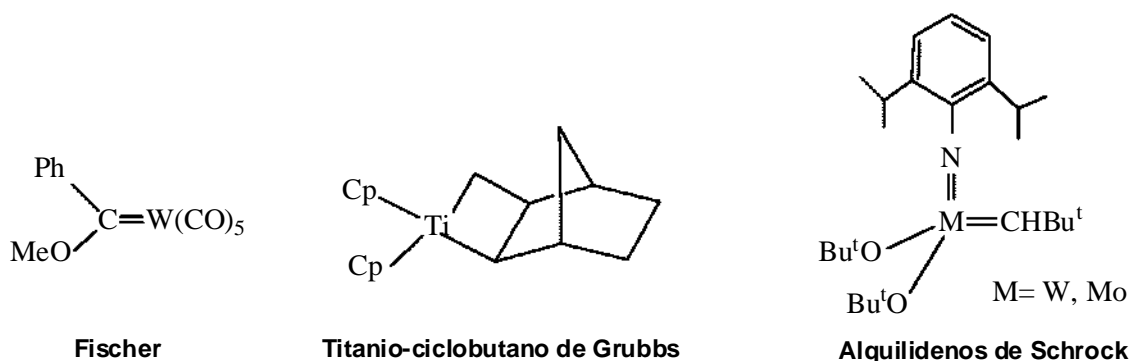
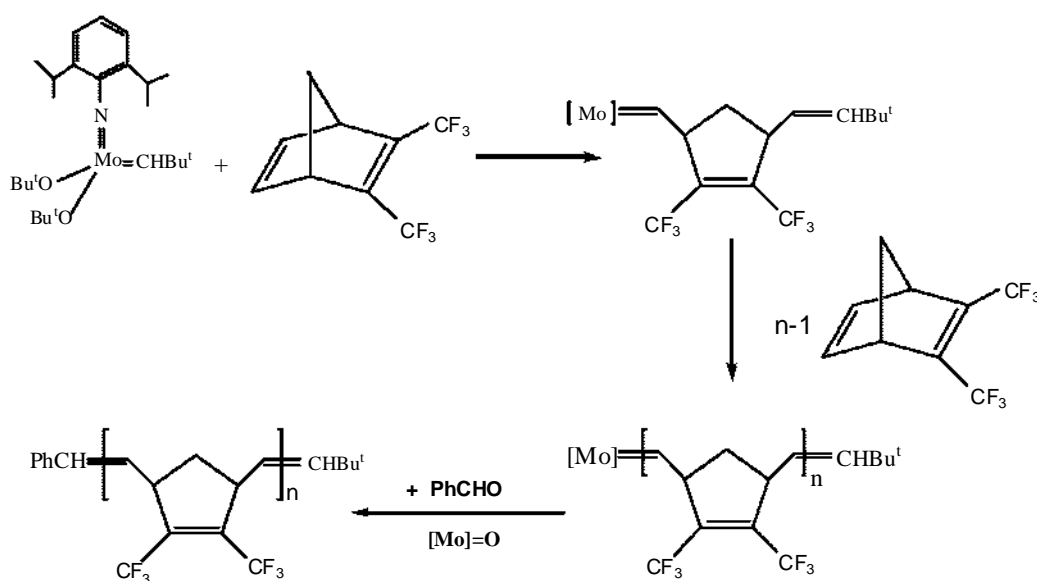


Figura 6. Iniciadores bien definidos para ROMP

La disponibilidad de alquilidenos de metales de transición de un sólo componente bien definidos, hicieron posible la polimerización de olefinas bicíclicas de manera viviente bien controlada.

En la polimerización de olefinas bicíclicas fluoradas, los iniciadores bien definidos de tipo Schrock son inactivos hacia los dobles enlaces de la cadena principal del polímero, por el contrario reaccionan rápidamente con los dobles enlaces del monómero para producir polímeros lineales vía ROMP. Las reacciones son llevadas a cabo en disolventes tales como benceno, tolueno o THF y las reacciones de polimerización viviente pueden ser terminadas por la adición de aldehídos

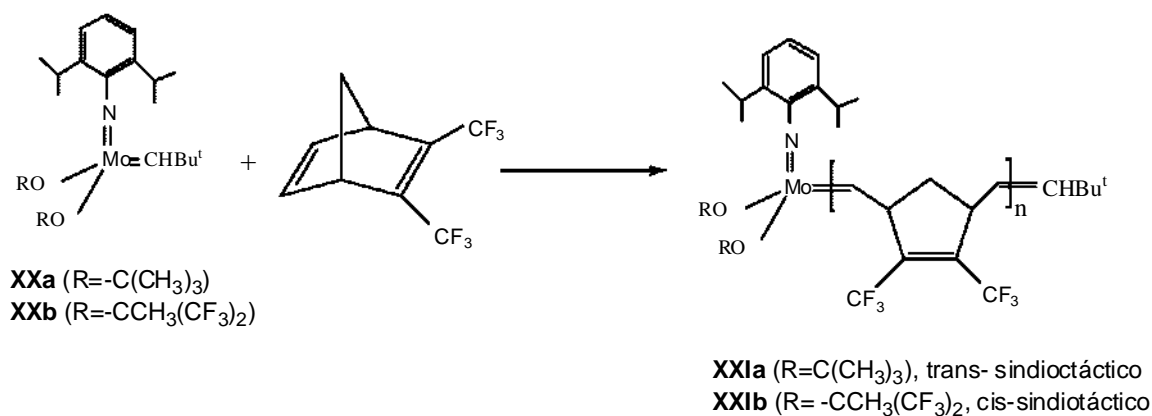


Esquema 13. Polimerización viviente del monómero II

La polimerización del bis(trifluorometil)norbornadieno, BTFMND (II, Esquema 13) iniciada con alquilidenos de tipo Schrock  $\text{Mo}(\text{CH}-t\text{Bu})(\text{NAr})(\text{OR})_2$  da poli (BTFMND) totalmente *trans* cuando R es *t*butil<sup>96,97</sup> y un polímero totalmente *cis* cuando R es hexafluoro-*t*butil.<sup>98</sup>



Un análisis detallado de  $^{13}\text{C}$  NMR ha mostrado que el polímero totalmente *trans* producido utilizando el iniciador XXa es 92% táctico, mientras que el polímero totalmente *cis* producido con el iniciador XXb es 75% táctico (Ver esquema 14). Schrock y sus colaboradores han reportado que los polímeros de norbornadieno totalmente *trans* son sindiotácticos y los polímeros de norbornadieno totalmente *cis* son isotácticos, sin considerar la naturaleza de los sustituyentes en los monómeros.<sup>99</sup>



Esquema 14. Efecto del ligante en la polimerización viviente del monómero II con alquilidenos de Schrock

El contar con alquilidenos de metales de transición bien definidos no sólo ha permitido la polimerización de olefinas bicíclicas fluoradas sino también su copolimerización. Los iniciadores bien definidos son robustos y capaces de producir copolímeros en bloque de manera viviente, mediante la adición secuencial de los monómeros.<sup>100</sup> Se ha demostrado que el alquilideno propagante del polímero viviente derivado del primer monómero puede funcionar como un iniciador de la ROMP del segundo monómero. Esto es un requerimiento necesario para un exitoso sistema de copolimerización en bloque y ha sido el caso de experimentos similares con una variedad de pares de norbornenos/norbornadienos fluorados.

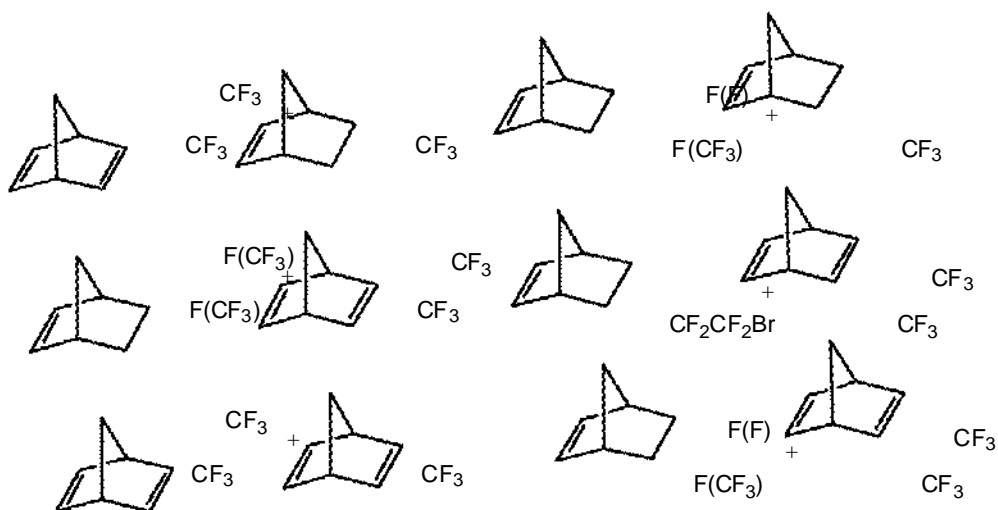


Figura. 7. Pares de monómeros fluorados que han sido empleados en la síntesis de copolímeros en bloque

Jawed Asrar ha investigado la síntesis de N-fenilnorbornen-5,6-dicarboxiimidas con sustituyentes en diferentes posiciones del anillo aromático y su polimerización por ROMP.

La polimerización de estos monómeros se efectuó disolviendo la norbornenimida en dicloroetano. A la solución del monómero se agregó una solución de catalizador (hexacloruro de tungsteno en tolueno) seguida de la adición de cloruro de dietil aluminio y la reacción se llevó a cabo a 60°C por dos horas. Todos los monómeros utilizados en esta polimerización fueron de configuración *exo*.

Del análisis que se hicieron a los productos de estas polimerizaciones Asrar determinó que el sustituyente del grupo fenilo independientemente de su posición y tamaño, no afecta la conversión, el peso molecular y la estereoquímica resultante de los dobles enlaces en el polímero.<sup>101</sup>

La polimerización por metátesis con apertura de anillo de la N-fenil-norbornen-dicarboxiimida (NDI) y los NDI sustituidos produce materiales amorfos con temperaturas de transición vítrea altas.<sup>101</sup>

En este trabajo se reporta la síntesis de polímeros fluorados derivados de norbornen-dicarboximidias obtenidos vía ROMP empleando catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación. Así mismo se presenta la caracterización de estos productos y las propiedades de transporte de gases para un tipo de estos polímeros.

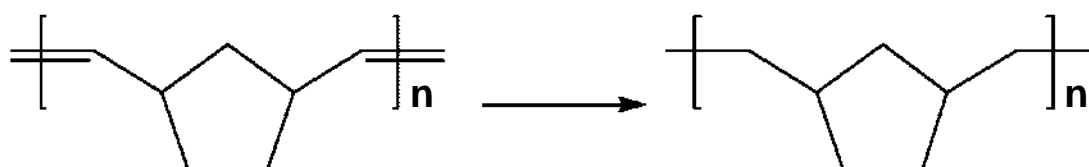
## 2.6 Hidrogenación de Polímeros

Una característica común de todos los polímeros producidos por metátesis son las insaturaciones en la cadena principal, lo cual limita sus aplicaciones por la susceptibilidad de los dobles enlaces carbono-carbono a la degradación térmica y oxidativa. Por lo tanto la hidrogenación de los polímeros producidos por metátesis es importante para ampliar el rango de sus aplicaciones.<sup>102</sup>

La hidrogenación de los esqueletos insaturados proporciona polímeros que pueden ser difíciles o imposibles de obtener por medios directos, algunos ejemplos de esto son la preparación de polietileno perfectamente lineal<sup>103</sup> y polietileno telequérico,<sup>104</sup> poliolefinas modelo con grupos regularmente espaciados,<sup>105</sup> poliarilenos-alquilenos<sup>106</sup> y copolímeros en bloque de etileno con estructura perfectamente controlada.<sup>107</sup> Los polímeros hidrogenados de mayor importancia comercial son los de norborneno y sus derivados policíclicos, y son comercializados bajo el nombre de Zeonex.

La hidrogenación del polinorborneno ha sido reportada por varios investigadores, los cuales la han llevado a cabo de manera catalítica (con catalizadores tales como Ni,<sup>108</sup> PtO<sub>2</sub>,<sup>109</sup> Co/Al,<sup>108</sup> HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>108</sup> RuCl<sub>3</sub>,<sup>108</sup> RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>108</sup>

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{CHOEt})^{110}$  o catalizador de Wilkinson<sup>108-110</sup> o por el método no catalítico de la diimida. Todos reportaron que el polinorborneno fue difícil de saturar y que frecuentemente se obtenía una saturación incompleta, aunque algunos procedimientos<sup>108,110-111</sup> produjeron suficiente saturación para notar que el polinorborneno hidrogenado era cristalino con propiedades muy diferentes al polímero sin hidrogenar. El polinorborneno completamente saturado es un polímero altamente cristalino, con un punto de fusión de 156°C y una estructura de orden tridimensional, normalmente asociada con los polímeros estereoregulares.



*Esquema 15. Hidrogenación de Polinorborneno*

Actualmente, en la metátesis de polímeros el producto de reacción es aislado y purificado antes de ser hidrogenado con reactivos y/o catalizadores adicionales. En los últimos años han aparecido en la literatura algunos ejemplos de la combinación de ROMP de olefinas cíclicas y su subsecuente hidrogenación sin la necesidad de aislar el polímero del primer paso o la desactivación del catalizador de metátesis. Sin embargo la metátesis es llevada a cabo con un sistema catalítico binario (como por ejemplo  $\text{WCl}_6/\text{Sn}^t\text{Bu}_4$ ) y otro catalizador debe ser adicionado para la hidrogenación.<sup>112</sup> Sunaga et al han descrito un proceso de ROMP catalizada con molibdeno, seguida por la hidrogenación homogénea con  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$  a una temperatura de 165°C y presión 70 atm.<sup>113</sup>

Otro procedimiento en el que se combina la metátesis y la hidrogenación es el informado por Mc Lain<sup>114</sup> et al; el cual involucra la síntesis del copolímero de

etileno/metacrilato de metilo por ROMP usando  $\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ , seguida por la hidrogenación homogénea. La hidrogenación se lleva a cabo mediante la aplicación de presiones altas de hidrógeno (400 psi) para completar la ROMP a 135°C. Con este procedimiento se alcanza más del 99% de reducción.

Este tipo de hidrogenación homogénea *in situ* también ha sido recientemente informada utilizando catalizadores de metátesis de rutenio bimetalico bajo condiciones moderadas.<sup>115</sup> La utilidad dual de estos complejos de rutenio no es nueva pues los complejos de fosfinas de rutenio son bien conocidos como eficientes catalizadores de hidrogenación de olefinas, de acuerdo a las observaciones hechas por Wilkinson<sup>116</sup> hace más de 30 años.

Los complejos  $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  son también activos en la ROMP-hidrogenación de norborneno y 2,5-norbornadieno. A 40°C y 3 atm de presión de hidrógeno, el polinorborneno es completamente hidrogenado en 48 horas, mientras que el polinorbornadieno se hidrogena completamente en el mismo tiempo y presión a 75°C.<sup>117</sup>

## 2.7 Permeabilidad

El continuo incremento del uso de membranas en las industrias criogénicas para producir nitrógeno a partir del aire, así como en la separación de gases en procesos petroquímicos, han motivado estudios de la relación estructura-propiedades de transporte, de diferentes tipos de polímeros.<sup>118,119</sup>

El proceso de transporte de gases en membranas implica la disolución del gas en la matriz polimérica, su difusión a través de la membrana y posterior desorción en la otra cara de la misma. Estos procesos están condicionados por el estado físico de la membrana: viscoelástico (por encima de la temperatura de transición vítrea), vítreo (por debajo de la temperatura de transición vítrea) y semicristalino. Las

regiones cristalinas en polímeros semicristalinos son impermeables al transporte de gases. Por otra parte, en polímeros viscoelásticos el movimiento de las cadenas poliméricas ocasiona que continuamente se formen huecos no permanentes en la estructura polimérica a través de los cuales las moléculas de gas se difunden fácilmente. Por lo tanto, la solubilidad más que la difusión es el factor que controla la permeoselectividad de membranas viscoelásticas.<sup>120,121</sup>

En el estado vítreo, el coeficiente de solubilidad es una función decreciente de la presión. Este comportamiento es interpretado comúnmente en términos del modelo dual<sup>122</sup> que considera a las membranas vítreas como una fase continua en la cual se hallan dispersos microhuecos como resultado del volumen libre. De acuerdo con este modelo, la solubilidad en la fase continua obedece a la ley de Henry mientras que los microhuecos, donde el gas es adsorbido, actúan como sitios de Langmuir. Experimentos recientes sobre permeación han demostrado que el transporte de gases a través de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) también pueden ser interpretados en términos del modelo dual de sorción.<sup>123,124</sup>

La separación de oxígeno y nitrógeno a partir del aire, los cuales son utilizados para la combustión industrial y como atmósfera antioxidante, respectivamente, es llevada a cabo utilizando la tecnología de membranas. Esta tecnología es usada también para la separación de hidrógeno a partir de mezclas con nitrógeno o hidrocarburos en procesos petroquímicos.<sup>118</sup> Por lo tanto, es evidente la necesidad de correlacionar el transporte de gases con la estructura química de las membranas utilizadas en la separación de gases. En el estado vítreo, los movimientos cooperativos de gran alcance de las cadenas moleculares están restringidos y sólo movimientos de tipo local están permitidos. En la estructura vítrea existen huecos donde se alojan las moléculas de gas difusor. Las fluctuaciones ocasionales que tienen lugar en las matrices poliméricas propician la formación de túneles no permanentes que conectan huecos a través de los cuales el difusor se desliza si su velocidad es favorable. En el estado vítreo, tanto la difusión como la solubilidad controlan la separación de gases de tamaños

similares pero cuando el tamaño de los difusores difiere ampliamente, la difusión es el paso que controla la separación.

Estudios realizados recientemente sugieren que los polímeros vítreos que presentan en su estructura grupos voluminosos contienen grandes cavidades que facilitan la permeabilidad del gas sin afectar negativamente la permeoselectividad. Estos polímeros tienen en general altas temperaturas de transición vítrea y por lo tanto los procesos de envejecimiento que pudieran llegar a afectar el transporte de gases no son importantes a la temperatura de operación.

Policarbonatos, polisulfonas, poliimidas y poli(éterimidas) son polímeros comúnmente usados en la separación de gases,<sup>118,119,125-127</sup> aunque los polinorbornenos y sus derivados también han sido ampliamente utilizados en estudios de permeación y sorción.

Los monómeros de norborneno han sido objeto de interés debido a su sencilla preparación y funcionalización,<sup>128-130</sup> además de que éstos pueden polimerizarse fácilmente por metátesis con apertura de anillo, obteniéndose polímeros de altos pesos moleculares con buenas propiedades mecánicas.

Las propiedades de transporte de gases de algunos polinorbornenos con diferentes sustituyentes en el grupo cíclico tales como: alquil, aril, organosilicio y flúor han sido informadas.<sup>131-134</sup> Algunos de estos polinorbornenos han mostrado propiedades atractivas para el transporte de gases, especialmente aquellos que contienen el grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>133,135</sup> y grupos laterales perfluorados.<sup>136,137</sup>

Se cuenta con informes de estudios de propiedades de permeación de gases, de polinorbornenos y polinorbornadienos que contienen grupos sililo obtenidos vía ROMP con catalizadores de rutenio y tungsteno ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WC}_6$ ).<sup>138</sup>

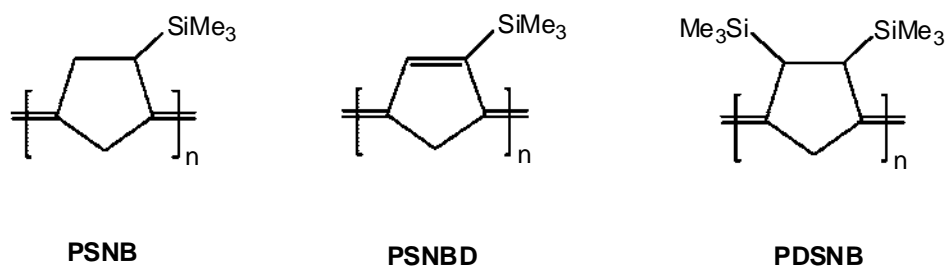


Figura 8. Polinorbornenos con grupos sililo

En la siguiente tabla se presentan algunos datos de coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad de los polímeros anteriores.

