
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS DE NUEVOS POLINORBORNENOS
FUNCIONALIZADOS A PARTIR DE
POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS DE
APERTURA DE ANILLO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A:

Q. HERIBERTO DIAZ VELÁZQUEZ

TUTOR: DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV



MÉXICO, D. F.

2008



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.

Agradecimientos

Mi mas especial agradecimiento a todas aquellas personas que en en todo momento han contribuido con su guia, apoyo, dedicación, tiempo y conocimientos, al logro de esta importante meta de mi desarrollo profesional.

Mis agradecimientos a:

Alejandrina Acosta, Jorge Cárdenas, Ruben Gabiño, Salvador López, Virginia Gómez, Roberto Escudero, Alfredo Maciel, Leticia Baños, Miguel A. Canseco,

por su apoyo técnico en las determinaciones y asesoría brindados.

Al doctor Mikhail Tlenkopatchev por la ayuda durante el desarrollo del trabajo

Al CONACyT por el soporte económico brindado durante el desarrollo de éste trabajo.

Al instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades brindadas para la realización de éste proyecto

A mis compañeros de trabajo y amistades encontradas en el Instituto.

A Maximiliano....

INDICE

ABREVIATURAS.....	5
INDICE DE FIGURAS	6
INDICE DE TABLAS	8
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	9
I. RESUMEN	13
II. FUNDAMENTOS	
1. METÁTESIS DE OLEFINAS	17
2. ESTUDIOS MECANÍSTICOS.....	18
3. POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS DE APERTURA DE ANILLO.....	19
4. CATALIZADORES.....	21
5. APLICACIONES DE LA POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS DE APERTURA DE ANILLO.....	23
6. MATERIALES MAGNÉTICOS.....	26
7. POLÍMEROS MAGNÉTICOS.....	28
8. POLÍMEROS CONTENIENDO GRUPOS TEMPO	29
9. POLIFENOLES	31
10. QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS FOSFORILADOS.....	31
11. HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS	32
12. MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES	35
III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS.....	38
2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	41
3. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS	44
4. HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS	45
5. FOSFORILACIÓN DE POLÍMEROS.....	46
6. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE FOSFORILACIÓN	47
7. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC).....	48
8. MEDICIONES.....	50
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS.....	54
2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS	66
3. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS	75
4. HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS	81
5. FOSFORILACIÓN DE POLÍMEROS.....	89
6. PERMEABILIDAD DE GASES.....	96
V. CONCLUSIONES	99
VI. BIBLIOGRAFIA	102
VII. ANEXOS.....	108

ABREVIATURAS

Ph	Phenyl
Cy	Ciclohexyl
ROMP	Ring Opening Methatesis Polymerization
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxyl
ESR	Electrón Spin Resonance
[Mo]	Concentración inicial de monómero
Tg	Temperatura de Transición Vítreas
Td	Temperatura de descomposición
TCB	Triclorobenceno
P.f.	Punto de fusión
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo-Transformada de Fourier
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
³¹ P-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo-31
Mn	Peso Molecular Promedio en Número
PDI	Polidispersidad
NB	Norborneno o norbornileno
DMF	Dimetilformamida
DMS	Dimetilsulfóxido
DMF-d ₆	Dimetilformamida deuterada
IEC	Capacidad de Intercambio Iónico
SQUID	Dispositivo de Interferencia Cuántica de Superconducción
TMA	Análisis Termomecánico
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
ORTEP	Oak Ridge Termal Ellipsoid
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica
Mw/Mn	Polidispersidad
D	Difusión
P	Permeabilidad
S	Solubilidad
α_A^B	Permeoselectividad

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Metátesis de olefinas.....	14
Figura 2. Mecanismo de la metátesis por apertura de anillo del ciclopenteno.	16
Figura 3. Fórmula General de los complejos tipo “Schrock”.....	19
Figura 4. Vías de síntesis para la preparación de carbenos de rutenio.....	20
Figura 5. Proceso Norsorex.....	21
Figura 6. Proceso Hüls-Vestenamer.....	21
Figura 7. Polímero Orgánico de Alto Espin.....	26
Figura 8. Formas oxidada y reducida del grupo TEMPO.....	27
Figura 9. Síntesis del catalizador de Wilkinson.....	30
Figura 10. Mecanismo de hidrogenación con el catalizador de Wilkinson.....	31
Figura 11. Catalizadores de metátesis.....	38
Figura 12. Catalizador de Hidrogenación.....	42
Figura 13. Síntesis del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico.....	52
Figura 14. Espectro de 1H-RMN del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico...53	
Figura 15. Síntesis de monómeros.....	55
Figura 16. Diagrama ORTEP del isómero <i>exo</i> del monómero 3.....	58
Figura 17. Diagrama ORTEP del isómero <i>endo</i> del monómero.....	58
Figura 18. Espectro de RPE del monómero 3 en HCl ₃	60
Figura 19. Estructuras canónicas del radical TEMPO.....	60
Figura 20. Espectro de RPE del monómero 3 en fase sólida.....	61
Figura 21. Espectro de 1H-RMN del monómero 2.....	62
Figura 22. Síntesis de los polímeros 2a y 3a.....	63
Figura 23. Espectro de RPE del polímero 3a en cloroformo.....	66
Figura 24. Susceptibilidad de 3a como función de la temperatura.....	67

Figura 25. Inverso de χ como función de la temperatura.....	68
Figura 26. Espectro de ¹ H-RMN del polímero 2a.....	69
Figura 27. Mecanismo de polimerización de los polímeros 2a y 3a.....	71
Figura 28. Síntesis de copolímeros	72
Figura 29. Espectro de ¹ H-RMN del copolímero 2a-1.....	76
Figura 30. Hidrogenación del polímero 2a.....	78
Figura 31. Homopolímero 2a hidrogenado (2aH).....	80
Figura 32. Copolímero 2a-1 hidrogenado (2a-1H).....	81
Figura 33. Mecanismo de hidrogenación del polímero.....	84
figura 34. Difractogramas de los polímeros 2a y 2aH.....	85
Figura 35. Esquema de la fosforilación del polímero 2a.....	86
Figura 36. Espectro de ¹ H-RMN del polímero 2aH fosforilado.....	91
Figura 37. Espectro de ³¹ P-RMN del polímero 2a fosforilado.....	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades de disolventes utilizadas en la síntesis de copolímeros.....	42
Tabla 2. Porcentajes teórico y experimental de N, C e H presentes en el monómero 3.....	57
Tabla 3. Condiciones de polimerización de los monómeros 2 y 3.....	64
Tabla 4. Condiciones de copolimerización.....	73
Tabla 5. Composiciones teórica y experimental de los copolímeros sintetizados.....	74
Tabla 6. Composición de las dobles ligaduras <i>cis</i> y <i>trans</i> en los copolímeros sintetizados.....	75
Tabla 7. Temperaturas de transición vítrea y de descomposición de los copolímeros sintetizados.....	77
Tabla 8 Propiedades mecánicas de los copolímeros sintetizados.....	77
Tabla 9. Porcentajes de hidrogenación de los polímeros a diferentes tiempos de reacción.....	79
Tabla 10. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados.....	82
Tabla 11. Condiciones de fosforilación del polímero 2a.....	89
Tabla 12. Características de los polímeros fosforilados.....	90
Tabla 13. Propiedades de permeabilidad de gases de la membrana polimérica de 2a.....	93
Tabla 14. Factores de separación de O ₂ /N ₂ y CO ₂ /CH ₄ de 2a en función de sus coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad.....	95

LISTA DE COMUESTOS SINTETIZADOS

1:

Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico

2:

N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida

3:

N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida

2a:

Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)

3a:

Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)

2a-1, 2, 3:

Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno)
relaciones molares 50:50, 70:30, 30:70.

2aH:

Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) hidrogenado

2a-1H:

Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno)
hidrogenado.

2aF:

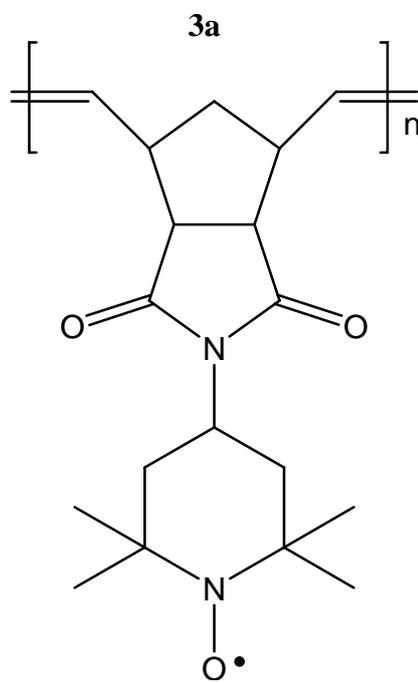
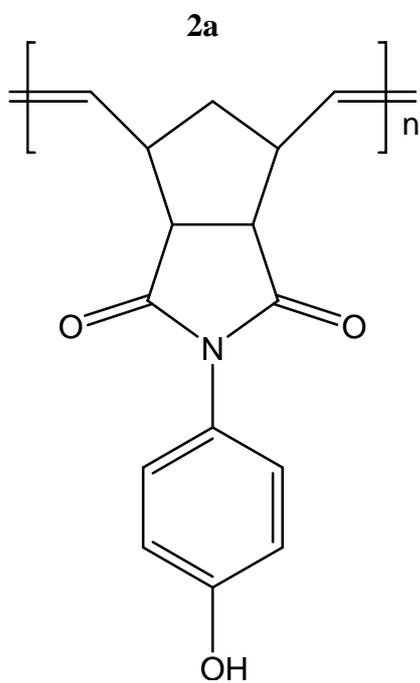
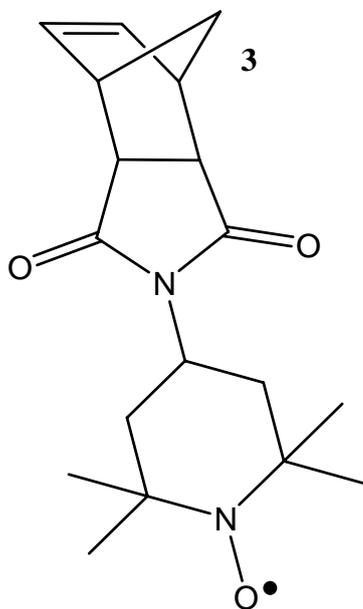
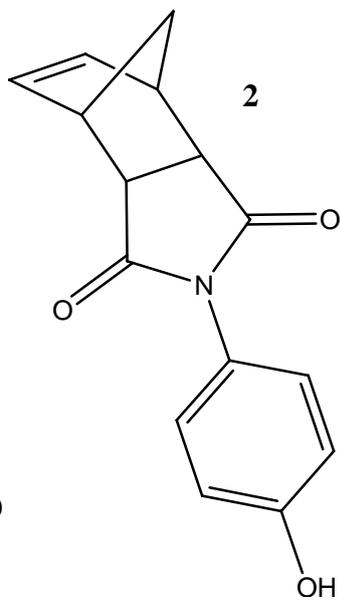
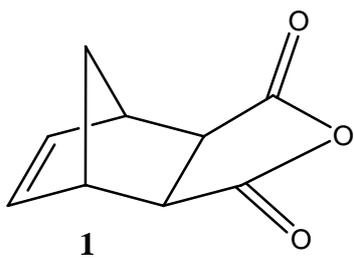
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado

2aHF:

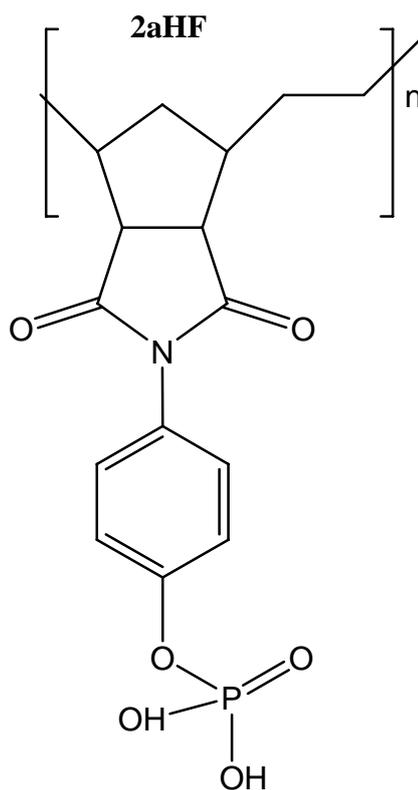
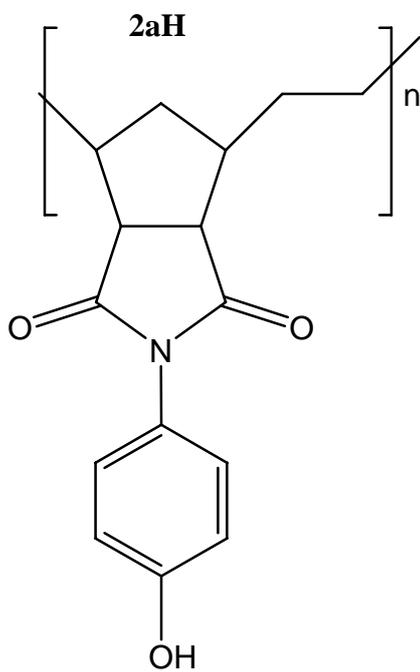
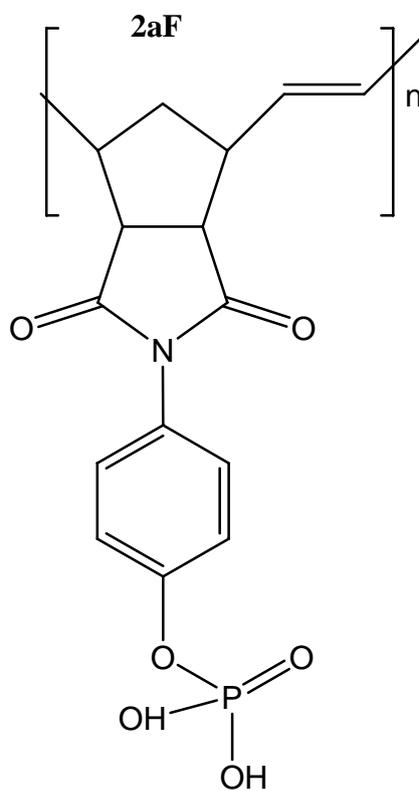
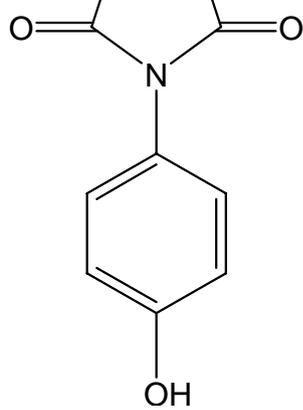
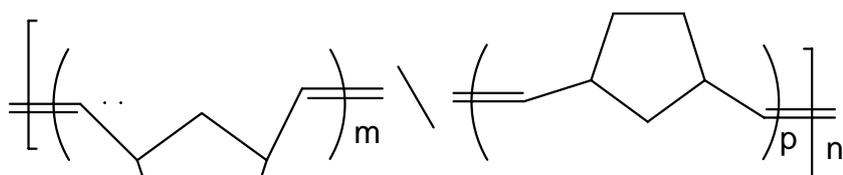
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) hidrogenado fosforilado

2a-1HF:

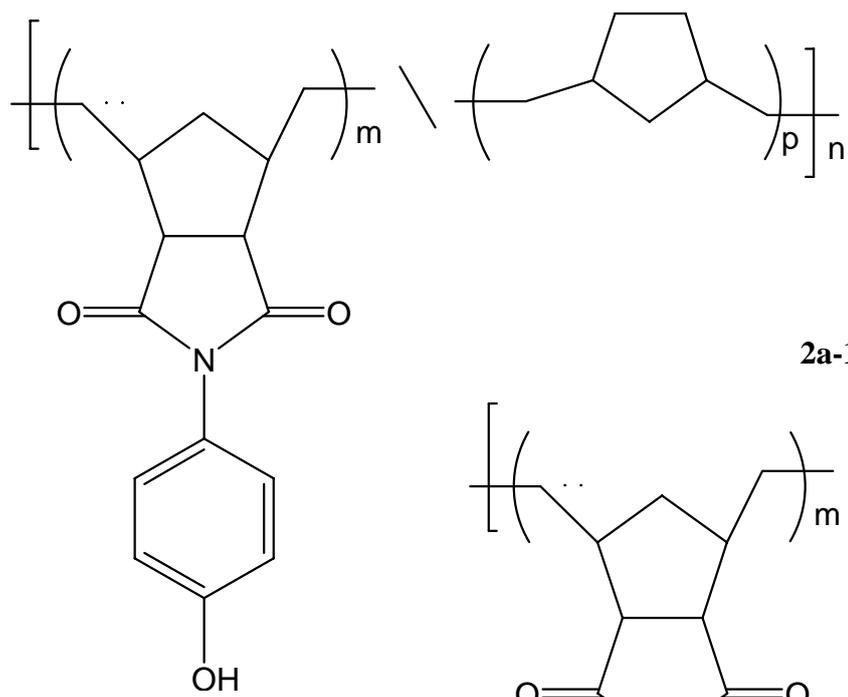
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno)
hidrogenado fosforilado



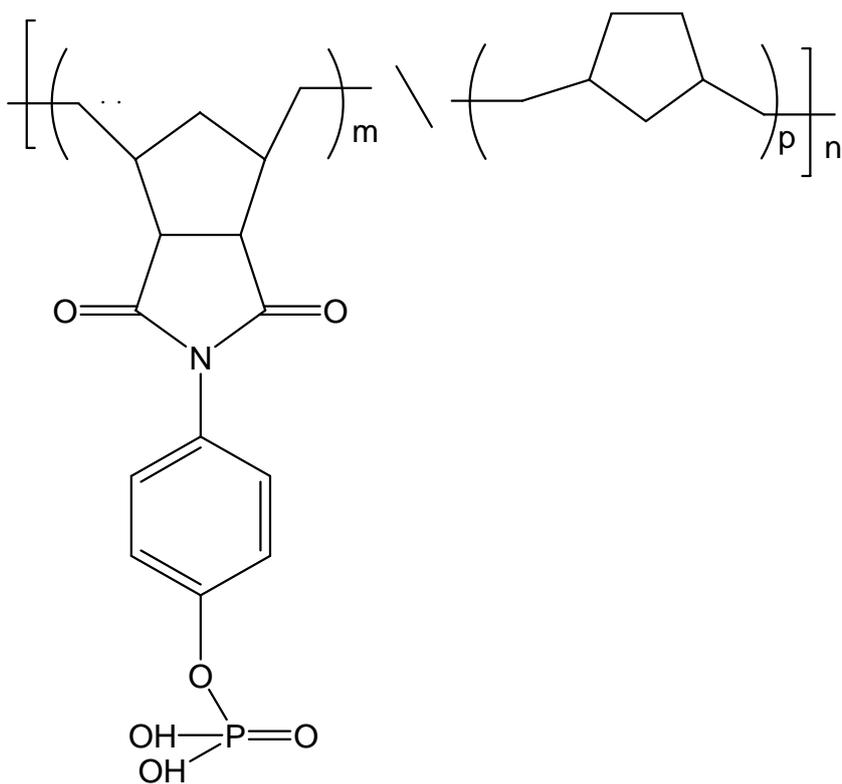
2a-1,2,3



2a-1H



2a-1HF



I. RESUMEN

La polimerización por Metátesis con Apertura de Anillo (ROMP), como una nueva ruta de catálisis, hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos los cuales no es posible preparar por métodos de preparación ordinarios, en especial las cicloolefinas derivadas del norbornileno han sido objeto de numerosos estudios por la facilidad en la preparación de éstos monómeros en la reacción Diels-Alder. Estos materiales poseen propiedades muy variadas que van desde hules suaves a duros, termoplásticos y polímeros altamente entrecruzados.

Dos áreas de actual relevancia se centran en la obtención de polímeros conteniendo radicales libres, los cuales pueden ser usados en la preparación de nuevos materiales magnéticos (High Spin Polymers), como materiales para estudios de resonancia paramagnética nuclear y movimiento molecular, materiales funcionales tales como estabilizadores poliméricos, oxidantes de alcoholes así como materiales para la separación de gases paramagnéticos; de este último, el uso de membranas poliméricas para la separación de gases se ha convertido en un recurso muy demandado en la industria dada la necesidad de usar gases puros para determinados procesos.

En este trabajo se reporta la síntesis del nuevo monómero radical N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**3**) y de su polímero, el nuevo poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) (**3a**) conteniendo una alta concentración de radicales libres estables TEMPO. También se reporta la síntesis del monómero N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**2**) y su polimerización para obtener el nuevo polímero Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) (**2a**), ambos por medio de Polimerización por Metátesis por Apertura de Anillo (ROMP del inglés)

La caracterización estructural del nuevo monómero radical **3** fue realizada por difracción de rayos x de monocristal, el estudio mostró que al final de la síntesis de monómero, se obtuvo una mezcla de los isómeros *exo* y *endo*, con una ligera predominancia del isómero *exo*.

El polímero **3a** fue estudiado por Resonancia Paramagnética Electrónica y por Susceptibilidad Magnética (ESR por sus siglas en inglés, para determinar el efecto de la inserción de un grupo nitroxilo como lo es en el grupo TEMPO del monómero **3** en la forma de la especie final. La concentración de radicales dada por resultó menor a la teórica, conservando un promedio de un electrón libre por cada 8 unidades repetitivas. El estudio de susceptibilidad magnética encontró que el material exhibe un carácter paramagnético ideal, obedeciendo la ley de Curie.

El polímero **2a** fue estudiado como membrana para permeabilidad de gases. Se observó una moderada permeabilidad en comparación con la de otras polinorbornen-dicarboximidias, sin embargo tiene una alta selectividad entre los gases CO₂ y metano. El polímero **2a** fue copolimerizado con Norborneno, y se analizó el efecto del co-monómero en las propiedades térmicas y mecánicas de los copolímeros, de los cuales se eligieron el homopolímero y el copolímero de relación molar 50:50 para su posterior fosforilación en la región fenólica, utilizando POCl₃ como agente fosforilante, y el estudio de la capacidad de intercambio protónico, porcentaje de fosforilación y propiedades térmicas y mecánicas de estos polímeros para su potencial uso como membranas poliméricas para celdas de combustible de intercambio protónico. Se descubrió que el aumento en la concentración de norborneno produce una disminución en la resistencia mecánica de los copolímeros y Temperaturas de transición vítrea y de descomposición menores a las de homopolímero.

Asimismo tanto el homopolímero **2a** como el copolímero 50:50 fueron hidrogenados utilizando como catalizador de hidrogenación el complejo de Wilkinson, se estudiaron sus propiedades térmicas y mecánicas después de la hidrogenación y después de esta evaluación ambos polímeros fueron

fosforilados del mismo modo que sus homólogos no hidrogenados. Se observó que las variables más importantes en las condiciones de fosforilación que producen los mejores porcentajes de fósforo insertado en el polímero son tanto el tiempo de reacción como la concentración de POCl_3 por mol de grupo fenólico.

Objetivos

- Realizar la síntesis del nuevo monómero radical N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida, el cual soporta el radical libre estable TEMPO.
- Sintetizar un nuevo polímero con alta concentración de radicales estables y caracterizar las propiedades del nuevo polímero.
- Sintetizar el nuevo polímero poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) a partir del monómero N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida y estudiarlo como una posible membrana polimérica para la separación de gases de interés comercial, como lo son N_2 de O_2 y CH_4 de CO_2 .
- Realizar una copolimerización del monómero N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida con norbornileno y observar el efecto de la inserción del co-monómero en el copolímero final.
- Efectuar una hidrogenación de los polímeros y copolímeros del N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida utilizando el catalizador de hidrogenación de Wilkinson, y observar el efecto de la inserción de hidrógeno en los dobles enlaces de los polímeros

- Fosforilación del poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) y de sus copolímeros hidrogenados y sin hidrogenar, estudiándolos como posibles rutas para la preparación de membranas poliméricas para celdas de combustible de intercambio protónico.

II. FUNDAMENTOS

1. METÁTESIS DE OLEFINAS

Uno de los principios fundamentales de la síntesis orgánica consiste de reacciones que puedan fácil y eficientemente formar enlaces carbono-carbono. Una de estas reacciones, la metátesis de olefinas, está actualmente sufriendo un excitante renacimiento como método sintético. Fue hasta mediados de los 50's que Calderon y colaboradores reconocieron que tanto la polimerización por apertura de anillo y la desproporción de olefinas eran la misma reacción¹. Ellos acuñaron el término "metátesis de olefinas" en 1967², lo cual actualmente entendemos como la redistribución metal-catalizada de dobles enlaces carbono-carbono (figura 1). Esta transformación tiene una variedad de aplicaciones, estas incluyen: Polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés), metátesis por cerradura de anillo (RCM), polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET), metátesis de apertura de anillo (ROM) y metátesis cruzada (CM). A través de estas reacciones, la metátesis de olefinas provee una ruta para moléculas insaturadas que representarían un reto para su síntesis por algún otro medio.

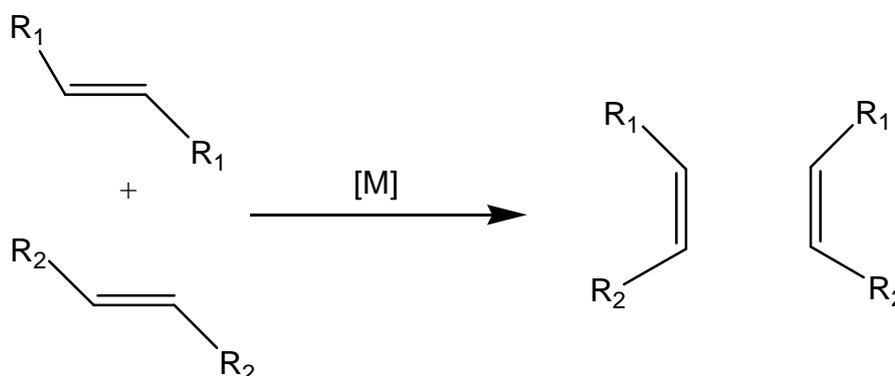


Figura 1. Metátesis de olefinas.

Algunos de los más impresionantes alcances incluyen el uso de la ROMP para preparar polímeros funcionalizados. Un número importante de revisiones han sido publicadas en esta área, todos los cuales se enfocan en los usos constantemente crecientes de la metátesis de olefinas en síntesis orgánica y química de polímeros^{3,4}.

2. ESTUDIOS MECANÍSTICOS

El trabajo para un mejor entendimiento del mecanismo de reacción de estos catalizadores comenzó inmediatamente después de su descubrimiento. Numerosas estructuras cristalinas mostraron que los complejos $L_2X_2Ru=CHR$ están conformados en una geometría piramidal cuadrada distorsionada con el alquilideno en la posición axial y las fosfinas *trans* y haluros en el plano ecuatorial⁵. Se ha propuesto un mecanismo de reacción basado en extensos estudios cinéticos que es consistente con las tendencias observadas de actividad⁶. El primer paso involucra una coordinación de la olefina al centro metálico. En un camino posible, la disociación de la fosfina y rotación del alquilideno ocurren a fin de generar un intermediario en el cual la olefina permanece *cis* al alquilideno. La figura 2 ilustra este mecanismo para una cicloolefina tensionada. Este intermediario sufre entonces una cicloadición [2+2] para formar un metal-ciclobutano *cis* al enlace fosfina, seguido por su ruptura para liberar los productos de metátesis. Aunque la disociación de la fosfina no es una parte obvia del mecanismo, esta es soportada por: 1) datos cinéticos, 2) la observación de intermediarios quelados monofosfina durante la ROMP de ciclobutenos funcionalizados, 3) los patrones de reactividad de imidazoles con $L_2X_2Ru=CHR$, 4) el aislamiento de un catalizador de Rutenio "atrapado en el acto, 5) la observación de intermediarios mono(fosfina) por espectroscopia de masas tandem de electrospray y 6) estudios de dinámica cuántica molecular^{4,7-12}.

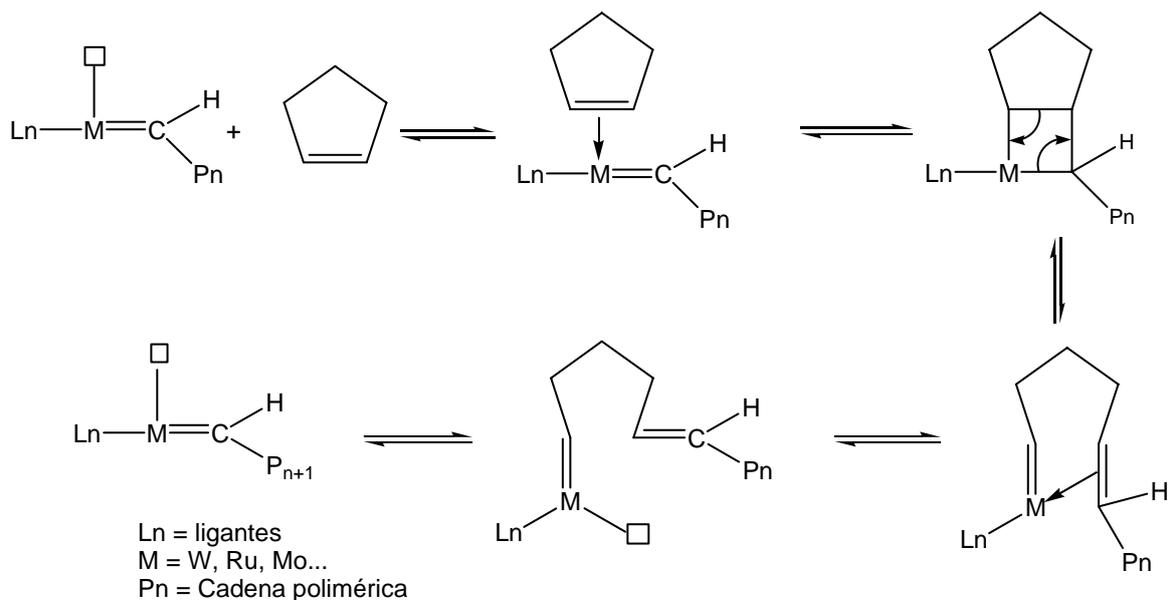


Figura 2. Mecanismo de la metátesis por apertura de anillo del ciclopenteno.

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

3. POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS DE APERTURA DE ANILLO

La polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP en inglés) de olefinas, como una nueva ruta de síntesis, hace posible la obtención de nuevos materiales poliméricos, los cuales no se pueden preparar por métodos de polimerización ordinarios. En especial las cicloolefinas derivadas de norbornileno han sido objeto de numerosos estudios por la facilidad en la preparación de estos monómeros a través de la reacción de Diles-Alder. Esta reacción hace posible la preparación de una gran variedad de derivados de norbornileno a través de materias primas fácilmente accesibles como ciclopentadieno y olefinas. Las olefinas bicíclicas obtenidas por este método se caracterizan por tener una alta tensión en el anillo, lo que les proporciona una alta velocidad de polimerización y una alta conversión del monómero³.

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

- 1) El producto obtenido generalmente consiste de dos partes: una fracción con alto peso molecular (normalmente mayor de 10^5) y una fracción de bajo peso molecular que consiste en una serie de oligómeros cíclicos. Este comportamiento se ha observado con ciclopenteno^{13,14}, cicloocteno¹⁵⁻¹⁷, 1,5-ciclooctadieno¹⁸⁻²¹, ciclododeceno²², ciclopentadeceno²³, norbornileno^{24,25}, entre otros.
- 2) Cuando la concentración del monómero inicial $[M_0]$ excede cierto valor, se obtienen polímeros de alto peso molecular y se establece el equilibrio momentáneo entre el monómero, oligómeros cíclicos y el polímero; si $[M_0]$ se encuentra por debajo del nivel crítico se favorece la formación de oligómeros cíclicos²⁶.
- 3) La relación molar catalizador/monómero que se requiere para alcanzar el equilibrio a altas temperaturas de monómero son muy bajas y son del orden de 10^{-5} o inferiores. La producción simultánea de polímeros de alto peso molecular y oligómeros cíclicos se puede explicar en términos de competencia entre la reacción de propagación y reacciones intramoleculares de acuerdo con el mecanismo metal-carbeno²⁶. Cuando la concentración de monómero es baja se favorece la formación de oligómeros cíclicos, mientras que a altas concentraciones de monómero se obtienen preferentemente polímeros con alto peso molecular.
- 4) Cuando las polimerizaciones se llevan a cabo en presencia de olefinas acíclicas, el peso molecular de polímero se reduce notablemente¹⁴, por otra parte si se utiliza suficiente olefina acíclica, los alquilidenos de la olefina se pueden detectar como grupos terminales. Las olefinas acíclicas actúan claramente como agentes de transferencia de cadena.