Tabla 1. Propiedades de transporte de gases del PSNB, PSNBD y PDSNB

Polímero	Catalizador	Tg (°C)	Coeficientes	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
PSNB	W	101	P	21.00	6.20	79.00	17.00
			D	6.00	2.60	3.20	1.50
			S	0.27	0.18	1.90	0.86
PSNBD	W	108	P	20.00	4.90	64.00	8.50
			D	2.00	1.70	1.80	0.90
			S	0.76	0.22	2.70	0.72
PDSNB	Ru	167	P	95.00	25.00	445.00	45.00
			D	4.60	2.80	4.00	1.30
			S	1.60	0.68	8.50	2.60

[ref.138]

P: coeficiente de permeabilidad (Barreras): 1 barrera =  $1 \times 10^{-10}[(\text{cm}^3 \text{ (STP) cm}) / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})^{-1}]$

D: coeficiente de difusión  $D \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$

S: coeficiente de solubilidad  $(\text{cm}^3 \text{ (STP)}/\text{cm}^3 \text{ atm})$

Usualmente la relación que se observa entre permeabilidad y permeoselectividad es que los materiales con alta permeabilidad se distinguen por su baja permeoselectividad y viceversa. Sin embargo una tendencia opuesta es observada con el polímero PDSNB, pues la introducción de un segundo grupo  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$



incrementó de manera significativa la permeabilidad del polímero PSNB sin reducir su permeoselectividad.<sup>138</sup>

En cuanto al proceso de permeación, procede de acuerdo al mecanismo solución-difusión (P=DS) y los cambios en la permeabilidad pueden ser explicados en relación a la variación del coeficiente de difusión o solubilidad. El PDSNB no presenta valores grandes de coeficientes de difusión en comparación con los polímeros PSNB y PSNBD, sin embargo los coeficientes de solubilidad de PDSNB son significativamente mayores a los de estos dos polímeros. Por lo tanto, es el incremento en la solubilidad lo que promueve el realce en la permeabilidad del PDSNB.

En la mayoría de los casos los polinorbornenos sustituidos<sup>138,139</sup> presentan más baja permeoselectividad y más alta permeabilidad que las poliimidas, uno de los materiales que exhibe el mejor desempeño para la separación de gases.<sup>133</sup>

En un intento por mejorar la permeoselectividad característica de los polinorbornenos también se han estudiado las propiedades membránicas de polinorbornenos con grupos imidas laterales. Los polímeros utilizados en este estudio se obtuvieron de la homopolimerización de la N-(1-adamantil)-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida **(1)**, la N-ciclohexil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida **(2)** y la N-fenil-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida **(3)** y la copolimerización de la N-(1-adamantil)-*exo*-norbornen-5,6-dicarboxiimida y el norborneno **(4)**.<sup>140</sup> Ver figura 9.

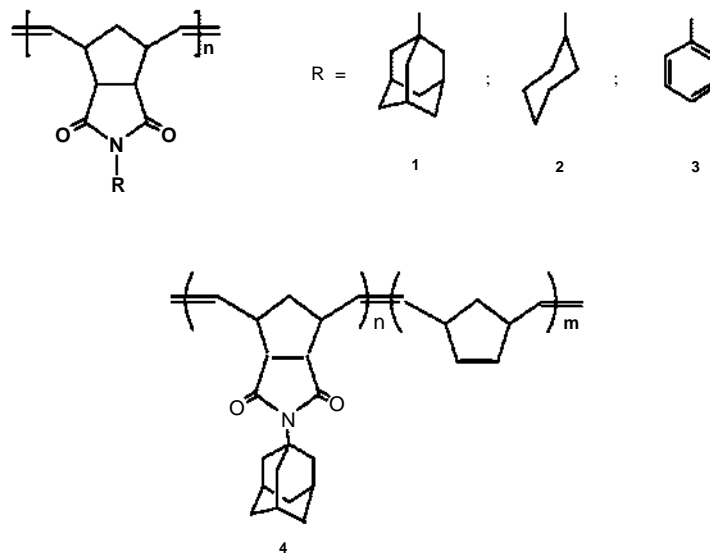


Fig. 9. Polinorbornen dicarboxiimidias con grupos adamantilo, ciclohexilo y fenilo

De los resultados obtenidos en este estudio se observó que la permeoselectividad es fuertemente dependiente de la naturaleza de los gases a separar. Las membranas 1, 2 y 3 presentaron características óptimas para la separación de mezclas de hidrógeno y etano. Todas las membranas son apropiadas para la separación de mezclas de hidrógeno y metano, excepto la número 2. Todas las membranas exhibieron alta permeoselectividad para separar hidrógeno de nitrógeno, monóxido de carbono y etileno. Únicamente las membranas 3 y 4 presentaron valores de  $\alpha(O_2/N_2)$  que las pueden hacer apropiadas para la separación de mezclas de oxígeno y nitrógeno. En general, las membranas preparadas para este estudio presentaron permeoselectividad mayor a otros polinorbornenos informados.<sup>140</sup>

Otras membranas que presentan buenas propiedades para la separación de gases son las preparadas a partir de poli(N-cicloalquil-norbornen-dicarboxiimidias). Estas membranas presentan alta permeoselectividad para la separación de hidrógeno de mezclas de nitrógeno, monóxido de carbono, metano y etileno,<sup>140-141</sup> además de poseer buenas propiedades físicas y mecánicas. Estos polinorbornenos se obtienen vía ROMP utilizando alquilidenos de rutenio tipo

Grubbs.<sup>142</sup> En este sentido se ha reportado la síntesis del poli(*exo*, *endo*-N-ciclopentil norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PCpNDI) y el poli(*exo-endo*-N-ciclohexil norbornen-5,6-dicarboxiimida) (PChNDI) vía ROMP (figura 10). A estos dos polímeros se les determinaron sus propiedades de transporte de gases empleando He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> a 35°C a presiones entre 2 y 10 atm, así como también su densidad y volumen libre.<sup>143</sup>

De los resultados obtenidos en este estudio se determinó que el PCpNDI posee T<sub>g</sub> y propiedades mecánicas mayores a las del PChNDI. La comparación entre la densidad, la fracción de volumen libre y los coeficientes de permeabilidad de gases mostraron que el PCpNDI presenta una densidad ligeramente mayor y menor fracción de volumen libre, que el PChNDI. También se encontró que los coeficientes de permeabilidad del PCpNDI son menores a los determinados para el PChNDI. Dicho comportamiento fue atribuido a la baja fracción de volumen libre y a la alta rigidez del PCpNDI.<sup>143</sup>

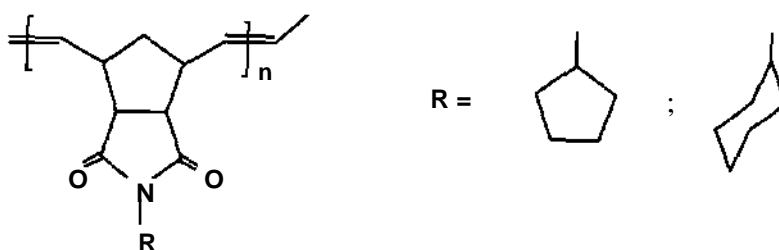


Figura 10. Polinorbornen dicarboxiimidias con grupos cíclicos

Los estudios anteriormente citados son ejemplos de los trabajos que se han realizado en cuanto al transporte de gases utilizando membranas de polinorbornenos y sus derivados. Como continuación de estos estudios, en este trabajo se presentan las propiedades de transporte de gases que le fueron determinadas al poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida).

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reactivos

Las materias primas 2,3,4,5,6-Pentafluoroanilina, 4-fluoroanilina, 3,5-Bis(trifluorometil)anilina, anhídrido maleíco y los catalizadores bis(triciclohexilfosfina)bencilideno dicloruro de rutenio  $(PCy_3)_3Cl_2Ru=CHPh$  y el bencilideno[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazol-ilideno] dicloro (triciclohexilfosfina) de rutenio fueron comprados en Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron. El 1,2-dicloroetano y el diclorometano se secaron con  $CaH_2$  y se destilaron. El acetato de sodio, el anhídrido acético, el éter y el hexano, todos de J.T. Baker se utilizaron sin purificación alguna.

#### 3.2 Síntesis de monómeros

**N-pentafluorofenil maleimida (PFPhMI) A.** Se disuelven 5g (51.0 mmol) de anhídrido maleico en 50 ml de diclorometano y se adicionan 9.4g (51.5 mmol) de 2,3,4,5,6 pentafluoroanilina disueltos en 20 mL de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se calienta a ebullición y se mantiene con agitación por 10 minutos, posteriormente se enfría y se evapora el disolvente. El producto obtenido es un aceite amarillo que cristaliza al enfriarse. Se mezclan 11.5g (41.0 mmol) del ácido maleámico obtenido, 1.5g (18.3 mmol) de acetato de sodio anhidro y 16.8g (164.7 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calienta a  $90^\circ C$  y se mantiene con agitación por 25 minutos. El producto que se obtiene es un líquido de color rojo oscuro, el cual se vuelve semisólido al enfriarse a temperatura ambiente. Después de una semana de reposo la mezcla se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido (5%) y el producto se extrae con éter. La capa de éter se lava nuevamente con la solución de ácido clorhídrico y finalmente con una solución saturada de  $NaHCO_3$ .<sup>144</sup> Se seca con  $Na_2SO_4$  anhidro, se evapora el disolvente a presión

reducida y la maleímida pura se obtiene después de recristalizarla varias veces de hexano y de secarla al vacío. Rendimiento 83%, p.f.=105-108°C.

**FT-IR:** 3091  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=C-H), 1792  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=O), 1732  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C=O), 1659  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1334  $\text{cm}^{-1}$  (C-F), 1288  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación C=C-H), 846  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C).

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 6.990 ppm (H-C=C,s,2H)

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 166.760 ppm (C=O); 146.04-140.01ppm (C-F); 135.308 ppm (C=C)

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -82.8, -90.8, -100.6 ppm

**exo-N-pentafluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboximida (PFPhONDI) 1a.**

A una disolución de 5g (15.1 mmol) de N-pentafluorofenilmaleimida en 50 mL de éter anhidro se adicionan 1.53g (22.6 mmol) de furano disueltos en 5 mL de éter anhidro. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente por 72 horas. Posteriormente el precipitado de la reacción se filtra y se seca. El monómero puro se obtiene en forma de cristales blancos después de recristalizarlo dos veces en hexano y de secarlo al vacío. Rendimiento 75%, p.f.= 137-140°C.

**FT-IR:** 3091  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=C-H), 1793.36 (tensión antisimétrica C=O), 1725.01  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C=O), 1654.79  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1477.83  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación C-H), 1334.08  $\text{cm}^{-1}$  (C-F), 1288 (vibración de deformación C=C-H), 1181.87  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-O-C); 849.37  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C).

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 6.593 ppm (H-C=C,s,2H); 5.41 ppm (H-C-C=C,s,2H); 3.117 ppm (H-C-C=O, s, 2H).

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 172.997 ppm (C=O); 145.7-140.9ppm (C-F); 139.7ppm (C-N); 136.609 ppm (C=C); 81.402 ppm (CH-C=O); 48.078 ppm (CH-C=C)

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -141.32, -149.97; -159.88 ppm

**Análisis elemental:** Teórico (C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NF<sub>5</sub>): C= 50.75%, H= 1.81%,

O= 14.50%, N= 4.22%, F=28.7%. Experimental C= 51.45%, H= 1.59%, O= 14.02%, N= 4.57%, F= 28.37%.

**N-4-Fluorofenilmaleimida (FPhMI) B.** Se disuelven 5g (51.0 mmol) de anhídrido maleíco en 50 mL de diclorometano y se adicionan 5.7 g (51.3 mmol) de 4-fluoroanilina disueltos en 10 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se calienta a ebullición y se mantiene con agitación por 10 minutos, se enfría y se evapora el disolvente. El producto obtenido es un aceite ligeramente amarillo que cristaliza al enfriarse. Se mezclan 10.4 g (49.7 mmol) del ácido maleámico obtenido, 1.4g (17 mmol) de acetato de sodio anhidro y 15g (146.9 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 90°C y se mantiene con agitación por 25 minutos. El producto que se obtiene es un líquido de color café, el cual se vuelve semisólido al enfriarse a temperatura ambiente. Después de una semana de reposo la mezcla se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido (5%) y el producto se extrae con éter. La capa de éter se lava nuevamente con la solución de ácido clorhídrico y finalmente con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y la maleímida pura se obtiene en forma de cristales amarillos después de recrystalizarla dos veces de hexano y de secarla al vacío. Rendimiento 90%, p.f.=150-153°C.

**FT-IR:** 3104.41 cm<sup>-1</sup> (tensión antisimétrica C=C-H), 1787.81 cm<sup>-1</sup> (vibración antisimétrica C=O), 1714.51 cm<sup>-1</sup> (vibración simétrica C=O), 1590.49 cm<sup>-1</sup> (tensión (C=C)), 1407.95 cm<sup>-1</sup> (tensión C-N), 1300 cm<sup>-1</sup> (C-F), 879.02 (tensión C-C), 729.18 cm<sup>-1</sup> (vibración C-H aromáticos)

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 7.5-6.65 ppm (H aromáticos, m, 4H).; 6.846 ppm (H-C=C, s,2H)

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 169.302 ppm (C=O); 159.875 ppm (C-F); 143.187 ppm (C=C); 134.098 ppm (C-N); 127.583, 115.848 ppm (C-H aromáticos)

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -112.459 ppm

**exo-N-4-Fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboximida (FPhONDI) 1b.** A una disolución de 5g (26.1 mmol) de N-4-Fluorofenilmaleimida en 50 mL de éter anhidro se adicionan 2.67g (39.2 mmol) de furano disueltos en 5 mL de éter anhidro. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente por 72 horas y el precipitado de la reacción se filtra y se seca. El monómero puro se obtiene en forma de cristales blancos después de recrystalizarlo dos veces en hexano o tolueno, y de secarlo al vacío. Rendimiento 80%, p.f.= 125-128°C.

**FT-IR:** 3081.26  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=C-H), 2960  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-H), 1779.70  $\text{cm}^{-1}$  (vibración antisimétrica C=O), 1714.61  $\text{cm}^{-1}$  (vibración simétrica C=O), 1603.22  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C), 1389  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-N), 1305.15  $\text{cm}^{-1}$  (C-F), 1186.04  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-O-C), 872.05  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C), 719.42  $\text{cm}^{-1}$  (vibración C-H aromáticos)

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 7.287-7.095 ppm (H aromáticos, m, 4H); 6.546 ppm (H-C=C, s, 2H); 5.396 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.991 ppm (H-C-C=O, s, 2H)

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 175.169 ppm (C=O); 160.480 ppm (C-F); 136.560 ppm (C=C); 134.520 ppm (C-N); 128.116 ppm (C-H aromáticos); 81.277 ppm (CH-C=O); 47.368 (CH-C=C)

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -112.476 ppm, -112.694 ppm

**Análisis elemental:** Teórico (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NF): C= 64.86%, H= 3.86%, O=18.53%, N= 5.4%, F= 7.33%. Experimental C= 65.26%, H= 3.63%, O= 18.22%, N= 5.76%, F= 7.13%.

**endo-N-4-Fluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida (FPhNDI) 1c.** Se disuelven 5g (30.45 mmol) del anhídrido del ácido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico en 30 mL de diclorometano y con agitación se adicionan 3.38g (30.45mmol) de 4-fluoroanilina disueltos en 10 mL de diclorometano y se adicionan 40 mL mas de diclorometano. La mezcla de reacción se calienta a ebullición por dos horas, se enfría y se evapora el disolvente. El producto que se obtiene es un sólido de color blanco. Se mezclan 6.7g (24.36mmol) del ácido amido obtenido, 3.0g (36.57mmol) de acetato de sodio y 21.64g (212mmol) de

anhídrido acético. La mezcla se calienta a 90°C por 96 horas, se deja enfriar, se lava con una solución de ácido clorhídrico diluido (5%) y el producto se extrae con éter. La capa de éter se lava nuevamente con la solución de ácido clorhídrico y finalmente con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se evapora el disolvente a presión reducida y el producto se obtiene en forma de cristales blancos después de recristalizaciones sucesivas en hexano o tolueno, y de secarlo al vacío. Rendimiento 85%, p.f.= 170-173°C.

**FT-IR:** 3072.27 cm<sup>-1</sup> (tensión antisimétrica C=C-H), 3005 cm<sup>-1</sup> (tensión antisimétrica C-H), 2953.29 cm<sup>-1</sup> (tensión simétrica C-H), 1771.24 cm<sup>-1</sup> (vibración antisimétrica C=O), 1705.81 cm<sup>-1</sup> (vibración simétrica C=O), 1602.77 cm<sup>-1</sup> (CH=CH), 1496 cm<sup>-1</sup> (vibración de deformación C-H), 1387 cm<sup>-1</sup> (tensión C-N), 1317.02 cm<sup>-1</sup> (C-F), 615 cm<sup>-1</sup> (vibración C-H aromáticos).

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 7.126 ppm (H aromáticos, 4H); 6.27 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.50 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 3.42 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 1.8 ppm (H-CH, d, 1H); 1.6 ppm (H-CH, d, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,CDCl<sub>3</sub>):** 176.704 ppm (C=O); 163.784 ppm (C-F, p); 134.577 ppm (C=C); 128.483 ppm (C-F, o); 127.7 ppm (C-N); 116.204ppm (C-F,m); 52.230ppm (H-CH-C-C=C); 46 ppm (CH-C=O); 45.458 ppm (CH-C=C).

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -113.090 ppm

**Análisis elemental:** Teórico (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NF): C= 70.03%, H= 4.66%, O= 12.45%, N= 5.44%, F= 7.39. Experimental: C= 70.53%,H= 4.41%, O= 12.13%, N= 5.81, F= 7.12%.

### ***endo*-N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida**

**(TFMPPhNDI) 1d.** Se disuelven 5g (30.5mmol) del anhídrido del ácido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico en 50 mL de tolueno y con agitación se adiciona 7g (30.6 mmol) de 3,5-bis(trifluorometil)anilina disueltos en 5 mL de tolueno. La reacción se calienta a 60°C por 2h y posteriormente se enfría a temperatura ambiente. El ácido amido obtenido se filtra y se seca. Se mezclan 11.5g (29.2mmol) del ácido amido, 2.2g (26.8mmol) de acetato de sodio anhidro y 34g



(333 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se calienta a 90°C por 4 horas y después se enfría. El sólido obtenido se filtra, se lava varias veces con agua y se seca al vacío a 50°C. El monómero puro se obtiene después de recristalizar dos veces de hexano. Rendimiento 87%, p.f.= 105-108°C.

**FT-IR:** 3073 cm<sup>-1</sup> (tensión C=C-H), 2977 cm<sup>-1</sup> (tensión antisimétrica C-H), 2877 cm<sup>-1</sup> (tensión simétrica C-H), 1781 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1627 cm<sup>-1</sup> (tensión C=C), 1470 cm<sup>-1</sup> (deformación C-H), 1405 cm<sup>-1</sup> (C-N), 1337 (C-H deformación), 1286 cm<sup>-1</sup> (C-H deformación), 1181, 1129, 922 (C-C), 872, 844, 751 (C=C-H deformación).

**RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.86-7.69 ppm (H aromáticos, m, 3H); 6.21 ppm (H-C=C, *endo*, s, 2H); 3.55-3.48 ppm (H-C-C=O, m, 2H); 2.82 ppm (CH-C=O, s, 2H); 1.85-1.63 ppm (HCH, m, 2H).

**RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 175.80 ppm (C=O); 134.76 ppm (C=C); 132.6-120.9 ppm (CH aromáticos y CF<sub>3</sub>); 52.41 ppm (CH<sub>2</sub>); 45.6 ppm (CH-C-C=O); 37.6 ppm (CH-C=O).

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -62.2 ppm

**Análisis elemental:** Teórico (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N): C= 54.40%, H= 2.93%, O= 8.53%, N= 3.73, F= 30.40%. Experimental: C= 54.80%, H=2.70%, O= 8.28%, N= 4.06, F=30.16%.

**N-Fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida 1e.** Se disuelven 5g (0.030 mol) del anhídrido del ácido endo-2-norbornen-5,6 dicarboxílico en 15 mL de tolueno y con agitación se adicionan 2.8g de anilina disueltos en 5 mL de tolueno. La mezcla de reacción se calienta a 90°C y se mantiene con agitación durante una hora. Se enfría, se filtra y se seca. El ácido amido obtenido es un polvo blanco muy fino. Se mezclan 6g (0.023 mol) del ácido amido anterior con 0.89g (0.011 mol) de acetato de sodio y 18 mL de anhídrido acético. La mezcla se calienta a reflujo durante 1.5 horas. Se enfría a temperatura ambiente y se vierte en 300 mL de agua con hielo y se filtra. El producto se lava varias veces con agua, se seca al vacío y

finalmente se recristaliza dos veces en tolueno.<sup>145</sup> El monómero puro se obtiene en forma de cristales ligeramente amarillos. Rendimiento 81%, p.f.=195-196°C.

**FT-IR:** 3064  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C-H), 2946  $\text{cm}^{-1}$  (tensión asimétrica C-H), 2877  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C-H), 1770  $\text{cm}^{-1}$  (vibración antisimétrica C=O), 1701  $\text{cm}^{-1}$  (vibración simétrica C=O), 1594  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1454, 1325, 1289  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C-H), 1382  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-N), 1325  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C=C-H), 1000  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C-C), 799  $\text{cm}^{-1}$  (vibración C=C-H).

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.49-7.25 ppm (H, aromáticos, m, 5H); 6.34 ppm (H-C=C, t, 2H); 3.40 ppm (H-C-C=C, m, 2H), 2.82 ppm (H-C-C=O, s, 2H), 1.64-1.60 ppm (H-CH, m, 1H), 1.50-1.47 ppm (H-CH, d, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 177.0 ppm (C=O); 138.0 ppm (C=C); 131.9 ppm (C-N); 129.1, 128.6, 126.4 ppm (CH aromáticos), 47.9 ppm (CH-C=O), 45.8 ppm (CH-C=C), 42.9 ppm (H<sub>2</sub>C-C-C=C).

### 3.3 Síntesis de los polímeros

La síntesis de los polímeros se llevo a cabo utilizando los catalizadores III y VI (pag.16 y 17).

**Poli(exo-N-pentafluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboximida) 2a.** En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 0.3 g (0.9 mmol) de **1a** en 1.77 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45°C y se adicionan 0.00074g (0.00090 mmol) del catalizador VI. Después de 1 hora de reacción, se precipita el polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol, 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.

**FT-IR:** 2962.93  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=C-H), 2855.62  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-H), 1798.87  $\text{cm}^{-1}$  (vibración antisimétrica C=O), 1738.51  $\text{cm}^{-1}$

(vibración simétrica C=O), 1655.50  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1480  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación C-H), 1333 (C-F), 1172.96  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-O-C), 848.17  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C).

**RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,CDCl $_3$ ):** 6.109 ppm(H-C=C trans, s, 2H); 5.868 ppm (H-C=C, cis, 2H); 5.008 ppm (H-C-C=C cis, s, 2H); 4.626 ppm (H-C-C=C trans, 2H); 3.556 ppm (H-C-C=O, s, 2H).

**RMN- $^{13}\text{C}$  ((75MHz,CDCl $_3$ ):** 172 ppm (C=O); 145.2-134 ppm (C-F); 130.5 ppm (C=C trans); 126.9 ppm (C=C, cis); 106 ppm (C-N); 80.9 ppm (CH-C=O); 53.8 ppm (CH-C=C cis); 53 ppm (CH-C=C trans).

**RMN- $^{19}\text{F}$  (300MHz,CDCl $_3$ , ref. TFA [-77ppm]):** -142.511, -149.779, -159.789 ppm

**GPC:** Mn = 1.08 x 10 $^5$ , Mw/Mn =1.2

Poli(**exo-N-4-Fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboximida**) **2b**. En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 0.3 g (1.15 mmol) de **1b** en 1.77 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45°C y se adicionan 0.00095g (0.0011 mmol) del catalizador VI. Después de 1 hora de reacción se precipita el polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol, 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.

**FT-IR:** 3067 $\text{cm}^{-1}$  tensión antisimétrica (C=C-H), 2959  $\text{cm}^{-1}$  tensión antisimétrica (C-H), 2850  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C-H), 1781  $\text{cm}^{-1}$  (vibración antisimétrica C=O), 1716  $\text{cm}^{-1}$  (vibración simétrica C=O), 1597  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1379  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-N), 1330  $\text{cm}^{-1}$  (C-F), 1188  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-O-C), 743  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C).

**RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,DMSO):** 7.42-7.057 ppm (H aromáticos, m, 4H); 6.022 ppm (H-C=C trans, s, 2H); 5.724 (H-C=C cis, 2H); 5.061 ppm (H-C-C=C cis, s, 2H); 4.603 ppm (H-C-C=C trans, s, 2H); 3.054 ppm (H-C-C=O, s, 2H).

**RMN- $^{13}\text{C}$  ((75MHz,DMSO):** 176.210 ppm (C=O); 160.522 ppm (C-F); 137.046 ppm (C=C); 135.042 ppm (C-N); 129.476 ppm, 116.404 ppm (CH, aromáticos); 81.440 ppm (CH-C=O); 48.044 ppm (CH-C=C).

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -112.266 ppm

**GPC:** Mn = 1.09 x 10<sup>5</sup>, Mw/Mn = 1.1

**Poli(endo-N-4 Fluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) 2c.** En un matraz con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 0.5 g (1.94 mmol) de **1c** en 1.77 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación a 45°C y se adicionan 0.00156g (0.00194mmol) del catalizador VI. Después de 3 horas de reacción se precipita el polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es de color blanco y aspecto fibroso, soluble en 1,2- dicloroetano.

**FT-IR:** 3030 cm<sup>-1</sup> (tensión C=C-H), 2930 cm<sup>-1</sup>(tensión antisimétrica GH), 2877 cm<sup>-1</sup> tensión simétrica GH), 1775 cm<sup>-1</sup> (vibración antisimétrica C=O), 1710 cm<sup>-1</sup> (vibración simétrica C=O), 1594 cm<sup>-1</sup> (tensión C=C), 1382 cm<sup>-1</sup> (tensión C-N), 1325 cm<sup>-1</sup> (C-F), 1000 cm<sup>-1</sup> (deformación C-C), 770 cm<sup>-1</sup> (vibración C=C-H).

**RMN-<sup>1</sup>H (300MHz,DMSO):** 7.282 ppm (H aromáticos, m, 4H); 5.704 ppm (H-C=C trans,s,2H); 5.528 ppm (H-C=C cis, s, 2H); 3.860 ppm (H-C-C=O); 3.484 ppm (H-C-C=C cis, 2H); 3.40 ppm (H-C-C=C trans, s, 2H); 1.757 ppm (H-CH, s, 1H); 1.385 ppm (H-CH, s, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C ((75MHz,DMSO):** 176.919 ppm (C=O); 160.01 ppm (C-F); 134.675 ppm (C=C); 129.428 ppm (C-N); 128.893 ppm, 116.064 ppm (C aromáticos); 51.903 ppm (H-CH); 46.937 ppm (CH-C=C); 45.587 ppm (CH-C=O).

**RMN-<sup>19</sup>F (300MHz,CDCl<sub>3</sub>, ref. TFA [-77ppm]):** -112.40 ppm (C-F)

**GPC:** Mn = 1.11 x 10<sup>5</sup>, Mw/Mn =1.1

**Poli (endo-N-3,5-bis (trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) 2d.** En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disuelven 1g (2.66 mmol) de **1d** y 0.0023g (2.70 x 10<sup>-3</sup> mmol) del catalizador VI en 2.7 mL de 1,2-dicloroetano. La disolución se mantiene con agitación por tres horas a 45°C, se precipita el

polímero en un vaso de precipitados con exceso de metanol, se filtra y se seca con vacío. El polímero que se obtiene es soluble en cloroformo y diclorometano.

**FT-IR:** 3034  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C=C-H), 2938  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-H) 2879  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C-H), 1775  $\text{cm}^{-1}$  (vibración C=O), 1598  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1459  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación C-H), 1365  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-N), 1295  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de deformación C=C-H), 1165  $\text{cm}^{-1}$  (tensión antisimétrica C-O-C), 790  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-C).

**RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 7.89- 7.69 ppm (H aromáticos, m, 3H); 5.853-5.675 ppm (H-C=C,d,2H); 3.469ppm (CH-C=O, s, 2H); 3.091 ppm (CH-C=C, s, 2H); 2.022 ppm (H-CH,s,1H); 1.516 ppm (H-CH,s,1H).

**RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 174.074 ppm (C=O); 133.235 ppm (C=C); 132.667 ppm (C-N); 129.109 ppm (C-CF<sub>3</sub>); 126.412 ppm (C-C-N); 122.096 ppm (CF<sub>3</sub>); 120.901 ppm (C-CCF<sub>3</sub>); 48.948 ppm (CH-C=O); 45.3 ppm (CH-C=C); 40.623 ppm (CH<sub>2</sub>).

**RMN- $^{19}\text{F}$  (300MHz, $\text{CDCl}_3$ , ref. TFA [-77ppm]):** -62.0 ppm

**GPC:** Mn =  $1.17 \times 10^5$ , Mw/Mn= 2.3

**Poli(N-fenil-norbornen-5,6-dicarboxiimida) 2e.** En un matraz, con atmósfera de nitrógeno, se disuelve 1g (4.18 mmol) de 1e en 6 mL de dicloroetano y se agregan 0.0035g (0.0041 mmol) del catalizador VI. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente y con agitación durante 1 hora. Después del tiempo de reacción el polímero se precipita en metanol. El polímero se purifica disolviéndolo en cloroformo y reprecipitándolo en metanol, se filtra y se seca al vacío. El polímero que se obtiene es soluble en tolueno, cloroformo y dicloroetano.

**FT-IR:** 3030  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C-H), 2930  $\text{cm}^{-1}$ (tensión asimétrica C-H), 2877  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica C-H), 1775  $\text{cm}^{-1}$  (vibración asimétrica C=O), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (vibración simétrica C=O), 1594  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C=C), 1455, 1325, 1289  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C-H), 1382  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C-N), 1320  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C=C-H), 1000  $\text{cm}^{-1}$  (deformación C-C), 770, 750, 630  $\text{cm}^{-1}$  (vibración C=C-H).

**RMN-<sup>1</sup>H(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.44-7.25 ppm (H aromáticos, m, 5H); 5.78 ppm (H-C=C, s, 2H); 3.13 ppm (H-C-C=O, s, 2H); 2.87 ppm (H-C-C=C, s, 2H); 2.20 ppm (H-CH,s, 1H); 1.70 (H-CH, s, 1H).

**RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>):**177.1 PPM (C=O), 132.2 ppm (C=C); 131.8 ppm (C-N); 129.1, 128.6, 126.4 ppm (C aromáticos); 50.9 ppm (CH-C=O), 46.3 ppm (CH-C=C), 41.9 ppm (CH<sub>2</sub>).

**GPC:** Mn =  $1.6 \times 10^5$ , Mw/Mn= 1.3

### 3.4 Hidrogenación

Se llevó a cabo la hidrogenación de los polímeros 2d y 2e utilizando catalizadores tales como Pd/C, PtO<sub>2</sub>, Ni/Al y RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes presiones, temperaturas y tiempos de reacción. A continuación se describe de manera general la metodología de hidrogenación con la que se obtuvieron los mejores resultados.

En un reactor Parr con atmósfera de nitrógeno se disuelven 3g del polímero en 360 mL de una mezcla 1:1 de dioxano/diclorometano y se adiciona 0.3 g del catalizador RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se suministra al reactor una corriente de hidrógeno y la reacción se mantiene con agitación a una presión de 115 atm durante 7 días. Una vez concluido el tiempo de reacción se evapora el disolvente y el polímero se precipita en metanol.

**RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 7.880-7.70 ppm (H aromáticos, m, 3H); 5.810-5.646 ppm (H-C=C, 2H); 3.388 ppm (CH-C=O, s, 2H); 3.071 ppm (CH-C-C=O,s,2H); 2.279 ppm (CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 2.167-0.882 ppm (H-CH y CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** 173.08 ppm (C=O); 133.235 ppm (C=C); 133.6 ppm (C-N); 128.21 ppm (C-CF<sub>3</sub>); 126.23 (C-C-N); 121.78 ppm (CF<sub>3</sub>); 118.89 ppm (C-CCF<sub>3</sub>); 49.23 ppm (CH-C=O); 35.6 ppm (CH-C-CO); 28-24.3 ppm (CH<sub>2</sub>)

**RMN-<sup>19</sup>F (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -77 ppm [TFA]):** -62.258 ppm

### 3.5 Mediciones

Las espectroscopías de RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>19</sup>F se efectuaron utilizando equipos Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo Avance 400. Las muestras se disolvieron en CDCl<sub>3</sub> o DMSO y el tetrametilsilano se utilizó como estándar para los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C. Para los espectros de RMN-<sup>19</sup>F se empleó como estándar ácido trifluoro acético.

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.

Los pesos moleculares y las polidispersidades de los polímeros se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) con un equipo Waters modelo 510C utilizando estándares de poliestireno y cloroformo o tetrahidrofurano como eluyente.

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 películas preparadas a partir de la evaporación de disolvente de una disolución de polímero en cloroformo o DMSO al 10%. Los espesores de estas películas variaban entre 0.2-0.4 mm y el análisis se efectuó a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

Para determinar la resistencia a la tensión  $\sigma$  y el módulo de Young E, se prepararon películas por evaporación del disolvente de una disolución de polímero en cloroformo o DMSO. 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 los monómeros

En los últimos años, los monómeros de norborneno han llamado mucho la atención debido a su bajo costo y 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.<sup>131, 146</sup>

Últimamente, se han realizado en nuestro grupo de investigación trabajos sobre nuevos polinorbornenos con grupos antioxidantes, fluoresceína, cumarina, azufre y sales de amonio.<sup>128,129, 147-149</sup> Así mismo, se han desarrollado polinorbornenos 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.<sup>130</sup> Los polímeros de estos norbornenos presentan un coeficiente de permeabilidad y selectividad moderado para la separación de gases, aunque son inestables térmicamente.

En este trabajo se informa la síntesis de nuevos derivados del norborneno y el 7-oxa-norborneno con grupos laterales fluorados imida y su polimerización por apertura de anillo (ROMP) con catalizadores de nueva generación rutenio-carbeno. Los polímeros del norborneno con grupos funcionales imida presentan mejores propiedades térmicas (temperaturas de transición vítrea en el rango de 155-270°C y temperaturas de degradación mayores a 350°C) que los polímeros de norborneno sin funcionalizar (temperatura de transición vítrea de 38°C). Estas propiedades térmicas son de gran interés no sólo 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 gaseosos comercialmente importantes en la industria petroquímica.





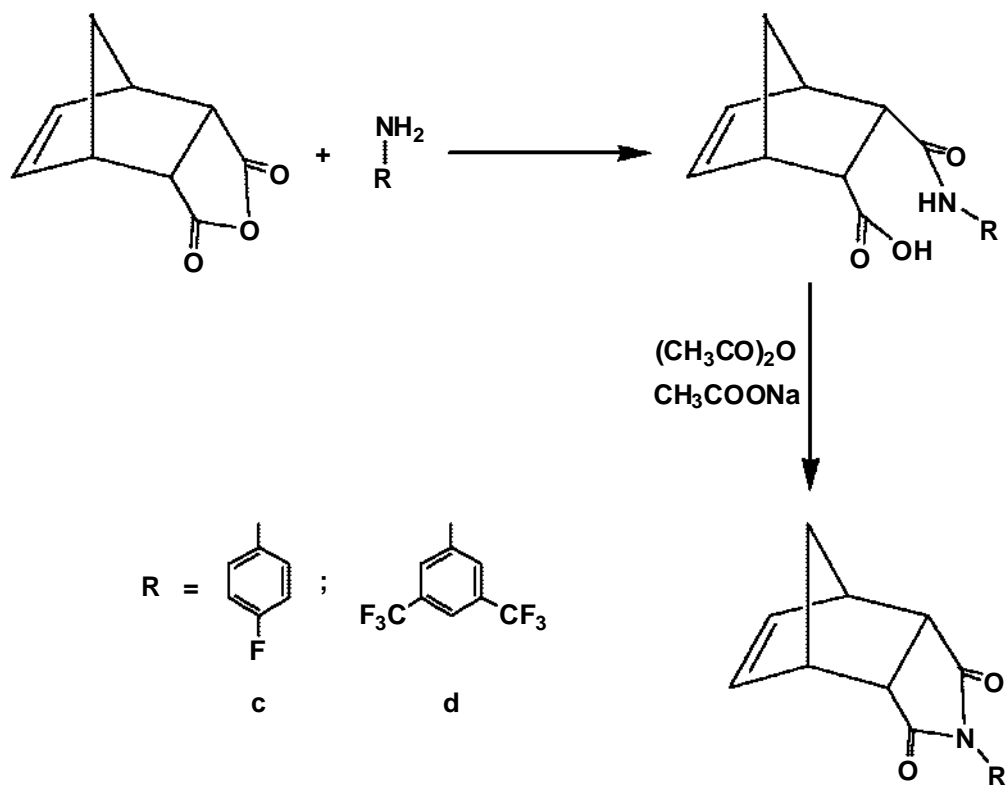
En la síntesis de los monómeros *endo*-N-4-fluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida y *endo*-N-3,5 bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida se siguió la metodología reportada para la obtención de otros monómeros dicarboximidados.<sup>131,145,150</sup> Se hace reaccionar anhídrido del ácido 2-norbornen-5,6-dicarboxílico con la 4fluoroanilina y la 3,5-bis(trifluorometil)anilina para formar el ácido amido correspondiente y posteriormente se lleva a cabo una deshidratación para obtener la imida cíclica (esquema 17)

En la tabla 2 se presentan los rendimientos y los puntos de fusión de los nuevos monómeros sintetizados. La estructura de éstos fue determinada a partir de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, RMN-<sup>19</sup>F e IR, así como también por análisis elemental. Los espectros de los monómeros son muy similares y las señales que se observan son las siguientes.

Para los monómeros *exo* (1a y 1b), en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se confirma la presencia del doble enlace entre 6.59-6.54 ppm, en los de RMN-<sup>13</sup>C se observa una señal entre 175.1- 173 ppm que corresponde al carbono del grupo carbonilo y una señal a 136.6 ppm debida al carbono del doble enlace. En los espectros de RMN-<sup>19</sup>F las señales C-F del monómero con el grupo pentafluorofenilo aparecen entre -141.32 ppm y -159.88 ppm, y la del monómero de 4fluorofenilo en -112.476 ppm y -112.694 ppm. En los espectros de infrarrojo se observan entre 3091 y 3081.2 cm<sup>-1</sup> las señales correspondientes a la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono, entre 1793 cm<sup>-1</sup> y 1714 cm<sup>-1</sup> las señales debidas tanto a la vibración antisimétrica como a la vibración simétrica del grupo carbonilo, entre 1389 cm<sup>-1</sup> y 1386 cm<sup>-1</sup> la señal correspondiente a la tensión del enlace carbono-nitrógeno, entre 1334 cm<sup>-1</sup> y 1305 cm<sup>-1</sup> las señales de carbono-flúor y entre 1186cm<sup>-1</sup> y 1181 cm<sup>-1</sup> la señal del enlace C-O-C.

Para los monómeros *endo* (1c y 1d), en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se confirma la presencia del doble enlace entre 6.29-6.27 ppm, en los espectros de RMN-<sup>13</sup>C se observa la señal del grupo carbonilo entre 176.7-175.8 ppm y la señal correspondiente al doble enlace entre 134.7-134.5ppm. En los espectros de RMN-

$^{19}\text{F}$  la señal de C-F se observa en -113 ppm para 1c y -62.2 ppm para 2d. En los espectros de IR se observan las siguientes señales: entre 3073-3072.2  $\text{cm}^{-1}$  la tensión del protón unido al doble enlace carbono-carbono, entre 1781-1705.8  $\text{cm}^{-1}$  las señales correspondientes a la vibración antisimétrica y simétrica del grupo carbonilo y entre 1405-1387  $\text{cm}^{-1}$  la tensión del enlace carbono-nitrógeno.



Esquema 17. Síntesis de los monómeros 1c y 1d

Tabla 2. Temperatura de fusión de la dicarboxiimidaz

Monómero	Rendimiento (%)	T <sub>f</sub> (°C)
1a	75	137-140
1b	80	125-128
1c	85	170-173
1d	87	105-108

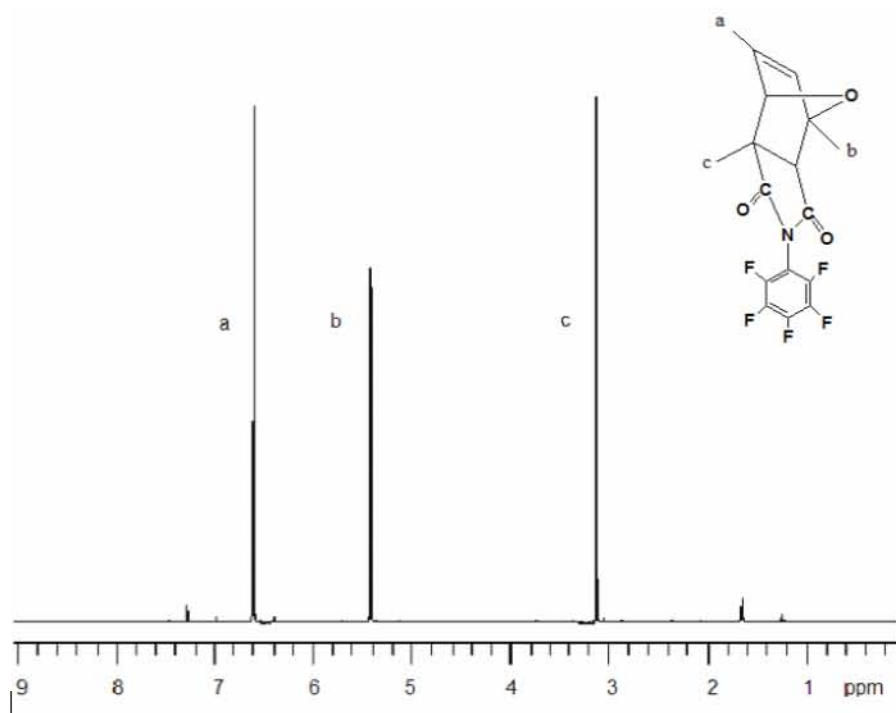


Fig. 11. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero 1a

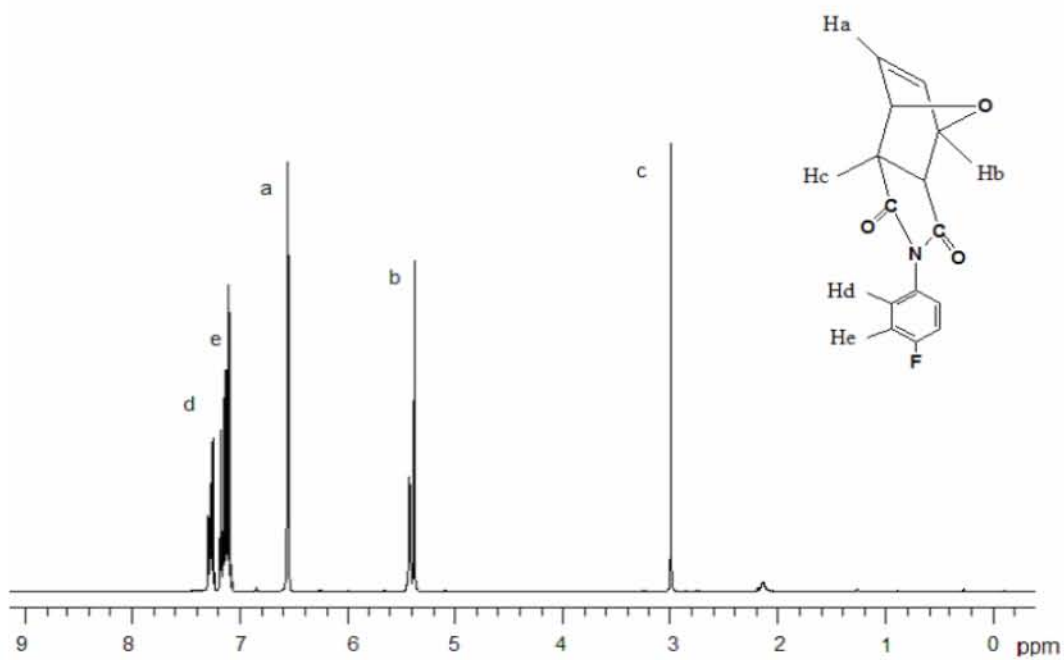


Fig. 12. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del monómero 1b

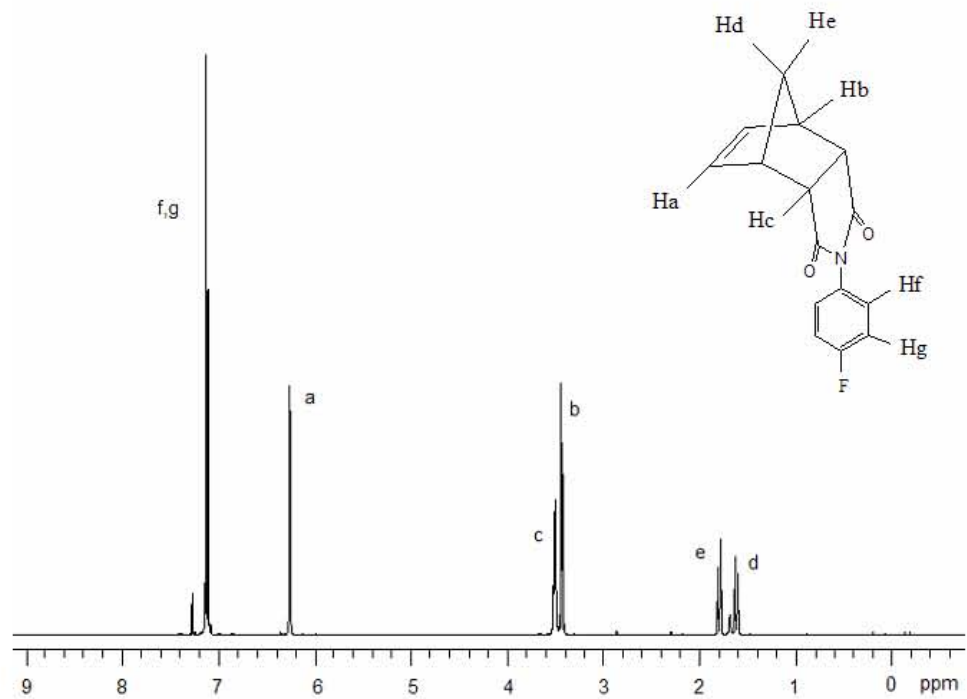


Fig. 13. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del monómero 1c

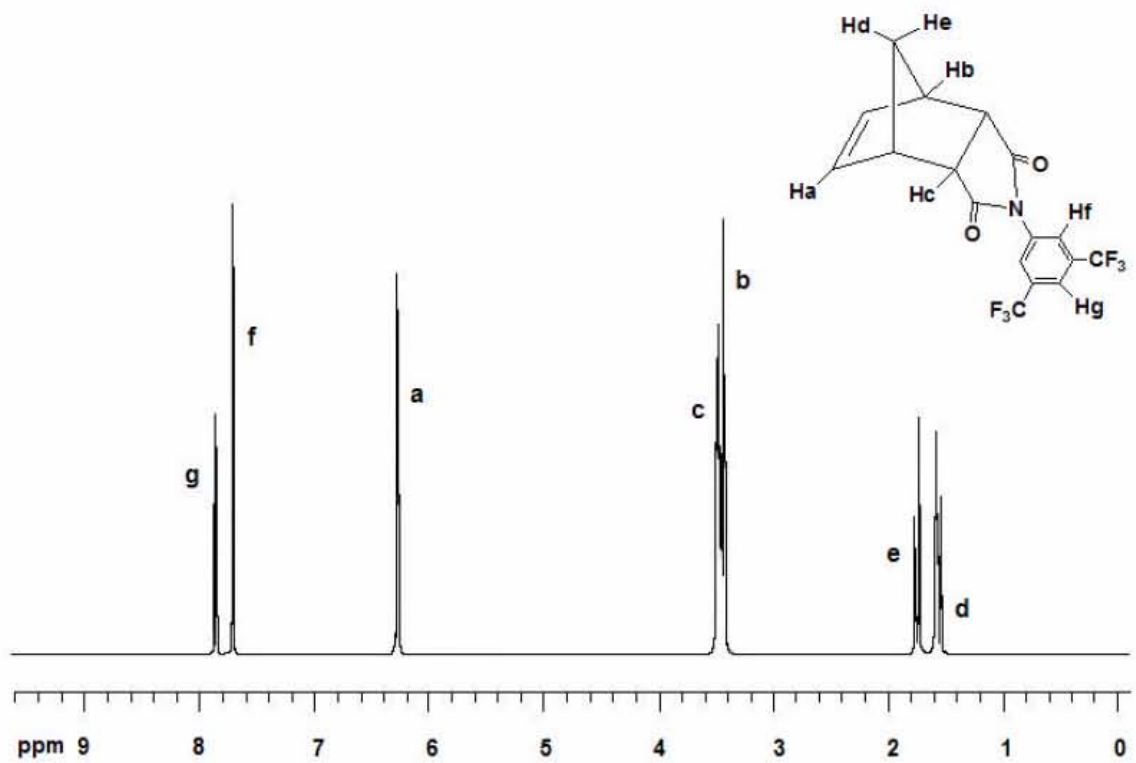
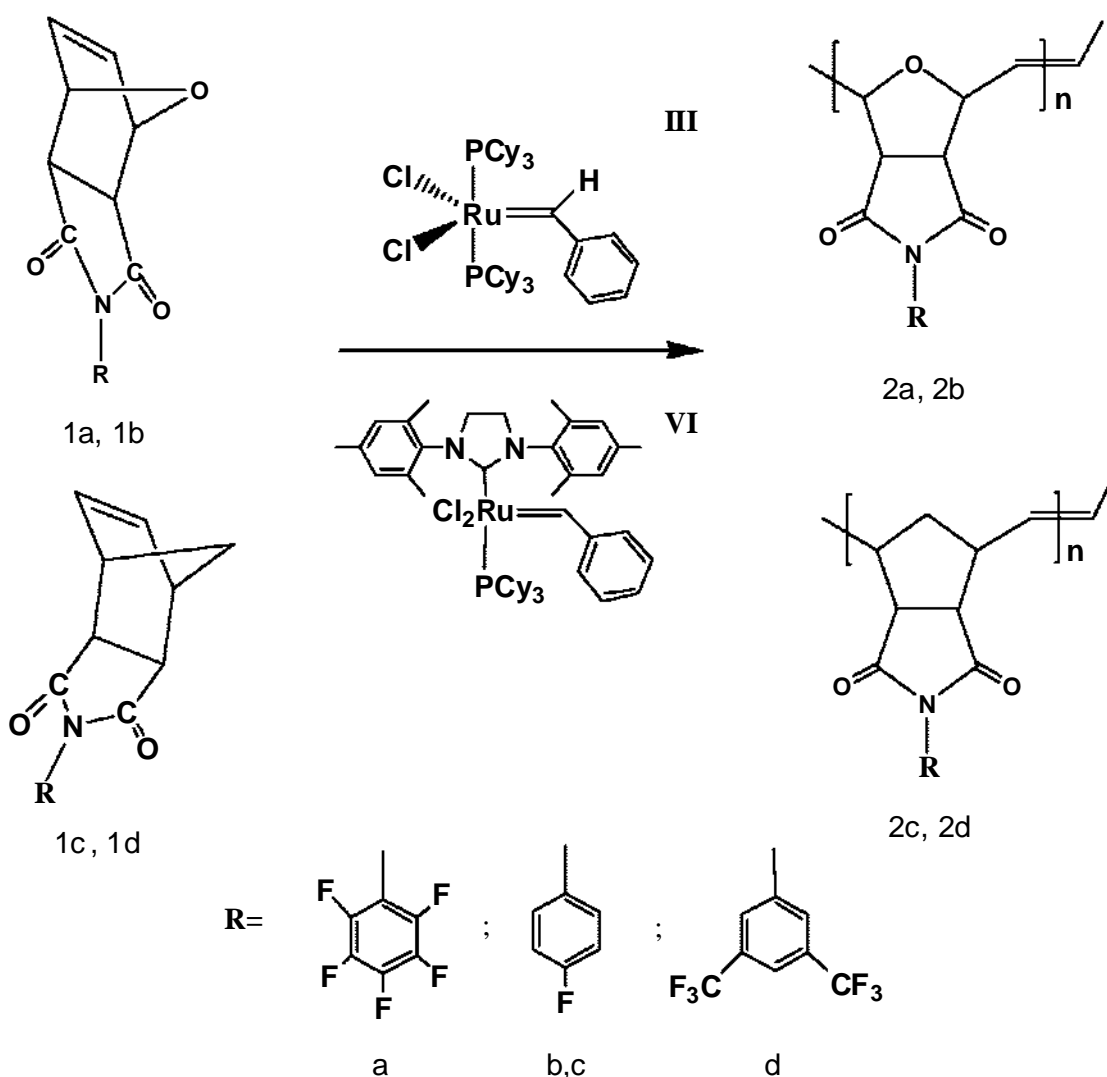


Fig. 14. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del monómero 1d

## 4.2 Síntesis de los polímeros

Una vez obtenidos los monómeros se llevaron a cabo las reacciones de homopolimerización con los catalizadores de alquilideno de rutenio III y VI (esquema 18). Las polimerizaciones se efectuaron a diferentes concentraciones de monómero y a una relación monómero/catalizador de 1000. Los resultados de la polimerización se presentan en la tabla 3.



Esquema 18. ROMP de los monómeros *exo*(1a y 1b) y *endo*(1c y 1d)

Tabla. 3. Condiciones de polimerización de los monómeros 1a, 1b, 1c y 1d.

No.	Monómero	Catalizador	[M <sub>0</sub> ]	Tiempo de Reacción (hr)	Rendimiento de polímero (%)	Mn x 10 <sup>-5</sup>	PDI
1	1a	III	0.5	1	87	2.79	1.30
2	1a	III	0.8	1	89	2.85	1.20
3	1a	III	1.0	1	89	2.90	1.13
4	1a	III	1.0	2	90	2.92	1.15
5	1a	VI	0.8	1	90	2.95	1.11
6	1a	VI	1.0	1	92	2.97	1.08
7	1a	VI	1.0	2	93	2.94	1.08
8	1b	III	0.8	1	91	2.20	1.30
9	1b	III	1.0	1	92	2.35	1.30
10	1b	III	1.0	2	93	2.35	1.27
11	1b	VI	0.5	1	90	2.30	1.12
12	1b	VI	0.8	1	94	2.40	1.13
13	1b	VI	1.0	1	95	2.41	1.09
14	1b	VI	1.0	2	95	2.40	1.10
15	1c	III	1.0	3	No polimeriza	-	-
16	1c	VI	0.8	1	80	0.93	2.0
17	1c	VI	1.0	1	81	0.93	1.9
18	1c	VI	1.0	2	89	0.95	2.0
19	1c	VI	1.0	3	93	0.97	2.15
20	1d	VI	1.0	1	92	1.06	2.2
21	1d	VI	1.0	3	95	1.17	2.3

Disolvente: 1,2 dicloroetano; relación Monómero/catalizador =1000; temperatura de reacción: 45°C.

Las polimerizaciones de los monómeros 1a y 1b se realizaron de manera efectiva utilizando ambos catalizadores, los cuales mostraron actividades catalíticas muy similares para la polimerización vía metátesis con apertura de anillo.

La polimerización del monómero 1c empleando los catalizadores III y VI sólo se logró con éste último pues el catalizador de primera generación de Grubbs no presentó actividad para llevar a cabo la ROMP de este tipo de isómero.

El comportamiento de las polimerizaciones llevadas a cabo en este trabajo reafirma lo reportado por Castner y Calderon<sup>16</sup>, quienes observaron que el isómero *endo* del ácido 5-norbornen-2,3-dicarboxílico es poco reactivo a la polimerización por metátesis, mientras que el isómero *exo* polimeriza fácilmente. Lo anterior ha sido explicado en términos de restricciones estéricas en la cadena polimérica.

La polimerización de los monómeros 1a, 1b y 1c se realizó a diferentes concentraciones que van de 0.5 hasta 1 molar. A estas concentraciones los rendimientos y los pesos moleculares de los polímeros 2a y 2b empleando los catalizadores III y VI fueron muy similares, aunque los mejores valores se obtuvieron con el catalizador VI.

El monómero 1d se polimerizó a la concentración de 1 molar y utilizando el catalizador VI. Los polímeros obtenidos con este monómero presentaron buenos rendimientos y altos pesos moleculares.

Otra variable que se estudió en la polimerización de los monómeros sintetizados fue el tiempo de reacción y con respecto a ello se encontró que los monómeros *exa* (1a y 1b) polimerizan de manera efectiva en cuestión de minutos obteniéndose polímeros de alto peso molecular y polidispersidad estrecha a una hora de reacción. Por otra parte la polimerización de los monómeros 1c y 1d se dió de manera más lenta y los rendimientos más altos se alcanzan hasta las 3 horas de reacción.

En la tabla 4 se presentan las propiedades de los homopolímeros 2a, 2b, 2c y 2d. Estas polimerizaciones se efectuaron utilizando los catalizadores disponibles (III y VI) a una relación molar monómero/catalizador de 1000 y a una concentración de monómero de 1 mol/l.

De la tabla 4 se puede observar que entre los homopolímeros *exo*-N-pentafluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida y *exo*-N-4-fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, el primero es el que presenta una temperatura de



transición vítrea mayor. Lo anterior se puede explicar debido a que los sustituyentes del grupo fenilo en la posición orto restringen su movimiento en la cadena polimérica lo cual provoca el incremento en la Tg. Estudios de modelado molecular sugieren que la barrera de rotación del grupo fenilo es máxima cuando el sustituyente esta en la posición orto y que además la resistencia a la rotación se incrementa conforme aumenta el tamaño del sustituyente.<sup>101</sup>

Entre los polímeros del *exo*-N-4-fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6 dicarboxiimida y el *endo*-N-4-fluorofenil-2-norbornen-5,6 dicarboxiimida, los cuales contienen el mismo sustituyente y en la misma posición, se puede observar que el primero de estos es el que posee la menor temperatura de transición vítrea. Este comportamiento se puede deber a que el oxígeno que tiene dicho polímero en el puente del norborneno le confiere cierta flexibilidad a la cadena polimérica provocando con ello la disminución de dicha temperatura.