4. CATALIZADORES

Desde mediados de los 50's y hasta principios de los 80's, toda la metátesis de olefinas fue conseguida con sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos multicomponente, consistentes en sales de metales de transición combinados de agentes alquilantes de elementos del grupo principal. Debido a su bajo costo y simple preparación, estos sistemas tienen un importante lugar en aplicaciones comerciales de la metátesis de olefinas como el Proceso de Altas Olefinas Shell y el proceso Neohexano³. La utilidad de estos catalizadores, sin embargo, fue limitada por las severas condiciones y ácidos fuertes de Lewis que son requeridos y que los hacen incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales⁴.

Los primeros catalizadores homogéneos basados en metalaciclobutanos²⁹⁻³² exhibieron mejor capacidad de iniciación y mayor actividad bajo condiciones suaves que nunca antes se habían conseguido; sin embargo, debido a su oxofilicidad de los centros metálicos, los hace extremadamente sensibles al oxígeno y humedad. En cualquier sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o solvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden interferir con la actividad catalítica de varias maneras. Ellos se pueden unir competitivamente al centro del metal activo y desactivar el catalizador, o pueden reaccionar directamente con el centro metálico y destruir las especies activas. Por lo tanto, la clave para la tolerancia a grupos funcionales mejorada es el desarrollo de un catalizador que reaccione preferentemente con olefinas en presencia de funcionalidades heteroatómicas. Se observó que estos catalizadores reaccionan más selectivamente con olefinas en tanto que el metal central estuviera más a la derecha y hacia arriba en la tabla periódica³³. Fue visto que el rutenio reacciona preferentemente con dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de las otras especies, lo cual hace a estos catalizadores inusualmente estables hacia alcoholes, amidas, aldehidos y ácidos carboxílicos.

El establecimiento del mecanismo de la metátesis de olefinas vía complejos metal-carbeno y el posterior descubrimiento de los complejos metal-

alquilideno³⁴ impulsó el desarrollo de una nueva generación de catalizadores de alto rendimiento, razonablemente estables, y lo más importante, tolerantes a diferentes grupos funcionales.

Los catalizadores a base de tungsteno han sido probablemente de los más estudiados para la metátesis de olefinas de complejos metal-carbeno incluyen los catalizadores “tipo Schrock” (figura 3)^{35,36,37,38}. Estos complejos ofrecen la posibilidad de obtener copolímeros en bloque con diferentes configuraciones *cis-trans* en el esqueleto de la cadena polimérica; en general estos complejos carbenos son muy reactivos en la ROMP de alquenos cíclicos y policíclicos tensionados, sin embargo, son muy sensibles a trazas de oxígeno y humedad.

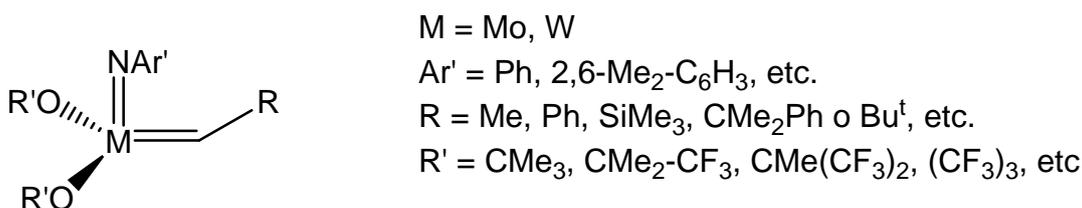


Figura 3. Fórmula General de los complejos tipo “Schrock”.

Los catalizadores a base de rutenio han demostrado una gran estabilidad frente a diversas funcionalidades y pueden ser utilizados incluso en medio acuoso. Varios grupos alrededor del mundo han realizado investigaciones sobre complejos de rutenio bien caracterizados tolerantes a grupos funcionales, principalmente el grupo de Grubbs^{39, 40, 41}, quienes han logrado la síntesis de carbenos complejos utilizando ciclopropeno como fuente de carbenos (figura 4, ruta1); también se han reportado síntesis haciendo uso de diazocompuestos (figura 4 ruta 2). En nuestro grupo de trabajo se han estudiado la síntesis de vinilidenos de rutenio con acetilenos terminales como la fuente de carbenos (figura 4 ruta 3)⁴².

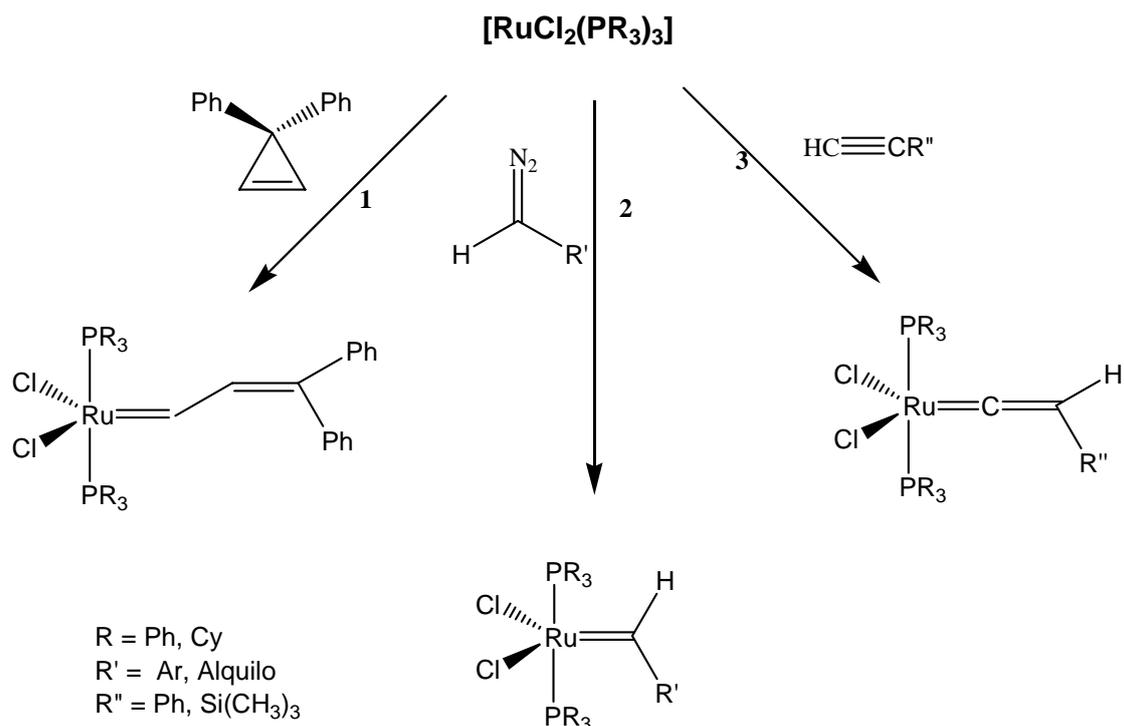


Figura 4. Vías de síntesis para la preparación de carbenos de rutenio.

5. APLICACIONES DE LA POLIMERIZACIÓN POR METÁTESIS DE APERTURA DE ANILLO

Los monómeros de norbornilenos han llamado la atención debido a su bajo costo, a su fácil funcionalización y sobre todo por su alta reactividad a la polimerización vía metátesis por apertura de anillo. Este tipo de monómero bicíclico polimeriza fácil y cuantitativamente sin reacciones intramoleculares secundarias ni subproductos mayoritarios. El polímero que se obtiene es amorfo y con alto peso molecular^{3, 43, 44}.

Se ha reportado la síntesis de derivados de norbornileno con grupos funcionales laterales dicarboxiimida, estos grupos proporcionan al polímero una temperatura de transición vítrea (T_g) y una temperatura de degradación más altas que la del polinorbornileno, estos materiales poseen propiedades muy variadas desde hules suaves a duros, termoplásticos y polímeros altamente

entrecruzados. Estas propiedades térmicas son de gran importancia para la separación de gases en la industria petroquímica⁴⁷⁻⁴⁹.

Ejemplo de ello se encuentra en la producción a nivel industrial del polinorborneno (NORSOREX) (figura 5), a partir ROMP de norborneno⁴⁵, este polímero se utiliza principalmente en la recuperación de petróleo derramado y en la fabricación de materiales antivibradores y antisonoros.

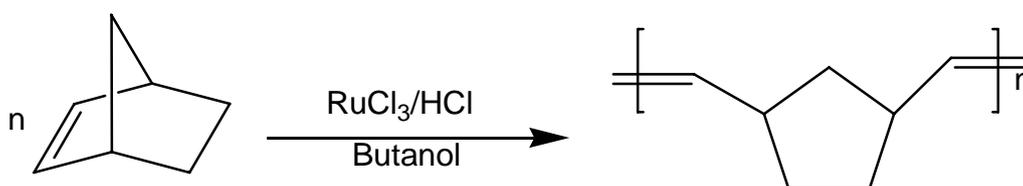


Figura 5. Proceso Norsorex

Otro proceso industrialmente importante es el Hüls-Vestenamer⁴⁶ (figura 6) que se refiere a la polimerización vía metátesis apertura de anillo de cicloocteno, el polímero obtenido contiene 80% de dobles enlaces con configuración *trans* y propiedades inusuales para un elastómero: a 20°C es duro y tiene una viscosidad excepcionalmente alta; mientras que por arriba de 60° es fluido. Este polímero es utilizado en la fabricación de neumáticos para naves espaciales debido a su gran resistencia al esfuerzo y bajas temperaturas de transición vítrea.

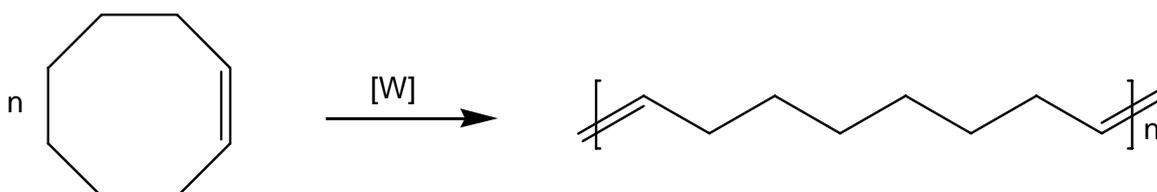


Figura 6. Proceso Hüls-Vestenamer

Muchos de los polímeros conductores conocidos como los poliacetilenos son insolubles y difíciles de procesar. La ROMP de ciclooctatetraenos proporciona una herramienta útil para la preparación de poliacetilenos solubles que pueden ser procesados⁵⁰. Con el desarrollo de los nuevos complejos metal-carbeno se ha logrado la preparación de una gran variedad de materiales cuyas propiedades van desde ser electroluminiscentes, fotoluminiscentes, cristales líquidos y materiales con propiedades ópticas no lineales^{3,52}

Asimismo se han preparado otros tipos diferentes de poliolefinas, con las cuales se ha reportado la ROMP, por ejemplo, la copolimerización de derivados de fulereno (forma alotrópica del carbono, C₆₀) con exceso de norbornileno produce un polímero de alto peso molecular, soluble y con 80% de dobles enlaces con configuración *cis*. Este copolímero, que contiene 1% de C₆₀, presenta buenas propiedades electroquímicas y electrónicas.⁵¹

Recientemente se han realizado investigaciones sobre polinorbornilenos iónicos y con grupos de azufre que podrían aplicarse como membranas para la extracción y separación de metales pesados de aguas residuales industriales. Las celdas de combustible con membranas de intercambio protónico han estimulado la atención de muchos investigadores para promover su uso como alternativas de fuentes de energía en automóviles y hogares, debido a su tamaño y bajas temperaturas de operación^{55,56}. Algunas investigaciones que se han realizado con membranas funcionalizadas con ácido fosfónico covalentemente unido pueden mostrar algunas ventajas en relación con las membranas sulfonadas^{60,61}, ya que estas pueden transportar protones a través de difusión por estructuras bajo condiciones de baja humedad, a altos contenidos de agua el transporte es debido a la dinámica de ésta, así como en las membranas sulfonadas, además de su alta estabilidad hidrolítica y térmica; sin embargo tienen la desventaja de tener una síntesis más complicada que las membranas sulfonadas^{62,63}.

6. MATERIALES MAGNÉTICOS

Los diferentes tipos de materiales magnéticos están clasificados tradicionalmente de acuerdo a su susceptibilidad magnética en volumen (χ). El primer grupo es de materiales para los cuales $\chi \approx -10^{-5}$. Estos materiales son llamados diamagnéticos, su respuesta magnética se opone al campo magnético aplicado. Ejemplos de diamagnetos son el cobre, plata, oro, bismuto y berilio, los superconductores forman grupo especial de diamagnetos para los cuales $\chi \approx -1$. Un segundo grupo de materiales para los cuales χ es pequeño y positivo (10^{-3} , 10^{-5}) son los paramagnetos. La magnetización de los paramagnetos es débil pero alineada paralela con la dirección del campo magnético. Ejemplos de paramagnetos son el aluminio, platino y manganeso. Los materiales más ampliamente reconocidos son los sólidos ferromagnéticos, para los cuales la susceptibilidad es positiva, mucho mayor que 1, con valores típicos de $\chi \approx 50$ a $10\ 000$. Ejemplos de estos materiales son el hierro, cobalto y níquel y varios metales de las tierras raras y sus aleaciones.

A temperatura constante y para valores relativamente bajos de campo magnético H , la susceptibilidades magnéticas de diamagnetos y paramagnetos son constantes, bajo estas condiciones los materiales son llamados lineales, esto es, la magnetización M es proporcional a H y es posible escribir:

$$M = \chi H \quad (1)$$

La relación entre la inducción magnética B y H resulta

$$\begin{aligned} B &= \mu_0(1+\chi)H \\ &= \mu_0\mu_r H \\ &= \mu H \end{aligned} \quad (2)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre y μ_r una constante ligeramente mayor a 1 en paramagnetos y ligeramente menor en diamagnetos. En

ferromagnetos ni χ o μ_r tienen un valor constante. Tanto permeabilidad como susceptibilidad en ferromagnetos está fuertemente afectada por el campo magnético predominante H y la historia previa del material.

Existen algunos otros tipos de materiales magnéticos, estos están muy estrechamente relacionados con los ferromagnetos debido a que están magnéticamente ordenados, estos son ferrimagnetos, antiferromagnetos, helimagnetos y superparamagnetos, estos fueron descubiertos muchos años después de que los tres grupos clásicos fueran descubiertos. Por mucho la clase más importante de materiales magnéticos es la de los ferromagnetos, haciendo esta observación desde puntos de vista teóricos y prácticos. Las aplicaciones de estos materiales son muy diversas debido a sus altas permeabilidades, las cuales permiten obtener altas inducciones magnéticas con solo modestos campos magnéticos, su habilidad para retener magnetización y por lo tanto actuar como fuente de campo, y por supuesto el torque sobre un dipolo magnético puede ser usado en motores eléctricos. Los paramagnetos no encuentran tantas aplicaciones como los ferromagnetos. La descripción de paramagnetismo es, sin embargo, de vital importancia para el entendimiento del magnetismo. El estudio del paramagnetismo permite investigar los momentos magnéticos de átomos casi en aislamiento, ya que a diferencia del ferromagnetismo, el paramagnetismo no es un fenómeno cooperativo. Los materiales que exhiben paramagnetismo son usualmente átomos y moléculas con un número impar de electrones de tal modo que hay un espín electrónico desapareado, dando lugar a un momento magnético neto. En muchos materiales paramagnéticos la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura. Esta dependencia es conocida como la ley de Curie:

$$\chi = C / T \quad (3)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin y C es una constante conocida como la constante Curie. En otros paramagnetos la susceptibilidad es independiente de de la temperatura. Existen pocas aplicaciones para los materiales

paramagnéticos sobre las bases de sus propiedades magnéticas. Su uso se encuentra principalmente en estudios científicos de magnetismo ya que ellos nos ayudan en el entendimiento del ferromagnetismo permitiéndonos estudiar las propiedades electrónicas de los materiales con momentos atómicos magnéticos netos en ausencia de fuertes efectos cooperativos. Existe un uso creciente de estos materiales en resonancia del espín electrónico (ESR por sus siglas en inglés), para el propósito de medir campos magnéticos en los cuales las propiedades magnéticas del material ya han sido bien caracterizadas. Un uso más de los paramagnetos es en la producción de bajas temperaturas, por ejemplo, una sal paramagnética es magnetizada isotérmicamente y entonces enfriada a tan baja temperatura como sea posible por medios criogénicos, por ejemplo, por helio líquido a presión reducida, es entonces aislada térmicamente y desmagnetizada adiabáticamente donde la temperatura cae incluso más, alcanzándose valores en el rango de milikelvins⁶⁴.

7. POLÍMEROS MAGNÉTICOS

El diseño y la síntesis de moléculas orgánicas de alto espín (HSOM del inglés) están entre los aspectos más importantes en el desarrollo de nuevos materiales magnéticos, particularmente magnetos orgánicos. Los diseños moleculares están encaminados a moléculas orgánicas π -conjugadas con orbitales moleculares de no enlace medio llenos cercanamente degenerados. Tales degeneraciones usualmente son requeridas (pero no suficientes) para que una molécula exhiba estado basal de alto espín.

La búsqueda por materiales organomagnéticos sintéticos es foco de temas actuales tanto en ciencia pura como aplicada. Una aproximación explota la simetría topológica de la red de electrones π alternantes en hidrocarburos alternantes⁶⁵. Para obtener materiales orgánicos de alto espín, es necesario un control de las interacciones espín-espín de los radicales orgánicos, este control puede ser dividido en control intra e intermolecular. Un ejemplo de control

intramolecular lo muestra la figura 7, que describe el polímero orgánico de alto espín más simple⁶⁶. Este sistema puede ser partido en dos porciones, una unidad que contiene el espín, y una de acoplamiento ferromagnético (fCU). Para el desarrollo de ferromagnetos orgánicos, los radicales orgánicos sirven como unidades que contienen espines. La unidad de acoplamiento ferromagnético es la responsable de asegurar que los espines adyacentes se alineen con respecto a los demás.

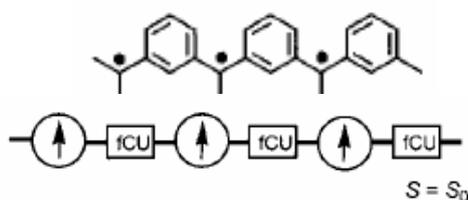


Figura 7. Polímero Orgánico de Alto Espín.

Diversos polímeros conteniendo radicales libres colgantes estables han sido sintetizados con alta concentración de espines y alto peso molecular, por medio de precursores con radicales libres colgantes, por ejemplo poli(etinil bencenos) con grupos galvinoxil, radicales nitronil nítróxido, tritil, radicales bis (difenilén)fenil alil y su caracterización magnética ampliamente elaborada⁶⁷⁻⁷⁰.

8. POLÍMEROS CONTENIENDO GRUPOS TEMPO

El 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) es un bien conocido radical orgánico estable que reversiblemente sufre oxidación y reducción (figura 8). Los polímeros conteniendo radicales estables orgánicos como el TEMPO han llamado mucho la atención no solo como materiales para estudios de resonancia paramagnética nuclear y movimiento molecular, sino también como materiales funcionales tales como estabilizadores poliméricos, oxidantes de alcoholes, materiales paramagnéticos para almacenamiento de carga y para la

separación de gases paramagnéticos como el oxígeno⁷¹⁻⁷⁸. Entre estas aplicaciones, los materiales para el almacenamiento de carga basados en polímeros que contienen grupos TEMPO pueden ser aplicados para materiales de cátodo activo en baterías de radicales orgánicos, las cuales son prometedoras como baterías con alta rapidez de cargado y de alta densidad de energía. Debido a la suave y rápida reacción electroquímica del radical TEMPO, éste tipo de baterías son cargadas y descargadas con alta densidad de corriente y alta eficiencia⁷¹⁻⁷⁵.

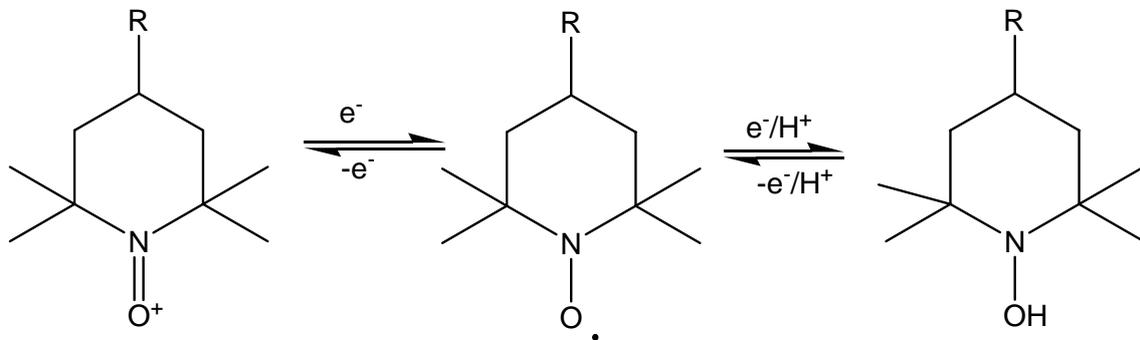


Figura 8. Formas oxidada y reducida del grupo TEMPO.

Comúnmente, los polímeros que contienen grupos TEMPO son sintetizados por polimerización radical del metacrilato de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y una oxidación sucesiva del grupo piperidil; de igual forma se obtienen por intercambio éster-amida en las cadenas laterales de los polímeros conteniendo grupos éster con amino-TEMPO, sin necesidad de una posterior oxidación. Sin embargo, el primer método sintético indirecto está acompañado de una oxidación incompleta del grupo amino al grupo Nitroxil y el segundo de una incompleta conversión del éster en la amida, resultando en una concentración insuficiente de radicales. Los polímeros que contienen TEMPO, han sido también sintetizados vía ROMP de los correspondientes monómeros de norborneno y probado como posibles materiales para almacenamiento de carga eléctrica⁷⁷⁻⁷⁸.

9. POLIFENOLES

Los polifenoles exhiben muchas ventajas sobre los compuestos fenólicos simples, por ejemplo, algunos polifenoles más complejos funcionan mejor como agentes acomplejantes para metales y proteínas que los compuestos fenólicos simples; asimismo, los polifenoles son usados como antioxidantes o atrapadores de radicales para proteger productos y materiales contra cualquier tipo de deterioro, como resultado son compuestos de elección para aplicaciones en estos campos. Los textiles son frecuentemente tratados con compuestos fenólicos tales como taninos a fin de proteger las fibras poliméricas contra la oxidación inducida por luz, aire y/o iones metálicos⁷⁹. Los polifenoles también son usados para proteger carpetas de nylon de la decoloración⁸⁰, o para tratar textiles con taninos que puedan actuar como antialergénicos o antibacteriales. Un importante problema implicado en el uso de funciones hidroxilo aromáticas es la posibilidad de decoloración de los materiales tratados⁷⁹⁻⁸¹. Los polifenoles son susceptibles a degradación bajo la influencia de calor o luz o por reacción con especies reactivas tales como NO_x, dando lugar a la decoloración de los materiales que contiene el polifenol. La degradación puede también tomar lugar durante el almacenamiento del producto o material, esta afecta tanto a la calidad del producto como a la actividad del compuesto polifenólico presente⁸¹.

10. QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS FOSFORILADOS

Diversos métodos para la fosforilación de alcoholes aromáticos han sido revisados⁷⁸. Los ésteres fosfato pueden ser preparados haciendo reaccionar un alcohol con ácido fosfórico o formas anhidras del ácido fosfórico tales como metafosfato, pirofosfato, pentóxido de fósforo o ácido polifosfórico. Estos reactivos son usados para fosforilar alcoholes alifáticos. Los alcoholes aromáticos son menos nucleófilos y difícilmente reaccionan con estos reactivos.

La fosforilación de alcoholes aromáticos son siempre llevadas a cabo en disolventes y usando bases orgánicas tales como la piridina para catalizar la reacción y neutralizar el ácido clorhídrico formado durante la reacción. No existe mucha literatura sobre la fosforilación de compuestos fenólicos. Los métodos de fosforilación descritos en la literatura hacen uso en su mayoría de oxiclورو de fósforo en combinación con solventes orgánicos y bases, generalmente piridina. Otros métodos comprenden reacciones en medio acuoso, el cual evita el uso de solventes orgánicos y perjudiciales y no requiere la presencia de catalizadores, únicamente comprende el uso del oxiclورو de fósforo en medio acuoso usando bases inorgánicas como hidróxido de sodio, la función de este es formar la sal de fenóxido de sodio del polifenol, haciendo al oxígeno del fenóxido mucho más nucleofílico, permitiendo una mayor efectividad en la fosforilación, sin embargo éste método está limitado por la solubilidad del sustrato en medio acuoso.

11. HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS

Se han visto numerosos ejemplos de la hidrogenación de alquenos catalizada por varios metales divididos finamente como Ni, Pt, Pd y Rh⁸². En todos estos casos, el metal actuó como un catalizador heterogéneo, presente como un sólido mientras el alqueno estaba en solución. La idea de llevar a cabo hidrogenaciones en solución homogénea parecía inverosímil puesto que ningún disolvente es capaz de disolver simultáneamente tanto los metales como los hidrocarburos. No obstante, hay una forma de hacerlo. El rodio es un buen catalizador para la hidrogenación de alquenos, al igual que muchos de sus complejos como el cloruro de trisfenilfosfina rodio (catalizador de Wilkinson). Este complejo es preparado de forma muy sencilla por la reacción de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con un exceso de PPh_3 en etanol como se muestra en la figura 9.

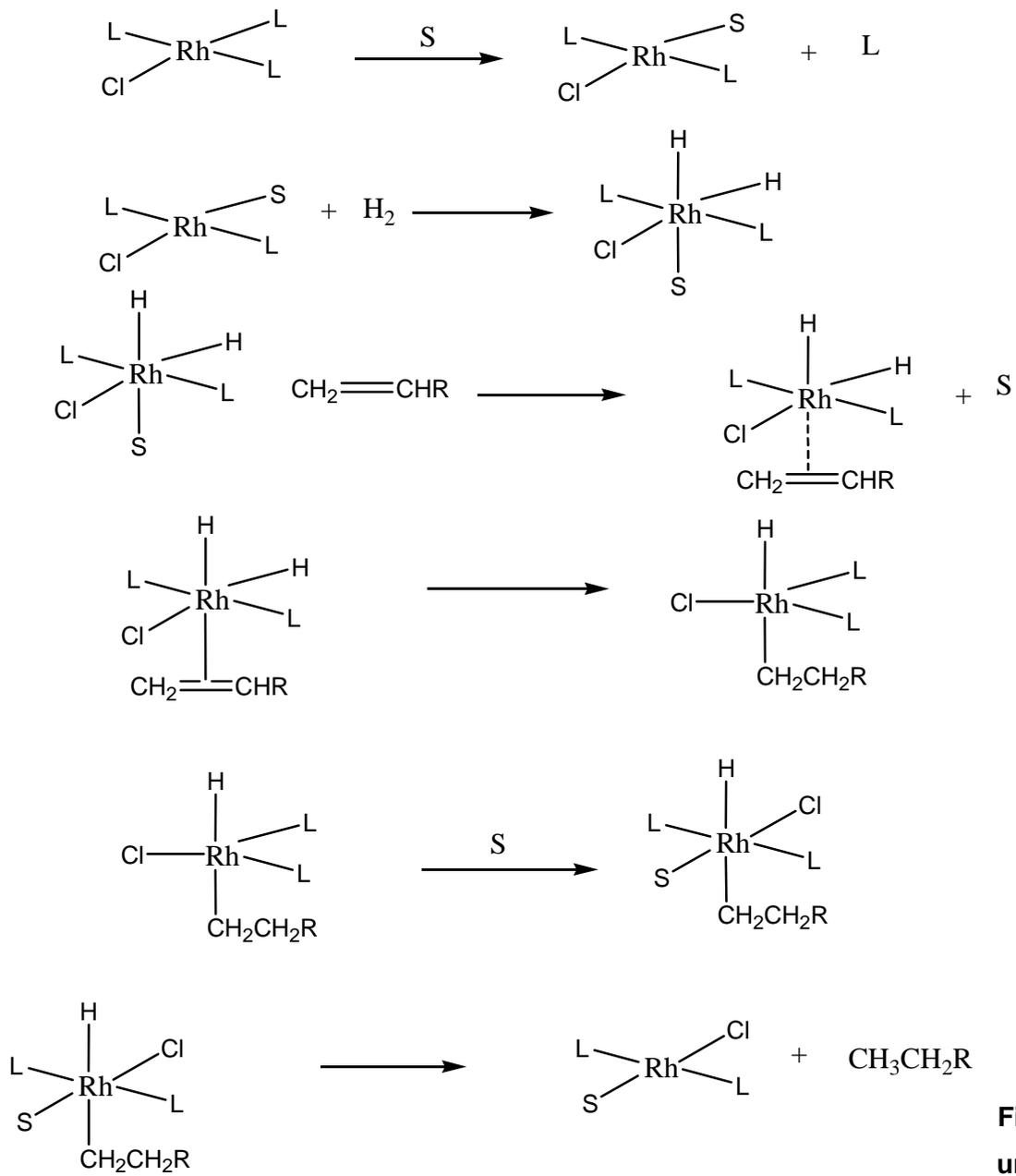


Figura 9. Síntesis del catalizador de Wilkinson.

Como el rodio en sí, el catalizador de Wilkinson es un catalizador efectivo para la hidrogenación de alquenos; es selectivo, reduce los dobles enlaces menos sustituidos más rápido que los más sustituidos, y C=C en preferencia al C=O. A diferencia del rodio metálico, sin embargo, el catalizador de Wilkinson es soluble en muchos disolventes orgánicos⁸².

El efecto que ha tenido la catálisis homogénea con metales de transición en la síntesis estereoselectiva es impresionante. Usando ligantes quirales, es posible controlar la hidrogenación de enlaces dobles de modo que los centros de quiralidad nuevos tengan una configuración particular.

El mecanismo de la hidrogenación para el caso del catalizador de Wilkinson (figura 10, L = Ph₃P, S = molécula de disolvente) involucra la disociación de una de las trifenilfosfinas unidas seguida de reacción con la molécula de hidrógeno lo cual procede en un orden indistinto, para la formación del complejo dihidruro de bis(trifenilfosfina) rodio, el paso subsiguiente es la acomplejación de la molécula de olefina por medio de sus electrones π al átomo de rodio, éste último complejo se rearregla, los electrones π del ligando alqueno se usan para formar un enlace σ entre el Rh y el carbono menos sustituido mientras que el hidruro migra del Rh al carbono más sustituido, por último un hidruro más se rearregla para liberar el alcano correspondiente, el proceso se repite una y otra vez⁸³.



**Fig
ura**

10. Mecanismo de hidrogenación con el catalizador de Wilkinson.

12. MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA LA SEPARACIÓN DE GASES

El uso de membranas poliméricas en procesos de separación de mezclas de gases, vapores o líquidos, se debe a su capacidad para transportar un componente más fácilmente que otros, debido a las diferentes propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y los componentes de una mezcla. El proceso de permeación en membranas poliméricas generalmente se explica en términos del modelo disolución-difusión⁹²⁻⁹⁴; para que un gas atraviese la membrana, en primer lugar debe solubilizar en una de las caras; segundo, difundirse por el interior del material hasta alcanzar la otra cara y tercero, desorberse en este segundo lado. La permeabilidad es un proceso global en el que influyen la solubilidad y la difusión de un gas o vapor. Los tres procesos: solubilidad (S), difusión (D) y permeabilidad (P) son agrupados en lo que se conoce como propiedades de transporte⁹⁵⁻⁹⁷. El mecanismo de la solubilidad del gas en una membrana depende de la actividad del gas, si el polímero está en estado viscoelástico (por encima de la temperatura de transición vítrea) o estado vítreo (por debajo de la Tg). Los polímeros viscoelásticos tienen propiedades asociadas al libre movimiento de las cadenas poliméricas, este movimiento ocasiona que continuamente se formen huecos no permanentes en la estructura del polímero a través de las cuales las moléculas de gas se difunden fácilmente, por lo tanto la solubilidad más que la difusión es el factor que controla la permselectividad de membranas viscoelásticas. Los polímeros en el estado vítreo, están asociados con la rigidez de la cadena, grandes fuerzas intermoleculares, fuerzas entre la cadena principal y presencia de grupos funcionales voluminosos.⁹⁸⁻⁹⁹

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

$$P = D \cdot S \quad (4)$$

La expresión anterior indica que una alta permeabilidad puede originarse a partir de valores elevados de D, S o ambos. En el sistema internacional de unidades los coeficientes de permeabilidad, P, son expresados en las siguientes unidades:

$$P = \text{mol} \cdot (\text{m}^2 \text{sPa})$$

Sin embargo, la unidad más ampliamente usada y aceptada para P es:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^3\text{sHg})$$

La difusión de moléculas gaseosas a través de membranas poliméricas vítreas está basada en la ley de Fick, y generalmente su coeficiente es determinado en el régimen transitorio que precede al régimen permanente en un experimento de permeación. Este procedimiento es comúnmente conocido como el método del tiempo retardado.