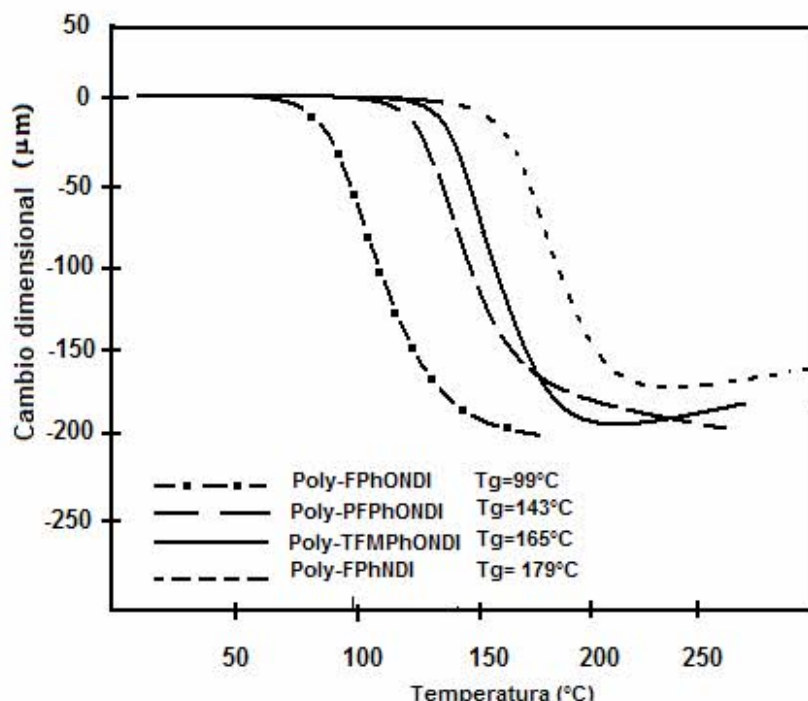


Fig. 15. Análisis termomecánico de los polímeros sintetizados

Los polímeros derivados de norbornen dicarboximidias han sido objeto de varios estudios en nuestro grupo de trabajo. Este tipo de polímeros sustituidos en el nitrógeno con grupos tales como fenilo, ciclohexilo y adamantilo presentan valores de resistencia a la tensión que oscilan entre 1380-1900 MPa. En lo que se refiere a los polímeros reportados en la presente investigación, la presencia de los grupos fenilo con átomos de flúor en diferentes posiciones condujo a la obtención de los nuevos materiales 2a, 2b, 2c y 2d que presentan valores de resistencia a la tensión de 1316 MPa, 1346 Mpa, 1407 Mpa y 1577 MPa respectivamente.

De los datos antes citados se puede observar que el poli(endo-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) es el que presenta el valor más alto de resistencia a la tensión de los polímeros sintetizados y que dicho valor cae dentro del rango de valores obtenidos para otros derivados de las norbornen dicarboxiimidias antes mencionados. También se puede decir que la resistencia a la tensión del polímero pentafluorado disminuye con respecto al valor reportado para el polímero que posee el grupo fenilo sin sustituir (1846 MPa).

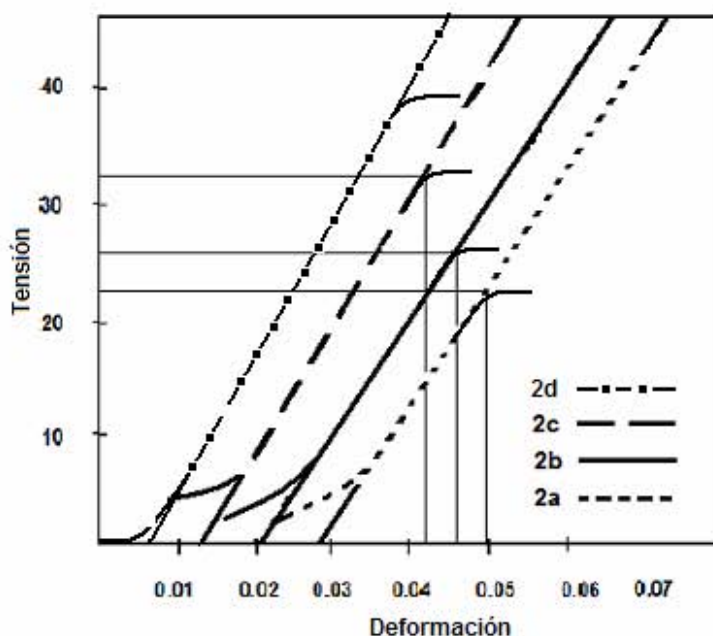


Fig. 16. Gráfica de tensión vs deformación de los polímeros 2a,2b, 2c y 2d.

A partir de los espectros de IR de los homopolímeros sintetizados se confirma la presencia del grupo carbonilo entre  $1798.87\text{ cm}^{-1}$  y  $1710\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1382\text{ cm}^{-1}$  y  $1336\text{ cm}^{-1}$ . Entre  $1655.50\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal correspondiente a la tensión del doble enlace carbono-carbono.

En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo como la del doble enlace en  $176.919 - 172.08\text{ ppm}$  y  $137.046 - 130.74\text{ ppm}$ , respectivamente. En los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se observan las señales correspondientes a los protones olefínicos con configuración trans entre  $6.109-5.704\text{ ppm}$  y los cis entre  $5.86-5.52\text{ ppm}$ . En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}$  también se observan las señales correspondientes a los carbonos de los dobles enlaces con configuración cis y trans entre  $137.04-126.9\text{ ppm}$ . En las figuras 17, 18, 19 y 20 se presentan los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los polímeros 2a, 2b, 2c y 2d respectivamente.

En el esquema 19 se presenta el mecanismo de polimerización por metátesis con apertura de anillo de los monómeros *exo*-N-R-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida (R= pentafluorofenil y 4-fluorofenil) utilizando el catalizador de alquilideno de rutenio III. Este mecanismo fue propuesto por Grubbs y colaboradores después de realizar numerosos estudios cinéticos con una gran variedad de catalizadores del tipo  $\text{Ru}=\text{CHR}'\text{L}(\text{PR}_3)(\text{X}_2)$ .<sup>25,50,151</sup> 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.<sup>152</sup>

Tabla 4. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 2a, 2b, 2c y 2d.

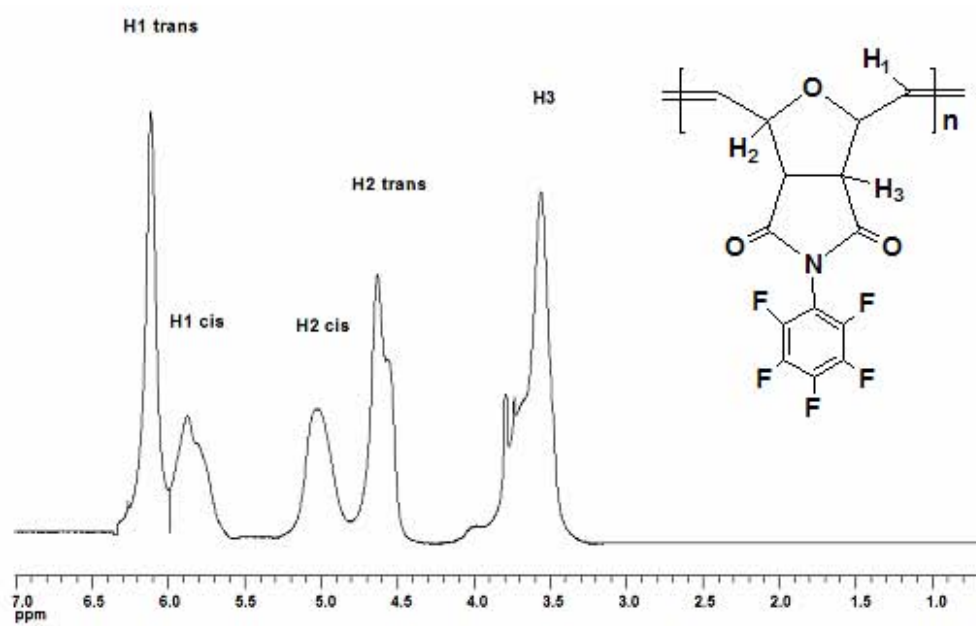
Monómero <sup>?</sup>	Catalizador <sup>?</sup>	Rendimiento	Mn x 10 <sup>-5</sup> <sup>?</sup>	Mw/Mn	Tg (°C)	Temperatura de Descomposición (°C) <sup>?</sup>	Módulo de Young MPa	Resistencia a la tensión MPa
1a	III	89	0.98	1.13	140	345	1310	23.7
1a	VI	92	1.08	1.2	143	348	1316	25.2
1b	III	92	1.2	1.2	97	369	1343	26.3
1b	VI	95	1.09	1.1	99	369	1346	27.6
1c	VI	93	1.11	1.1	179	401	1407	33.9
1d	VI	95	1.17	2.3	165	393	1577	39.1

<sup>?</sup> Concentración de monómero en dicloroetano: 1 mol/lit

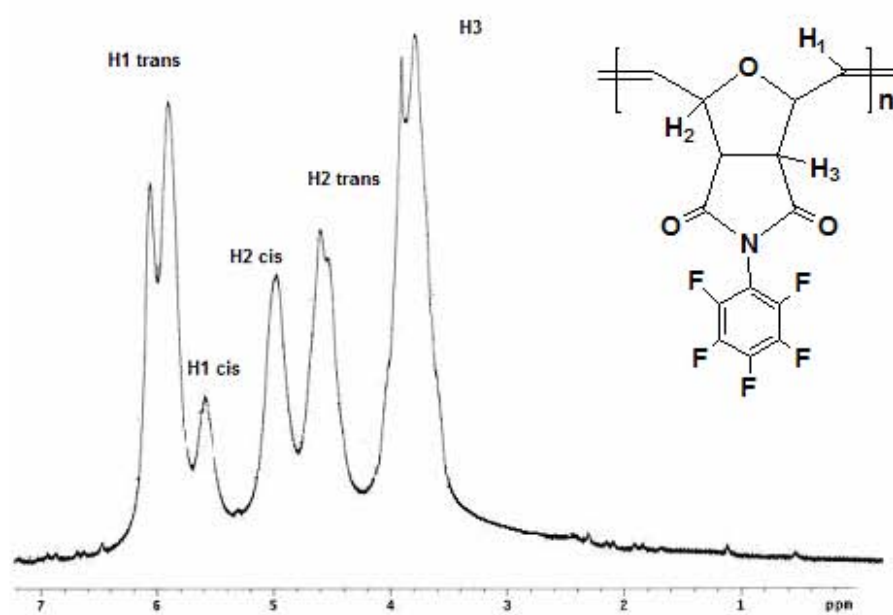
<sup>?</sup> Relación molar monómero/catalizador: 1000

<sup>?</sup> Determinado por GPC con estándares de poliestireno

<sup>?</sup> Temperatura a la que el polímero ha perdido el 10% en peso determinado por TGA



(a)



(b)

Fig. 17. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del polímero 2a, (a) obtenido con el catalizador III y (b) obtenido con el catalizador VI.

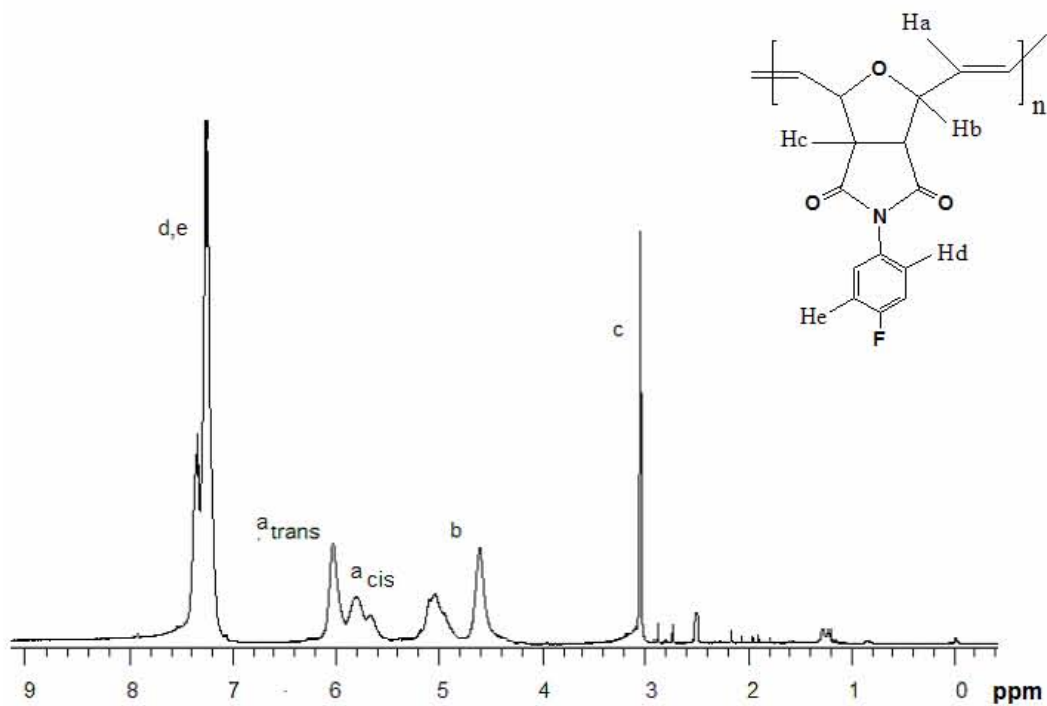


Fig. 18. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 2b obtenido con el catalizador VI

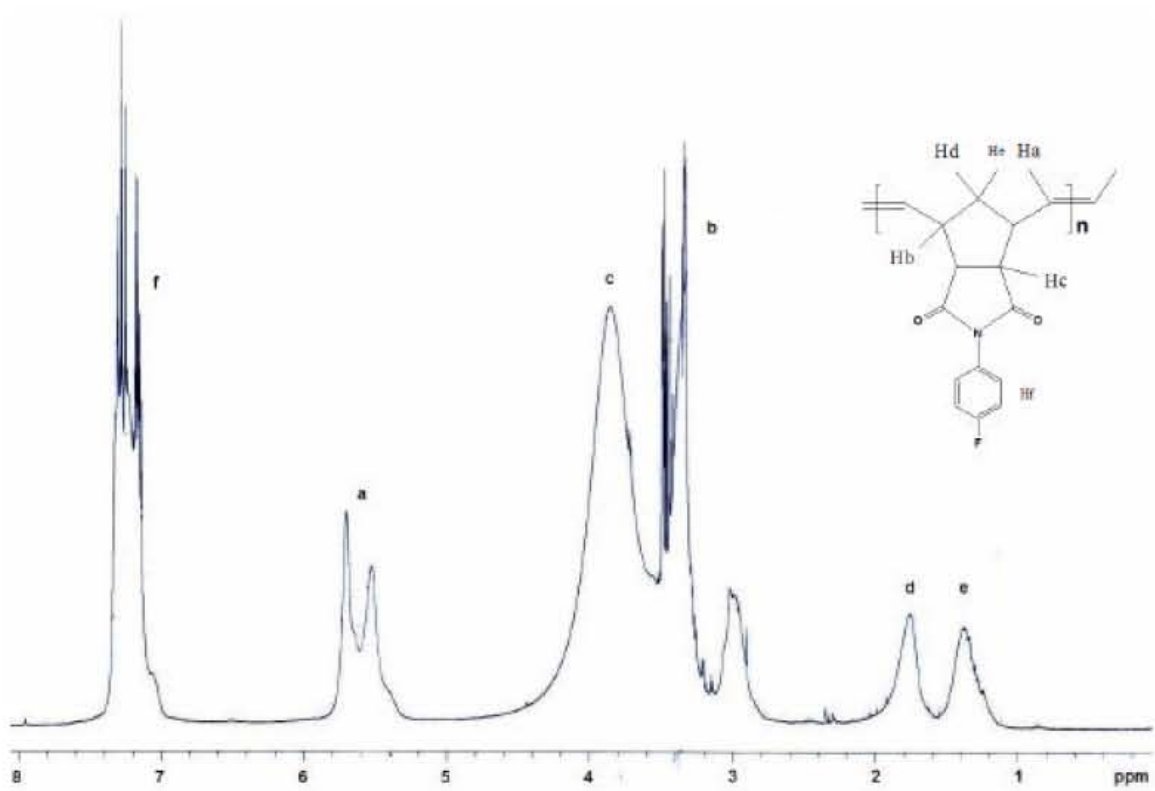


Fig. 19. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 2c obtenido con el catalizador VI

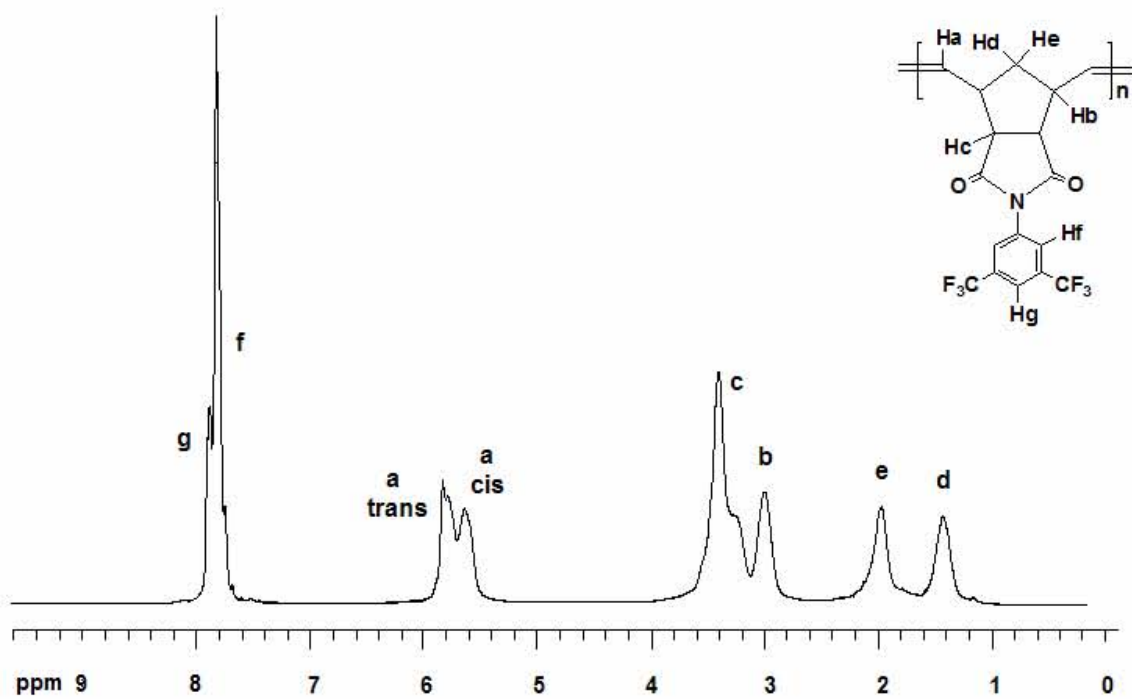
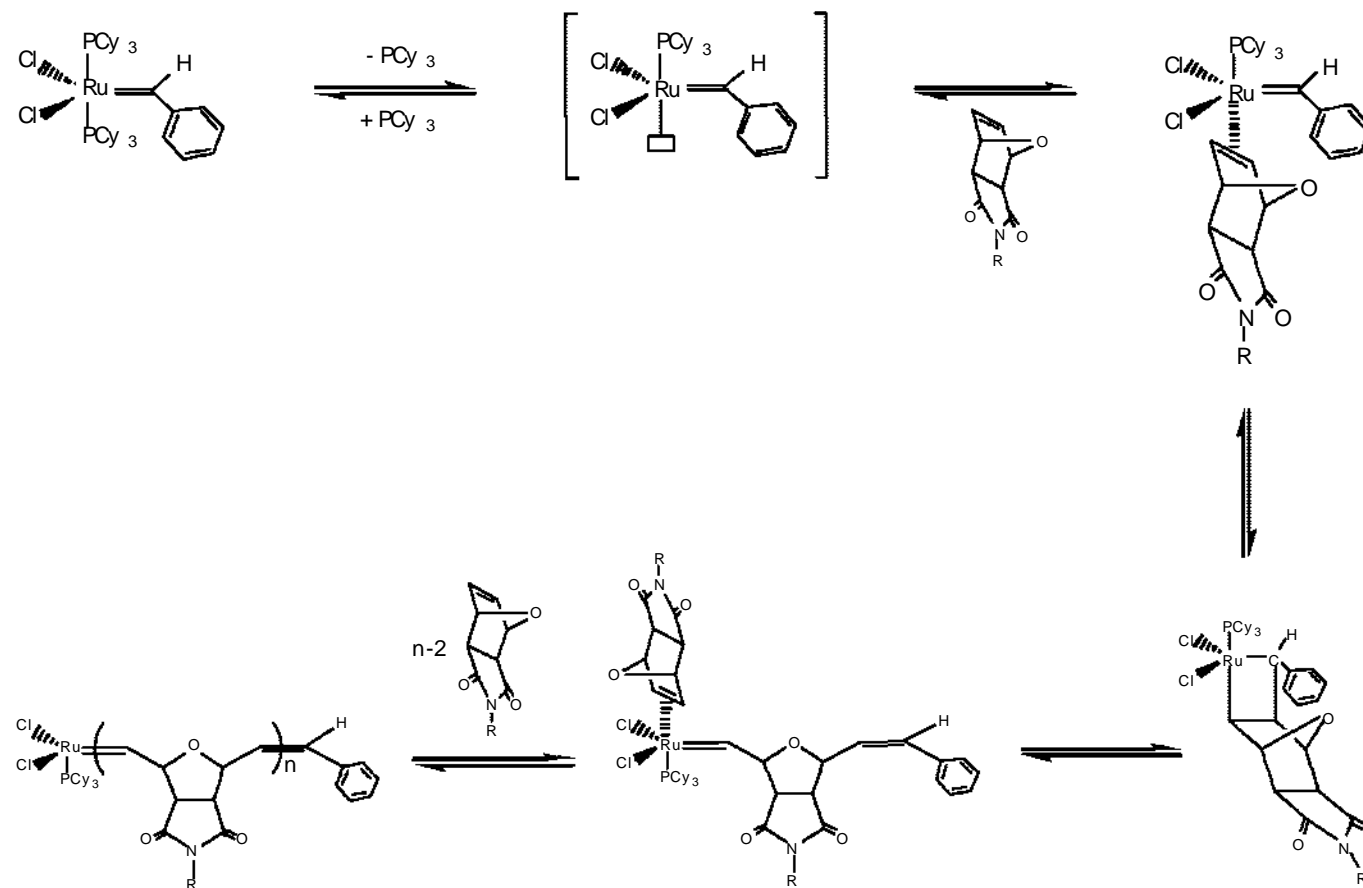


Fig. 20. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 2d obtenido con el catalizador VI



Esquema 19. Mecanismo de ROMP del monómero *exo*-N-R-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida (R= pentafluorofenil y 4-fluorofenil) con el catalizador  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{CHPh}$ .



### 4.3 Hidrogenación

Los polinorbornenos funcionalizados obtenidos vía ROMP presentan en su estructura dobles ligaduras que los hacen susceptibles a la degradación oxidativa. Este problema puede evitarse mediante la hidrogenación del polímero, la cual puede llevarse a cabo de forma catalítica (con catalizadores de Wilkinson, PtO<sub>2</sub>, Ni/Al, etc) o mediante el método no catalítico de la diimida.

En este trabajo se efectuó la hidrogenación catalítica de poli (*endo*-N-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) 2e y el poli(*endo*- N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) 2d. Para la hidrogenación de 2e se empleó Ni/Al, Pd/C, PtO<sub>2</sub> y ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a diferentes condiciones de presión y temperatura, mientras que 2d fué hidrogenado con las mejores condiciones encontradas para 2d. Los resultados de estas reacciones se presentan en la tabla 5.

La hidrogenación de 2e con los catalizadores de Ni/Al, Pd/C y PtO<sub>2</sub> produjo la reducción de dobles enlaces entre un 15 y 40%. El catalizador que presentó mayor actividad para la hidrogenación de este polímero fue el de Wilkinson con el cual se obtuvo un porcentaje de reducción de dobles enlaces del 97% a una presión de hidrógeno de 115 atm, temperatura ambiente, con un tiempo de reacción de 7 días y utilizando como disolvente una mezcla 1:1 de diclorometano y dioxano.

De las diferentes reacciones de hidrogenación llevadas a cabo empleando el catalizador de Wilkinson se observó que el porcentaje de hidrogenación se incrementa proporcionalmente con el aumento de la presión y el tiempo de reacción.

La cantidad de catalizador empleada para obtener el máximo porcentaje de hidrogenación fue de un 5% con respecto al polímero a hidrogenar. Cuando se utilizan cantidades de catalizador menores a esta la reacción procede de manera más lenta, mientras que con cantidades superiores al 5% no se observa cambio

alguno en otras variables de la reacción (como rendimiento o tiempo de reacción), pero el producto se obscurece, siendo necesario disolverlo nuevamente y reprecipitarlo después de la hidrogenación.

Otra variable que se estudió en la hidrogenación del polímero 2e fue la temperatura. De las reacciones que se efectuaron bajo la influencia de esta variable se observó que los rendimientos fueron menores a los obtenidos en las reacciones que se llevaron a cabo a temperatura ambiente. De lo anterior se intuye que el catalizador pudo desactivarse debido a su sensibilidad a las temperaturas de prueba.

Los porcentajes de hidrogenación de los polímeros se determinaron a partir de sus espectros de RMN-<sup>1</sup>H, para ello se utilizó la integración de las señales correspondientes a los protones olefínicos (5.810-5.64 ppm) y las señales de los protones aromáticos (7.880-7.25 ppm).

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C de los polímeros hidrogenados son muy similares a los de los polímeros padres, salvo el cambio en las señales correspondientes a los dobles enlaces residuales de la cadena principal (5.785-5.52ppm) y a la aparición de las señales de los grupos metileno resultado de la hidrogenación de las dobles ligaduras (2.41-0.882 ppm).

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los polímeros 2d y 2e, y sus homólogos hidrogenados se presentan en las figuras 21 y 22.

Tabla 5. Hidrogenación del Poli (endo-N-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)

No.	Catalizador	Cantidad de Catalizador (g)	Disolvente	Presión (atm)	Tiempo de Hidrogenación (días)	Porcentaje de Hidrogenación (%)
1	Pd/C	0.050	dicloroetano	1	1	15
2	Pd/C	0.050	dicloroetano	1	2	17
3	Pd/C	0.050	dicloroetano	30	1	20
4	Pd/C	0.050	dicloroetano	80	4	22
5	Pd/C	0.050	dicloroetano	90 <sup>b</sup>	4	25
6	PtO <sub>2</sub>	0.050	dicloroetano	1	1	15
7	PtO <sub>2</sub>	0.050	dicloroetano	1	2	20
8	PtO <sub>2</sub>	0.050	dicloroetano	30	1	23
9	PtO <sub>2</sub>	0.050	dicloroetano	100	1	25
10	PtO <sub>2</sub>	0.050	dicloroetano	100 <sup>b</sup>	1	25
11	Al/Ni	0.075	dicloroetano	1	1	15
12	Al/Ni	0.075	dicloroetano	1	2	20
13	Al/Ni	0.075	dicloroetano	3	2	25
14	Al/Ni	0.075	dicloroetano	6	3	35
15	Al/Ni	0.075	dicloroetano	40	3	37

No.	Catalizador	Cantidad de Catalizador (g)	Disolvente	Presión (atm)	Tiempo de Hidrogenación (días)	Porcentaje de Hidrogenación (%)
16	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.015	Dioxano/dicloro metano	80	1	73
17	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.015	Dioxano/dicloro metano	115	1	80
18	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.015	Dioxano/dicloro metano	115	5	88
19	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.015	Dioxano/dicloro metano	115	7	92
20	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.050	Dioxano/dicloro metano	115	7	97
21	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.075	Dioxano/dicloro metano	115	7	97
	CIRh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.050	Dioxano/dicloro metano	115	7	92 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Condiciones de hidrogenación: Cantidad de polímero: 0.5g, temperatura= 25°C (a menos que otra sea indicada)

<sup>b</sup>Temperatura=100°C . <sup>c</sup>Reacción efectuada con 2d

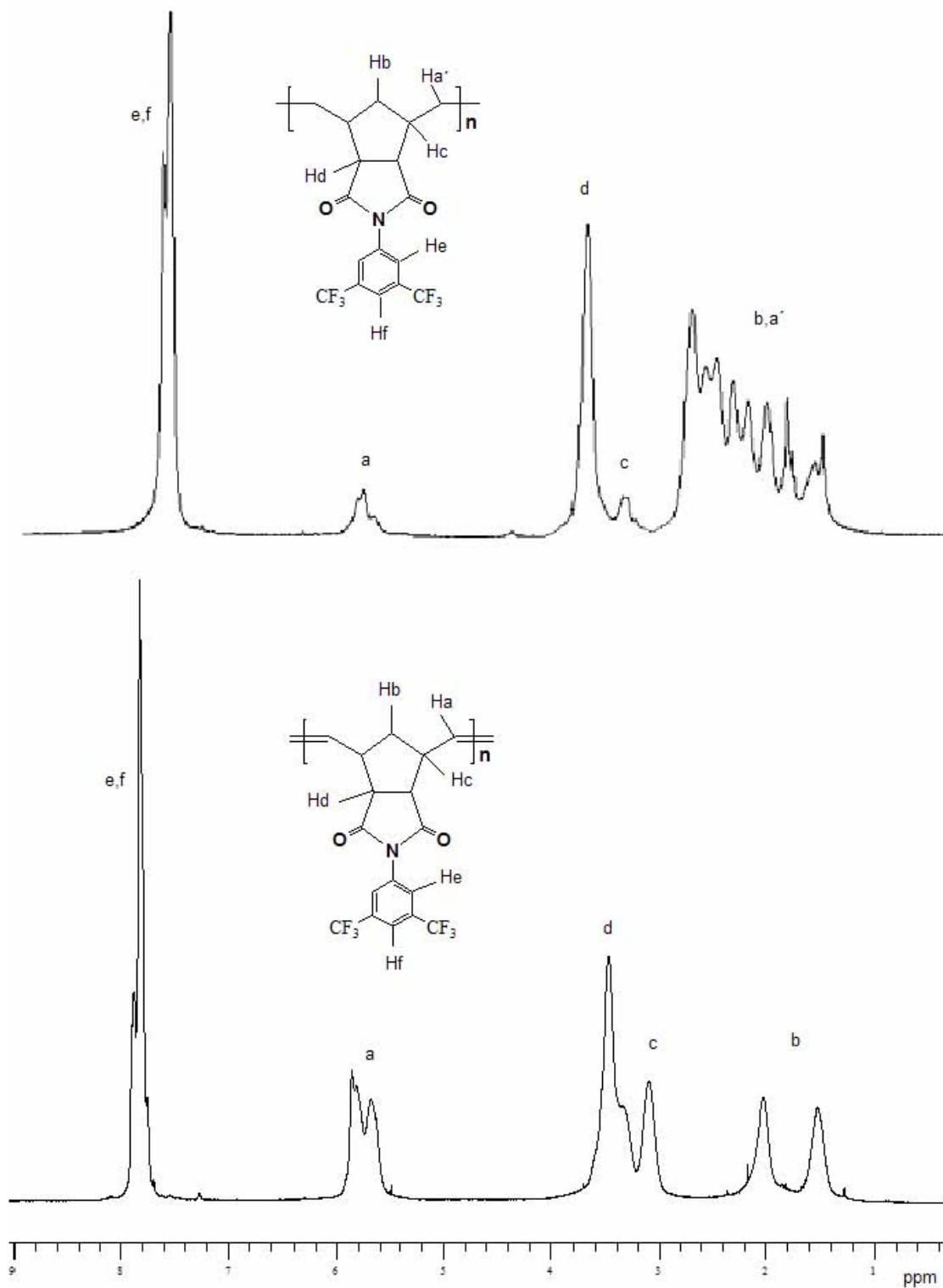


Fig. 21. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 2d y 2d hidrogenado

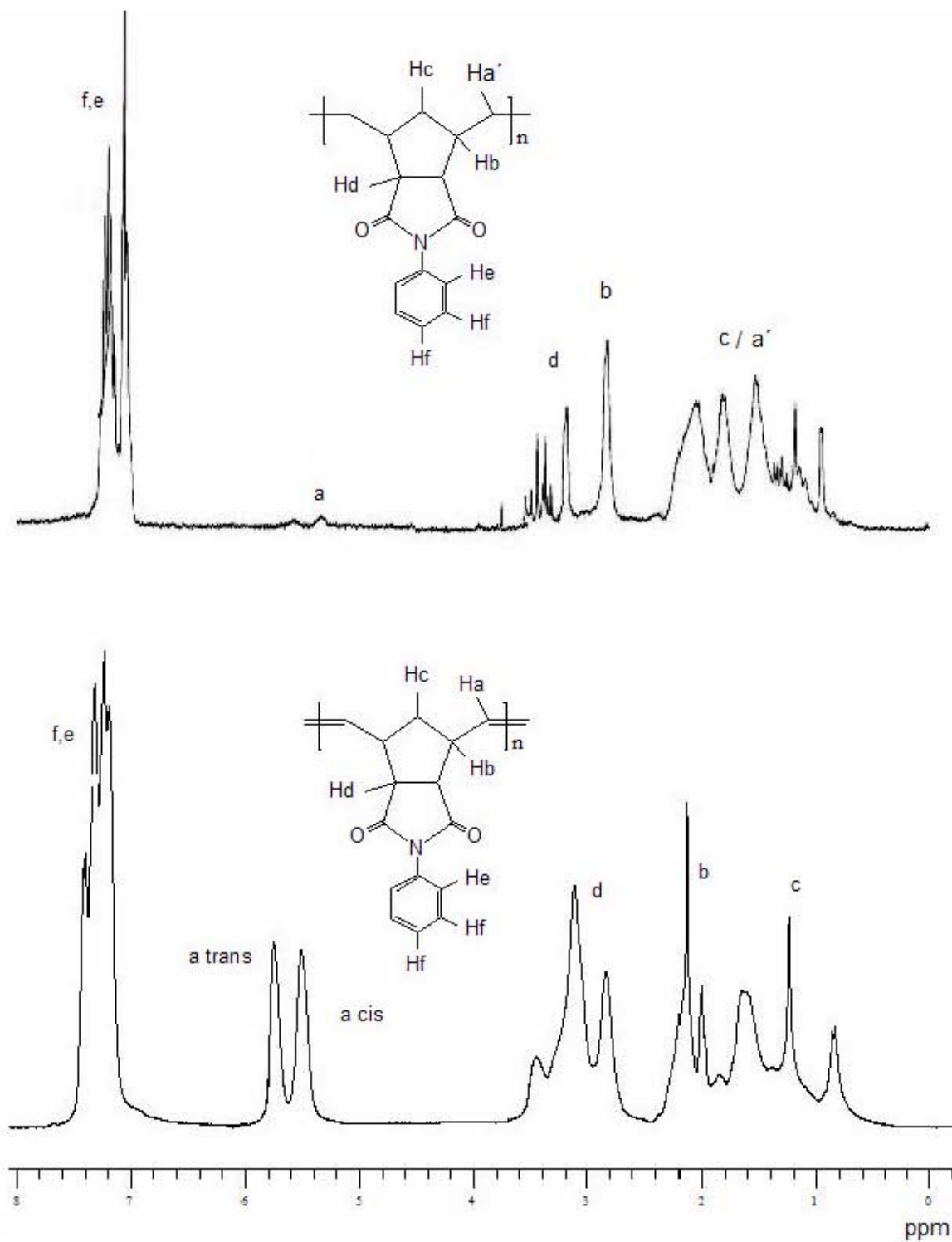


Fig. 22. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del polímero 2e y 2e hidrogenado

De los polímeros hidrogenados se determinaron sus propiedades térmicas y mecánicas mediante análisis termomecánico, análisis termogravimétrico y también a través de la medición de su resistencia a la tensión y módulo de Young. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6, así como también los valores determinados para los polímeros sin hidrogenar.

*Tabla. 6. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros 2d y 2e hidrogenados y sin hidrogenar.*

<b>Polímero</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Td (°C)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Resistencia a la tensión (MPa)</b>
<b>Poly-PhNDI</b>	222	418	1560	57.0
<b>Poly-HPhNDI</b>	197	437	1006	44.2
<b>Poly-TFMPHNDI</b>	165	393	1577	39.1
<b>Poly-HTFMPHNDI</b>	142	411	1567	28.0

De la tabla 6. se observa que los polímeros hidrogenados presentan reducción en sus propiedades mecánicas y su temperatura de transición vítrea, con respecto a los polímeros sin hidrogenar. Este comportamiento se puede explicar debido a que al eliminar los dobles enlaces del polímero, se facilita el movimiento segmental de las cadenas y con ello se incrementa el volumen libre entre éstas, produciéndose la disminución de la temperatura de transición vítrea del material así como también de su rigidez.

La temperatura de descomposición de los polímeros hidrogenados aumenta con respecto a los valores reportados para los polímeros sin hidrogenar. Esto se debe a que los enlaces sigma producto de la hidrogenación son más resistentes a la degradación térmica-oxidativa que las dobles ligaduras.

Además de las determinaciones antes mencionadas es importante conocer la microestructura de estos polímeros a fin de poder entender mejor el porque de sus propiedades. Con respecto a esto se presentan en la figura 23 los espectros de difracción de rayos X del polímero 2d y 2d hidrogenado. De estos espectros se puede observar que el polímero sin hidrogenar es altamente amorfo, aunque presenta pequeñas regiones cristalinas. El espectro del polímero hidrogenado indica que estas regiones cristalinas desaparecen totalmente, lo cual es de esperarse con la eliminación de los dobles enlaces pues las fuerzas que mantienen unidas las cadenas se reducen y la movilidad de éstas se incrementa provocando con ello un mayor desorden en el material.