La solubilidad de los gases es usualmente discutida en términos del modelo dual, llamado "el modelo dual de porción", el cual asume que un polímero está conformado por una matriz continua que contienen microhuecos originados por el estado termodinámico de no equilibrio de los polímeros vítreos.

La permeoselectividad, α_B^A , es una característica muy importante en la separación de gases con membranas y está definida de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\alpha_B^A = P_A/P_B \quad (5)$$

Donde P_A y P_B son los coeficientes de permeabilidad de los gases A y B respectivamente, por lo general el más permeable es considerado A, de manera que $\alpha_B^A > 1$. Las magnitudes de α_B^A dependen sensitivamente del par de gases bajo consideración. Por ejemplo, para la separación del aire, los valores de $\alpha_{N_2}^{O_2}$ varían de 2 hasta 15. En contraste, los valores de $\alpha_{CH_4}^{H_2}$ varían desde 5 hasta 1000 o más¹⁰⁰.

El control en la permeabilidad y selectividad de gases en membranas poliméricas ha sido objeto de extensas y numerosas investigaciones debido a su importancia para el desarrollo de nuevas membranas en el proceso de separación. Entre los polímeros que comúnmente se utilizan para la separación de gases se encuentran los policarbonatos, polisulfonas, poliimidas, etc. Recientemente se han estudiado las propiedades de permeabilidad y absorción de polinorbornenos preparados por metátesis de apertura de anillo con grupos laterales como silanos, fluor, tosilatos, dicarboxiimidas con grupos ciclohexil, fenil y adamantil y aril fluorados^{48, 49}.

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación y purificación de los monómeros y polímeros fueron utilizados diversos disolventes, entre ellos: tolueno, hexano, diclorometano, metanol, etanol, anhídrido acético, procedentes de J. T. Baker, así como el acetato de sodio y el anhídrido acético de la misma. Diciclopentadieno, 4-aminofenol, 4-epoxi-3-anhídrido tetrahidroftálico, se obtuvieron de Aldrich.

1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico 1.

En un matraz de tres bocas se disuelven 18g (0.18mol) de anhídrido maleico en 60ml de triclorobenceno (TCB) y se calienta la disolución a 180°C. A esa temperatura y con agitación son agregados lentamente 12g (0.09mol) de diciclopentadieno; la reacción de Diels-Alder se lleva a cabo entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno (figura 13), el cual es producto de la descomposición del dímero diciclopentadieno. Terminada la adición se mantiene la mezcla de reacción durante 1.5hr a 180°C. El precipitado obtenido después de enfriada la solución es recrystalizado tres veces de triclorobenceno y lavado con hexano, el producto final se obtiene en forma de cristales blancos.

Rendimiento: 70 %

P.f. 140°C

FT-IR: 3070cm⁻¹ (C=C-H), 2952cm⁻¹ (C-H), 2880 cm⁻¹ (C-H), 1860 cm⁻¹ (C=O), 1750 cm⁻¹ (C=O), 1650 cm⁻¹ (C=C).

RMN-¹H (300MHz, CDCl₃, ppm): 6.3 (H¹, 1H, s); 3.51 (H², 2H, m); 3.0 (H⁵, 2H, s); 1.69-1.65 (H⁴, 1H, m); 1.46-1,43 (H³, 1H,d) (ver figura 14).

RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm): 172.5 (C⁴, 2C), 138 (C¹, 1C), 48.8 (C³, 2C), 46.9 (C², 2C), 44.1 (C⁵, 1C) (ver anexos).

N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2.

Se disuelven 5g (0.03mol) del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico **1** en 20ml de diclorometano, y se adicionan con agitación 3.33g de 4-aminofenol disueltos en 10ml de diclorometano, la mezcla se mantiene a reflujo por 2hrs, después de ese tiempo la mezcla se enfría y se evapora el disolvente al vacío, del cual se obtiene el ácido ámico con un 85% de rendimiento. A 6g (0.018mol) del ácido ámico anterior se le mezclan con 1.5g (0.009mol) de acetato de sodio y 20ml de anhídrido acético, la mezcla se calienta a 80°C con agitación por 12hrs; después de ese tiempo de reacción la mezcla se enfría y se adiciona a 300ml de hielo con agitación vigorosa, el precipitado obtenido se filtra, seca y recristaliza de metanol. El monómero se obtiene en forma de pequeñas agujas cristalinas blancas de consistencia pastosa.

Rendimiento: 85% respecto del ácido ámico.

P.f. 178°C

FT-IR: 3068cm⁻¹ (tensión C=C-H), 2997cm⁻¹ (tensión simétrica C-H), 1761cm⁻¹ (vibración antisimétrica C=O), 1702cm⁻¹ (vibración simétrica C=O), 1503cm⁻¹ (deformación, aromáticos), 1510cm⁻¹ (tensión C-C, Ar), 1382cm⁻¹ (tensión C-N), 1231, 1288cm⁻¹ (deformación C-H), 1188cm⁻¹ (tensión C-N), 907cm⁻¹ (deformación -OH).

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, ppm) 7.21-7.31 (H⁷, 2H, m), 7.55-7.72 (H⁶, 4H, m), 3.9(H⁴, 2H, m), 2.84(H⁵, s, 2H), 2.3ppm (H⁸, 1H, s), 1.58-1.62ppm (H², 1H, d), 1.43-1.47ppm (H³, 1H, d) (ver figura 21).

RMN ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm): 176.7 (C^5 , 1C), 150.2 (C^9 , 1C), 138.2 (C^1 , 2C), 129.1 (C^6 , 1C), 123.1 (C^7 , 2C), 122.1 (C^8 , 2C), 47.7 (C^4 , 2C), 45.7 (C^2 , 2C), 42.8 (C^3 , 1C) (ver anexos).

N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida. 3.

Se disuelven 2.5g de **1** (0.015mol) en 20ml de diclorometano, y se adicionan con agitación 2.6g del radical libre estable 1-oxyl-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina disuelto en 10ml de diclorometano, la mezcla se mantiene a reflujo por 2hrs, después del tiempo de reacción el disolvente es evaporado al vacío, obteniéndose el ácido ámico con un 95% de rendimiento. A 3g (0.009mol) de éste ácido ámico son agregados 0.75g de acetato de sodio anhidro (0.0035mol) y se adicionan 20ml de anhídrido acético, la mezcla es ajustada a 60°C y con agitación por 48hrs. Después del tiempo de reacción la mezcla se enfría y se adiciona a 300ml de agua con hielo, adicionando bicarbonato de sodio hasta neutralizar la mezcla, precipita un sólido de coloración rojo-naranja, éste es filtrado, secado y precipitado de hexano. El monómero se obtiene como cristales en forma de hojuelas de coloración roja-naranja.

Rendimiento: 80% a partir del ácido ámico

P.f. 120°C

FT-IR: 3450cm^{-1} (deformación N-R), 3060cm^{-1} (tensión C=C-H), 2975, 2941, 2882cm^{-1} (tensión C-H), 1766cm^{-1} (vibración C=O), 1701cm^{-1} (vibración C=O), 1365cm^{-1} (tensión N-O), 1212cm^{-1} (deformación C-H), 1166cm^{-1} (tensión C-N).

Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 68.11%, H, 7.94%, N, 8.83%; experimental: C, 68.12%, H, 7.72%, N, 8.74%.

Espectroscopia de masas: m/z ($[\text{M}]^+$) = 317, masa exacta: 317.2 u.m.a

2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Para la síntesis de los polímeros fue utilizados los catalizadores de rutenio: cloruro de bis(triciclohexilfosfina)benciliden rutenio (IV) (catalizador I), así como el cloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden)triciclohexilfosfina-benciliden rutenio (IV) (catalizador II), o catalizadores de Grubbs de 1^a y 2^a generación respectivamente (figura 11).

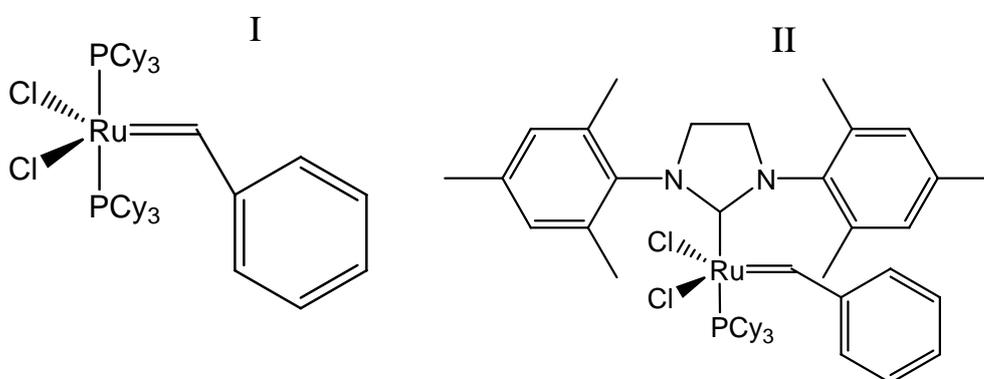


Figura 11. Catalizadores de metátesis

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una relación molar monómero/catalizador de 1000/1, y a una concentración de monómero 1M.

Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a.

En un matraz con atmósfera de nitrógeno se disuelve 1g (4mmol) de **2** (previamente secado en línea de vacío) en 4ml de dicloroetano para obtener una concentración 1M, la mezcla se coloca en un baño de aceite a 50°C, cuando el monómero se haya completamente disuelto, se agregan 0.32ml de una solución de catalizador I $1.236 \times 10^{-5} \text{M}$ ($4 \times 10^{-6} \text{mmol}$); después de 2 horas

de reacción, el polímero se precipita en metanol acidulado con HCl concentrado y con hidroquinona como agente inhibidor, el polímero se filtra, y se seca con vacío. El producto obtenido tiene apariencia de un rollo fibroso blanquizco.

Rendimiento: 95%

Tg: 140 °C

Td: 346 °C

Mn: 1.8×10^5

Mw/Mn : 1.3

FT-IR: $3540-2474\text{cm}^{-1}$ (tensión -OH fenol), 3075cm^{-1} (tensión C-H, Ar), 2946cm^{-1} (tensión C-H, alcano), 2864cm^{-1} (tensión C-H), 1762cm^{-1} (vibración C=O) , 1712cm^{-1} (vibración C=O), 1507cm^{-1} (tensión C=C, Ar) 1372cm^{-1} (tensión C-N, amida), 1199.

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm): 7.2-7.3 (H^6 , 4H, m), 7.45-7.65 (H^7 , 2H, s), 3.2 (H^5 , 2H, s), 2.85 (H^4 , 2H, s), 2.293 (H^8 , 1H, s), 1.68 (H^3 , 2H, s) (ver figura 26).

RMN ^{13}C (75MHz, CDCl_3 , ppm) 177 (C^5 , 2C), 150 (C^1 , 2C), 132 (C^6 , 1C), 131.8 (C^8 , 2C), 127.3 (C^9 , 1C), 121 (C^7 , 2C), 50.9 (C^4 , 2C), 46.3 (C^3 , 2C), 21 (C^2 , 1C) (ver anexos).

Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)

3a.

En un matraz redondo con atmósfera de nitrógeno se disuelven 1g (3.15mmol) de **3** en 3.2ml de dicloroetano para obtener una concentración 1M, la mezcla se coloca con agitación a temperatura ambiente, cuando el monómero se haya completamente disuelto, se agregan 0.32ml de una solución de catalizador **II** $1.236 \times 10^{-5}\text{M}$ ($4 \times 10^{-6}\text{mmol}$); después de 10min de reacción, el polímero se

precipita en metanol utilizando únicamente hidroquinona como agente inhibidor, el polímero se filtra, y se seca con vacío. El producto se obtiene como una fibra con coloración naranja.

Rendimiento: 98%

Tg: 190°C

Mn: 2×10^5

Mw/Mn : 1.2

FT-IR: 3457cm^{-1} (deformación N-R), 3000cm^{-1} (tensión C=C-H), $2800\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ (tensión C-H), 1772cm^{-1} (vibración C=O), 1701cm^{-1} (vibración C=O), 1365cm^{-1} (tensión N-O), 1210cm^{-1} (deformación C-H), 1168cm^{-1} (tensión C-N), ver anexos.

3. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS

Se llevaron a cabo síntesis de copolímeros de **2a** con norborneno a tres distintas relaciones molares: 50/50, 70/30 y 30/70, utilizando la misma proporción monómero/catalizador 1000/1 y concentración 1M con respecto al número total de moles de ambos monómeros (tabla 1). A un matraz redondo de 25ml se le adiciona el monómero **2**, se seca a vacío y una vez seco se agrega norbornileno (NB) de acuerdo a las proporciones antes mencionadas, una vez que la mezcla esta perfectamente disuelta se adiciona la solución del catalizador; después del tiempo de reacción, el copolímero se precipita, se filtra, y se seca con vacío. Las condiciones de reacción se resumen en la tabla 4.

Copolímero	Relación molar 2 ^a :NB	Vol. DCE	Vol. Sol. cat. ML	Rendimiento.
2a-1	50:50	7.843	0.545	100
2a-2	70:30	8.4	0.584	100
2a-3	30:70	10.46	0.727	95

Relación mon: cat 1000:1

[catalizador I]1.439x10⁻⁵

Tabla 1. Cantidades de disolventes utilizadas en la síntesis de copolímeros.

FT-IR : 3456cm⁻¹ (tensión –OH, fenol), 2994cm⁻¹ (tensión C-H), 2864cm⁻¹ (tensión C-H), 1764cm⁻¹ (vibración C=O), 1713cm⁻¹ (vibración C=O), 1508cm⁻¹ (tensión C=C, aromáticos), 1374cm⁻¹ (tensión C-N, amida) 1199cm⁻¹ (tensión C-N), 1445, 1290cm⁻¹ (deformación C-H), 1015, 967cm⁻¹ (deformación C-C), 773, 636cm⁻¹ (deformación C=C, Ar), ver anexos.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃, ppm): 7.1-7.3 (H⁶, 2H, m), 7.58-7.56 (H⁷, 2H, m), 5.8 (H^{1,2} *trans*, 2H, s), 5.55 (H^{1,2} *cis*, 2H, s), 5.34 (H^{9,10} *trans*, 2H, s), 5.2 (H^{9,10} *cis*, 2H, s), 3.14 (H⁵, 2H, s), 2.84 (H⁴, 2H s), 2.43 (H¹², 2H, s), 2.25 (H⁸, 1H, s), 1.88 (H³, 1H), 1.25-1.35ppm (H^{13,14}, 4H, s), 1-1.1ppm (H¹¹, m, 2H) (ver figura29).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃, ppm): 177.1 (C⁶, 2C), 150 (C¹, 1C), 136 (C², 1C), 133.9 (C⁹, 2C), 132 (C⁷, 1C), 131.9 (C¹⁰, 1C), 127 (C⁸, 2C), 51 (C⁵, 2C), 46.4 (C⁴, 2C), 42.9 (C¹², 2C), 41.3 (C³, 2C), 40.9 (C¹¹, 1C), 32.8 (C³, 2C) (ver anexos).

4. HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS

Para la hidrogenación de los polímeros se utiliza como catalizador el complejo cloruro de tris(trifenilfosfina) Rodio I, conocido como catalizador de Wilkinson (figura 12).

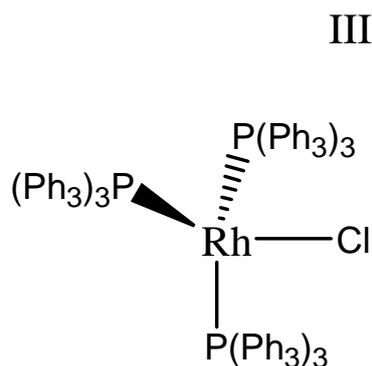


Figura 12. Catalizador de Hidrogenación

Una disolución de 5g de polímero en 500ml de una mezcla 50:50 dioxano:dicloroetano junto con 0.25g del catalizador de Wilkinson (5% en peso en relación al peso del polímero) fueron agregados al reactor por medio de una cánula haciendo vacío para permitir la entrada de la solución de polímero; el reactor fue purgado con N_2 y posteriormente llenado con una presión de 150bars de hidrógeno, la mezcla de reacción dentro del reactor fue puesta a agitar por 11 días a temperatura ambiente, al término del cual la solución de polímero fue extraída del reactor y el disolvente fue evaporado para una subsiguiente purificación mediante una redisolución en cloroformo y precipitación en metanol, operación que se realizó dos veces dado que el catalizador se impregna en el polímero y le da una coloración café-grisácea.

El producto se obtiene como una fibra de color gris claro debido a las trazas de catalizador incrustadas en el polímero. El porcentaje de hidrogenación es

determinado mediante la relación de disminución de las señales de los dobles enlaces en 6.1 y 6.2ppm con respecto a las señales de los protones aromáticos en 7.2ppm

5. FOSFORILACIÓN DE POLÍMEROS

Los polímeros que se sometieron a fosforilación fueron el homopolímero **2a** y su homopolímero hidrogenado (**2aH**), así como el copolímero **2a-1** y su copolímero hidrogenado (**2a-1H**). El proceso de fosforilación de estos polímeros fue llevado a cabo de acuerdo a la literatura (figura 35, página 86), a continuación se presenta el procedimiento empleado para **2a** el cual es el mismo para el resto de los polímeros sintetizados.

A 5g (0.02mol de unidad monomérica) del polímero **2a** purificado y secado a vacío, se disuelve en 8ml de piridina (secada sobre hidróxido de potasio), a la mezcla se le agrega una solución bien agitada de 0.75 ml (0.08mol) de oxiclورو de fósforo (POCl₃) en 2ml de piridina seca, ambas soluciones protegidas de la humedad atmosférica, la mezcla final se calienta a 70°C y se deja 12hrs con agitación moderada. Después del tiempo de reacción el producto es hidrolizado con 800ml de agua destilada y la mezcla se mantiene por 2hrs con agitación. Por último el polímero fosforilado es lavado 2 veces con suficiente metanol para finalmente ser secado con vacío. El producto se obtiene como un duro plástico gris oscuro soluble en DMF y DMS con calentamiento.

6. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE FOSFORILACIÓN

Se prepararan muestras de peso conocido de polímero de trifenilfosfina como referencia externa en un tubo de RMN, utilizando Dimetilformamida deuterada (DMF-d₆) como disolvente, localizando previamente los desplazamientos químicos del fósforo en la muestra y en la referencia. Desde el espectro de ³¹P-RMN se obtiene la relación de moles de fósforo entre los ya conocidos de la referencia externa y los de la muestra por medio de las integraciones de las señales de ³¹P tanto de la referencia como de la muestra, la relación queda establecida por medio de la ecuación siguiente:

$$P_{\text{muestra}} = (P_{\text{ref}} \times I_{\text{ref}}) / I_{\text{muestra}} \quad (6)$$

Donde:

P_{muestra} = No. De moles de fósforo en el polímero fosforilado.

P_{ref} = No. de moles de fósforo en la referencia

I_{ref} = Integral de ³¹P en la referencia

I_{muestra} : Integral de ³¹P en el polímero fosforilado

Dado que para un grado de fosforilación de 100%, el porcentaje en masa de fósforo en la muestra es de 9.25%, el porcentaje de fosforilación se obtiene por medio de la expresión:

$$\% \text{fosforilación} = (\% \text{fósforo} / 9.25) \times 100 \quad (7)$$

Donde:

%fósforo = porcentaje en masa de fósforo en el polímero fosforilado

7. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC)

La capacidad de intercambio iónico de los polímeros fosforilados fue determinada por titulación potenciométrica utilizando una solución de NaCl 2M y una solución valorada de NaOH 0.1N.

Valoración de la solución de NaOH 0.1N. Se pesan 15mg de biftalato de potasio en 3 matraces erlenmeyer y a cada matraz se le adicionan 20ml de agua destilada y dos gotas del indicador fenolftaleina, posteriormente cada solución es titulada con la solución de NaOH previamente preparada; la concentración de la solución de NaOH es determinada por medio de la expresión:

$$N=a/VE \quad (8)$$

Donde:

a = masa del biftalato de potasio (g)

V = volumen de la solución de hidróxido de sodio (L)

E = No. de equivalentes por gramo de biftalato de potasio

N = Normalidad de la solución de NaOH (eq/L)

Determinación del IEC de los polímeros fosforilados. Se pesan 200mg de polímero fosforilado en 3 matraces erlenmeyer y se agregan 20 ml de la solución de NaCl 2M a cada matraz, se agita manualmente cada matraz y la mezcla se deja sellada por 12hrs, al término de las cuales cada solución es titulada con la solución valorada de NaOH, utilizando fenolftaleina como indicadores ácido-base. La capacidad de intercambio iónico de los polímeros fosforilados fue obtenida por medio de la siguiente expresión:

$$\text{IEC} = nV/W \quad (9)$$

Donde:

n = concentración de la solución de NaOH (mmol/ml)

V = volumen de la solución de NaOH (ml)

W = peso de la muestra de polímero fosforilado (g)

8. MEDICIONES.

Las espectroscopias de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C se determinaron utilizando un equipo Varian modelo Unity 300 y Bruker modelo 400, a 300 y 200MHz respectivamente, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) con tetrametilsilano como estándar interno. Para RMN- ^{31}P se utilizó el equipo Bruker modelo Avance 400. La composición real de los copolímeros se calculó a partir de los espectros de resonancia magnética.

Las mediciones por Resonancia Paramagnética Electrónica se llevaron a cabo en un equipo Jeol JES-TE300, utilizando la banda X de la energía de microondas, a 100KHz de modulación, una cavidad cilíndrica del tipo TE_{011} , trabajando a una frecuencia de 9.44GHz. Se realizaron mediciones en sólido y en solución usando CHCl_3 como disolvente. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Para las determinaciones por Espectroscopia Infrarroja (IR), las muestras se prepararon en pastillas de KBr como agente dispersante, en el caso de los polímeros se utilizaron películas o disoluciones en CHCl_3 . las determinaciones se efectuaron en un equipo FT-IR Nicolet modelo 5010P.

Para el cálculo de la resistencia a la tensión σ y el módulo de Young, E, se prepararon películas mediante evaporación de disolvente de una solución de polímero en cloroformo; se realizaron cortes de probetas de acuerdo a la norma ASTM D 1708, las mediciones se hicieron a 25°C y a una velocidad de deformación de 10mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 1125.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en un equipo del tipo Dispositivo de Interferencia Cuántica de Superconducción (SQUID), que funciona mediante el efecto Josephson, marca Quantum Design, modelo MPMS, se trabajó con un campo magnético de 1000Oe (12.4T), con rango de temperatura de 4K a 300K, midiendo la magnetización en emu/cm^3 .

Las mediciones de permeabilidad a gases son realizadas en un equipo experimental de permeación, a una temperatura de 30°C constituido por dos cámaras separadas por la membrana cuyas propiedades de permeación se requieren estudiar. En ambas cámaras se aplica vacío y gas en un tanque con presión cercana a 10atm es suministrado a una de las cámaras (cámara de alta presión). La cámara de baja presión tiene un volumen de 41.498 cm³ y la sección activa de permeación de la cámara es 3.4686cm² con espesor de 129µm, la cámara de baja presión está provista de un censor MKS-722 que registra presiones en el intervalo de 0-10Torr. Los coeficientes de permeabilidad a gases, **P**, son determinados para gases puros con el procedimiento descrito anteriormente. A partir del mismo experimento y utilizando el método del tiempo de retardo son determinados los coeficientes de difusión, **D**, para todos los gases. Los coeficientes de solubilidad, **S**, son calculados a partir del cociente entre los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión.

La Espectroscopia de Masas fue llevada a cabo en un espectrómetro marca JEOL modelo AX505HA, a un tiempo de retención de 0.4min, asignando como pico base el de m/z 165 con rango de salida m/z de 10 a 352.25, a 90.4°C y utilizando el modo de Impacto Electrónico.

El análisis elemental de las muestras se efectuó en un Analizador Elemental marca Fisons EA1108, usando como gas acarreador y de referencia Helio, a un flujo de 120ml/min y 40ml/min respectivamente, temperatura de columna cromatográfica 65°C y del reactor de combustión 1020°C, tiempo de análisis 550min. Se realizaron dos determinaciones con masas 0.921 y 0.868mg.

Las determinaciones de temperaturas de transición vítrea se determinaron por Análisis Termomecánico (TMA) en un equipo DuPont modelo 2100. Las muestras se analizaron en forma de película, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno.

Las mediciones de Análisis Termogravimétrico (TGA) se llevaron a cabo en un equipo TA Instrument modelo 2450, a una velocidad de calentamiento de 10°C

en atmósfera de nitrógeno y con cantidades de muestra que variaban entre 4 y 20mg.

Las determinaciones de pesos moleculares y polidispersidad se realizaron por la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un equipo Waters modelo 150°C utilizando Dimetilformamida (DMF) como eluyente, a 35°C, utilizando estándares de polimetilmetacrilato como referencia.

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Brucker-axs modelo D8-Advance con detector Vantec-1, utilizando un monocromador de Germanio y radiación $K\alpha$ -1 de Cu, las condiciones que se utilizaron fueron: tamaño de paso (2θ) de 0.017 y tiempo de paso de 317.6s. Los resultados fueron procesados utilizando el software Diffract Plus Release 2005.

La determinación de la estructura por Rayos X de monocristal se obtuvieron en un sistema de difractómetro Bruker basado en SMART APEX CCD equipado con tubo de rayos X con blanco de Mo ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) a 298K; la estructura fue resuelta y refinada usando el paquete de software SHELXLT (versión 6.12), usando el grupo espacial $P2_12_12_1$ con $Z = 4$ para la fórmula unidad $C_{18}H_{25}N_2O_3$.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis de polímeros vía Polimerización por Metátesis de apertura de anillo con monómeros de derivados de norbornileno ha resultado ser una vía conveniente para la preparación de materiales para diversas aplicaciones específicas, las cuales se describieron en la sección de fundamentos. De estas, las aplicaciones como membranas para la separación de gases a través de permeación selectiva han cobrado una creciente importancia, dado que es una de las ramas de más rápido crecimiento de la industria en los últimos 30 años, debido a sus bajos requerimientos energéticos y por ende sus bajos costos de inversión comparados con otros procesos de separación.

Se han hecho intentos de usar mono y diésteres del ácido fosfórico como componentes de membranas de conducción protónica, tales sistemas, después de saturación con agua o solventes orgánicos, han exhibido conductividades de 10^{-5} a 10^{-3}Scm^{-1} a temperatura ambiente, desafortunadamente, la gran mayoría de los ésteres de ácido fosfórico sufrieron hidrólisis y después de cierto periodo de tiempo el ácido fosfórico fue gradualmente lavado y eliminado de la membrana. Se ha visto, sin embargo, que los polifosfatos aromáticos mantienen alta estabilidad hidrolítica y pueden también ser usados como membranas de intercambio protónico⁸⁵.

Aunque el uso de catalizadores de metales de transición para la polimerización de monómeros acetilénicos conteniendo radicales es rara, catalizadores de Rh han sido explotados satisfactoriamente para la polimerización de acetilenos monosustituidos conteniendo porciones de radical libre, mientras catalizadores de W y Mo que son bien conocidos para polimerización por metátesis son incapaces incluso de efectuar polimerización de fenilacetileno en presencia de un radical libre estable, presumiblemente debido a su desactivación a causa de los radicales libres. Ha sido reportado que los carbenos complejos de rutenio son inmunes al TEMPO y radicales relacionados y pueden ser previstos como catalizadores adecuados para la síntesis de polinorbornenos poseyendo porciones TEMPO en alta densidad⁸⁶. Radicales Nitroxi tales como el TEMPO

son radicales orgánicos estables bien conocidos que encuentran una gran variedad de aplicaciones en el estudio de conformación y movilidad estructural de sistemas biológicos, atrapador de radicales y como agentes oxidantes⁸⁷. Los polímeros que tienen radicales orgánicos estables han sido también intensamente investigados con respecto a la resonancia del espín electrónico y movimiento molecular y frecuentemente empleados como materiales funcionales tales como estabilizadores poliméricos, oxidantes de alcoholes, y materiales de almacenamiento de carga^{86, 87}.

1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS

Muchos de los polímeros que se han sintetizado vía ROMP, han venido a partir de monómeros derivados de norbornileno, dada su alta reactividad a la metátesis por apertura de anillo. Este monómero bicíclico polimeriza fácil y cuantitativamente sin reacciones intramoleculares secundarias ni subproductos mayoritarios. Los polímeros obtenidos con esta clase de monómeros son generalmente amorfos y con alto peso molecular.

En la síntesis de los monómeros del tipo norbornileno se emplea la reacción de Diels-Alder, con la cual es posible preparar una gran variedad de derivados de norbornilenos a partir de ciclopentadieno y olefinas. Las cicloadiciones [2+4] son llamadas reacciones Diels-Alder. Esencialmente todas las reacciones Diles-Alder son un proceso que se lleva a cabo en un paso en el que seis átomos experimentan un cambio de enlace en el mismo estado de transición, el dieno debe ser capaz de adoptar la conformación *s-cis*. En general estas reacciones tienen una energía de activación alta y una velocidad de reacción baja, pero cuando sustituyentes como C=O o C≡N se unen en forma directa al doble enlace del dienófilo, aumentan su reactividad, y compuestos de este tipo dan rendimientos altos de aductos de Diles-Alder a temperaturas modestas⁸⁷.

La formación de Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico involucra una reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y anhídrido maléico (figura 13), resultando en un producto con dos configuraciones, *endo* y *exo*, de las cuales, es la *exo* principalmente la que posee la mayor actividad para polimerización por metátesis de apertura de anillo, sin embargo el producto mayoritario es el que lleva la configuración *endo*, debido a la interacción existente entre los electrones π del doble enlace en formación y los electrones π del grupo anhídrido.

Existen principalmente dos caminos para la síntesis del isómero *exo*, una es por medio de una isomerización térmica del isómero *endo* y la otra es llevando a cabo la reacción de Diels-Alder a altas temperaturas. Se ha observado que la isomerización térmica no es un método conveniente debido a que solo se puede lograr una relación de isómeros *endo/exo* de 45/50, además de que se requiere del isómero *endo* puro y el procedimiento implica un número excesivo de recristalizaciones, por lo que en el presente trabajo se optó por sintetizar el isómero *exo* a altas temperaturas, se observó que a 190°C, se puede obtener hasta un 90% del isómero *exo* después de dos recristalizaciones de tolueno.

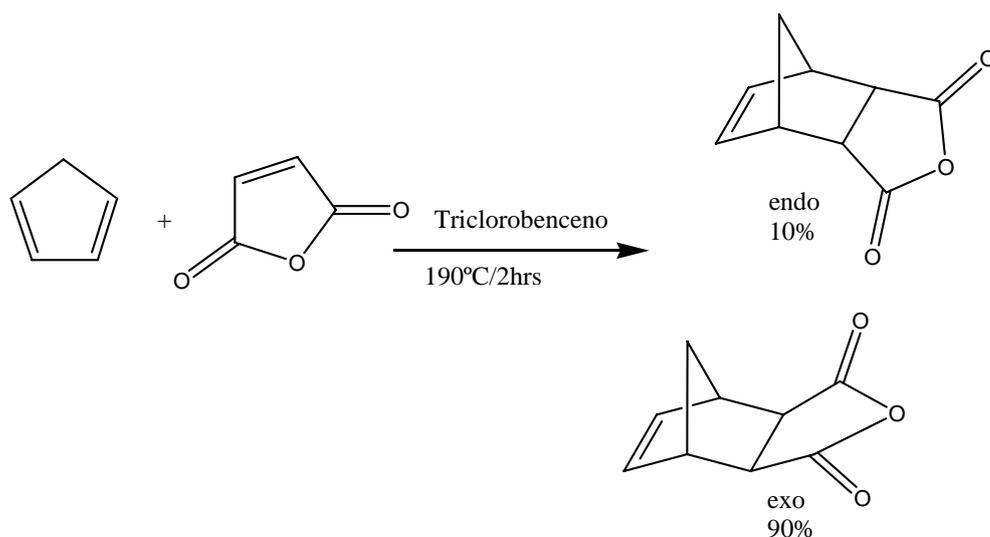


Figura 13. Síntesis del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico.

Se sabe que las señales de los dobles enlaces para los dos isómeros (*exo* y *endo*) se encuentran en posiciones ligeramente separadas una de la otra, por lo que para la determinación del contenido del isómero *exo* fue necesario obtener las integraciones de los protones en esas dos señales (6.32 y 6.34ppm) del espectro de resonancia magnética nuclear de protón (figura 14), y dado que los monómeros del tipo norbornilen dicarboxiimida son más activos hacia la metátesis cuando se encuentran en su forma isomérica *exo*, fue muy importante obtener anhídrido de norbornileno con un alto contenido de éste isómero⁸⁹. Experimentalmente se logró conseguir un 86% de isómero *exo* por un 14 del *endo*.

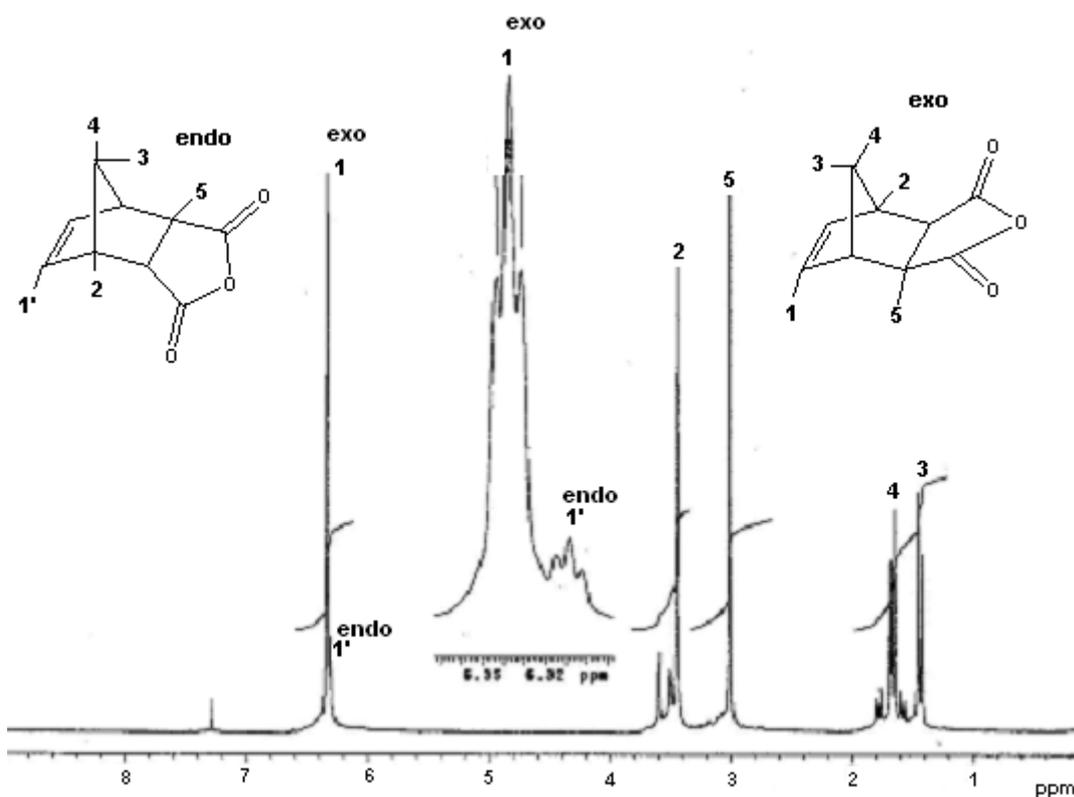


Figura 14. Espectro de ¹H-RMN del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico.

Posterior a la síntesis del anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico, y tomando a éste compuesto como material de partida, se procedió a la síntesis de los monómeros N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida y N-(4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil))-norbornilen-5,6-dicarboxiimida según se describe en el esquema de la figura 15.

Entre la amplia gama de monómeros derivados de norbornilenos que se han sintetizado, el N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida tiene la ventaja de ser un monómero fácil de preparar, con alto rendimiento y dado que la amina de partida (4-aminofenol) es relativamente barata en comparación con otras aminas, la síntesis total es un proceso barato.

Uno de los inconvenientes en la preparación de este monómero se encuentra en la baja solubilidad de la 4-aminofenol en la gran mayoría de los disolventes orgánicos utilizados en síntesis orgánica, lo que implica que tanto el tiempo como la temperatura de reacción en la síntesis del ácido ámico correspondiente se incrementen con respecto al usado para la síntesis con otras aminas no aromáticas, este efecto puede estar influenciado por la polaridad especial que le proporciona el grupo -OH fenólico al tratarse de un grupo electroattractor que deslocaliza los electrones del grupo -NH₂ y generar formas de resonancia dipolares que contribuyen a la estabilidad del compuesto; esto produce una baja densidad electrónica en el nitrógeno, reduciendo su carácter nucleofílico.

La consecuencia de estos efectos es que la reacción de formación del ácido ámico no sea instantánea como ocurre con otro tipo de aminas, y que sea requerida una temperatura de 60 a 70°C, así como un tiempo de 3 a 4hrs para completar la reacción con un rendimiento menor que el obtenido con otras aminas.

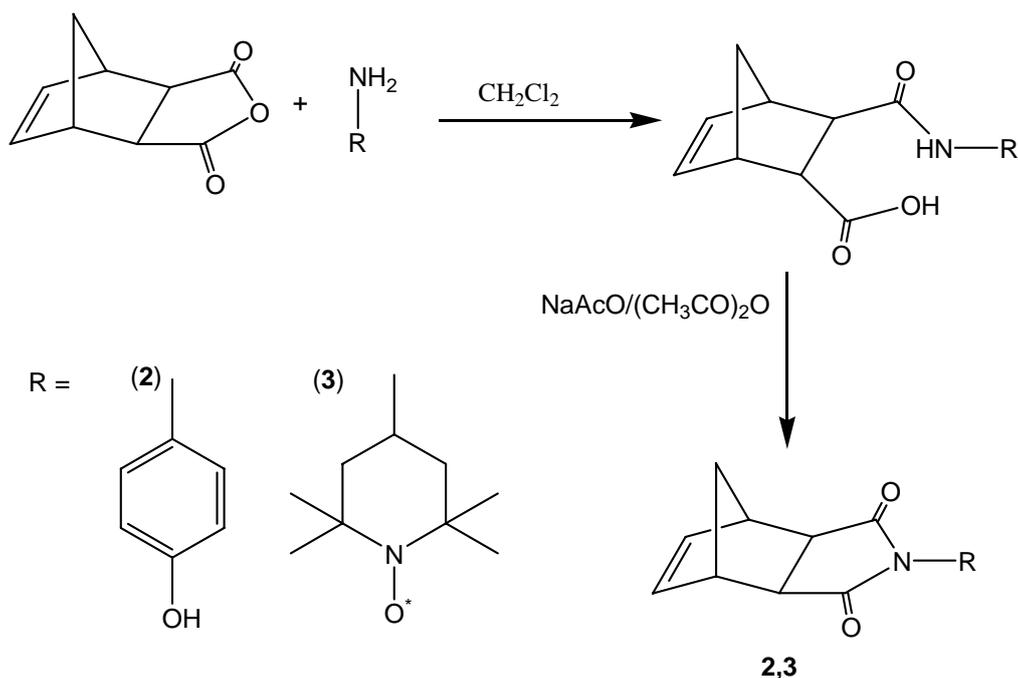


Figura 15. Síntesis de monómeros.

A pesar de que tanto los monómeros **2** y **3** son sintetizados mediante la misma ruta de reacción, estos tienen propiedades físicas y químicas muy distintas entre si; la 4-amino-TEMPO, que es la amina de partida para el monómero **3**, es un radical libre muy estable dado que los 4 grupos metilo de los carbonos α al nitrógeno realizan una excelente protección al grupo nitróxido por efectos estéricos. Esta amina tiene la peculiaridad de ser un sólido cristalino a temperaturas debajo de 0°C, sin embargo a temperatura ambiente el compuesto licua para convertirse en líquido, por lo que se trabajó como un líquido, a diferencia del 4-aminofenol, material de partida para el monómero **2**, el cual es sólido a temperatura ambiente. La síntesis de **3**, sin embargo, es más costosa que la de **2** debido a la gran diferencia de costos entre las aminas de partida. La formación del ácido ámico del monómero **3** no fue visible debido a que éste no precipitó como el de **2**, por lo que la reacción debió seguirse por cromatografía en capa fina.

La reacción de imidización es aquella con la cual se cierra el anillo del ácido ámico por eliminación de una molécula de agua; es decir, es una deshidratación. Debido a que la estructura del monómero **3** contiene un radical libre TEMPO, el cual a temperaturas cercanas a 90°C pierde su estabilidad para dar lugar a reacciones de adición a dobles enlaces, fue necesario utilizar una temperatura inferior que para el monómero **2**, compensando esto con un alargamiento en el tiempo de imidización, de ésta manera se conserva la estabilidad del radical. En la etapa de precipitación, a diferencia de **2**, el monómero **3** requirió que se neutralizara el medio ácido para precipitar, sin embargo los rendimientos para ambos monómeros fueron muy similares. La presencia del grupo Nitróxido en ciertos compuestos orgánicos les confiere a estos una gran polaridad, dada principalmente por el átomo de Oxígeno, esto le otorga a los compuestos que contienen este grupo una gran solubilidad en disolventes polares e incluso poco polares, ésta es la razón por la que el ácido ámico resultó muy soluble en diclorometano, el disolvente de la reacción.

Debido a la estructura de radical libre, no se puede determinar una estructura para el monómero **3** por medio de RMN debido a que se puede presentar el fenómeno de Polarización Nuclear Dinámica Inducida (CIDNP en inglés) en el cual algunas señales son aumentadas de manera positiva y otras de manera negativa por efectos del radical involucrado, asimismo, como el momento magnético del electrón es superior al del núcleo, se observan espectros con bandas anchas que dificultan la identificación de todos los protones; tal circunstancia obliga recurrir a un análisis alterno, que en éste caso se hizo por medio de Análisis Elemental, Espectroscopia de Masas, Difracción de Rayos X de monocristal, Espectroscopia Infrarroja y Resonancia Paramagnética Electrónica. En la tabla 2. Se encuentran los valores experimentales del Análisis Elemental comparados con los valores teóricos del contenido de C, N y O en la muestra del monómero **3**. Se observa una gran similitud de los valores experimentales con los teóricos. La pureza de este monómero fue confirmada por la medición del punto de fusión, el cual tuvo un único valor de 120-121°C, y por cromatografía en capa fina, teniendo un R_f de 0.3 (silica gel, hexano:acetato de etilo 9/1 v/v).

Elemento	% Teórico	1er análisis (0.921mg)	2o análisis (0.868mg)
N	8.83	8.74	8.74
C	68.11	68.04	68.2
H	7.94	7.77	7.86

Tabla 2. Porcentajes teórico y experimental de N, C e H presentes en el monómero 3.

El espectro de masas muestra el pico de ion molecular m/z ($[M]^+$) (ver anexos) a 317, que corresponde a la masa molecular del monómero **3** (317.7 u.m.a.), con un $[M+1]^+$ y $[M+2]^+$ debidos a efectos isotópicos del nitrógeno y oxígeno, el pico base se encontró a 165. Se encontró además un pico a $[M-28]$ debido a la pérdida de N-O. Del espectro de FT-IR del monómero (ver anexo) observan las señales correspondientes de la absorción del grupo imida ($1701, 1766\text{cm}^{-1}$), del grupo N-O (1365cm^{-1}) y la absorción a 3060cm^{-1} para los dobles enlaces del monómero.

Debido a la imposibilidad de efectuar un análisis de ^1H -RMN del monómero **3**, se investigaron otras formas de realizar una determinación estructural de este monómero, y dado que éste monómero cristalizó en forma de pequeñas agujas, color naranja, se realizaron pruebas para su posible determinación por Difracción de rayos X de monocristal, las cuales resultaron exitosas. Se logró la extracción de un cristal de dimensiones $0.4222 \times 0.374 \times 0.096\text{mm}$ con el que se realizó el análisis cristalográfico del cual se logró la determinar que la celda unidad del cristal del monómero **3** corresponde a un sistema ortorrómbico, con constantes de celda $a = 10.73\text{Å}$, $b = 11.23\text{Å}$ y $c = 14.099\text{Å}$, la densidad calculada para este monómero fue de 1.241g/cm^3 . El refinamiento y resolución de la estructura para **3**, mostrado en el diagrama ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) de las figuras 16 y 17 revelaron que el cristal está constituido por el isómero *endo* en 45% y el isómero *exo* en 55%.

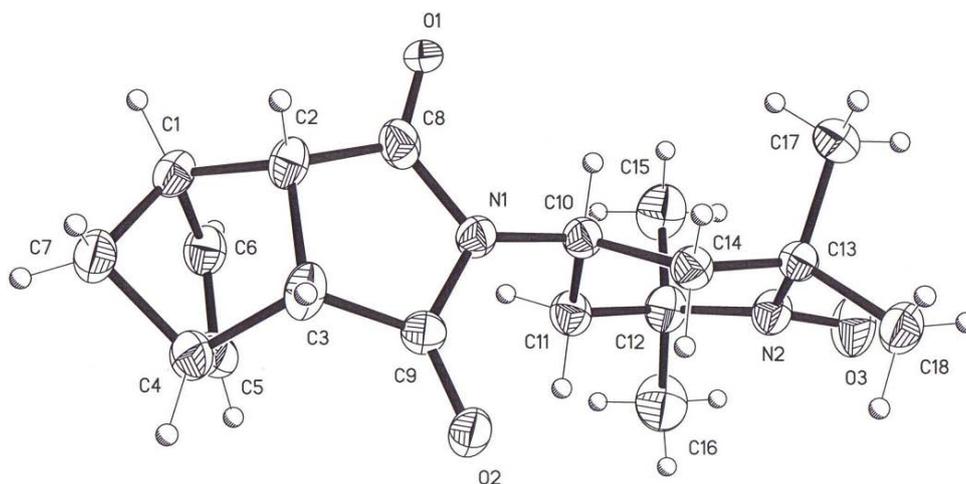


Figura 16. Diagrama ORTEP del isómero *exo* del monómero 3

Según las distancias de enlace encontradas, el enlace N-O del nitroxilo (1.284Å) tiene una distancia intermedia entre la distancia del C-O del carbonilo (1.2Å) y del enlace C-N de la amida (1.48Å), este comportamiento intermedio en las distancias de enlace confirma la contribución de las formas canónicas del radical TEMPO dentro de la molécula (figura 19), en las cuales el radical libre se acopla tanto al átomo de nitrógeno como al de oxígeno, reduciendo la distancia de enlace por la compartición de electrones.

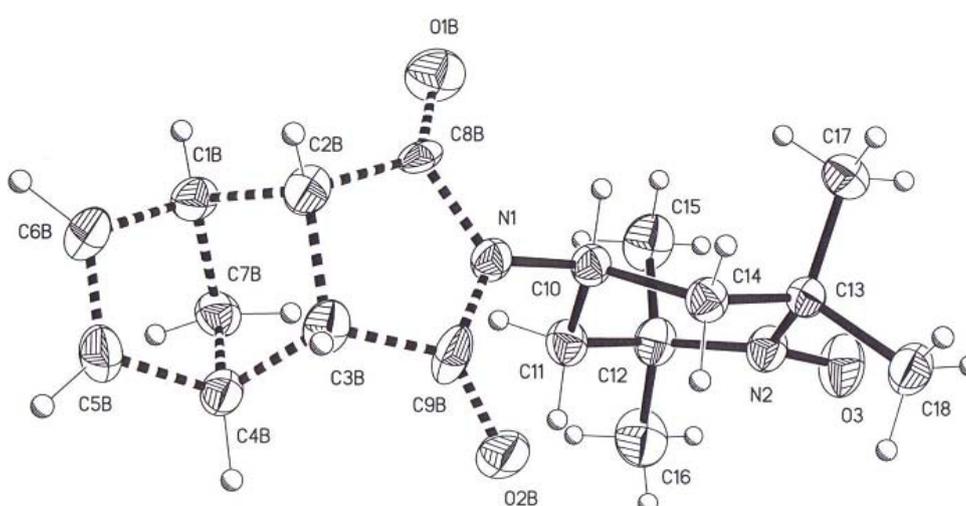


Figura 17. Diagrama ORTEP del isómero *endo* del monómero 3

El análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica del monómero **3** en cloroformo (figura 18) mostró un patrón de desdoblamiento hiperfino típico para un acoplamiento con Nitrógeno con un factor g de 2.0063 a un campo de 334.296 mT y una constante de acoplamiento hiperfino A de 1.6 mT, como la existente en el grupo TEMPO; este comportamiento varía con la concentración, sin embargo la apreciable simetría de las señales indica que no existe interacción entre los electrones desapareados de las moléculas de monómero. El triplete observado en este espectro obedece a la regla $2nI + 1$ donde n es el número de núcleos e I el número de espín nuclear del Nitrógeno.

Dado que teóricamente existe por cada molécula de monómero un radical libre, la concentración de estos radicales es proporcional a la concentración del monómero; experimentalmente se encontró una concentración de 2.7×10^{20} electrones desapareados por gramo de monómero, esto equivale a tener un electrón desapareado por cada siete moléculas de monómero; esto en parte se debió a que debido a la alta concentración de radicales, y a la inexistencia de un estándar con una concentración similar de estos, ocasionó que fuera necesaria una extrapolación de los datos de los estándares existentes y como resultado un cálculo menos exacto al que se realizaría con un estándar más adecuado; sin embargo, también es posible que durante el proceso de síntesis, algunos de los radicales libres hayan sido aniquilados por la protonación del oxígeno del grupo nitroxilo, reduciendo la concentración de radicales en la muestra.

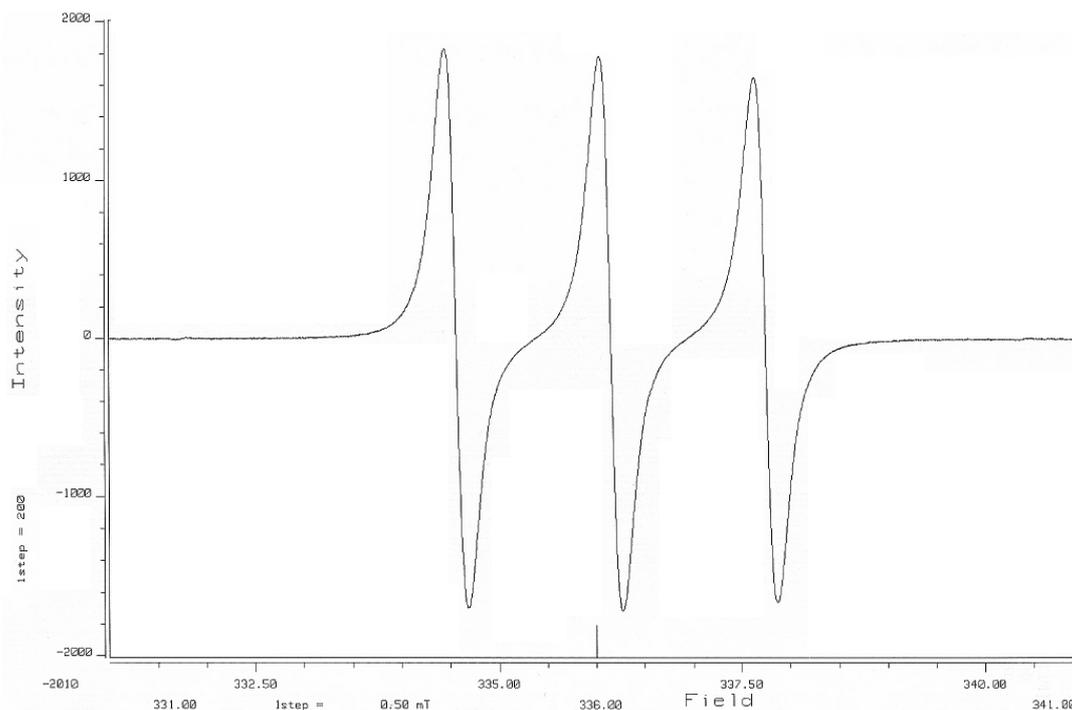


Figura 18. Espectro de RPE del monómero 3 en CHCl_3

Se sabe que las constantes de desdoblamiento hiperfino sobre el nitrógeno son sensibles a la polaridad del disolvente, y dependiendo de esta polaridad las estructuras posibles para el radical TEMPO tienen las formas mostradas en la figura 19. Mientras más polar es el disolvente, mas favorecida la estructura II, en la que el átomo de oxígeno soporta la densidad electrónica y el nitrógeno el espín (ver figura 8).

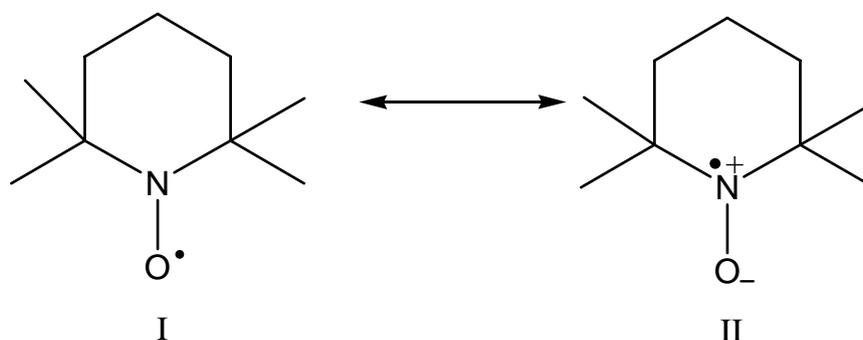


Figura 19. Estructuras canónicas del radical TEMPO.

El patrón de desdoblamiento de niveles energéticos encontrado en la figura 18 muestra un acoplamiento de espín con un átomo de nitrógeno según la literatura, y puesto que se usó cloroformo como el medio, se deduce que la forma predominante del radical en el monómero **3** es la forma canónica II de la figura 19.

La figura 20 muestra el espectro de RPE del monómero **3** en fase sólida, el cual muestra un singulete con una de sola línea debido al acoplamiento dipolar causado por la fuerte interacción entre los espines de cada molécula de monómero. Dado que no es posible determinar las constantes de acoplamiento hiperfino ni los patrones de desdoblamiento de señales, no es posible hacer algún tipo de determinación estructural con éste tipo de espectros; sin embargo, por el valor de g del espectro desacoplado se sabe que se trata de un radical orgánico, y dado que el espectro desacoplado no muestra interferencia causada por otro desdoblamiento, sabemos que se trata de una sola especie paramagnética la que existe en la muestra de monómero.

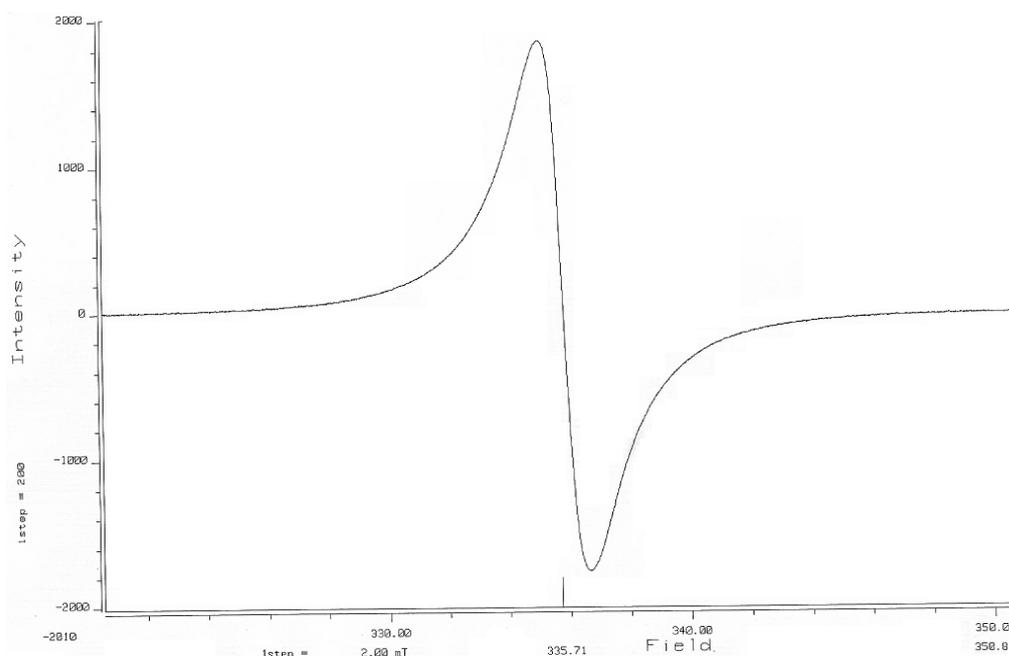


Figura 20. Espectro de RPE del monómero 3 en fase sólida

Para la elucidación de la estructura del monómero **2** se utilizó principalmente el espectro de RMN de ^1H (figura 21) y ^{13}C (anexos). El espectro de hidrógeno mostró nítidamente las señales correspondientes a los protones olefínicos (6.34ppm), aromáticos (7.21-7.31ppm), los protones alifáticos del norbornileno (3.9, 2.8, 1.43-1.47ppm) y el protón del hidroxilo fenólico (2.3ppm), éste último con la peculiaridad de observarse a un campo más alto de lo que comúnmente se hallan en un espectro de RMN, tal desplazamiento es consecuencia de la protección proporcionada por el nitrógeno de la dicarboxiimida, presente en la posición *para* al hidroxilo, el cual dona densidad electrónica al anillo aromático, haciendo que el $-\text{OH}$ mantenga su densidad electrónica con mayor fuerza.

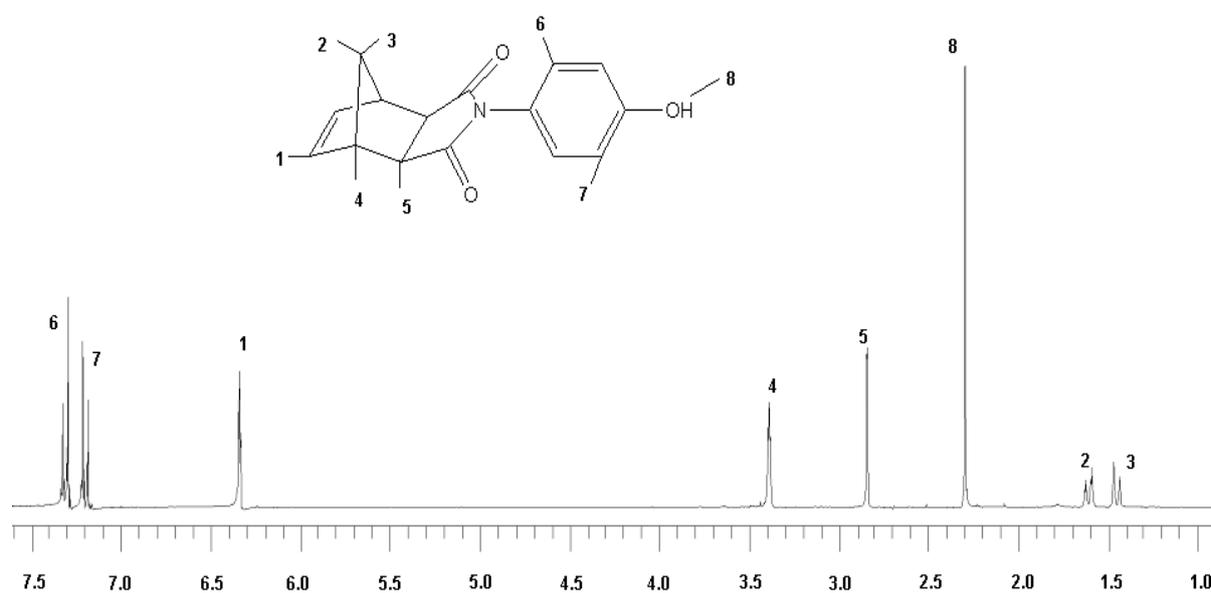


Figura 21. Espectro de ^1H -RMN del monómero **2**.

2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS

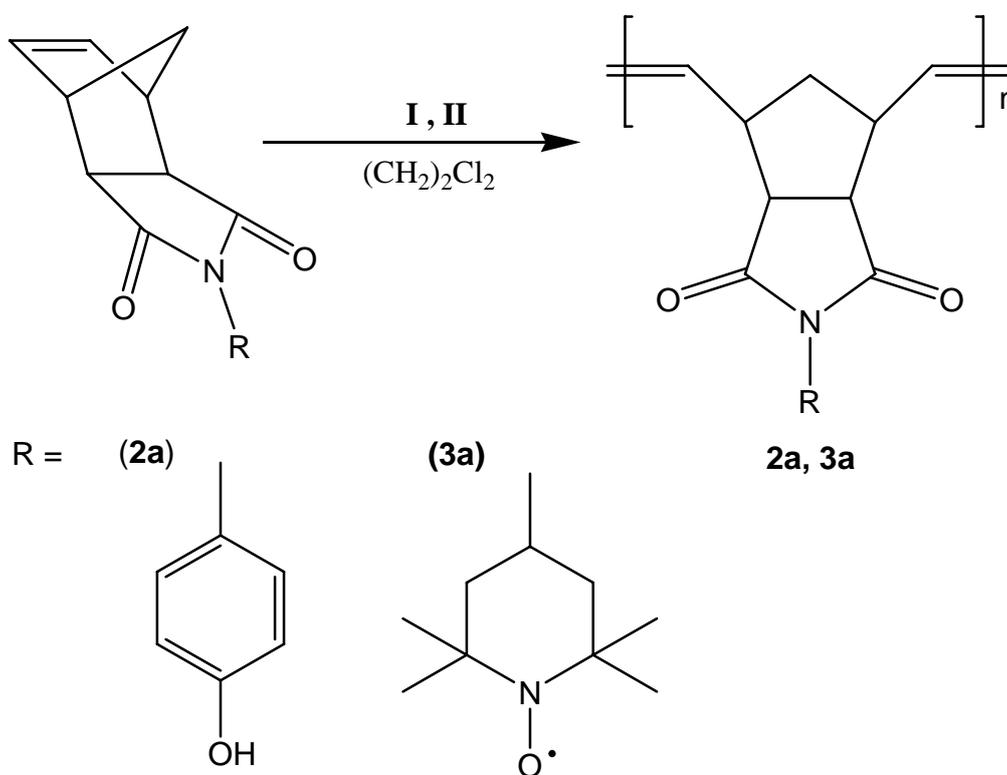


Figura 22. Síntesis de los polímeros 2a y 3a.

Después de la síntesis de los monómeros N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**2**) y N-(4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametipiperidil))-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**3**) con alto contenido en el isómero *exo*, se procedió a su respectiva homopolimerización (figura 22) utilizando los catalizadores **I** y **II**, de acuerdo a la tabla 3 manejando relaciones molares monómero:catalizador 1000:1 y como medio dicloroetano.

Los dos monómeros aquí reportados poseen propiedades físicas químicas ampliamente distintas, derivadas de los grupos R colgantes, comenzando por el hecho de que **3a** contiene un radical libre estable (TEMPO); esta diferencia en propiedades de los monómeros **2** y **3** produce de igual forma diferencias en sus respectivos homopolímeros. La ruta de síntesis de estos homopolímeros,

sin embargo, es esencialmente la misma que la utilizada para homopolímeros de la familia norbornilen dicarboxiimidaz; no obstante, y dadas las diferencias en solubilidad de estos dos monómeros, el monómero **3** no requirió que fuera elevada la temperatura para disolverse inmediatamente en diclorometano; sin embargo, para disolver el monómero **2** fue necesario elevar la temperatura de la disolución hasta 50°C para lograr una disolución total.