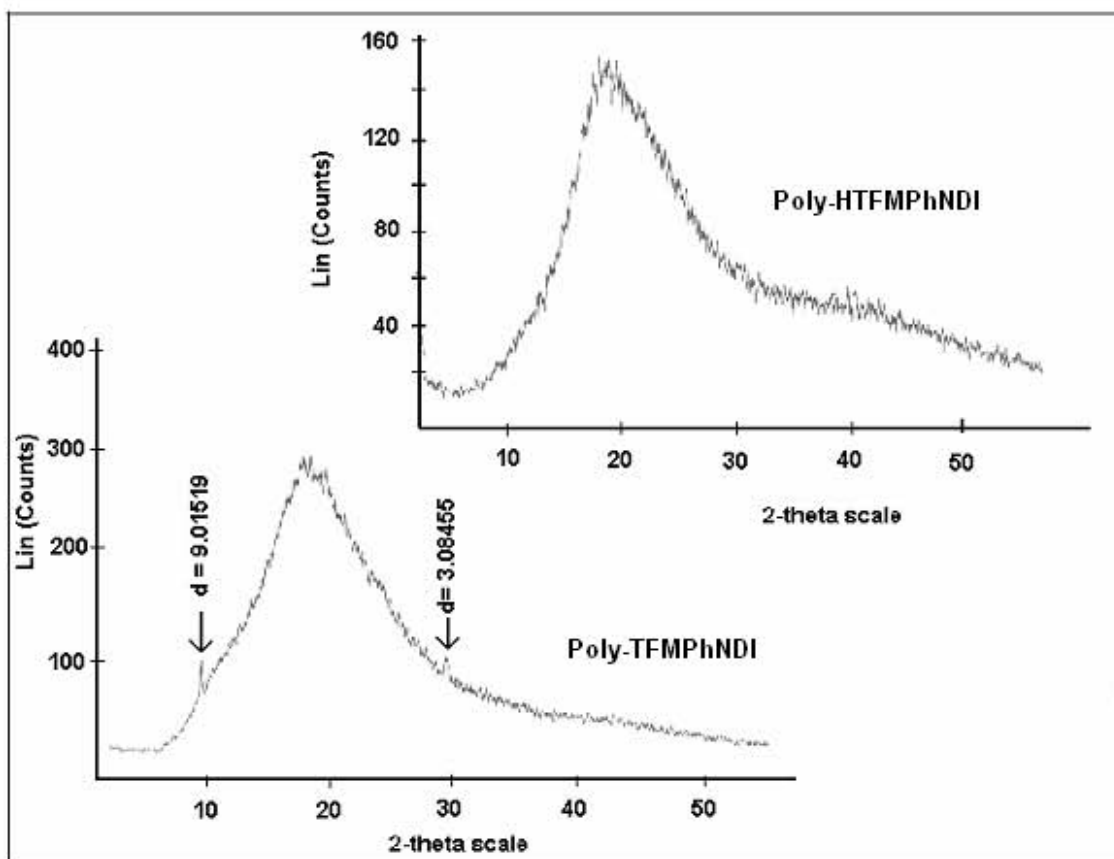


Figura. 23. Rayos X del polímero 2d y 2d hidrogenado



#### 4.4 Permeabilidad

Una de las aplicaciones más importantes de las membranas poliméricas es la separación de gases. La tecnología de membranas se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones tales como la obtención de atmósferas oxidantes y reductoras usadas en los procesos industriales, la separación del hidrógeno y helio del gas natural, desodorización del gas natural, recuperación del hidrógeno en procesos químicos como la recuperación del amoníaco, etc.<sup>118</sup>

Es bien conocido que las membranas más utilizadas en los procesos de separación son las poliimidas, las polisulfonas y los policarbonatos. Sin embargo, en los últimos años ha habido un gran interés en el estudio del desempeño de los polinorbornenos en la separación de gases.<sup>132-134,137,138,153</sup> Dicho interés surge de la facilidad con la cual la estructura química de este tipo de polímeros puede ser modificada, facilitando con ello el estudio de la influencia de la estructura química en el transporte de gases en membranas.<sup>127-130</sup>

Las propiedades de transporte de algunos polinorbornenos con diferentes sustituyentes en el ciclo tales como silicio, alquilo, flúor y cadenas laterales de arilos han sido informadas,<sup>131-134</sup> así como también las de polinorbornenos con grupos imidas laterales. Un ejemplo de este último tipo de polinorbornenos son las membranas preparadas a partir de poli(N-cicloalquil-norbornen-dicarboxiimida), las cuales exhiben alta permeoselectividad para la separación del hidrógeno de otros gases como nitrógeno, monóxido de carbono, metano y etileno.<sup>140-141,154</sup> Estos materiales muestran buenas propiedades físicas y mecánicas, y además son solubles en disolventes orgánicos comunes, lo cual permite la preparación de membranas poliméricas delgadas que pueden ser usadas para la separación de gases.<sup>146</sup>

Datos de permeación de membranas preparadas a partir de polinorbornenos con grupos imidas laterales en su estructura, muestran que este tipo de materiales son

muy selectivos para la separación de hidrógeno de hidrocarburos, aunque su permeabilidad es baja. Respecto a esto último se cuenta con informes en los que se sugiere que la presencia de átomos de flúor en las membranas de polinorbornenos realza la permeabilidad de gases a través de ellas.<sup>137</sup> Debido a lo anterior en el grupo de investigación de metátesis del Instituto de Materiales se realizó la síntesis del poli (*endo*-N-3,5-bis (trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) y en este trabajo se informan sus coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusión de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano y etileno. Esto se llevó a cabo en colaboración con el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros de Madrid, España.

Un proceso típico para la separación de gases con membranas se muestra en la figura 24. 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.

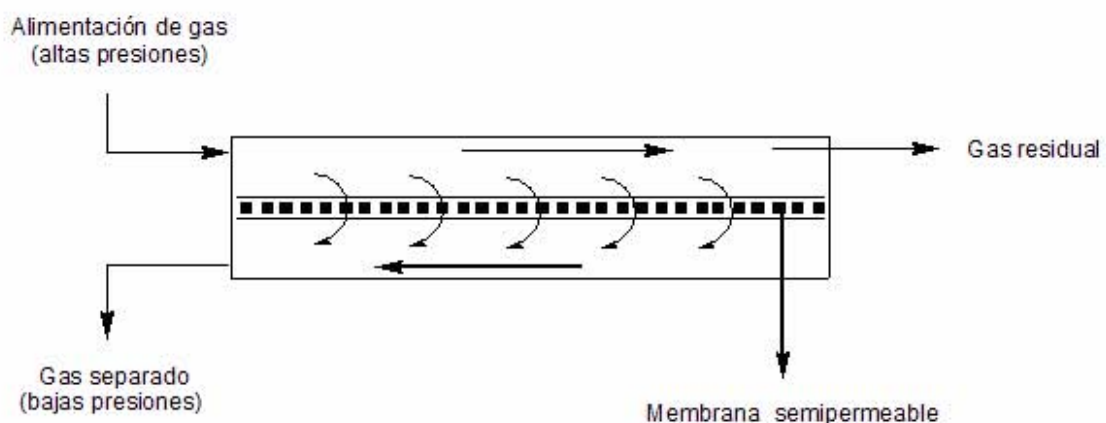


Figura 24. Diagrama de separación de gases con membranas.

El grado de separación de los componentes está determinado 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.<sup>155</sup>

Los valores de los coeficientes de permeabilidad a 30°C de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se encuentran tabulados en la segunda columna de la tabla 7. Se observa que los valores extremos de P son 76.08 barreras y 2.35 barreras [1 barrera= 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> gas (STP)cm/cm<sup>2</sup> s cmHg] para CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, respectivamente. Las permeabilidades de los gases varían de acuerdo al siguiente orden P(CO<sub>2</sub>) > P(H<sub>2</sub>) > P(O<sub>2</sub>) > P(Ar) > P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > P(CO) > P(CH<sub>4</sub>) > P(N<sub>2</sub>) > P(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). La permeación depende de la solubilidad del gas en la membrana y su posterior difusión. Por lo tanto S y D controlan la selectividad de las membranas vítreas. Los coeficientes de permeabilidad determinados para el poli(*endo*-N-3,5-Bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida son mayores a los valores reportados para otros polinorbornen-dicarboxiimidias con sustituyentes tales como fenilo, ciclohexilo y adamantilo, previamente sintetizados en nuestro grupo de trabajo.<sup>140</sup> De lo anterior se puede decir que la introducción de átomos de fluór en este tipo de polímeros realza su permeabilidad. (Ver tabla 8)

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 es el que tiene el coeficiente de difusión mayor mientras que el etano es el gas que exhibe el coeficiente de difusión más bajo. Los coeficientes de difusión tienen el siguiente orden: D(H<sub>2</sub>) > D(O<sub>2</sub>) > D(Ar) > D(N<sub>2</sub>) > D(CO) > D(CO<sub>2</sub>) > D(CH<sub>4</sub>) > D(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) > D(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). La comparación de los coeficientes de solubilidad y difusión sugieren que éste último parámetro es el responsable de la elevada permeación de hidrógeno a través de la membrana.

Es de esperar que las moléculas de mayor tamaño del gas permeante presenten un coeficiente de difusión mas bajo con respecto al de las moléculas más pequeñas. En este sentido, los valores del logaritmo natural del coeficiente de

difusión se presentan en función del radio cinético de las moléculas del gas difusor en la figura 25. Esta representación muestra la tendencia esperada de la relación de ambos datos, es decir que entre mayor es el radio cinético, menor es el coeficiente de difusión.

El coeficiente de solubilidad se define como el cociente entre el coeficiente de permeabilidad y el de difusión. Los valores de los coeficientes de solubilidad determinados a partir de dicha relación se encuentran tabulados en la columna 4 de la tabla 7. De esta tabla se observa que los coeficientes de solubilidad presentan la siguiente tendencia:  $S(\text{CO}_2) > S(\text{C}_2\text{H}_4) > S(\text{C}_2\text{H}_6) > S(\text{CH}_4) > S(\text{O}_2) > S(\text{CO}) > S(\text{Ar}) > S(\text{H}_2) > S(\text{N}_2)$ .

El coeficiente de solubilidad de la mayoría de los gases condensables ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , etc) es caracterizado por experimentar una disminución pronunciada con el incremento de la presión en la región de bajas presiones. A presiones moderadas (700-1500 cmHg) el coeficiente de solubilidad decrece ligeramente conforme la presión aumenta, alcanzando eventualmente un valor constante en el límite de alta presión (>1500cmHg) (ver figura 26). Este comportamiento es descrito por el modelo dual de sorción, el cual expresa la dependencia del coeficiente de solubilidad con la presión en polímeros vítreos.<sup>141</sup> En la figura 26 también puede observarse que la disminución de los valores del coeficiente de solubilidad en la región de bajas presiones es mayor conforme menor es la temperatura.

Por otra parte, la permeoselectividad de una membrana para transportar un gas A con respecto al gas B, se define como:

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

donde:

P= Coeficiente de permeabilidad

D= Coeficiente de difusión

S= Coeficiente de solubilidad

Los valores de  $\alpha(H_2/B)$  con respecto a los coeficientes de permeabilidad de los gases B se presentan en la figura 27. De esta gráfica se puede observar que la membrana del polímero 2d es eficiente para separar hidrógeno y dióxido de carbono del resto de los gases probados. El valor máximo de  $\alpha(H_2/B)$  es de 27.98 para etano y el mínimo de 4.73 para dióxido de carbono. Este último valor denota la poca separación que existe entre hidrógeno y dióxido de carbono, lo cual se atribuye a que ambos gases presentan los valores de permeabilidad más altos con respecto al del resto de los gases probados. Por otra parte es importante mencionar que la membrana bajo estudio también es efectiva para efectuar la separación de nitrógeno y oxígeno.

Algunos datos de permeoselectividad del polímero 2d para varios pares de gases se presentan en la tabla 9, en conjunto con los datos de polímeros derivados de norborneno informados en la literatura tales como: el polinorborneno (PNB), poli-5-trimetilsililnorborneno (PTMSNB), poli-N-ciclohexil-norbornen-5,6-dicarboxiimida (PCyNDI) y poli[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norborneno] (PFMNB). De la comparación de estos datos se puede observar que la membrana del polímero 2d presenta los mejores valores de  $\alpha(H_2/CH_4)$  y  $\alpha(CO_2/CH_4)$ . También se puede decir que el polímero 2d presenta valores más altos de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad que el otro polímero fluorado reportado en esta tabla.

Tabla 7. Valores de los coeficientes de Permeabilidad (P), difusión (D) y solubilidad (S) de los diferentes gases a través de la membrana del polímero 2d, a 30°C y 76 cmHg de presión.

Gas	P (barreras)	D x10 <sup>8</sup> (cm <sup>2</sup> /s)	S x 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg
O <sub>2</sub>	13.90	14.43	9.63
N <sub>2</sub>	3.80	6.56	5.79
CO <sub>2</sub>	76.08	4.95	153.69
Ar	8.34	8.92	9.34
CO	5.66	5.93	9.54
H <sub>2</sub>	65.76	109.77	5.99
CH <sub>4</sub>	3.95	1.97	20.05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.35	0.22	106.81
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.29	0.61	119.50

Tabla 8. Coeficientes de permeabilidad a gases de las membranas preparadas a partir de diferentes polinorbornen-dicarboxiimidas.

Gas	P-TFMNDI	P-PhNDI	P-CyNDI	P-AdNDI
O <sub>2</sub>	13.90	1.44	2.13	1.59
N <sub>2</sub>	3.80	0.31	0.61	0.50
CO <sub>2</sub>	76.08	11.44	18.11	8.39
CO	5.66	0.52	1.04	0.51
H <sub>2</sub>	65.76	10.98	16.09	12.80
CH <sub>4</sub>	3.95	0.54	1.12	0.58
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.35	0.09	0.13	0.068
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.29	0.58	0.99	0.48

Los coeficientes de permeabilidad están expresados en barreras  
P-TFMNDI: Poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)  
P-PhNDI: Poli(N-fenil-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [140]  
P-CyNDI: Poli(N-ciclohexil-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [140]  
P-AdNDI: Poli(N-adamantil-norbornen-5,6-dicarboxiimida) [140]

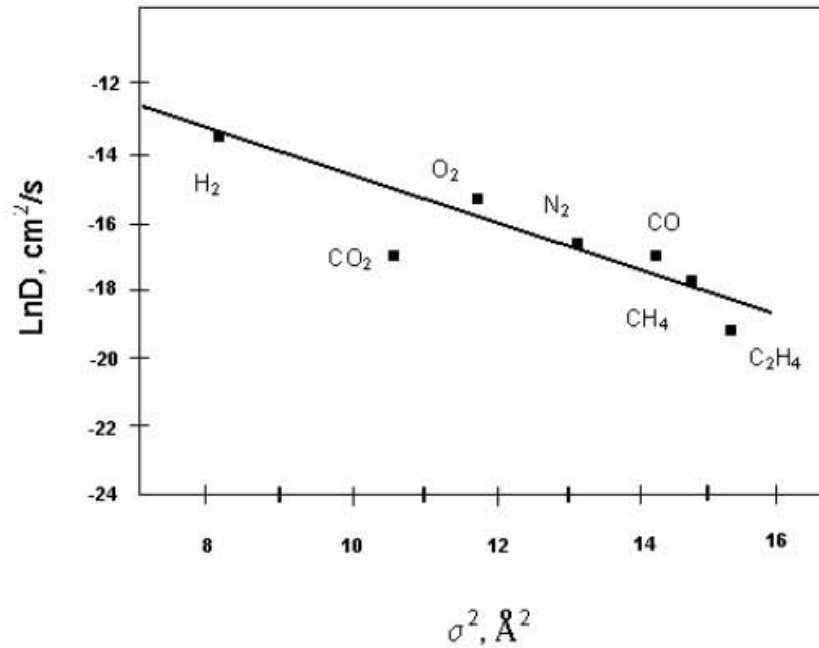


Figura 25. Coeficientes de difusión de los gases a través de la membrana del polímero 2d, obtenidos a 30°C y 76 cmHg de presión, en función de diámetro cinético de los gases.

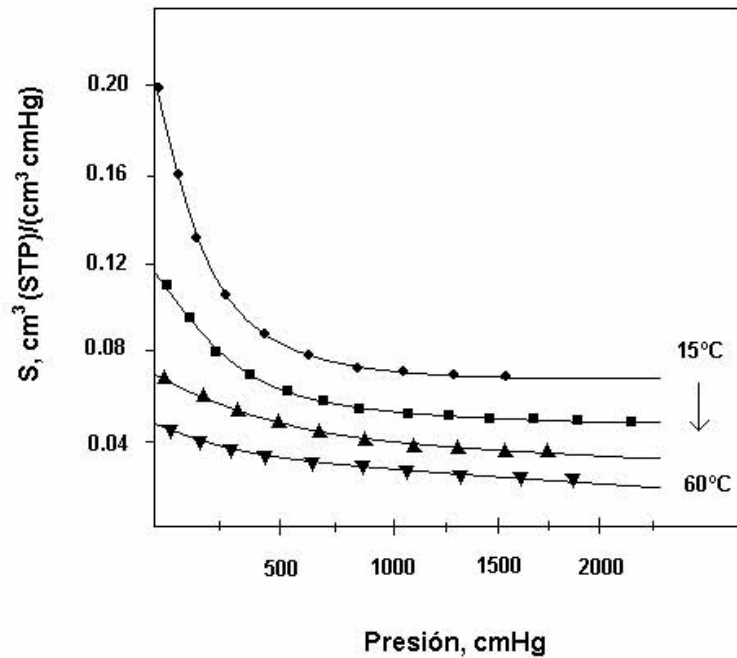


Figura 26. Variación del coeficiente de solubilidad de CO<sub>2</sub> en el polímero 2d a diferentes temperaturas.

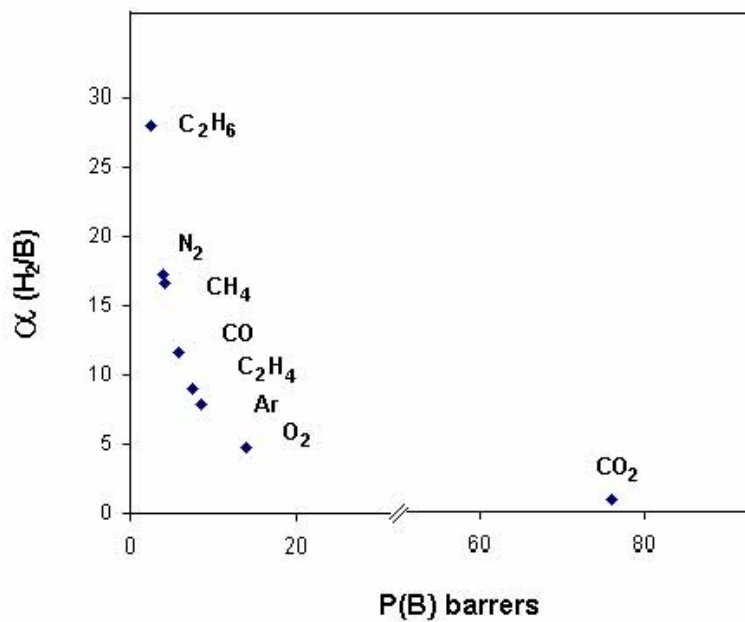


Figura 27. Permeoselectividad de hidrógeno con respecto a otros gases en el polímero 2d.

Tabla 9. Coeficientes de permeoselectividad de derivados de norborneno

Polímero	? (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	? (H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	? (H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	? (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	? (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	? (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
PNB	14.4	8.6	15.0	1.9	6.3	10.2
PTMSNB	19.5	8.2	20.0	4.1	5.2	12.4
PCyNDI	26.4	14.4	123.8	3.5	16.2	29.7
PFMNB	9.8.	12.7	2.5	2.9	15.4	11.7
PTFMPPhNDI	17.30	16.64	27.98	3.65	19.26	20.02

PNB: Polinorborneno [137]

PTMSNB: poli-5-trimetilsililnorborneno [137]

PCyNDI: Poli-N-ciclohexil-norbornen-5,6-dicarboxiimida [140]

PFMNB: Poli[5,5-difluoro-6,6-bis(trifluorometil)norborneno] [137]

PTFMPPhNDI: Poli(*endo*-N-3,5-bis (trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida)



## CONCLUSIONES

- ? Se obtuvieron los nuevos monómeros *exo*-N-4-fluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, *exo*-N-pentafluorofenil-7-oxa-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida, *endo*-N-4-fluorofenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida y *endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida con rendimientos de 75,80,85 y 87%, respectivamente. Los monómeros *exo* se sintetizaron a partir de sus maleimidias correspondientes y los monómeros *endo* a partir del anhídrido del ácido *endo*-2-norbornen-5,6-dicarboxílico.
- ? Se llevó a cabo la polimerización de los monómeros anteriores a través de una metátesis con apertura de anillo (ROMP), utilizando alquilidenos de rutenio de primera y segunda generación (catalizadores de Grubbs). Los monómeros *exo* mostraron alta actividad hacia la ROMP con ambos catalizadores, obteniéndose polímeros con rendimientos entre el 89 y 95%, pesos moleculares del orden de  $10^5$ , distribuciones de pesos moleculares que van desde 1.1 a 1.2 y temperaturas de transición vítrea entre 97 y 143°C. Por otra parte, la polimerización de los monómeros tipo *endo* se realizó con el catalizador de segunda generación y los mejores rendimientos de estas reacciones se obtienen a un tiempo mayor al requerido para la polimerización de los monómeros *exo*.
- ? Los polímeros sintetizados son solubles y forman películas desde disolventes tales como cloroformo y dimetilsulfóxido. Estos polímeros presentaron temperaturas de descomposición entre 345 y 401°C y valores de resistencia a la tensión y módulo de Young alrededor de 30 MPa y 1380 MPa, respectivamente.