Monómero	Catalizador ^c	[Mon] mol/L	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Mn x10 ⁻⁵	Mw/Mn
2^a	I	1	2.5hrs	95	1.8	1.3
2^a	I	0.7	1.5hrs	97	1.6	1.5
3^b	I	1	20min	98	2.0	1.2
3^b	II	1	5min	98	2.1	1.4

^a Temperatura de reacción: 50°C

^b Temperatura de reacción: T. amb.

^c Relación molar mon:catalizador 1000:1

Tabla 3. Condiciones de polimerización de los monómeros 2 y 3

El rendimiento logrado con el catalizador de Grubbs de la 1^a generación (catalizador **I**) es muy alto a concentraciones del orden de 1M o superiores, por lo que se trabajó a una concentración 1M, dando un rendimiento prácticamente cuantitativo. Dado que el catalizador de Grubbs de la 2^a generación sólo es estable hasta 45°C, éste no se utilizó para polimerizar el monómero **2**.

Los pesos moleculares tanto de **2a** como de **3a** se encontraron en el orden de 10⁵ y con estrechas polidispersidades, esto muestra que en ambos casos, el catalizador no interaccionó con otras regiones de las moléculas de monómero, originando subproductos de reacción, tales como oligómeros de bajo peso molecular.

Debido a que fue imposible la determinación estructural del polímero **3a** por RMN, se utilizaron las señales en el infrarrojo como el medio para determinar los grupos funcionales presentes. El espectro de infrarrojo de **3a** (ver anexos) muestra básicamente las mismas señales que su respectivo monómero **3**, excepto que la banda de 3457cm^{-1} correspondiente a la absorción del grupo N-R, de la imida, se torna fuerte a comparación de la pequeña banda encontrada en el espectro de monómero.

El análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica del polímero **3a** muestra una clara diferencia en la forma de las señales de desdoblamiento hiperfino (figura 23) con respecto a las del espectro de RPE del monómero (figura 18), esto debido a que a pesar de tratarse de la misma especie, la molécula de polímero posee unidades monoméricas con un radical libre cada una, repitiéndose estas en un orden de 10^3 veces, lo que provoca una mayor interacción espín-espín; a pesar de ello el patrón de triplete que se observa en el espectro de RPE del monómero **3** también es apreciable en el de **3a**. Asimismo el factor g de polímero y monómero fue prácticamente el mismo (2.0063 y 2.0062 respectivamente) a un campo igualmente similar. El espectro del polímero en sólido tiene las mismas características que el de monómero. Para **3a** se encontró una concentración de electrones libres por gramo de 2.3×10^{20} electrones libres por gramo, valor muy similar al encontrado en el monómero **3**, lo que corresponde en este caso a tener 8 unidades monoméricas por electrón desapareado, esto muestra que durante la polimerización de **3** no hubo aniquilación de radicales debido a protonación del grupo nitroxilo.

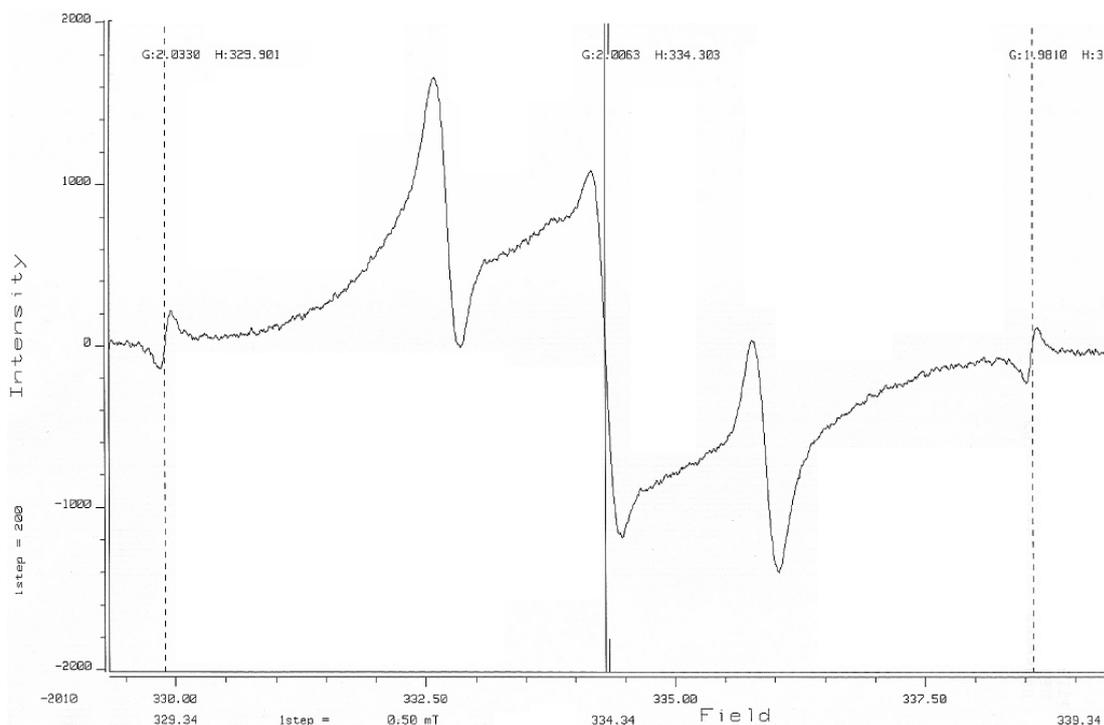


Figura 23. Espectro de RPE del polímero 3a en cloroformo.

El análisis de susceptibilidad magnética del polímero **3a** realizada en un equipo SQUID, mostró un típico comportamiento paramagnético para este polímero (figuras 24 y 25). De la figura 24 se observa cómo la magnetización del polímero decae de una manera exponencial de segundo orden, típica de un paramagneto tipo Curie, ya que éste es el tipo de magnetismo resultado de la presencia de átomos con electrones desapareados⁶⁴, como lo es el grupo nitroxil del TEMPO. En la figura 25 es posible observar que el polímero **3a** obedece la ley de Curie (ecuación 3. véase sección de fundamentos), dado que la curva parte del origen, el polímero **3a** no exhibe una temperatura Weiss (θ), a la que se le pueda asociar un comportamiento ferro o antiferromagnético. Debido a los anteriores resultados, sería posible la inserción de una unidad de acoplamiento ferromagnético en la estructura del polímero que pudiera estabilizar y hacer que los momentos magnéticos de los electrones libres se alinearan en la dirección de un campo magnético para imprimir un

comportamiento ferromagnético en un polímero sintetizado vía metátesis de olefinas como **3a**.

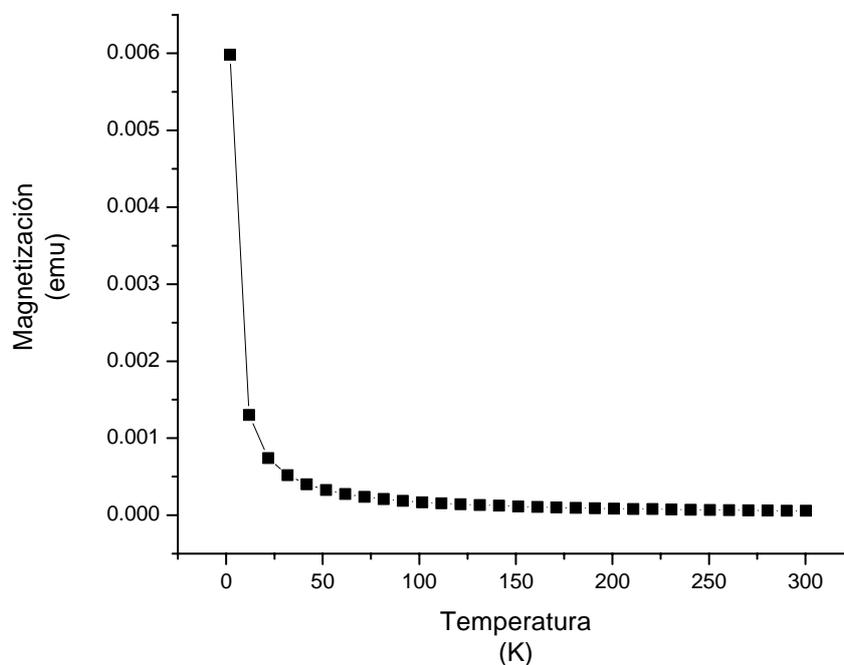


Figura 24. Susceptibilidad de 3a como función de la temperatura

La constante de Curie (C) calculada mediante la pendiente de la recta de la gráfica 2 fue de 0.394, este valor es utilizado para el cálculo del número de espín que está participando en el comportamiento magnético, de este cálculo se encontró que el comportamiento es típico de espines con número cuántico de $1/2$.

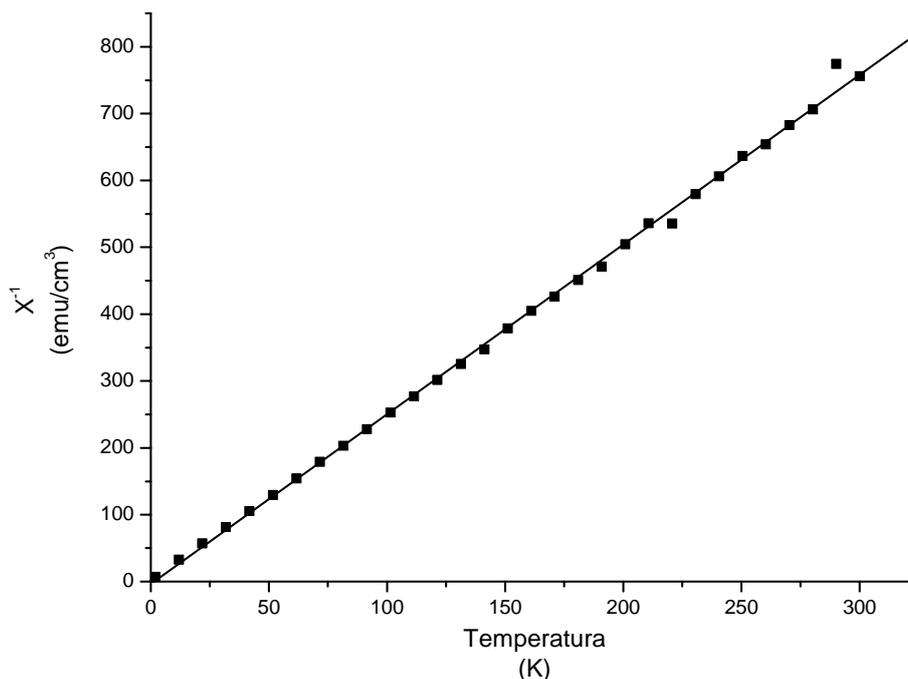


figura 25. Inverso de χ como función de la temperatura

La caracterización del polímero **2a** se realizó principalmente por ¹H-RMN. El espectro de la figura 26 muestra que la señal en 6.3 para los protones del doble enlace del monómero (figura 21), desapareció para dar lugar a dos nuevas señales de protones olefínicos para los dobles enlaces formados durante la reacción de metátesis (5.6 y 5.8ppm). La mayoría de los polímeros preparados utilizando catalizadores a base de rutenio, se obtienen con un alto contenido de dobles enlaces en configuración *trans*, esto se pudo constatar por las señales en 5.8ppm que muestra según la literatura⁹⁰ las señales para éste tipo de protones, quedando la señal en 5.6ppm para los protones olefínicos de configuración *cis*, la relación resultante de estas dos configuraciones es de 84% *trans* por 16% *cis*. El predominio de la configuración *trans* en los protones olefínicos de la cadena principal del polímero le proporciona una conformación especial que tiene un efecto directo sobre algunas propiedades como la solubilidad y permeabilidad a gases.

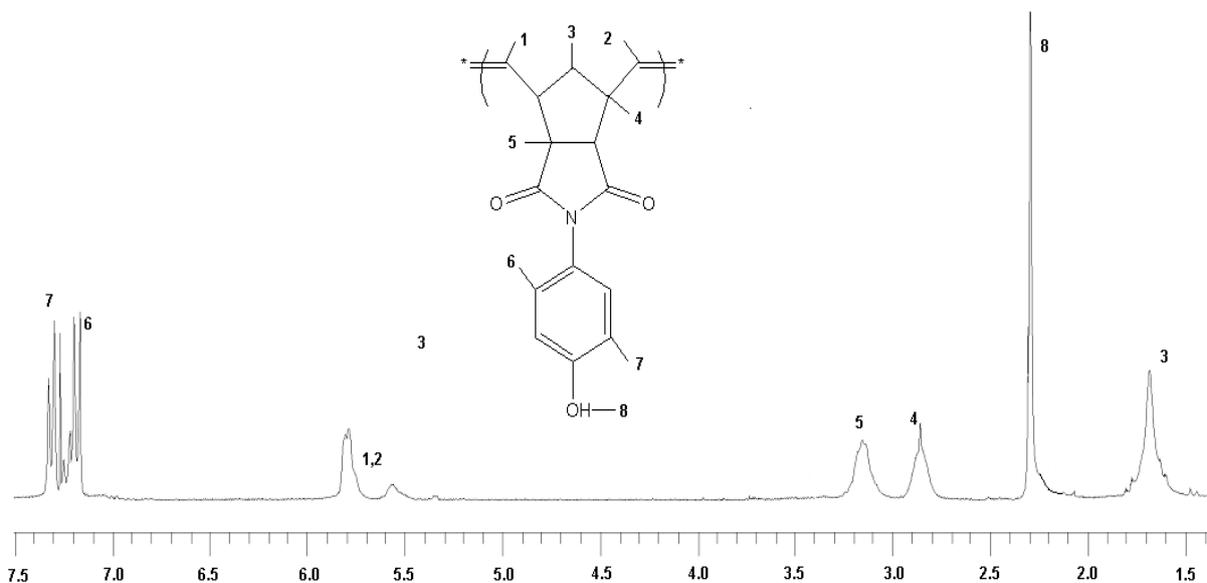


Figura 26. Espectro de ¹H-RMN del polímero 2a

El polímero **3a** muestra una alta temperatura de transición vítrea 190°C (ver anexos), en cambio **2a** muestra una Tg de 140°C, por lo que el polímero **3a**, a pesar de contener un radical libre, es térmicamente más estable que **2a**. Asimismo **2a** exhibe una temperatura de descomposición (Td) de 390°C, lo que

demuestra la alta estabilidad térmica de éste polímero; sin embargo, la Td del polímero **3a** es de solo 350°C, esto debido a que el polímero **2a** es un polifenol susceptible a degradación oxidativa y por lo tanto menos estable al aumento de temperatura en condiciones oxidativas el grupo piperidil de **3a**

De igual forma, el polímero **2a** mostró muy buenas propiedades mecánicas, al observarse una resistencia a la tensión de 52MPa y un modulo de Young de 1400MPa para este polímero, mientras el polímero **3a** mostró una resistencia mecánica ligeramente menor, con un módulo de Young de 1220MPa y una resistencia a la tensión de 45MPa, esto demuestra que el radical libre presente en cada unidad monomérica no tiene un efecto neto sobre las propiedades mecánicas; es la estructura y las energías de enlace, además del peso

molecular lo que determina la estabilidad y resistencia mecánica de estos polímeros principalmente.

El mecanismo general planteado para la síntesis de los polímeros vía Metátesis por apertura de anillo se describe la figura 27 para el catalizador I, tal mecanismo fue planteado por Grubbs y colaboradores y ha sido ampliamente estudiado; como se ha descrito, la rapidez de la polimerización depende de la velocidad con la que la fosfina es disociada del complejo, y de la estabilidad del intermediario reactivo que se forma, por lo que debido a que el grupo heterocíclico del catalizador II ofrece mejor estabilidad a este intermediario, éste es más activo a la metátesis que el catalizador I (ver figura 11). Según los resultados mostrados de la caracterización del polímero **3a**, no se observó algún tipo de interacción entre la estructura de radical libre y el centro activo del catalizador, que llevara a una desactivación de éste, con lo cual se manifiesta el uso potencial y la factibilidad de la utilización de este tipo de catalizadores de polimerización para la síntesis de polímeros poseyendo grupos TEMPO utilizando iniciadores del tipo carbeno de rutenio, con alta estabilidad térmica, resistencia mecánica y peso molecular elevado.

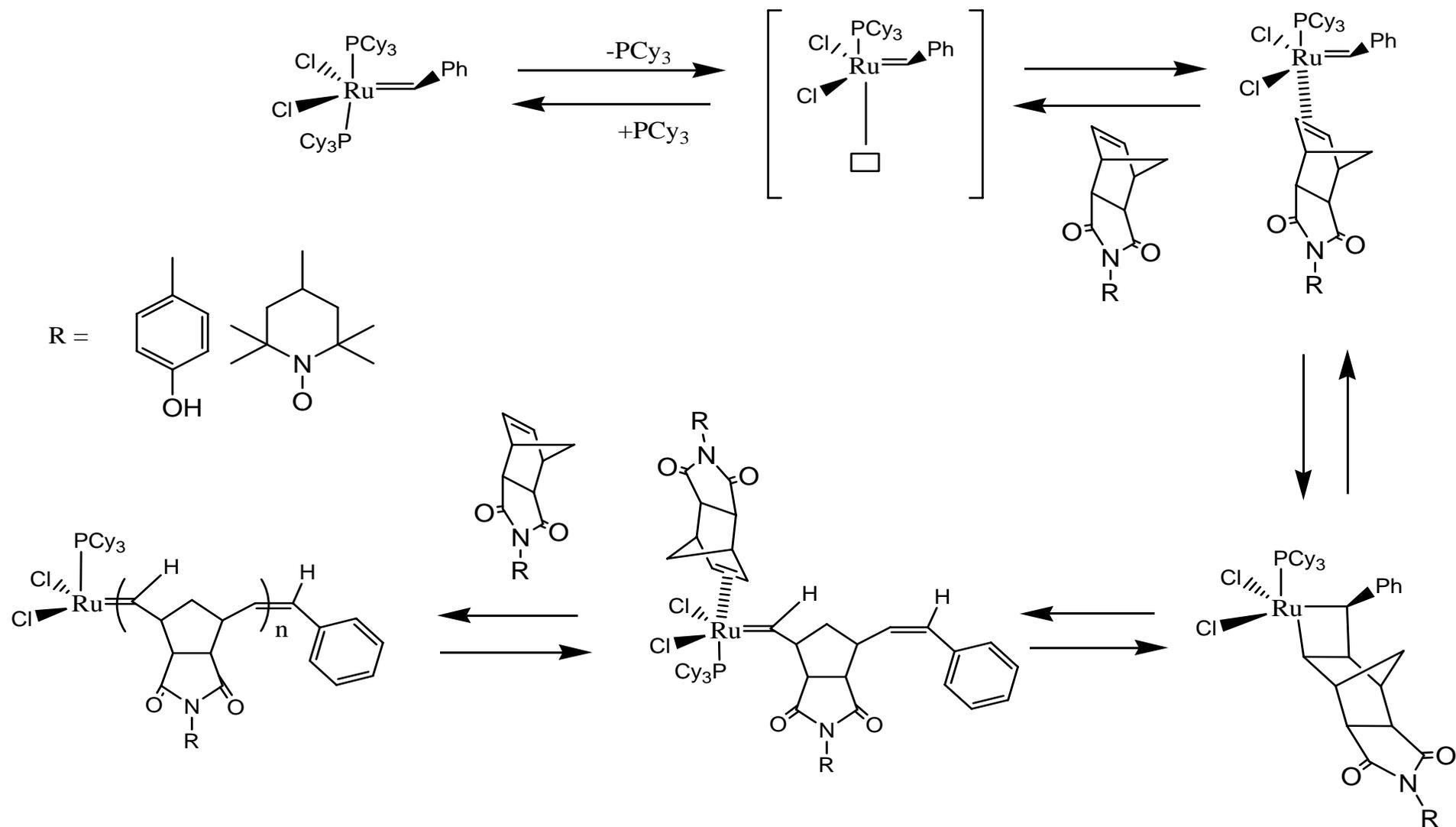


Figura 27. Mecanismo de polimerización de los polímeros 2a y 3a.

3. SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS

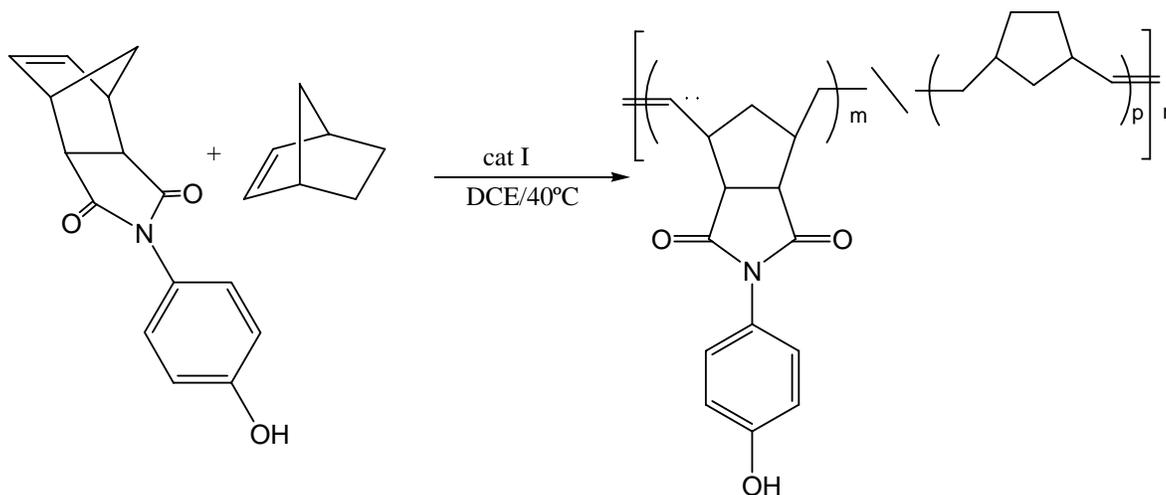


Figura 28 Síntesis de copolímeros.

Se sintetizaron tres copolímeros del N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**2**) con Norbornileno (**NB**) a tres diferentes relaciones molares (50:50, 70:30, 30:70), con la finalidad de estudiar el efecto de la adición de Norborneno sobre las características del polímero final (figura 28). La tabla 4 muestra las condiciones en las que se llevaron a cabo las copolimerizaciones.

La velocidad de las reacciones de copolimerización aumenta considerablemente cuando el co-monómero es altamente activo a la metátesis, tal como lo es el Norborneno; experimentalmente la mezcla de reacción se vuelve viscosa al poco tiempo de haber adicionado el catalizador, volviéndose cada vez más rápidas cuando el contenido de NB es superior al de monómero **2**, esto debido a la alta reactividad del norborneno comparada con la de **2**.

Copolímero ^{a,b}	Relación molar 2:NB	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Mn x10 ⁻⁵	Mw/Mn
2a-1	50:50	10min	99	1.2	2.2
2a-2	70:30	15min	99	1.7	2.1
2a-3	30:70	5min	97	0.9	1.75

^a Relación molar mon./cat. 1000/1, usando el catalizador I

^b Temperatura de reacción: 40°C

Tabla 4. Condiciones de copolimerización.

De la tabla 4 se observa que al aumentar la cantidad de norborneno a la mezcla, la reacción procede con mayor rapidez, dado que este monómero es sumamente activo a la metátesis; asimismo se observa que la polidispersidad del copolímero aumenta cuanto mayor es la cantidad de NB, ya que a una mayor velocidad de polimerización, la formación de cadenas es más aleatoria y se produce una mayor disparidad de tamaños moleculares; se observa también que el aumento en la cantidad de NB produce un mayor peso molecular promedio número, provocado asimismo por la alta velocidad de conversión.

La composición experimental de los copolímeros fue obtenida por medio de los espectros de ¹H-RMN como el de la figura 29, haciendo uso de las integraciones de las señales de dobles enlaces, correlacionando éstas con las de las señales de protones aromáticos del monómero **2**, los resultados (tabla 5) muestran que las composiciones están muy cerca de los valores esperados, lo cual señala que hubo una conversión completa de ambos monómeros en las copolimerizaciones.

Copolímero	Composición teórica	Composición Experimental ^a
2a-1	50:50	47:53
2a-2	70:30	67:33
2a-3	30:70	36:64

a) Determinada por ¹H-RMN

Tabla 5. Composiciones teórica y experimental de los copolímeros sintetizados.

Uno de los efectos más importantes del contenido de **NB** sobre la estructura de los copolímeros sintetizados fue el que tuvo lugar sobre la configuración de los dobles enlaces formados, dado que al aumentar la cantidad de **NB** en el copolímero, la relación de las dobles ligaduras *trans* con respecto a las *cis* en las señales olefínicas de la unidad monomérica de **2** disminuye en relación con la del homopolímero **2a**, esto se puede observar desde sus espectros de ¹H-RMN (ver anexos), sin embargo, la relación de dobles enlaces *trans* con los dobles enlaces *cis* de la unidad de **NB** permanece casi intacta, como lo muestra la tabla 6. Esto demuestra que existe un claro efecto del co-monómero de Nobornileno sobre la configuración total del copolímero, debido posiblemente a que el norbornileno es un monómero pequeño en comparación con **2** y altamente reactivo a la metátesis, tales características causan que exista una mayor preferencia hacia la configuración *cis*.

copolímero	Relación molar 2:NB ^a	Configuración de dobles ligaduras Monómero 2 ^b		Configuración de dobles ligaduras NB ^b	
		<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
2a-1	50:50	45	55	87	13
2a-2	70:30	58	42	88	12
2a-3	30:70	30	70	88	12
2a	100:0	84	16	-----	-----

a) Composición teórica

b) Calculadas por ¹H-RMN

Tabla 6. Composición de las dobles ligaduras *cis* y *trans* en los copolímeros sintetizados.

En la figura 29 se muestra el espectro de ¹H-RMN del copolímero **2a-1**, uno de los copolímeros sintetizados. Se pueden apreciar claramente en este espectro las diferencias en las configuraciones de las dobles ligaduras en la unidad monomérica del monómero **2** y la del **NB**, las cuales se encuentran resumidas en la tabla 6; asimismo, es posible observar que la inserción de norbornileno a la mezcla de polimerización no modifica la posición de las señales del monómero **2a**; sin embargo, tanto los protones en posición 4 como los 3 y 11 (figura 29) de ambas unidades monoméricas se traslapan entre sí, dando lugar a dos señales simples.

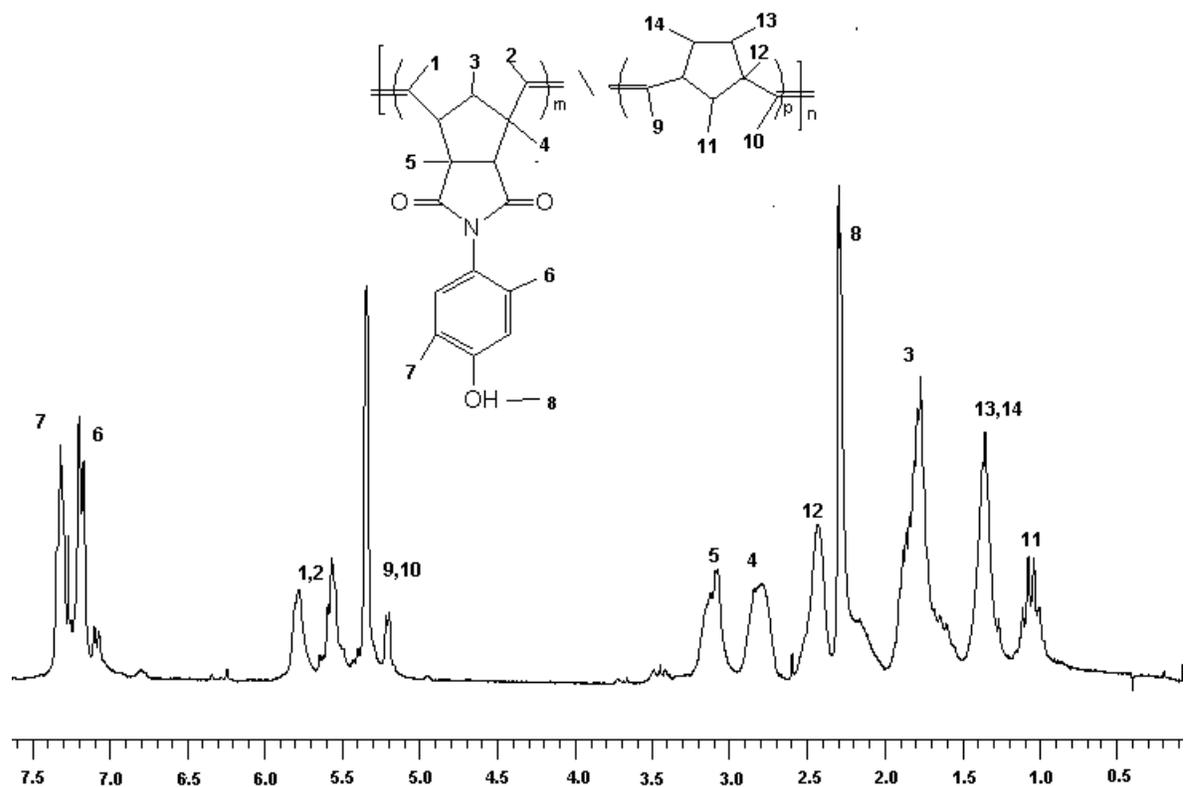


Figura 29. Espectro de ¹H-RMN del copolímero 2a-1.

La tabla 7 muestra las temperaturas de transición vítrea y de descomposición encontradas en los copolímeros sintetizados, se observaron en los termogramas dos valores de T_g, uno que tiende al valor de la T_g del polinorbornileno (55°C) y otro que se aproxima a la del homopolímero **2a** (poli-N-(4-hidroxifenil)-norbornilendicarboxiimida) (140°C), debido a que dada la rapidez de la copolimerización, haya tomado lugar la formación de microbloques de polinorbornileno en un primer paso de esta reacción, por lo que se observa una ligera pendiente en la región de T_g del polinorbornileno; sin embargo, temperaturas de descomposición no muestran una relación directa con el contenido de norbornileno en la cadena polimérica, estas temperaturas son muy similares a las del homopolímero **2a** en si, lo cual demuestra que no existe efecto

neto del co-monómero **NB** en la estabilidad térmica del copolímero, dado que la diferencia en temperaturas no es tan significativa.

Copolímero	Relación molar 2a:NB	Tg (°C)	Td ^a (°C)
2a-1	50:50	53.5, 120	409
2a-2	70:30	52, 130	395
2a-3	30:70	51, 112	387

(a) Temperatura a la que el copolímero ha perdido el 20% en peso

Tabla 7. Temperaturas de transición vítrea y de descomposición de los copolímeros sintetizados.

En la tabla 8 se encuentran resumidos los resultados de las pruebas mecánicas de los copolímeros sintetizados, estos resultados muestran que la adición del co-monómero norbornileno tiene un efecto claro sobre la resistencia mecánica del polímero, teniendo los tres copolímeros menor rendimiento mecánico que el homopolímero **2a**; el copolímero con mayor contenido de unidades de norbornileno (**2a-3**) fue el que mostró la más baja resistencia mecánica. Dado que el enlace en las poliimidas es un enlace muy fuerte, esto le proporciona a las polinorbornen-dicarboxiimidas una resistencia mecánica superior que la del polinorborneno.

Copolímero	Relación molar	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Young (MPa)
2a-1	50:50	45	1200
2a-2	70:30	53	1296
2a-3	30:70	36	1109

Tabla 8 Propiedades mecánicas de los copolímeros sintetizados.

4. HIDROGENACIÓN DE POLÍMEROS

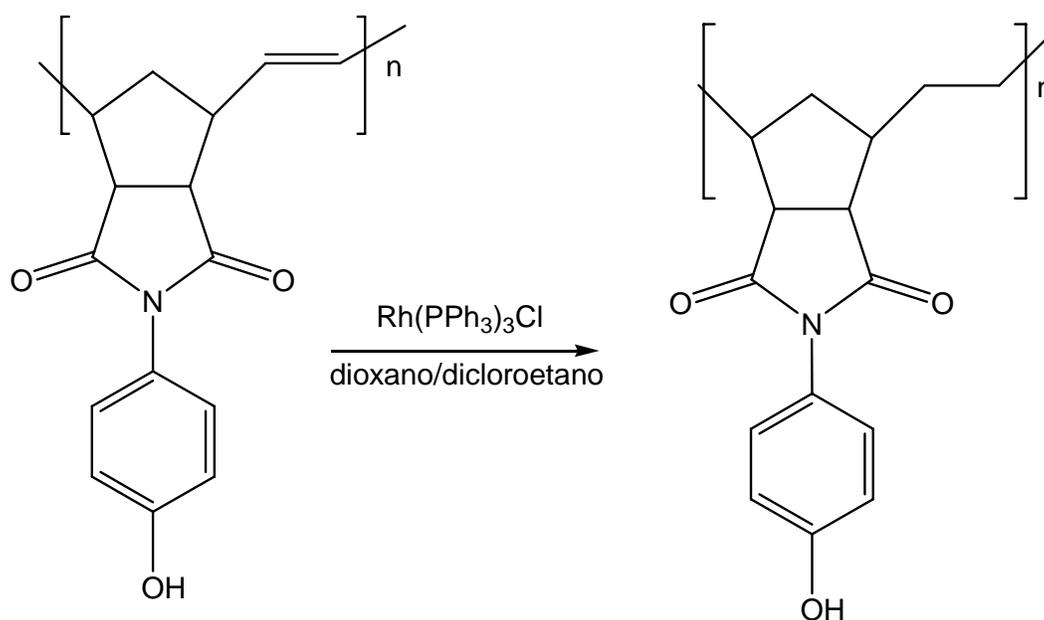


Figura 30. Hidrogenación del polímero 2a.

Se ha comprobado que el cloruro de trisfenilfosfina rodio (catalizador de Wilkinson) tiene la mayor eficiencia sobre la hidrogenación que el resto de los catalizadores, sin embargo el tiempo requerido para la obtención de altos rendimientos en el caso de las polinorbornen-dicarboxiimidias es mayor al requerido por otras poliolefinas.

Entre los objetivos que se perseguían al momento de llevar a cabo las hidrogenaciones estaban el obtener una mejor solubilidad de los polímeros sintetizados, dado que la eliminación de las insaturaciones en la cadena principal conduce a un mayor volumen libre intramolecular y entre las moléculas de polímero, por ello se hidrogenaron el homopolímero del N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**2a**) y su copolímero con Norbornileno de relación

50:50 (**2a-1**). Para ambos polímeros, el tiempo de hidrogenación resultó ser el factor más importante sobre el porcentaje de hidrogenación obtenido, en la tabla 9 se muestran los resultados a dos diferentes tiempos, a una presión de 70bar de H₂.

Polímero	Tiempo de hidrogenación	% Hidrogenación ^a
2a	5 días	81
	10 días	94
2a-1	5 días	83
	10 días	95

^a 70bar H₂, 5% en peso de catalizador

Tabla 9. Porcentajes de hidrogenación de los polímeros a diferentes tiempos de reacción.

Se puede observar de la tabla 9 anterior que los primeros cinco días de hidrogenación de polímero son los que determinan el mayor porcentaje de saturaciones formadas, y conforme el tiempo transcurre, la velocidad de hidrogenación disminuye, lográndose hasta un 95% de saturaciones en la cadena principal

La presión de hidrógeno utilizada para la hidrogenación es también un elemento importante, ya que al aumentar la presión a 150bar, el tiempo necesario para obtener altos rendimientos se acorta ligeramente, dado que las moléculas del gas pueden interactuar con mayor rapidez sobre las de catalizador, y así crear un mayor número de especies activas para hidrogenación de las que se podrían formar con una menor presión de hidrógeno.

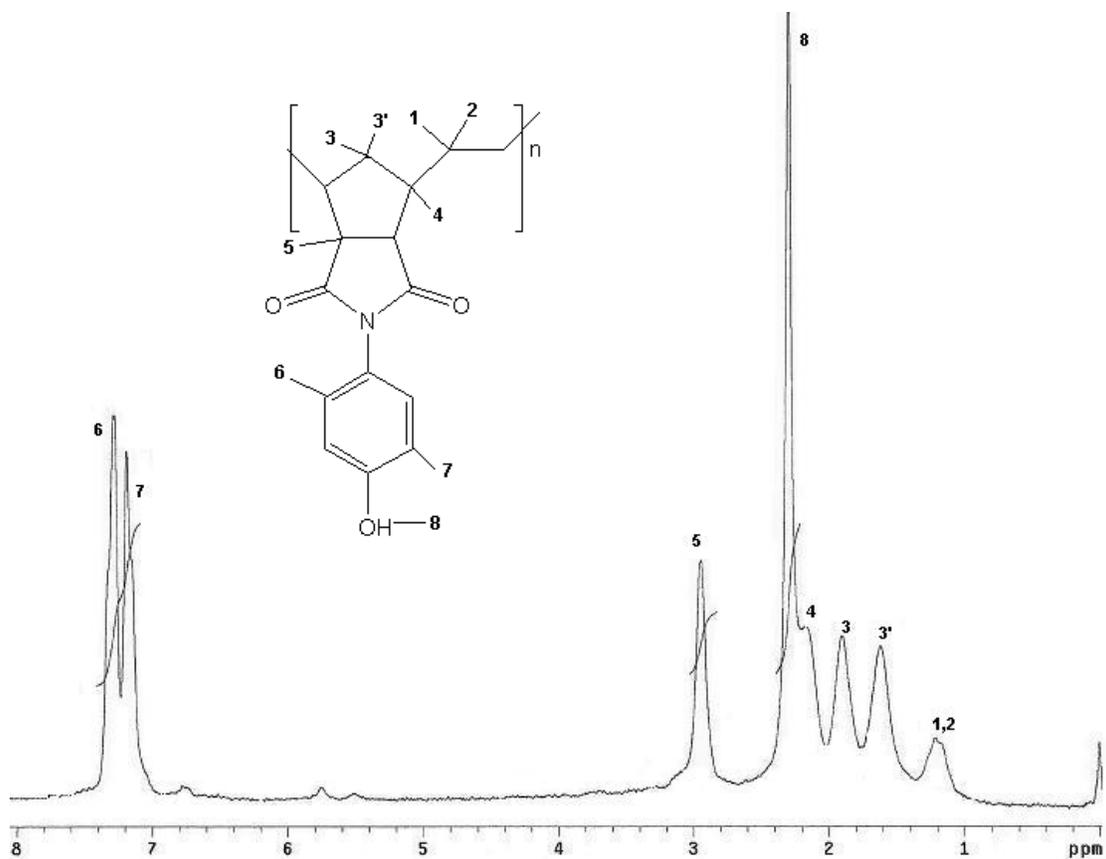


Figura 31. Homopolímero 2a hidrogenado (2aH)

El espectro de RMN- ^1H del homopolímero hidrogenado (**2aH**) (figura 31) muestra una clara reducción de la intensidad de las señales de los dobles enlaces; la relación entre las integrales de las señales aromáticas en 7.2ppm y las dos señales olefínicas en 5.6 y 5.8ppm para **2a** fue de 2:1 antes de la hidrogenación, al término de ésta las señales de los dobles enlaces del nuevo polímero (**2aH**) casi desaparecen y una señal de protones alifáticos en 1.2 aparece en **2aH**, la cual corresponde a los nuevos protones alifáticos insertados en **2aH**.

En el caso del copolímero monómero/norborneno de relación 50:50 que se sometió a hidrogenación (**2a-1H**), la relación presente de los protones aromáticos en relación a los olefínicos fue de 1:1 antes de la hidrogenación, la cual, como lo muestra la figura 32, se modificó notoriamente, dando lugar a una casi total desaparición de las señales olefínicas; aquí las señales de los nuevos protones alifáticos aparecen en 0.65ppm y las señales de los protones de la unidad monomérica de norborneno cambian de multiplicidad para dar lugar a un triplete en 1.3.

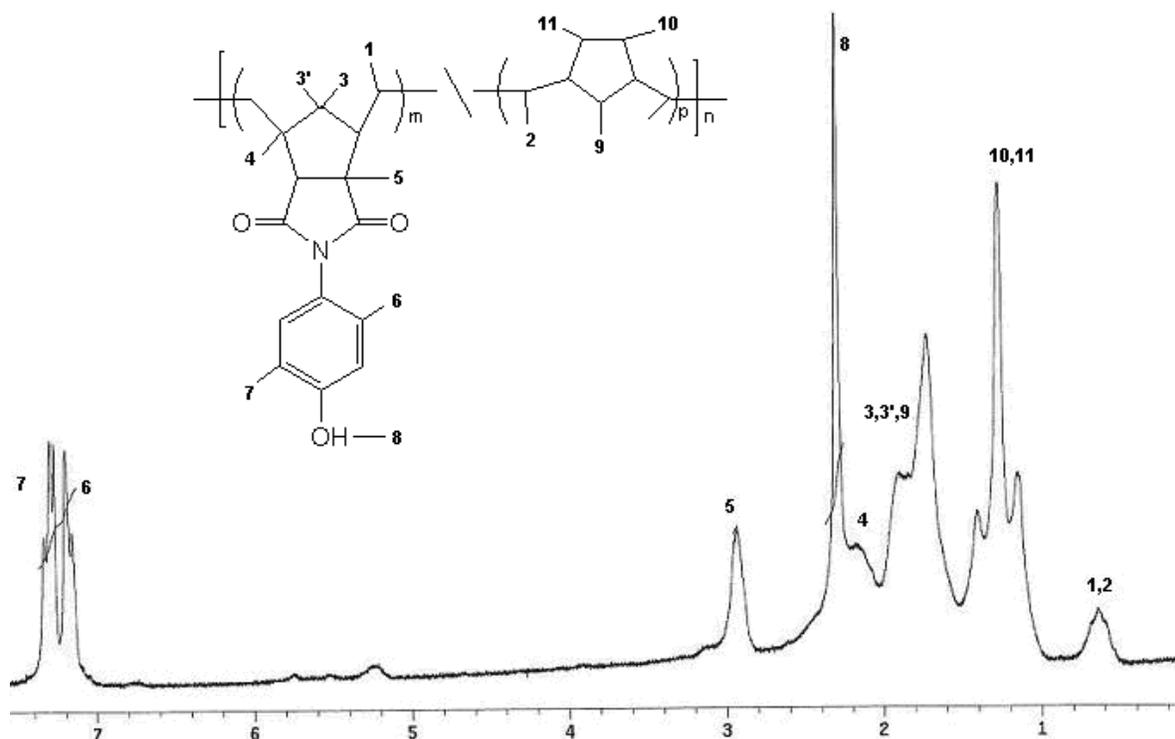


Figura 32 Copolímero 2a-1 hidrogenado (**2a-1H**).

La tabla 10 muestra las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados, se observa que las temperaturas de transición vítreas de los polímeros hidrogenados son considerablemente menores que las de sus homólogos no hidrogenados, sin embargo las temperaturas de descomposición

son similares tanto en polímeros hidrogenados como en polímeros no hidrogenados.

Polímero hidrogenado	% de hidrogenación	Td (°C)	Mod. de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)
2aH	95	91/421	1530	50
2a-1H	94	87/405	1350	42
2a	-----	140/350	1200	45
2a-1	-----	120/409	1400	52

Tabla 10. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros hidrogenados.

La inserción de átomos de hidrógeno en las cadenas poliméricas provoca una modificación en la conformación de las moléculas de polímero. Dado que los carbonos que se hidrogenan pasan de una hibridación sp^2 a una sp^3 , que es más voluminosa debido a que corresponde a carbonos con sustituyentes en tres dimensiones, esta nueva hibridación de los carbonos hidrogenados en el polímero conduce al incremento en el tamaño de los huecos intramoleculares, reflejándose en una libertad mayor de movimiento segmental, por lo que la temperatura de transición vítrea del polímero hidrogenado disminuye con respecto al no hidrogenado; sin embargo, las temperaturas de descomposición no variaron mucho después de la hidrogenación, dado que estos mismos carbonos sp^3 son más estables a la descomposición térmica que los carbonos sp^2 .

Las propiedades mecánicas se vieron ligeramente afectadas por la hidrogenación, tanto el módulo de Young como la resistencia a la tensión resultaron mayores en los polímeros hidrogenados que en sus respectivos homólogos sin hidrogenar, esto debido principalmente a que después de la hidrogenación, los polímeros

sufren un cambio de conformación molecular, la cual provoca que el polímero tenga una mayor resistencia mecánica al aplicarse una carga.

El mecanismo de hidrogenación, mostrado en la figura 33, muestra a nivel molecular la manera en la cual fue hidrogenada cada unidad monomérica en el polímero, es evidente, dado que las moléculas de solvente participan en el mecanismo de reacción, que la elección del disolvente adecuado puede determinar incluso si la hidrogenación toma lugar o no; el sistema dioxano:dicloroetano ya ha sido utilizado para la hidrogenación de polinorbornen dicarboxiimidias con excelentes rendimientos, por lo que en este trabajo se repitió el uso de este sistema, siendo probablemente el dioxano el que se une a la molécula de catalizador durante la reacción. Se llevaron a cabo experimentos utilizando únicamente dioxano, sin embargo la hidrogenación no tuvo lugar. Es posible que el dicloroetano ayude a estabilizar el sistema de modo que las moléculas de dioxano puedan unirse al catalizador y proceda la hidrogenación. Otra de las limitantes de este tipo de hidrogenación es el tiempo largo que se requiere para que se lleve a cabo de manera cuantitativa, esto se debe a que las moléculas de polímero ofrecen un impedimento estérico para que las unidades monoméricas puedan unirse al centro activo del catalizador de tal modo que se de la transferencia de hidrógenos de manera efectiva entre el metal y el polímero, por lo cual fue fundamental el utilizar tiempos largos de hidrogenación para permitir a las moléculas de polímero acoplarse a las de catalizador, así como el uso de grandes presiones de hidrógeno para forzar a su acomplejamiento con el catalizador.

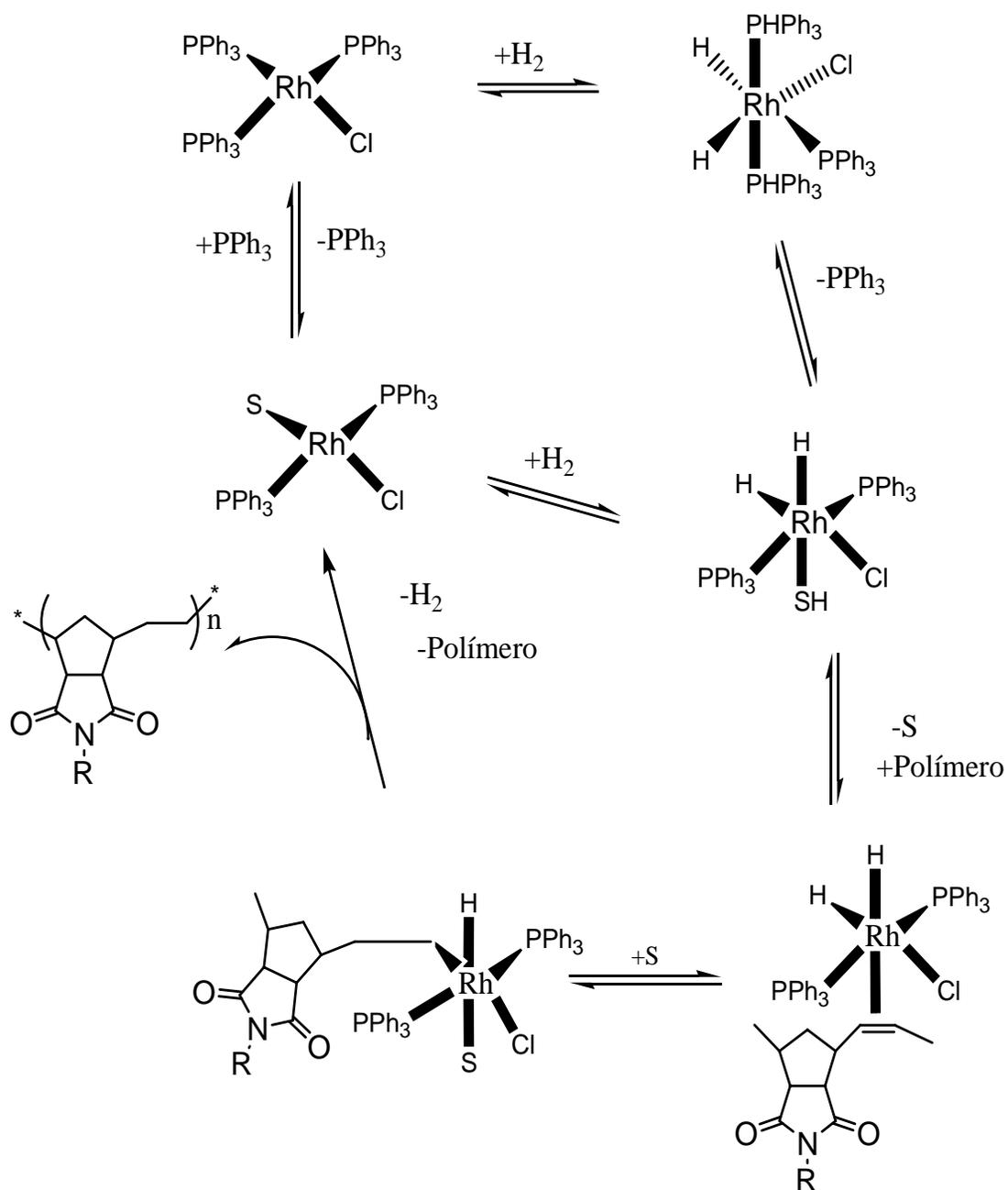


Figura 33. Mecanismo de hidrogenación del polímero.

Para observar el ordenamiento molecular que se pudiera tener en los polímeros sintetizados, se recurrió al estudio de difracción de rayos X sobre las muestras del homopolímero **2a** y de homopolímero hidrogenado **2aH** (figura 34), para observar qué cambios estructurales podrían darse después de la hidrogenación; estos difractogramas mostraron que tanto **2a** como **2aH** muestran un carácter molecular

completamente amorfo, no obstante, la forma de los difractogramas se muestra que la hidrogenación provocó un aumento en el desorden molecular debido a que la inserción de átomos de hidrógeno provoca un aumento en el volumen libre y por lo tanto del ordenamiento intermolecular.

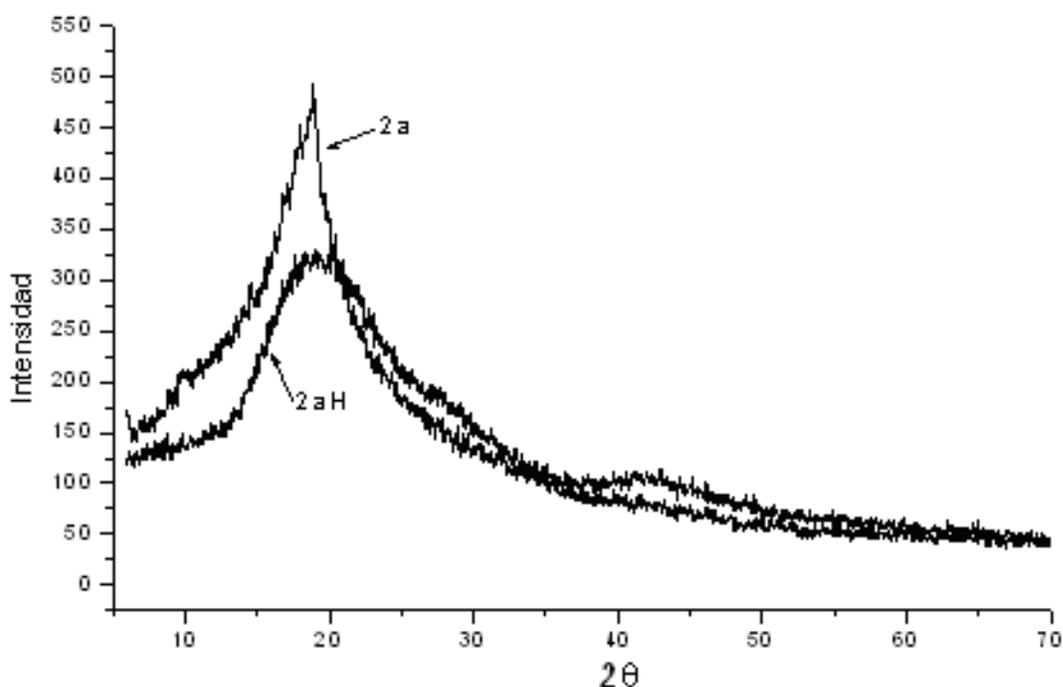


Figura 34. Diffractogramas de los polímeros 2a y 2aH.

5. FOSFORILACIÓN DE POLÍMEROS

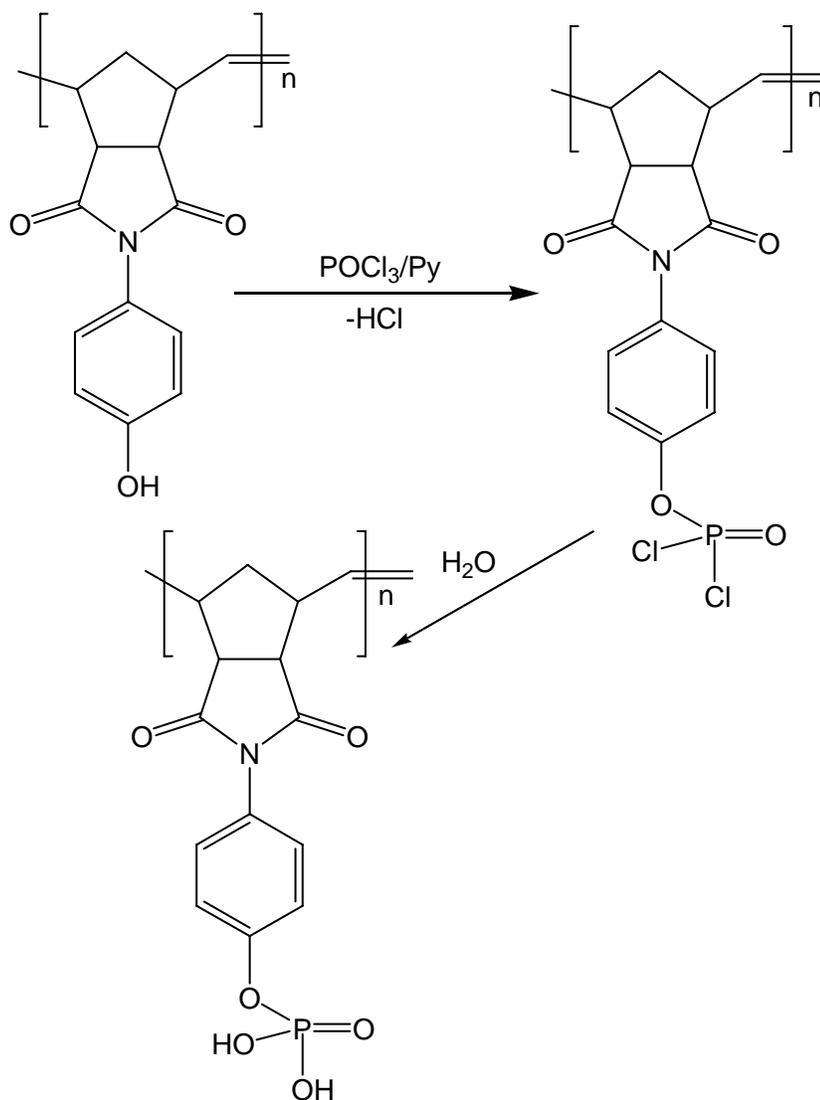


Figura 35. Esquema de la fosforilación del polímero 2a.

Los fenoles, al igual que los alcoholes, tienen una propensión importante hacia las reacciones de adición nucleofílica, debido a los dos pares de electrones libres del oxígeno en el grupo $-\text{OH}$, lo que convierte a este grupo en un buen agente nucleofílico; los fenoles tienen una mayor acidez que los alcoholes, la cual es

proporcionada por la estabilización por resonancia de los electrones del oxígeno con el anillo aromático, sin embargo la electronegatividad del átomo de oxígeno es lo suficientemente grande para mantener sus pares de electrones disponibles para un ataque nucleofílico.

Se sabe que los alcoholes pueden reaccionar con ácidos inorgánicos en un proceso similar a la esterificación de Fischer, los productos son ésteres de ácidos inorgánicos, por ejemplo, los sulfatos de dialquilo son ésteres del ácido sulfúrico, y los fosfatos de trialquilo son ésteres del ácido fosfórico. Se ha visto que la reacción de fenoles con POCl_3 en presencia de piridina seca, conduce a la formación del éster diclorofosforiloxibenceno, por medio de un ataque nucleofílico del átomo de oxígeno del fenol al átomo de fósforo del oxiclورو de fósforo y que una posterior hidrólisis de éste compuesto conduce a la formación del éster bencénico del ácido fosfórico⁸⁴.

Fueron sometidos a fosforilación el poli-N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida (**2a**) y el copolímero 50:50 del poli-N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida-co-polinorbornileno (**2a-1**), y sus respectivas formas hidrogenadas respectivamente (**2aH** y **2a-1H**), de acuerdo al esquema mostrado en la figura 35 para **2a**. El copolímero **2a-1** y su homólogo hidrogenado se eligieron de los tres tipos de copolímeros sintetizados debido al equilibrio favorable entre sus propiedades térmicas y mecánicas y la relación 1:1 de moles de NB y monómero **2**.

Como se ha señalado, la fosforilación ocurre mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del fenol hacia el fósforo del oxiclورو de fósforo para formar el éster diclorofosforiloxibenceno⁸⁴; dado que en el proceso se forma HCl derivado de la liberación del hidrógeno ácido del fenol y de un cloro del POCl_3 , se utilizó piridina como disolvente y como base de Lewis al mismo tiempo, con la cual se forma la especie hidroc্লورو de piridinio, que ayuda a disminuir el carácter ácido del medio de reacción. La siguiente etapa de la fosforilación es la hidrólisis del derivado

clorado, intercambiando los grupos $-Cl$ por $-OH$ provenientes del agua, formándose nuevamente HCl acuoso en el proceso.

Durante la formación del éster diclorofosforiloxibenceno, fue de gran importancia la presencia de condiciones anhidras en el sistema de reacción, dado que el carácter sumamente ácido del $POCl_3$ lo convierten en un compuesto fácilmente hidrolizable, descomponiéndose a ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido clorhídrico HCl en presencia de agua, haciendo más difícil la incorporación de fósforo en el polímero. La solubilidad del compuesto intermediario diclorofosforiloxibenceno no cambia en relación a la del polímero original, sin embargo, en el compuesto hidrolizado, la solubilidad se ve notoriamente afectada, quedando restringida únicamente a dimetilformamida y Dimetilsulfóxido calientes, la solubilidad total del compuesto hidrolizado en estos disolventes toma más tiempo con el incremento del grado de fosforilación.

Se buscaron las condiciones de reacción que aseguraran un alto grado de fosforilación de estos polímeros sin que las propiedades térmicas y mecánicas se vieran afectadas, para lo cual se realizaron diversos experimentos con el homopolímero **2a**, variando la relación molar de fenol: $POCl_3$, la temperatura y el tiempo de reacción, los resultados se resumen en la tabla 11 y de ellos se pudo observar que es posible obtener altos rendimientos de producto fosforilado cuando incrementa el tiempo de la reacción; sin embargo, el incremento del grado de fosforilación ve seriamente disminuida la solubilidad del producto y por lo tanto se pierde la capacidad de formación de película, que es la forma en la que éstos polímeros son utilizados para sus aplicaciones en celdas de combustible. De estas combinaciones de las condiciones de reacción, las de la corrida 8 resultaron las que produjeron el producto con una solubilidad aun suficiente para la formación de película, por lo que estas condiciones se usaron en el resto de los polímeros. El grado de fosforilación fue determinado por ^{31}P -RMN, como la técnica más confiable, sin embargo, cuando no fue posible la determinación por ésta técnica

debido a la insolubilidad del producto, se recurrió a la titulación potenciométrica como principal medio para calcular el grado de fosforilación.

Corrida	Relación fenol:POCl ₃	Tiempo de reacción	Temperatura	%Fosforilación ^a
1	1:2	0.5h	T ambiente	0
2	1:2	0.5h	60°C	0
3	1:2	12h	T. amb.	5
4	1:2	12h	60°C	10
5	1:2	24h	60°C	25
6	1:2	36h	60°C	36
7	1:4	12h	T. amb.	5
8	1:4	12h	60°C	28
9	1:6	12h	T. amb.	7
10	1:6	12h	60°C	25

a) % de fosforilación determinado por ³¹P-RMN

Tabla 11. Condiciones de fosforilación del polímero 2a.

La tabla 12 muestra las características que consiguieron los polímeros fosforilados con las condiciones 8 de la tabla 8. Después de llevada a cabo la fosforilación de los copolímeros **2a-1** y **2a-1H**, el producto fosforilado perdió la solubilidad y no fue posible la determinación del % de fósforo por ³¹P-RMN, por lo que el cálculo se llevó a cabo por medio de titulación potenciométrica, obteniéndose 65% tanto en hidrogenado como en no hidrogenado, asimismo la imposibilidad de formar una película con estos copolímeros evitó que se pudieran determinar las propiedades térmicas y mecánicas de estos. Tanto los polímeros **2a** como **2aH** fosforilados (**2aF** y **2aHF** respectivamente) tuvieron altas temperaturas de transición vítrea y de descomposición, superiores a las de los no fosforilados, sin embargo sus propiedades mecánicas se vieron ligeramente mermadas, esto por que la

inserción del grupo éster fosfato provoca una mayor estabilidad del polímero, no obstante, la conformación de éste cambia, produciendo mayor huecos intramoleculares, los cuales permiten un mayor movimiento segmental de las cadenas, y por ende una superior labilidad hacia la aplicación de un esfuerzo.

Polímero fosforilado ^a	% de fosforilación ^b	Capacidad de intercambio iónico (meq/g) ^c	Tg/Td (°C)	Resistencia a la tensión (Mpa)	Modulo de Young (Mpa)
2aF	28	0.5	203/401	40	1290
2aHF	25	0.4	150/385	33	1418
2a-1F	62	1.1	-----	-----	-----
2 ^a -1HF	55	0.8	-----	-----	-----

a) Utilizando las condiciones de la corrida 8 de la tabla 8

b) Calculado por ³¹P-RMN

c) Determinado por titulación potenciométrica

Tabla 12. Características de los polímeros fosforilados.

La caracterización estructural de los polímeros fosforilados fue llevada a cabo por medio de FT-IR y ¹H-RMN, así como ³¹P-RMN cuando la muestra fue soluble. La posición de los protones de las muestras hidrogenadas y no hidrogenadas no cambió con la hidrogenación, como se puede ver en el espectro de ¹H-RMN de **2aH** fosforilado de la figura 36 (**2aHF**), sin embargo una nueva señal singulete aparece en la región 8.6-8.8ppm debida a los protones ácidos de los grupos –OH del éster monofosfato insertado en el grupo fenil de la cadena polimérica, la señal en 2.5ppm debida al grupo –OH del fenol aparece nuevamente en los espectros de los polímeros fosforilados debido a que solo una fracción de estos grupos es fosforilada.

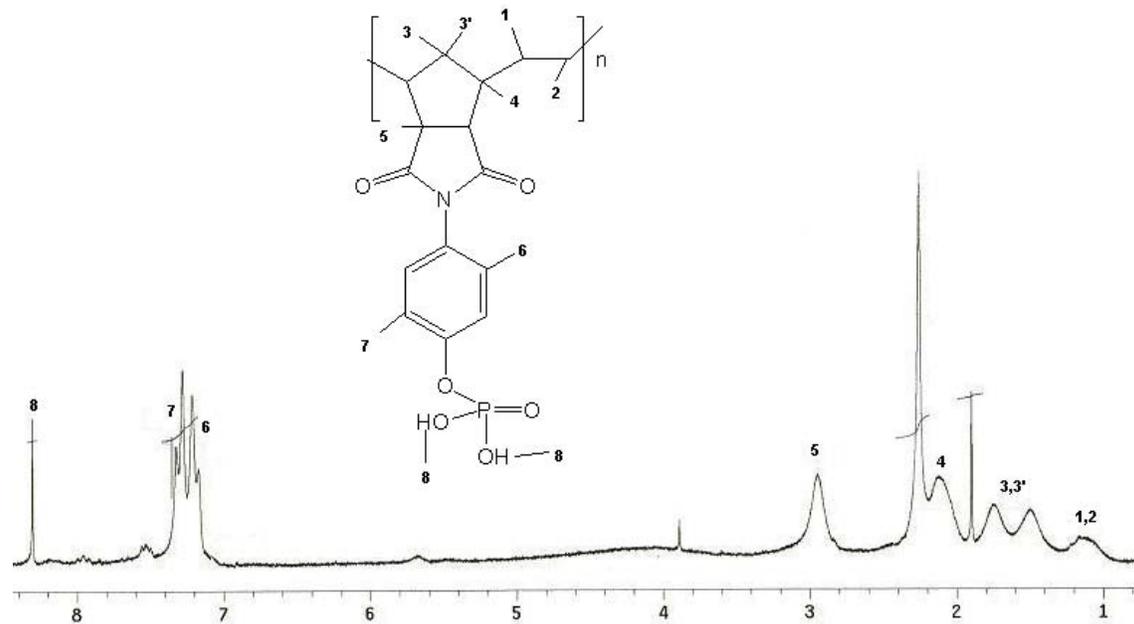


Figura 36. Espectro de ^1H -RMN del polímero 2aH fosforilado.