- ? Se realizó la hidrogenación de los polímeros Poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) y Poli(*N*-fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida), empleando el catalizador de Wilkinson y una presión de hidrógeno de 115 atm. Los porcentajes de hidrogenación de dobles enlaces obtenidos fueron 92% y 97%, respectivamente. Con la hidrogenación se logró incrementar la temperatura de descomposición de estos polímeros en un 5%, aunque sus temperaturas de transición vítrea y propiedades mecánicas disminuyen en un 13% y 22%, respectivamente.
- ? Del estudio de las propiedades de transporte de gases efectuado al poli(*endo*-N-3,5-bis(trifluorometil)fenil-2-norbornen-5,6-dicarboxiimida) se determinó que este polímero presenta coeficientes de permeabilidad mayores a los valores reportados para otros polinorbornen-dicarboxiimidias sustituidos con grupos tales como fenilo, ciclohexilo y adamantilo. También se encontró que las membranas de este polímero fluorado son eficaces para la separación de hidrógeno a partir de mezclas con nitrógeno, metano y etano [  $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)= 17.3$ ,  $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)= 16.6$ ,  $\alpha(\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6)=28$ ], así como también para separar dióxido de carbono de mezclas con nitrógeno y metano [ $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=20$ ,  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=19.26$ ]. Lo antes expuesto hace que esta membrana sea un material atractivo para su aplicación en la separación de gases industriales.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Baughman, T.W. ; Wagener, K.B. ; *Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science*. Sringer-Verlag Press **2005**
- 2.- Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* Academic Press **1997**.
- 3.- Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036.
- 4.- Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3012.
- 5.- Buchmeiser, M. R. *Chem Rev.* **2000**, 100, 1565.
- 6.- Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L. J. *Mol. Catal.* **1967**, 7, 269.
- 7.- Lewandos, G. S.; Pettit, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 789.
- 8.- Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538.
- 9.- Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Science* **1989**, 243, 907.
- 10.- Schuster, M.; Lucas, N.; Blechert, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 823.
- 11.- Diver, S.T.; Schreiber, S.T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5106
- 12.- Grubbs, R.H.; Miller, S.J.; Fu, G.C.; *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446.
- 13.- Miller, S.J.; Blackwell, H.E.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9606
- 14.- Fraser, C.; Grubbs, R.H. *Macromolecules* **1995**, 28, 7248
- 15.- Kirkland, T.A.; Grubbs, R.H. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7310
- 16.- Patton, P.A.; Lillya, C.P.; McCarthy, T.J. *Macromolecules* **1986**, 19, 1266
- 17.- Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3<sup>a</sup> ed.; Wiley-Interscience: New York 1991
- 18.- Risse, W.; Wheeler, D. R.; Cannizo, L.F.; Grubbs, R.H. *Macromolecules* **1989**, 22, 3205
- 19.- Gorman, C.B.; Ginsburg, E.J.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1397.
- 20.- Han, S.H.; Kim, U. Y.; Kang, Y.S.; Choi, S.K. *Macromolecules* **1991**, 24, 973.
- 21.- Lynn, D.M.; Mohr, B.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1627
- 22.- Hillmyer, M.A.; Grubbs, R.H. *Macromolecules* **1993**, 26, 872.
- 23.- Goethals, E.J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, Boca Raton: CRC Press, 1989.
- 24.- Bielawski, C.W. PhD Thesis. California Institute of Technology, Pasadena CA; 2003.
- 25.- Trnka, T.M.; Grubbs, R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18.
- 26.- Hérisson, J.L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161
- 27.- Schrock, R.R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.
- 28.- Katz, T.J.; Lee, S.J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 47, 4227
- 29.- Tebbe, F.N.; Parshall, G.W.; Overnall, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5075
- 30.- Wengrovius, J.; Schrock, R.R.; Churchill, M.R.; Missert, J.R.; Youngs, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4515.
- 31.- Kress, J.R.; Russell, M.J.; Wesolek, M.G.; Osborn, J.A. *Chem Commun.* **1980**, 431.
- 32.- Tebbe, F.N.; Parshall, G.W.; Reddy, G.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611
- 33.- Lee, J.B.; Ott, K.C.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7491.

- 34.- Grubbs, R.H. *Strem Chemiker*. **1976**, 122,151.
- 35.- Grubbs, R.H.; Blackborow, J.R.; Miyashita, A.; Scrivanti, A. *J.Organomet.Chem.* **1976**,120,C49.
- 36.- Blackborow, J.R.; Grubbs, R.H.; Miyashita, A.; Scrivanti, A.; Koerner von Gustorf, E.A. *J.Organomet. Chem.* **1976**, 122, C6.
- 37.- Grubbs, R.H.; Pancoast, T.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2382.
- 38.- Bazan, G.C.; Oskam, J.H.; Cho, H.; Park, L.; Schrock, R. *J.Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6899.
- 39.- Grubbs, R.H.; Miyashita, A.; Liu, M.; Burk, P. *J.Am. Chem.Soc.* **1977**, 99, 3863.
- 40.- Gilliom, L.R.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1986**, 5, 721
- 41.- Grubbs, R.H. *J. Macromol. Sci.- Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 1829.
- 42.- Novak, B.M.; Grubbs, R.H. *J.Am. Chem.Soc.* **1988**, 110, 7542.
- 43.- Johnson, L.K.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115,8130.
- 44.- Nguyen, S.T.; Johnson, L.K.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. *J.Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
- 45.- Nguyen, S.T.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W.; *J.Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858.
- 46.- Demonceau, A.; Noels, A.F. ; Saive, E. ; Hubert, A.J.; *J.Mol. Catal.* **1992**, 776, 123.
- 47.- *Handbook of Metathesis*; Grubbs, R.H.; Ed.; Wiley-CVH: New York, 2003; p 214 Chapter 2.14.
- 48.- Lynn, D.M.; Kanaoka, S.; Grubbs, R.H.; *J.Am. Chem.Soc.* **1996**, 118, 784.
- 49.- Chang, S.; Jones, L.; Wang, C.; Henling, L.M.; Grubbs, R.H.; *Organometallics.* **1998**, 17, 3460.
- 50.- Dias, E.L.; SonBinh T.N.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887.
- 51.- Howard, T.R.; Lee, J.B.; Grubbs, R.H. *J.Am.Chem. Soc.* **1980**, 102, 6876.
- 52.- Lau, C.P.; Chang, B.H.; Grubbs, R.H.; Brubaker, Jr.C.H. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 325.
- 53.- Ott, J.C.; Grubbs, R.H. *J.Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5922.
- 54.- Grubbs, R.H.; Metathesis and ring-opening polymerization relationship to Ziegler-Natta polymerization. Proceedings of Transition Metal Catalyzed Polymerizations MMI International Symposium, Midland, Michigan 1981.
- 55.- Ott, K.C.; Lee, J.B.; Grubbs R.H. *J. Am. Chem.Soc.* **1982**, 104, 2942.
- 56.- Straus, D.A.; Grubbs, R.H. *Organometallics* **1982**, 1,1658.
- 57.- Moore, E.J.; Strauss, D.A.; Armantrout, J.; Santarsiero, B.D.; Grubbs, R.H.; Bercaw, J.E. *J.Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2068.
- 58.- Strauss, D.A.; Grubbs, R.H. *J.Am. Chem. Soc.* **1982**,104, 5499.
- 59.- Mol, J.C.; *J. Mol. Cat.* **2004**, 213, 39.
- 60.- *Phillips Petroleum Company, Hydrocarbon Process*, **1967**, 46, 232.
- 61.- Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, 75, 73.
- 62.- Shell International Chemical Company, SHOP-Linear Alpha Olefins (company publication), **1982**
- 63.- Dräxler, A.; *Lichtbogen*, **1980**, 29, 4.
- 64.- Ohm, R. F. *Chemtech* **1980**, 198.

- 65.- Takagi, Y.; Yasuda, R.; Yamane, M. *European Polymer Journal*. **2004**, 40,1551
- 66.- Furukawa, Y.; Wolters, R.; Roosen, H.; Snijders, J.; Hoofman, R. *Microelectronic Engineering*. **2004**, 75, 1.
- 67.- Kiryanov, A.; Alexander, J.; Sampson, P. *Tetrahedron* **2001**, 57, 27
- 68.- Gutterd, F.; Tafin de Givenchy, E; Geribaldi, S.; Cambon, A. *J. Fluorine Chem.***1999**, 100,1.
- 69.- Kakuta, T.; Shikama, T.; Nishitani, T.; Brichard, B.; Krassilnikov, A.; Tomashuk, S.; Yamamoto, S.; Kasai, S. *J. Nuclear Mat.* **2002**, 307-311,2
- 70.- Nishibu, S.; Yonezawa, S.; Takashima, M. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 7.
- 71.- Nöth, U.; Rodrigues, L.; Robinson, S.; Cork, A.; Zimmermann, U.; Newell, B.; Griffiths, J.R. *Int. J. Radiation Onc, Biol., Phys.* **2004**, 60,3.
- 72.- Von Haag, D.; Follete, D.; Roberts, P.F.; Shelton, D.; Segel, L.D.; Taylor, T.M. *J.f Surgical Res.* **2002**, 103, 2.
- 73.- Lucas, J.; Smektala, F.; Luc Adam, J. *Fluorine Chem.* **2002**, 114, 2.
- 74.- Amao, y.; Tabuchi, Y.; Yamashita, Y.; Kimura, K. *European Polym. J.* **2002**, 38, 4.
- 75.- Beall, G.W.; Murugesan, S.; Galloway, H.C.; Koek, D.C.; Abrego, J.J., Abrego, F. *Polymer.* **2005**, 46, 25.
- 76.- Dargaville, T.R.; Graeme, A.; David, J.T.; Whittaker, H.A. *Progress in Polymer Science.* **2003**, 28, 9.
- 77.- Reisinger, J.J.; Hillmyer, M.A. *Progress in Polymer Science.* **2002**, 27, 5.
- 78.- Raya, A.; Mora, M.A. *Polymer.* **2004**, 45, 18.
- 79.- Jähnisch, K.; Baerns, M.; Hessel, V.; Ehrfeld, V.; Haverkamp, V.; Löwe, H.; Will, C.; Guber, A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 1.
- 80.- Deitzel, J.M.; Kosik, W.; McKnight, S.H.; Beck Tan, N.C.; DeSimone, J.M.; Crette, S. *Polymer.* **2002**, 43, 3.
- 81.- K.Y. Fu, R.; Mei, Y.F.; Wan, G.J.; Siu, G.G.; Chu, P.; Huang, Y.X.; Tian, X.B.; Yang, S.Q.; Chen, J.Y. *Surface Science.* **2004**, 573,3.
- 82.- K.J. Ivin, in: K.J.Ivin, T.Saegusa (Eds.), *Ring-opening Polymerization*, vol. 1, chap.1, Elsevier, London, 1984.
- 83.- Feast, W.J.; Khosravi, E. *J. Fluorine Chem.* **1999**, 100, 117.
- 84.- Feast, J.W.Wilson, B. *Polymer.* **1979**, 20, 1182
- 85.- Feast, J.W.Wilson, B. *J.Mol.Catal*, **1980**, 8, 277
- 86.- Edwards, J.H.; Feast, W.J. *Polymer*, **1980**, 21, 595.
- 87.- Feast, J.W.; Milichamp, I.S. *J. Mol. Catal.* **1985**, 28, 331
- 88.- Feast, W.J.; Winter, J.N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 202
- 89.- Alimunar, A.B.; Edwards, J.H.; Feast, W.J.; Wilson, B.; *Polymer.* **1986**, 27, 1281
- 90.- Feast, W.J.; Shahada, L.A.H. *Polymer*, **1986**, 27, 1289
- 91.- Blackmore, P.M.; Feast, W.J. *Polymer*, **1986**, 27, 1296
- 92.- Blackmore, P.M.; Feast, W.J. *J.Mol. Catal.* **1986**, 36, 145.
- 93.- Blackmore, P.M.; Feast, W.J. *J. Fluor.Chem.* **1987**, 35, 235
- 94.- Blackmore, P.M.; Feast, W.J. *J. Fluor.Chem.* **1988**, 40, 331.
- 95.- Gilliom, L.R.; Grubbs, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 733

- 96.- Bazan, G.C.; Schrock, R.R.; Khosravi, E.; Feast, W.J.; Gibson, V.C.; *Polym. Commun.* **1989**, *30*, 258.
- 97.-Bazan, G.C.; Khosravi, E.; Schrock, R.R.; Feast, W.J.; Gibson, V.C.; O'Regan, M.B.; Thomas, J.K.; Davis, W.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
- 98.- Feast, W.J.; Gibson, V.C.; Marshall, E.L. *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1157
- 99.- O'Dell, R.; McConville, D.H.; Hofmeister, G.E.; Schrock, R.R.; *J. Am.Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4413.
- 100.- Feast, W.J.; Gibson, V.C.; Khosravi, E.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 9.
- 101.- Asrar, J. *Macromolecules.* **1994**, *27*, 4036.
- 102.- McManus, N.T.; Rempel, G.L. *J Macromol. Sci Rev. Macromol. Chem.Phys.* **1995**, *239* (1995) C35.
- 103.- O'Gara, J.E.; Wagener, K.B.; Hahn, S.F. *Makromol Chem.* **1993**, *14*, 657.
- 104.- Hillmeyer, M.A. *The Preparation of Functionalized Polymers by Ring Opening Metathesis polymerization.* Ph. D. Dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1995.
- 105.- Wagener, K.B.; Valenti, D.; Watson, M.D. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1998**, *39*, 719.
- 106.- Steiger, D.; Ehrenstein, M.; Weder, C.; Smith, P.; *Macromolecules* **1998**, *31*, 1254.
- 107.- Quiao, J.; Baker, G.L.; *Polym. Prepr. (Am.Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**, *76*, 246.
- 108.- Abboud, W.; Revillon, A.; Guyot, A. *New Polym. Mater.* **1989**, *1*, 155.
- 109.- Ivin, K.J.; Laverty, D.T.; Rooney, J.J. *Makromol. Chem.* **1977**, *96*, M54.
- 110.- Hayano, S.; Kurakata, H.; Tsunogae, Y.; Nakayama, Y.; Sato, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7422.
- 111.- Cataldo, F. *Polym. Int.* **1994**, *34*, 49
- 112.- Tsunogae, Y.; Mzuno, H.; Kohara, T.; Natsuume, US patent 5 539 060 (1996).
- 113.- Sunaga, T.; Okita, M.; Asanuma, T.; US patent 6 197 894 (2001).
- 114.- McLain, S.J.; et al. *Proc. Am. Soc. : Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, *76*, 246.
- 115.- Dias, E.L.; Grubbs, R.H.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2758.
- 116.- Evans, S.; Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Wilkinson, G. *Nature* **1965**, *208*, 1203.
- 117.- Cobo, N.; Esteruelas, M.A.; González, F.; Herrero, J.; López, A.M.; Lucio, P.; Olivan, M. *J Cat.* **2004**, *223*, 319.
- 118.- Kesting, R. E.; Fritzsche, A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes*; Wiley-Interscience: New York, 1993.
- 119.- Ohya, H.; Kudryavtsev, V. V.; Semenova, S. I. *Polyimide Membranes*; Gordon and Breach Publishers: Tokyo, 1996.
- 120.- Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.

- 121.- Petropoulos, J.H. *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 219.
- 122.- Vieth, W.R.; Sladek, K.J.J. *Colloid Sci.* **1965**, 20, 1014.
- 123.- Compañ, V.; Andrio, A.; López, M.L.; Alvarez, c.; Riande, E. *Macromolecules* **1997**, 30, 3317.
- 124.- Compañ, V.; López-Lidón, M.; Andrio, A.; Riande, E. *Macromolecules* **1998**, 31, 6984.
- 125.- Koros, W. J.; Fleming, G. K. *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 1.
- 126.- Stern S. A. *J. Membr. Sci.* **1994**, 94, 1.
- 127.- Al-Masri, M.; Kricheldorf, H. R.; Fritsch, D. *Macromolecules* **1999**, 32, 7853.
- 128.- Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Miranda, E.; Fomina, L.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1995**, 27, 1173.
- 129.- Tlenkopatchev, M. A.; Fomine, S.; Fomina, L.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer J.* **1997**, 29, 622.
- 130.- Maya, G. V.; Pineda, C. A.; Canseco, M. A.; Tlenkopatchev, M. A. *React. & Funct. Polym.* **2001**, 49, 145.
- 131.- Pineda, A.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakagawa, T. *Polymer. J.* **2002**, 34, 49.
- 132.- Kawakami, Y.; Toda, H.; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1988**, 4, 285.
- 133.- Bondar, V.I.; Kukharskii, Y.M.; Yampol'skii, Y.P.; Finkelshtein, E.S.; Makovetskii, K.L. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1273.
- 134.- Chun-thian, Z.; Ribeiro, M.R.; de Pinho, M.N.; Subrahmanyam, V.S.; Gil, C.L.; de Lima, A.P. *Polymer.* **2001**, 42, 2455.
- 135.- Finkelshtein, E.S.; Makovetskii, K.L.; Yampolskii, Y.P.; Portnykh, E.B.; Ostrovskaya, I.Y.; Kaliuzhnyi, N.E.; Pritula, N.A.; Golberg, M.S.; Yatsenco, M.S.; Plate, N.A. *Makromol Chem.* **1991**, 192, 1.
- 136.- Teplyakov, V.V.; Paul, D.R.; Bepalova, N.B.; Finkelshtein, E.S.; *Macromolecules.* **1992**, 25, 4218.
- 137.- Yampol'skii, Y. P.; Bepalova, N. B.; Finkelshtein, E. Sh.; Bondar, V. I.; Popov, A. V. *Macromolecules*, **1994**, 27, 2872.
- 138.- Finkelshtein, E.S.; Gringolts, M.L.; Ushakov, N.V.; Lakthin, V.G.; Soloviev, S.A.; Yampol'skii, Yu.P. *Polymer.* **2003**, 44, 2843.
- 139.- Yampol'skii, Y.P.; Shishatskii, S.; Alentiev, A.; Loza, K.J.; *Membr. Sci.* **1998**, 149, 203.
- 140.- Pineda A, Tlenkopatchev MA, López-González MM, Riande E. *Macromolecules* **2002**, 35, 4677
- 141.- Tlenkopatchev, M.A.; Vargas, J.; Almaraz-Girón, M.A.; López-González, M.M.; Riande, R. *Macromolecules* **2005**, 38, 2696.
- 142.- Bielawski, C.W.; Grubbs, R.H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2903.
- 143.- Tlenkopatchev, M.A.; Del Castillo, L.F.; Aguilar-Vega, M.; Vargas, J.; Díaz, K. *Macromol. Chem. and Phys.* **2005**, 206, 2316.
- 144.- Bynum, K.; Prip, R.; Callahan, R.; Rotchild, R. *J. Fluorine Chem.* **1998**, 90, 39.
- 145.- Asrar, J. *Macromolecules.* **1992**, 25, 5150.
- 146.- Pineda, A.; Masiel, A.; Tlenkopatchev, M.A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1811.

- 147.- Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, E.; Gabiño, R.; Ogawa, T.; *Polymer Bull.* **1995**, *35*, 547.
- 148.-Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Miranda, E.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 405.
- 149.-Tlenkopatchev, M. A.; Miranda, E.; Canseco, M. A.; Gaviño, R.; Ogawa, T. *Polymer Bull.* **1995**, *34*, 385.
- 150.- Baumgarte, H.E., Organic Synthesis. John Wiley and Sons N.Y. **1973**, 5
- 151.- Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- 152.- Fomine, S.; Martínez, S.; Tlenkopatchev, M.A. *Organometallics* **2003**, *22*, 93.
- 153.- Dorkenoo, K.D.; Pfromm, P.H.; Rezac, M.E. *J. Polym. Sci., Part. B. Polym. Phys.* **1998**. *36*, 797.
- 154.- Tlenkopatchev, M.A. ; Vargas, J. ; López -González, M.M., Riande. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8483.
155. –Allen, G.; Bevington, J.C.; Ed. *Comprehensive Polymer Science* 1989, *2*, 659, Oxford, Pergamon Press.