La figura 37 muestra el espectro de ^{31}P -RMN del homopolímero **2a** fosforilado; el espectro muestra una sola señal en -0.47ppm , este desplazamiento tiene ligeras variaciones del encontrado en el resto de los polímeros fosforilados, que es de 0.1 a 0.5ppm . La referencia para la determinación del grado de fosforilación por ^{31}P -RMN fue trifenilfosfina. Para conseguir las medidas más cercanas a la realidad, tanto muestra como referencia deben tenerse en el tubo de resonancia con una masa exactamente medida, ya que de modo contrario la comparativa entre sus pesos y las integrales del espectro no serían las medidas reales y por lo tanto se perdería la exactitud de los resultados.

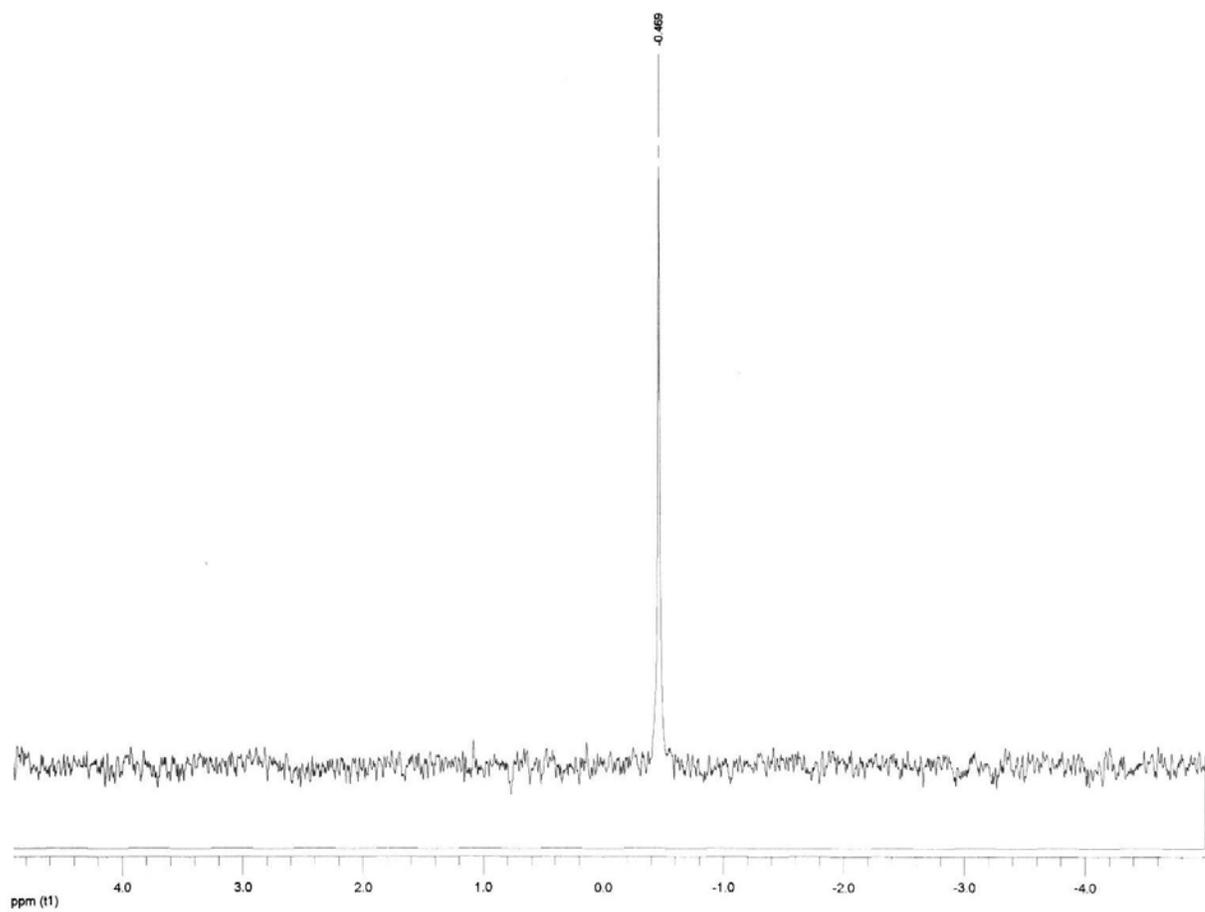


Figura 37. Espectro de ^{31}P -RMN del polímero 2a fosforilado

6. PERMEABILIDAD DE GASES

Trabajos reportados sugieren que los polinorbornenos y sus derivados son materiales con alto potencial en la preparación de membranas para separar mezclas de gases, logrando excelentes propiedades de permeabilidad. El desarrollo de membranas basadas en materiales de este tipo permite estudiar las propiedades de transporte de diversos gases que pueden competir a nivel industrial.

En la tabla 13 se muestran las propiedades de transporte del polímero **2a** para los gases He, O₂, N₂, CH₄ y CO₂. Los coeficientes de permeabilidad se determinaron con el objeto de obtener información de la permselectividad de estos.

Gas	Presión	Permeabilidad (Barrers)	Difusión (x10 ⁷ cm ² /s)	Solubilidad (x10 ⁴ cm ³ (STP)/ cmHg cm ³)
He	2	15.59	-	-
	5	15.43	-	-
O ₂	2	1.67	1.8699	8.9742
	3	1.73	2.9342	5.9260
	5	1.71	0.29637	5.7961
N ₂	2	0.37	0.25845	1.4532
	5	0.32	0.79843	4.0612
CH ₄	2	0.34	0.21938	15.946
	5	0.35	0.25495	13.869
CO ₂	2	10.94	0.78045	0.0140
	5	10.29	1.0559	97.479

* Temperatura de trabajo: 35°C

Tabla 13. Propiedades de permeabilidad de gases de la membrana polimérica de 2a.

Se puede observar de la tabla anterior que el aumento en la presión no produce un aumento significativo en los coeficientes de permeabilidad del polímero **2a**, como sucede en otros derivados de norbornen-dicarboxiimidaz, asimismo estos coeficientes son menores que en el caso de los derivados arilfluorados debido principalmente al tamaño de los grupos fluorados, los cuales disminuyen la interacción intercadena entre la cadena lateral del grupo polar imida, por lo que el volumen libre de estos polímeros aumenta, permitiendo una mayor permeabilidad sin afectar la selectividad. Este no es un comportamiento típico del modelo dual que considera a las membranas vítreas como una fase continua en el que los microhuecos que se presentan por el exceso de volumen están dispersos, por lo que al polímero **2a** no se le puede considerar como una membrana vítrea. Se encontró que el coeficiente de permeabilidad más alto lo alcanzó el He y CO₂ a 5atm y el más bajo el nitrógeno a la misma presión y una tendencia de disminución de permeabilidad con el siguiente orden: P(He)>P(CO₂)>P(O₂)>P(CH₄)>P(N₂), esta tendencia es la misma que la que otros derivados de norbornen-dicarboxiimida han mostrado¹⁰¹.

Usualmente el coeficiente de permeoselectividad, α_A^B está definido en términos de las permeabilidades de dos gases en cuestión, y éste aumenta a medida que la permeabilidad de los gases disminuye, es decir, a mayores valores de α_A^B , la membrana es cada vez más apropiada para separar selectivamente un par de gases en particular debido a que la permeabilidad de uno de los gases es cada vez menor. Es posible relacionar la permeoselectividad o factor de separación con la difusión, $\alpha_D = D_A/D_B$ y la solubilidad, $\alpha_s = S_A/S_B$, y asimismo conocer cuál de estos dos factores contribuye más a la selectividad de cierto gas.

Debido a que dos separaciones importantes de interés comercial son las que tienen que ver con la separación de O₂ del N₂ y de CO₂ del metano, en la tabla 14 se muestran los factores de separación de estos gases en función de sus permeoselectividades, difusiones y solubilidades. De esta tabla se observa que existe una considerablemente mayor selectividad del CO₂ al metano que del O₂ al

nitrógeno; asimismo, se observa que para el par O_2/N_2 la difusión más que la solubilidad es el factor responsable de la permeoselectividad de la membrana hacia estos gases; sin embargo, y a pesar de que existe una importante contribución de la difusión, es la solubilidad del par CO_2/CH_4 la que predomina en su permeoselectividad. En el caso del par O_2/N_2 esto se debe principalmente a que dado el menor tamaño molecular de ambos gases, un aumento en la eficiencia de empaquetamiento molecular produce una disminución del coeficiente de difusión del gas, lo que conlleva a una mayor permeoselectividad para estos gases; sin embargo en el par CO_2/CH_4 , la eficiencia de empaquetamiento no es un factor determinante para el incremento en la permeoselectividad sino la disminución de la solubilidad del gas lo que provoca la mejor selectividad.

$\alpha_A^B = P_A/P_B$	O_2/N_2	5.4
	CO_2/CH_4	32.2
$\alpha_D = D_A/D_B$	O_2/N_2	11.35
	CO_2/CH_4	4.81
$\alpha_S = S_A/S_B$	O_2/N_2	6.17
	CO_2/CH_4	7.02

Tabla 14. Factores de separación de O_2/N_2 y CO_2/CH_4 de 2a en función de sus coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad.

V. CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis, caracterización y polimerización del nuevo monómero radical N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida **3** con 80% de rendimiento. La caracterización estructural de este monómero fue posible principalmente por Difracción de Rayos X de monocristal, esta estructura muestra una ligera predominancia del monómero *exo*.
- Se sintetizó por medio de Polimerización por Metátesis por Apertura de Anillo el poliradical poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) con alto rendimiento. Su caracterización estructural por FT-IR y por Resonancia del Espin Electrónico mostraron que los radicales libres tipo TEMPO del monómero **3** subsistieron después de la polimerización y que la concentración de estos radicales en el polímero es del orden de 10^{20} electrones libres por gramo de polímero, lo cual implica su uso potencial como material paramagnético para almacenamiento de carga, agente oxidante en la oxidación de alcoholes y para la separación de gases paramagnéticos.
- Se consiguió la síntesis del monómero N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida **2** con 85% de rendimiento, así como su polimerización para dar lugar al nuevo polímero poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida), **2a**, con un rendimiento del 95%. Tanto monómero y polímeros fueron caracterizados por $^1\text{H-RMN}$, FT-IR, TMA, TGA y GPC. El nuevo polímero mostró una alta resistencia mecánica y térmica dado principalmente por su alto peso molecular.
- Se estudio el poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida), **2a**, como una posible membrana para separación de gases; los coeficientes de permeabilidad son similares a su homólogo con grupo fenil, pero menores a los

de los polímeros con grupos aril fluorados; sin embargo **2a** mostró una alta selectividad hacia el CO₂ del metano, con mayor permeabilidad hacia el CO₂.

- Se sintetizaron copolímeros de relaciones molares Norborneno:N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 50:50, 30:70, 70:30 dando rendimientos por encima del 90%; la composición experimental de estos permaneció prácticamente sin variaciones de la teórica y la adición de **NB** produce un cambio en la configuración de las dobles ligaduras y un menor rendimiento mecánico. Se observó la formación de microbloques de Norbornileno debido a la rapidez de la copolimerización.
- Se sometieron a hidrogenación el polímero poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) y el copolímero 50:50 de **NB:2**, para lo cual fue utilizado el catalizador de Wilkinson, dando rendimientos por encima del 95%; sin embargo, para obtener tal rendimiento se requieren largos tiempos de reacción. La hidrogenación provoca un menor rendimiento mecánico en los polímeros hidrogenados y una disminución en la Tg.
- El polímero poli(N-4hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) y el copolímero relación molar 50:50 de **NB:2** y sus homólogos hidrogenados fueron fosforilados en la región fenólica utilizando POCl₃ como agente fosforilante. Los resultados muestran que tanto el incremento en el tiempo de reacción como el aumento de la relación POCl₃:fenol producen un aumento en el rendimiento de fosforilación. Un aumento en la cantidad de fósforo insertado en el polímero provoca un incremento en la Tg de éste, sin embargo la resistencia mecánica y solubilidad se ven mermadas, reduciéndose la solamente a DMF y a DMSO a elevada temperatura. Existe un punto, sin embargo, que se da entre un 25 y 30% de fosforilación, en donde se presenta un equilibrio entre la solubilidad y las propiedades mecánicas y térmicas, ya que la solubilidad se ve muy disminuida a un nivel de fosforilación mayor del 30%. Es preciso un estudio más detallado sobre la capacidad de la fosforilación para producir una

membrana polimérica totalmente funcional para su uso en celdas de combustible de intercambio iónico.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Calderón, N.; Chen, H. Y.; Scout, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327.
- 2) Calderón, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133.
- 3) Ivin, K. J.; *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press 1997.
Allen, G.; Beington, J. C. Ed. *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, 1989.
- 4) Tina M. Trnka; R. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *34*, 29.
- 5) Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 21.
- 6) Schrock, R. R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.*, **1980**, *8*, 73.
- 7) Schrock, R. R.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Sitzmann, H.; Sita, L. R.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3191.
- 8) Wengrovius, J. H.; Shrock R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515.
- 9) Ivin, K. J.; Crees, J.; Osborn, J. B. *J. Mol. Cat.* **1980**, *46*, 351.
- 10) Feast, W. J.; Gibson, V, C.; Ivin, K. J.; Kenwright, A. M.; Khosravi, E. *J. Mol. Cat.* **1994**, *90*, 87.
- 11) Knees, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M. E.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 899.
- 12) Gillion, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *109*, 733.
- 13) Ofstead, E. A.; Calderon, N. *Makromol. Chem.* **1972**, *154*, 21.
- 14) Witte, J.; Hoffmann, M. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 641
- 15) Scott, K. W.; Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Judy, W. A.; Ward, J. P. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* **1969**, *91*, 399.
- 16) Höcker, H.; Musch, R. *Makromol. Chem.* **1972**, *157*, 201.

- 17) Tlenkopatchev, M. A.; Kop'eva, E. A.; Bychkova, N. A.; Korschak, Y. V.; Timofeeva, G. I.; Tinyakova, E., I.; Dolgoplosk, B. A. *Dolk. Chem.* **1976**, 227, 889.
- 18) Kelly, W. J.; Calderon, N. J. *Macromol. Sci., Chem.* **1975**, A9, 911.
- 19) Sato, H.; Tanaka, Y.; Taketomi, T. *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 1993.
- 20) Chauvin, Y; Commereuc, D.; Zaborowski, G. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1285.
- 21) Korshak, Y. V. ; Dolgoplosk B. A.; Tlenkopatchev, M. A. *Rec. Trav. Chim Pays-Bas.*, **1977**, 96, M64.
- 22) Höcker, H. ; Reimann. ; Riebel, K. ; Szentiavanyi, Z. *Makromol Chem.K*, **1976**, 177, 1707.
- 23) Höcker, H.; Reimann, W.; Rief, L.; Riebel, K. *J. Mol. Cat* **1980**, 8, 191.
- 24) Reif, L.; Höcker, H. *Makromol Rapid. Comun.*, **1981**, 2, 183.
- 25) Wolovsky, R.; Nir, Z. *J. Chem. Soc, Chem. Comun.* **1975**, 302.
- 26) Ivin, K. J., *In Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*. Jenkins A. D. and Ledwith A. Eds. Wiley/Interscience, London, **1974**.
- 27) Ivin, K. J.; Lillie, S.; Rooney, J. J. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 2787.
- 28) Iving, K. J.; Bencze, L.; Hamilton, J. G.; Lam, L. M.; Lapienis, G.; Reddy, B. S. R.; Ho, H. T. *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 447.
- 29) A. Katz, T. J; Sivavec, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 737.
B. Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 47, 4247.
- 30) Grubbs, R. H.; Tumas, W. *Polymer Synthesis and Organotransition Metal Chemistry*. Science **1989**, 249, 907.
- 31) Wallace, K. C; Liu, A. H.; Dewan, J. C. ; Shrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4964.
- 32) A) Kress, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M.E.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 899. B) Kress, J.; Agüero, A.; Osborn, J. A. *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 1. C) Quignard, F.; Leconte, M.; Basset, J.-M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1816.
- 33) Grubbs, R. H. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 1829.
- 34) Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98.
- 35) Wallace, K. C.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1987**, 20, 448.
- 36) Schrock, R. R.; *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 158.

- 37) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbin, S. J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- 38) Fox, H. H.; Schrock, R. R.; O'Dell, R. *Organometallics* **1994**, *13*, 635.
- 39) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- 40) Grubbs, R. H.; Novak, B. M.; McGrath, D. M.; Beneicto, A.; France, M.; Nguyen, S. T. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 1225.
- 41) Hillmyer, M. A.; Lepetit, C.; McGrath, D. V.; Grubbs R. H. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 1991.
- 42) Pineda, C. A. Síntesis de Polímeros Funcionarios a partir de Derivados de Norbornilos por Catalizadores de Metátesis de Nueva Generación, disertación doctoral, UNAM, **2002**.
- 43) Makovetsky, K. L.; Finkel'shtein, E. Sh; Ostrovskaya, I. Y.; Portnykh, E. B.; Gorbacheva, L. I.; Golberg A. I.; Vshakov, N. V.; Yalmpolsky, Y. p. *J. Mol. Cat.* **1992**, *76*, 107.
- 44) Guillion, L.; Grubbs R. H. *J. Mol. Cat.* **1998**, *46*, 255.
- 45) Ohm, R. F. *Chemtech.* **1980**, 198.
- 46) Astreck, R. *J. Mol. Cat.* **1982**, *15*, 3.
- 47) Y. P. Yampol'skii, N. B. Bepalova, E. S. Finkelshtein; V. I. Bondar; A. V. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2872.
- 48) Pineda, C. A.; M. A. Tlenkopatchev; M. M. López-Gonzalez, E. Riande *Macromolecules* **2002**, *35*, 4677.
- 49) Tlenkopatchev, M. A.; J. Vargas; M. M. López-Gonzalez, E. Riande *Macromolecules* **2003**, *36*, 8483.
- 50) Tlenkopatchev, M. A.; Korshak, Y. V.; Orlov, A. V.; Korshek V. V. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1986**, *291*, 409.
- 51) Zhang, N.; Schrick, S. R.; Wudl, F.; Prato, M.; Maggini, M.; Scorrano, G. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 441.
- 52) Buchmeiser, M. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- 53) Lum, D. S.; Shin, K. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. *Macromolecular Research* **2004**, *12(4)*, 413.
- 54) Jannasch, P. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, *8*, **96**.

- 55) Costamanga P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects. *J Power Sources*. **2001**, *102*, 242–52.
- 56) Steele BCH, Heinzl A. *Nature* **2001**, *414*, 345.
- 57) Kerres JA. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 3.
- 58) Kreuer KD. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- 59) Wang F.; Hickner M.; Kim Y.S.; Zawodzinski T.A.; McGrath, J. E. *J. Membr. Sci.* **2002**, *197*, 231.
- 60) Poppe D.; Frey H.; Kreuer K. D.; Heinzl A., Mulhaupt R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7936.
- 61) Lafitte B, Karlsson L. E.; Jannasch P. *Rapid. Macromol. Commun.* **2002**, *23*, 896.
- 62) Meng Y.Z.; Tjong S.C.; Hay A.S.; Wang S. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3218.
- 63) Jonissen L.; Gogel V.; Kerres J.; Garce J. *J. Power. Sources*. **2002**, *105*, 267.
- 64) Jiles, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials 2nd Ed., Chapman and Hall, **1998**, UK.
- 65) Kinoshita M. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1, Wiley, New York, **1997**.
- 66) K. K. Anderson, D. A. Dougherty *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 688.
- 67) Fujii A.; Ishida T.; Koga N.; Iwamura, H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1077.
- 68) Nishide H.; Kaneko T.; Nii T.; Katoh K.; Tsuchida E.; Lahti P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9695.
- 69) Nishide H.; Kaneko T.; Toriu S.; Kuzumaki Y.; Tsuchida, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1996**, *69*, 499.
- 70) Miura Y.; Issiki T.; Ushitani Y. ; Teki Y.; Itoh K. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1745.
- 71) O. H. Griffith, J. F.W. Keana, S. Rottschaefer, T. A. Warlick *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5072.
- 72) Z. Veksli, W. G. Miller, *Macromolecules* **1977**, *10*, 686.
- 73) M. Dagonneau, V. B. Ivanov, E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, E. S. Kagan, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1982**, *C22*, 169.
- 74) C. Tanyeli, A. Gumus, *Tetrahedron. Lett.* **2003**, *44*, 1639.

- 75) C. D. Anderson, K. J. Shea, S. D. Rychnovsky, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4879.
- 76) Tanyeli C.; Aysegül, G.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 1639.
- 77) Masuda, T.; Sanda, F.; Masashi, S.; Jun, W.; Masaharu, S.; Toru, K. *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, 27, 1206.
- 78) Masuda, T.; Kenji, M.; Jun, I.; Jun, W.; Masaharu, S.; Masashi, S.; Jinqing, Q.; Toru, K. *Macromolecules* **2008**, 41, 1175-1183.
- 79) Litherhand, Young, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **1983**, 99, 201-207
- 80) Inside textiles, vol.7, **1986**
- 81) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Organische Phosphorverbindungen, Vierte Auflage, Parte II, **1964**, 143-586.
- 82) Cotton, F. A.; Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, **1998**.
- 83) Huheey, J. E.; Ellen A. K.; Richard L. K. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Oxford, **1997**.
- 84) Florjariczky, Z.; Michal Kedzierski *Journal of Power Sources* **2006**, 159, 378-384.
- 85) Qu, J.; Katsumata, T.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, T. *Macromolecules* **2007**, 40, 3136-3144.
- 86) Qu, J.; Fujii, T.; Katsumata T. Susuki, Y.; Masashi, S.; Sanda, F.; Masaharu, S.; Wada, J.; Toshio, M *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 5431.
- 87) Francis A. Carey, *Química Orgánica*, 6a edición, **2006**, McGraw-Hill.
- 88) March, Jerry, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 5a edición, John Wiley and Sons, USA, 2001.
- 89) Martinez Vargas, S. *Estudio Teórico y Experimental de la Polimerización de endo- y exo-norbornilen funcionalizados con catalizadores de rutenio*. Tesis de Maestría. UNAM, México, 2003
- 90) Ivin, K. J.; Alberti, D. T.; O'Donnell, J. H.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D. *Makromol. Chem.* 1979, 180, 1989.
- 91) Zaragoza Loza, R. *Síntesis de Polímeros sulfonados a partir de derivados de polinorbornileno*, tesis de licenciatura, UNAM, México, 2008.

- 92) Yu. Yampolskii, I. Pinnau and B.D. Freeman, *Materials Science of Membranes for gas and Vapor Separation*, John Wiley and Sons, Ltd, **2006**.
- 93) D. R. Paul, The solution-diffusion model for swollen membranes, separation and purification methods, **1976**, *5*, 33-50.
- 94) J. G. Wijmans and R. W. Baker, the solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, **1995**, *107*, 1-21.
- 95) J. K. Mitchell, On the penetrativeness of fluids, *Journal of Membrane Science*, **1998**, *100*, 11-16.
- 96) T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Philosophical Magazine*, **1866**, *32*, 401-420.
- 97) K. W. Boeddeker, Commentary Tracing Membrane Science, *Journal of Membrane Science, Special Issue: The early history of membrane science*, **1995**, *100*, 1-68.
- 98) J. H. Petropoulos, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 219.
- 99) Wolf R. Vieth, *Diffusion In and Through Polymers*, Ed. Hanser, Munich Vienna New York, Barcelona, **1991**, pp 1, 2, 4, 74, 75.
- 100) L. M. Robeson, *J. Membrane Science*, **1991**, *62*, 165.
- 101) M. A- Tlenkopatchev, A. Pineda Contreras, M. M. López-Gonzalez, E. Riande *Macromolecules* **2002**, *35*, 4677.

VII. ANEXOS

Anexo I. Espectros de FT-IR

N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2	108
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a	109
N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 3	110
Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3a	111
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-1, 2a-2, 2a-3	112
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado 2af	113
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) hidrogenado 2aH	114

Anexo 2. Espectros de ¹³C-RMN

Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico 1	115
N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2	116
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a	117
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-1, 2a-2, 2a-3	118

Anexo 3. Análisis Termomecánico (TMA)

Poli(N-4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a	119
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-1	120
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-2	121
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-3	122
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) hidrogenado 2a-1H	123
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado 2aF	124
Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3a	125

Anexo 4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

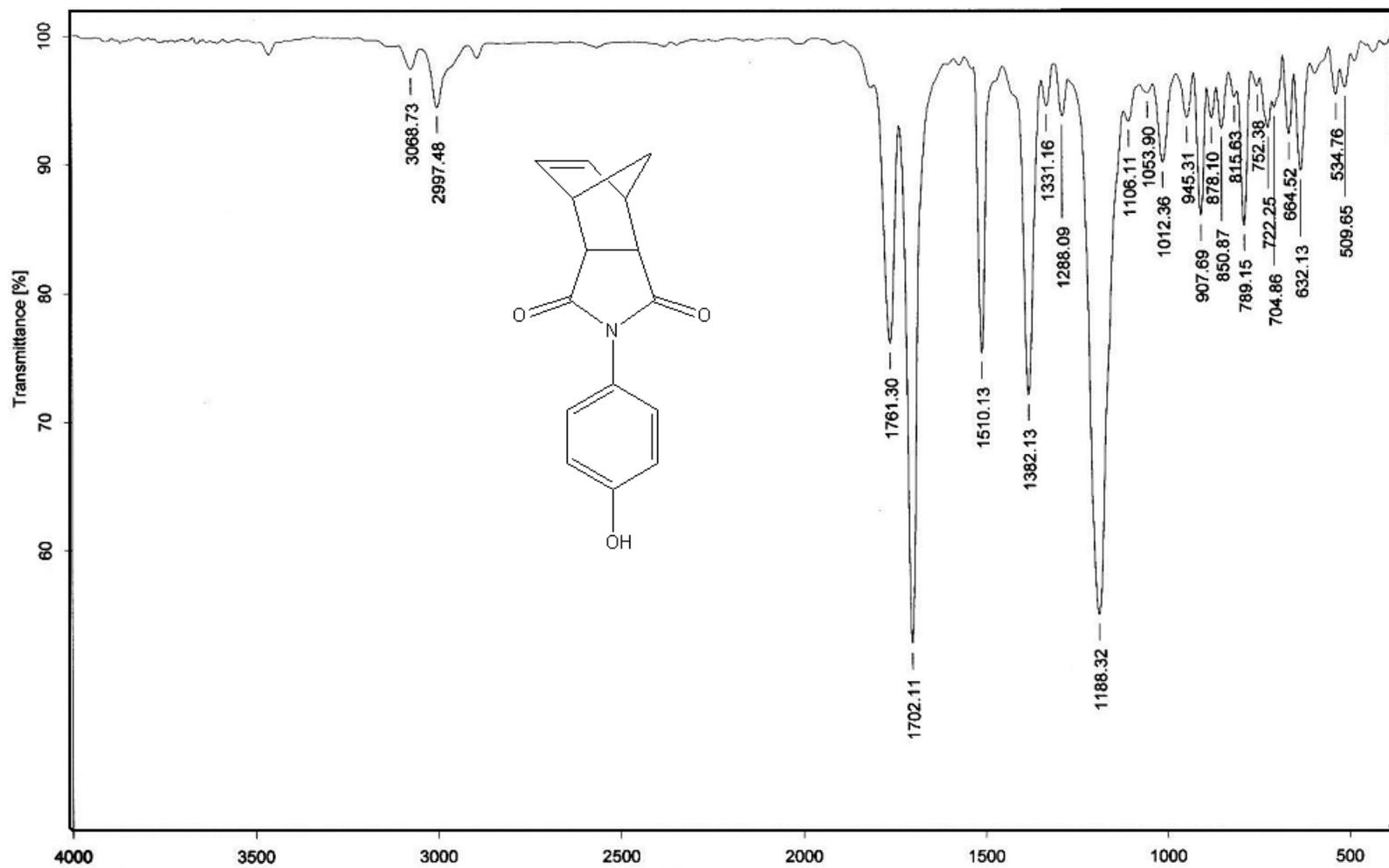
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a	126
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) hidrogenado 2aH	127
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado 2aF	128
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-1	129
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-2	130
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) 2a-3	131

Anexo 5.

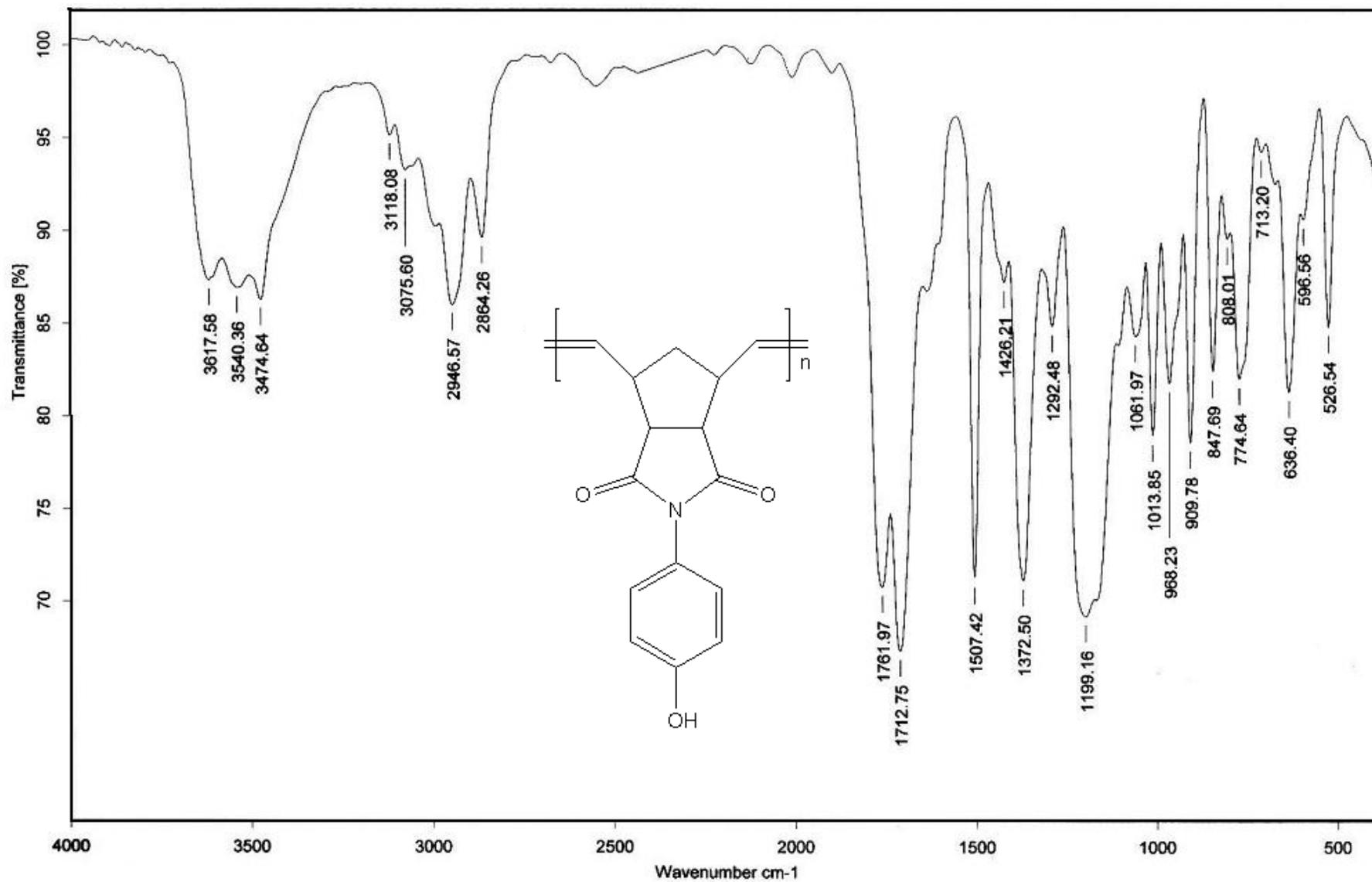
Espectro de Masas de Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3a	132
--	-----

Anexo 6

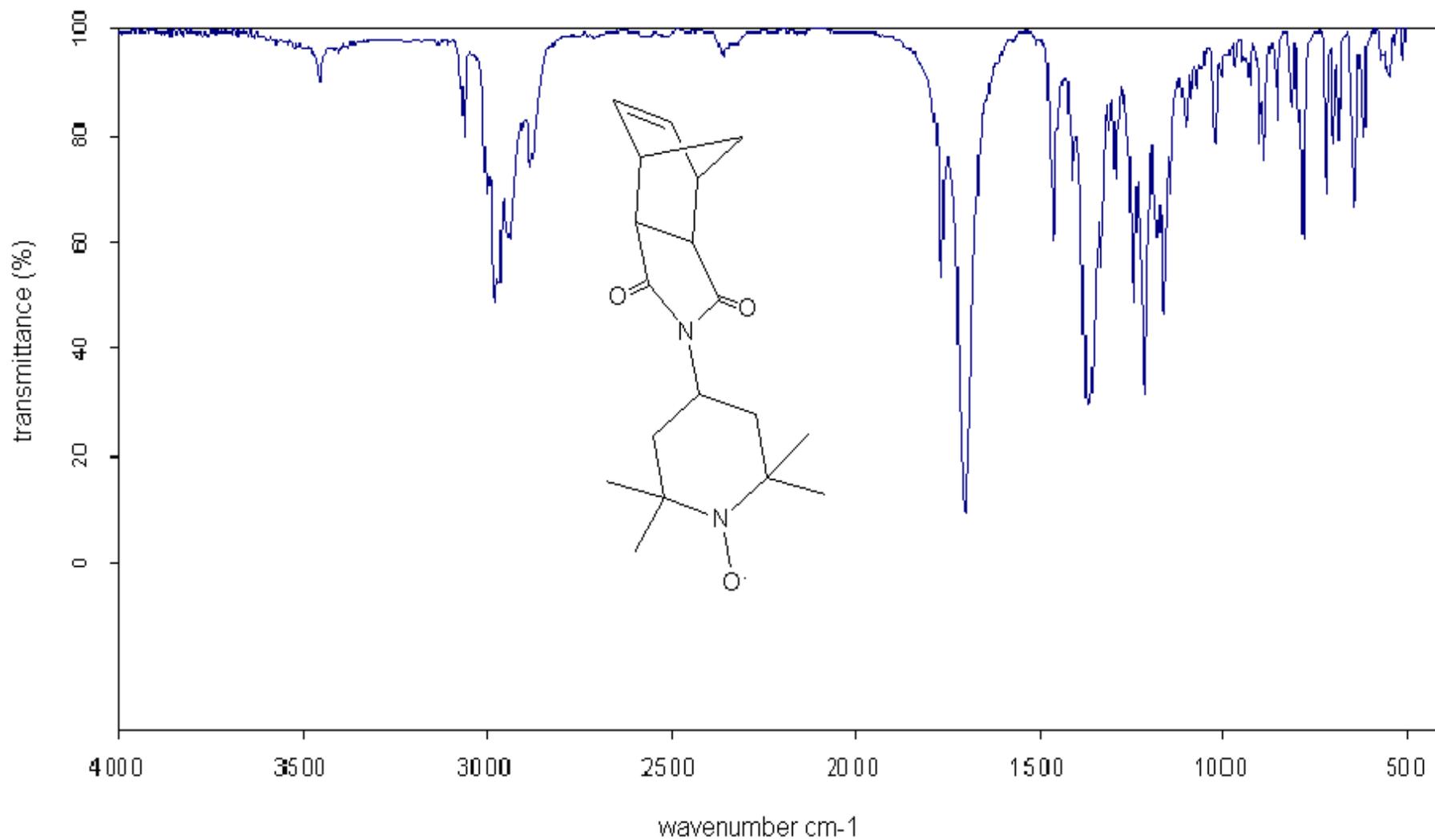
Curva de distribución de pesos moleculares de los polímeros y copolímeros sin hidrogenar.....	133
---	-----



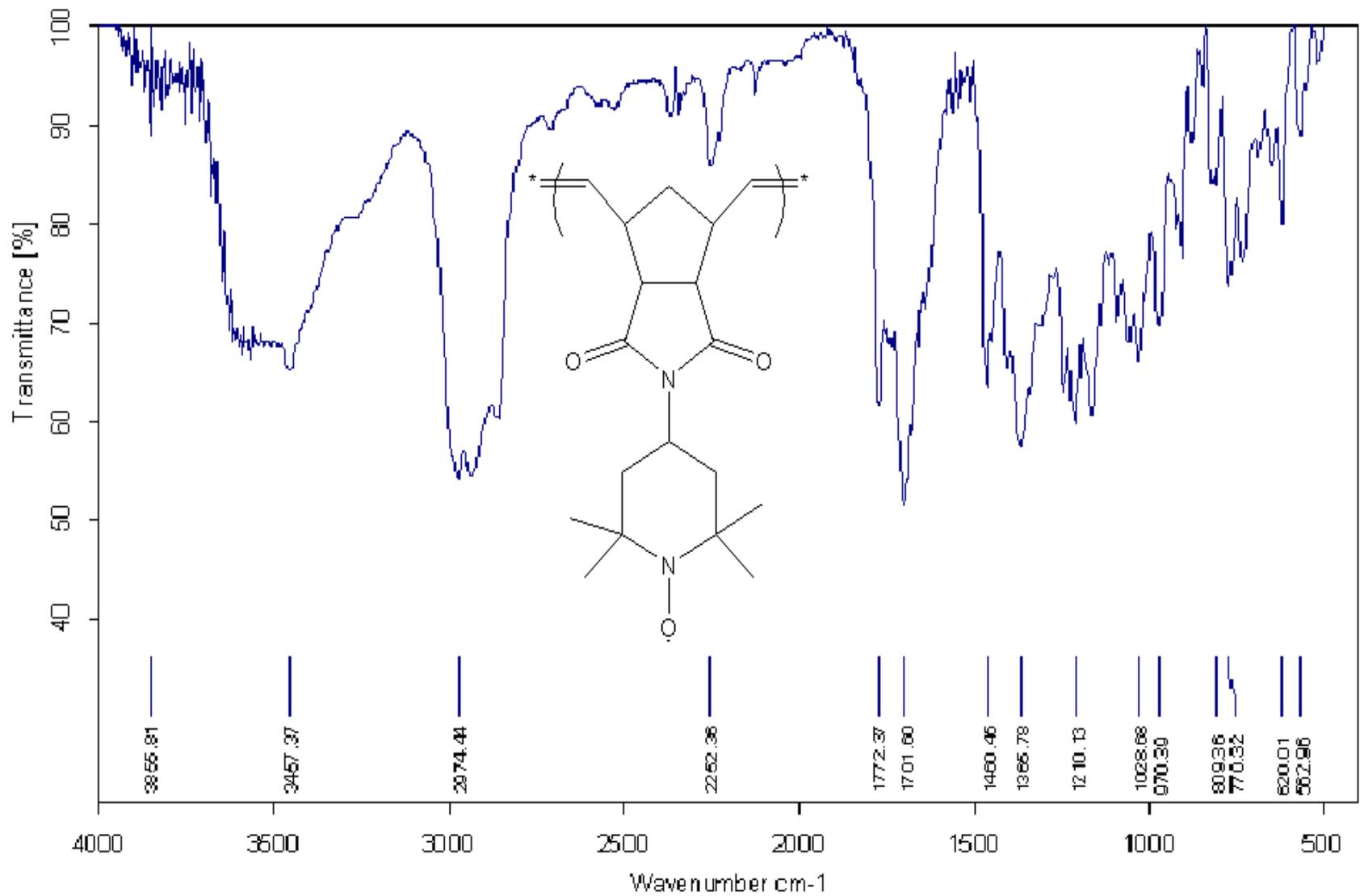
Espectro FT-IR de N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida 2



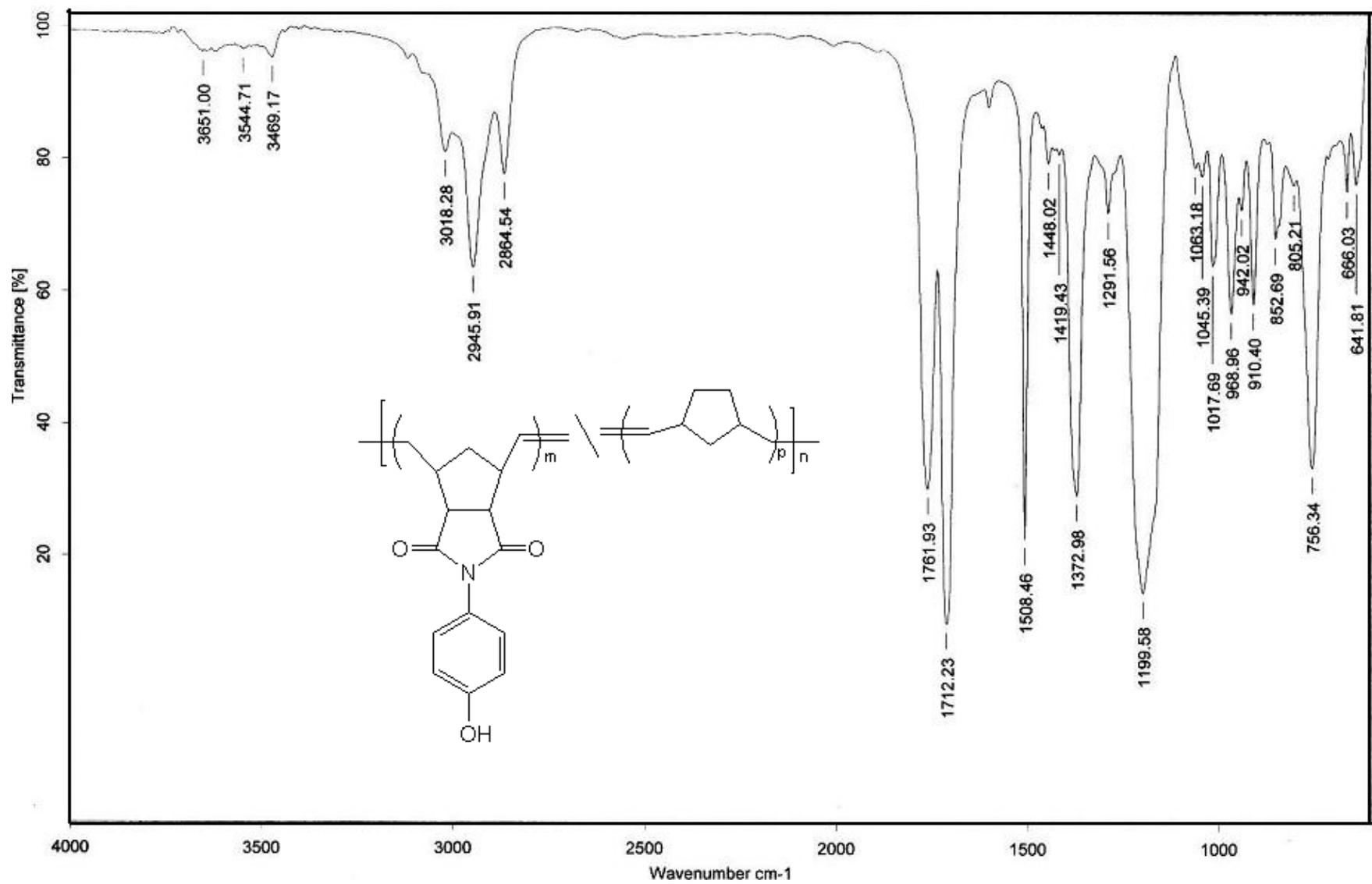
Espectro FT-IR de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) **2a**



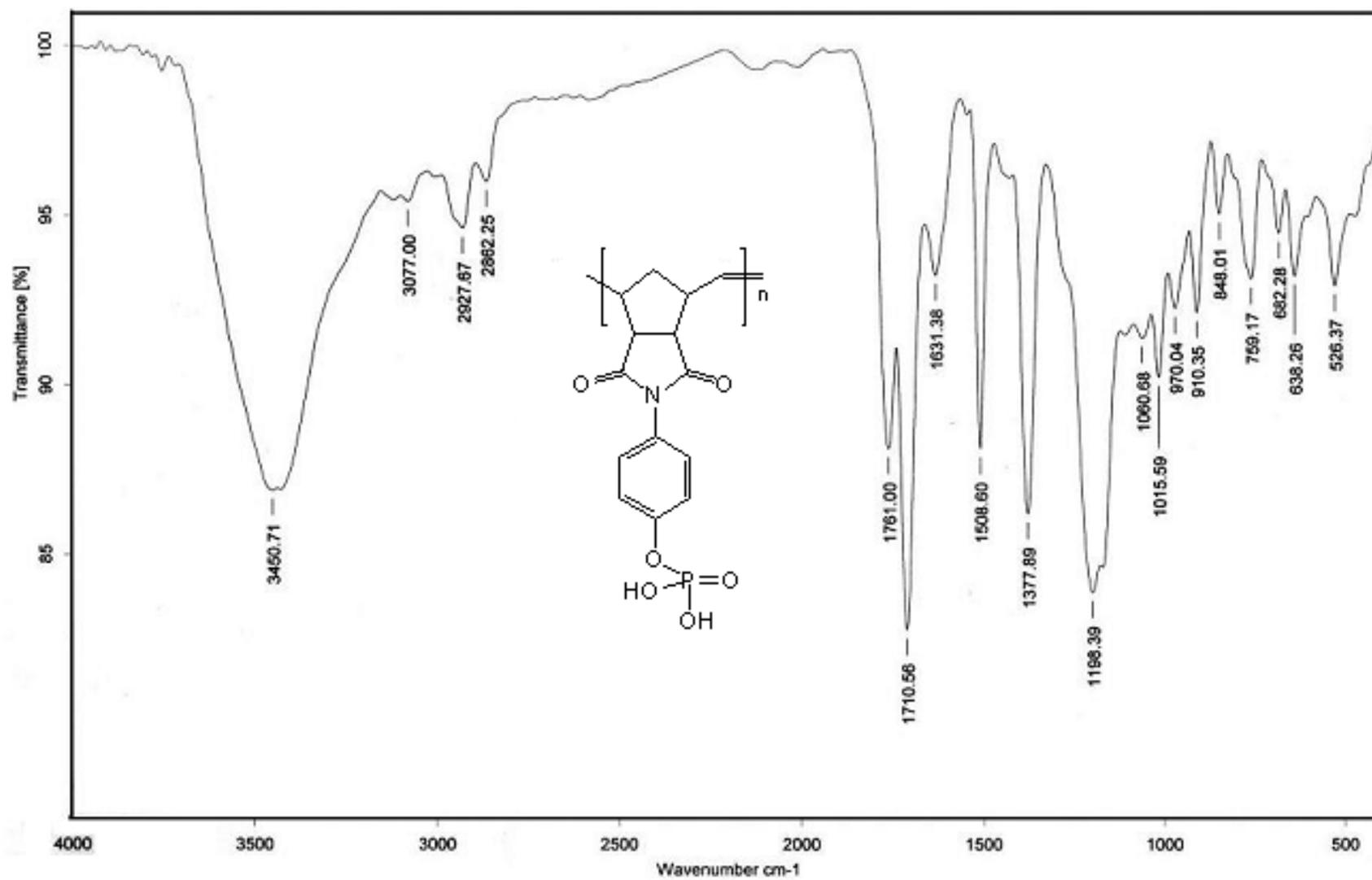
Espectro FT-IR de N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida **3**



Espectro FT-IR de Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) **3a**

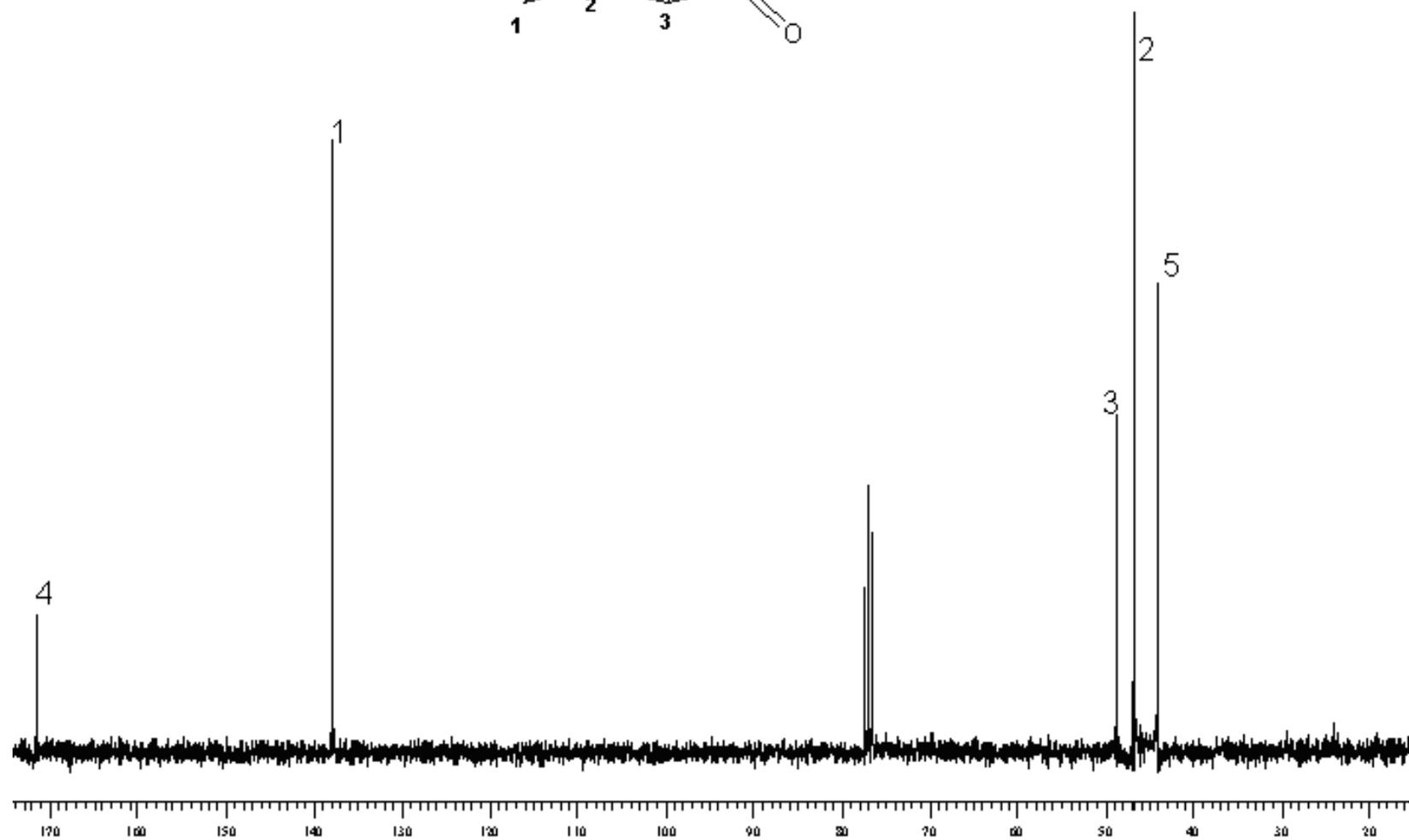
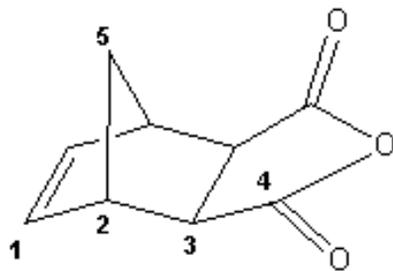


Espectro IR de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-1**, **2a-2**, **2a-3**.

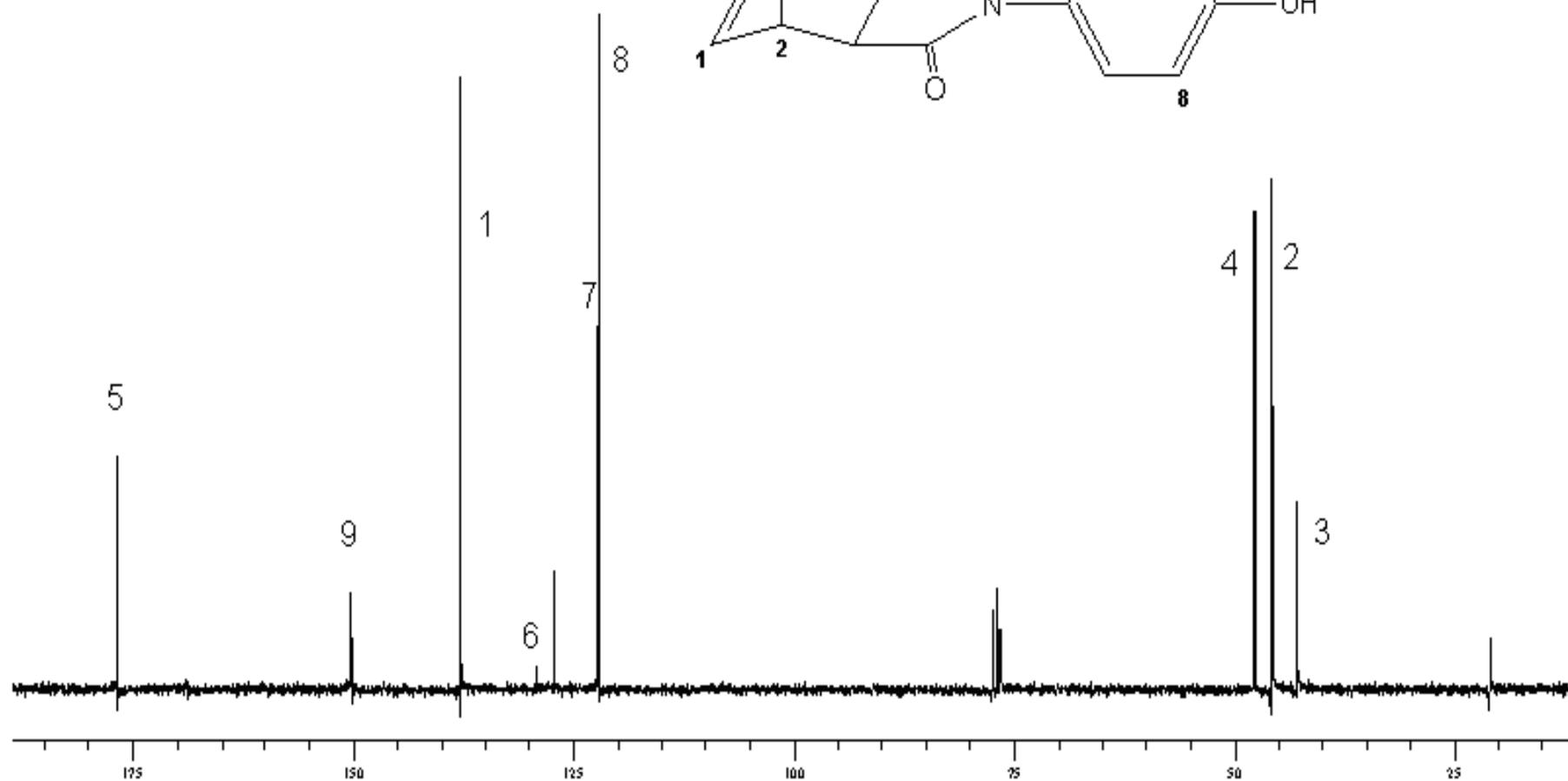
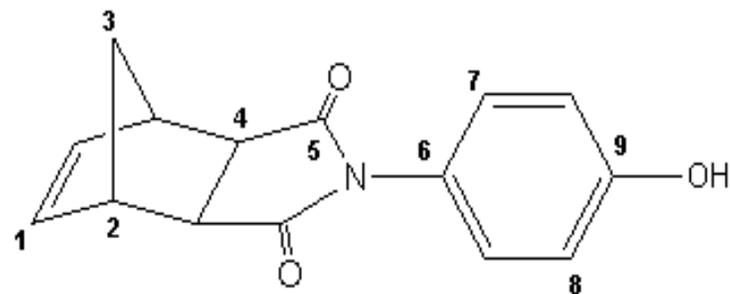


Es

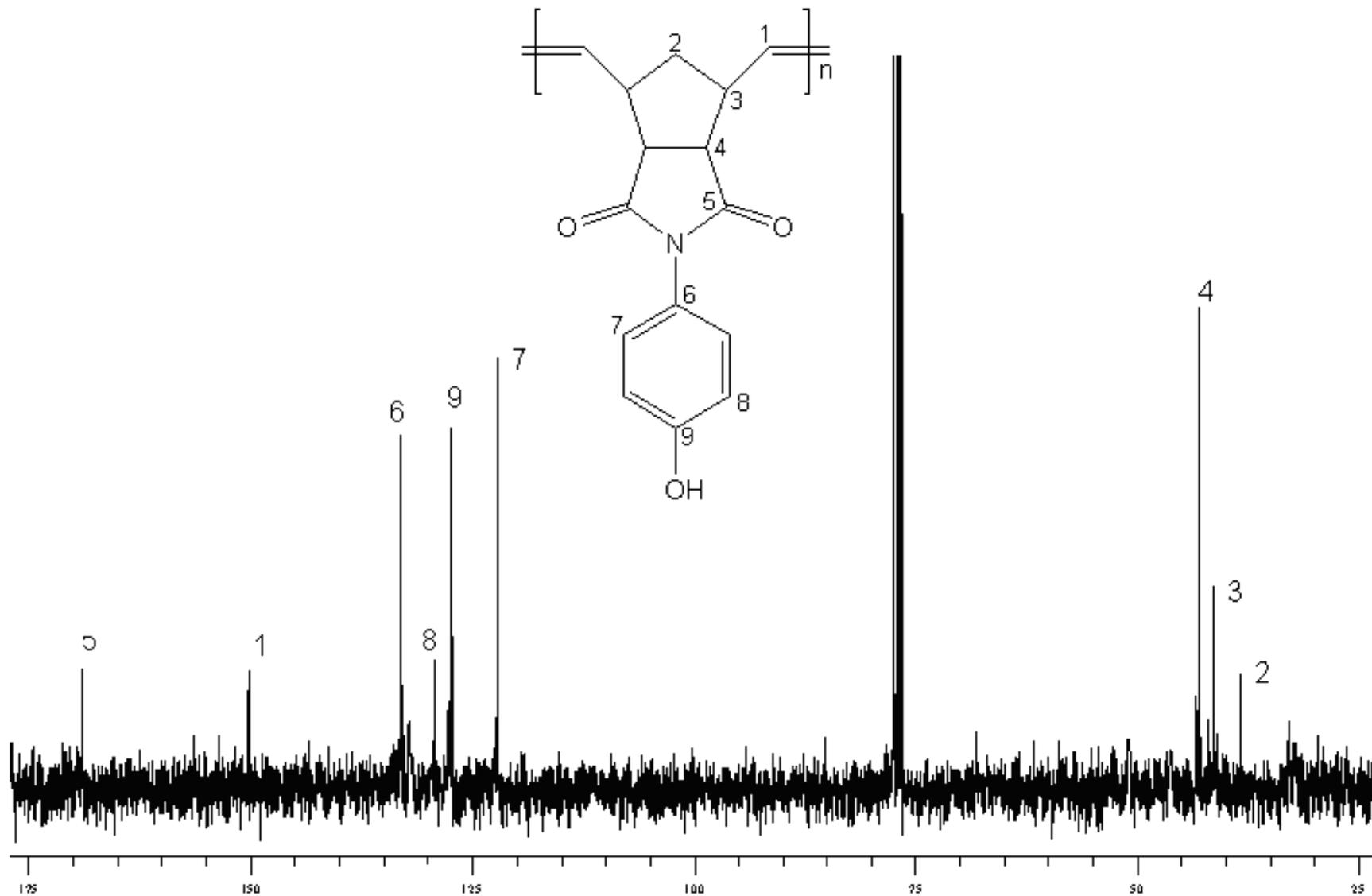
pectro FT-IR de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado **2af**



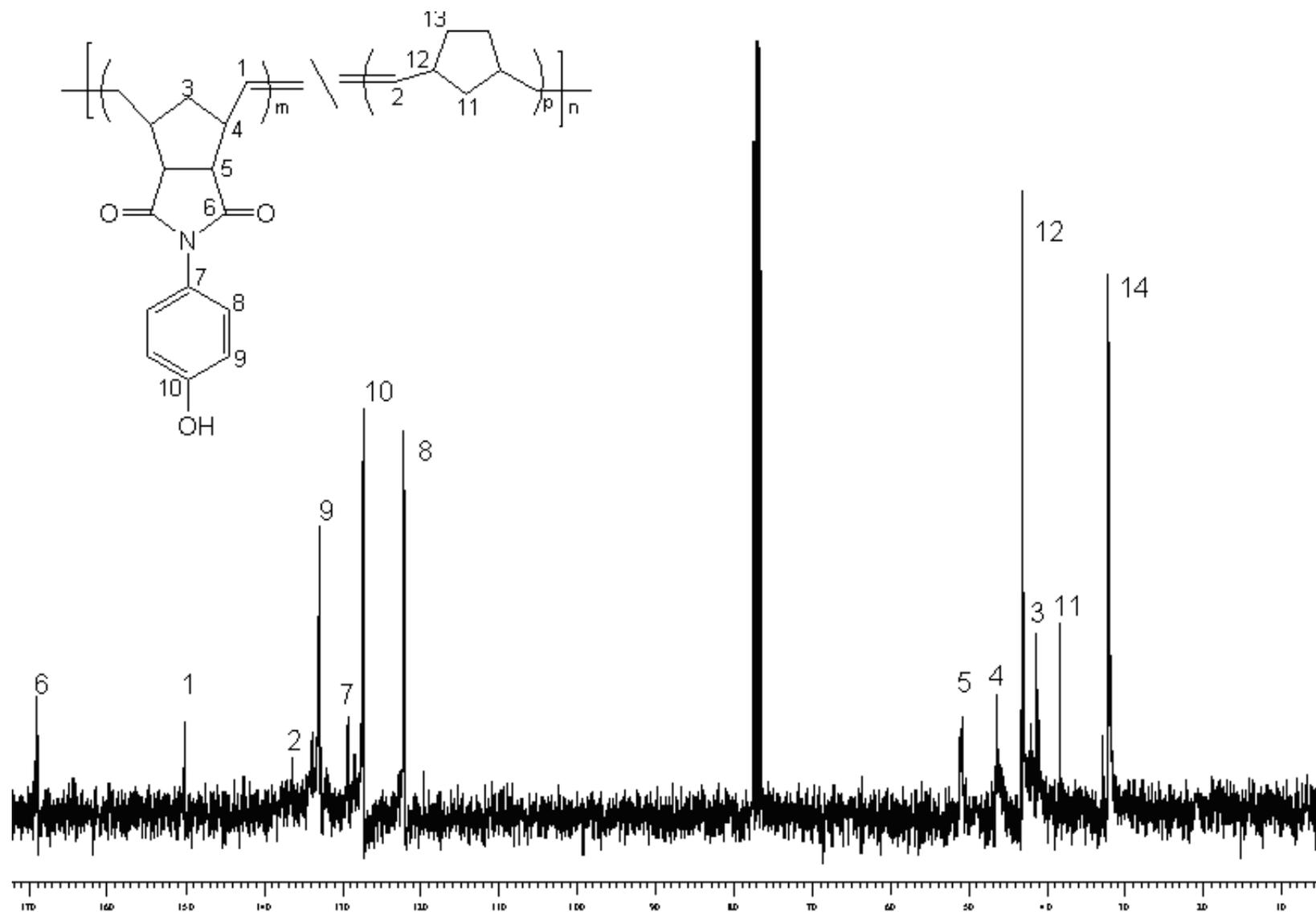
Espectro ^{13}C -RMN de Anhídrido norbornilen-5,6-dicarboxílico 1



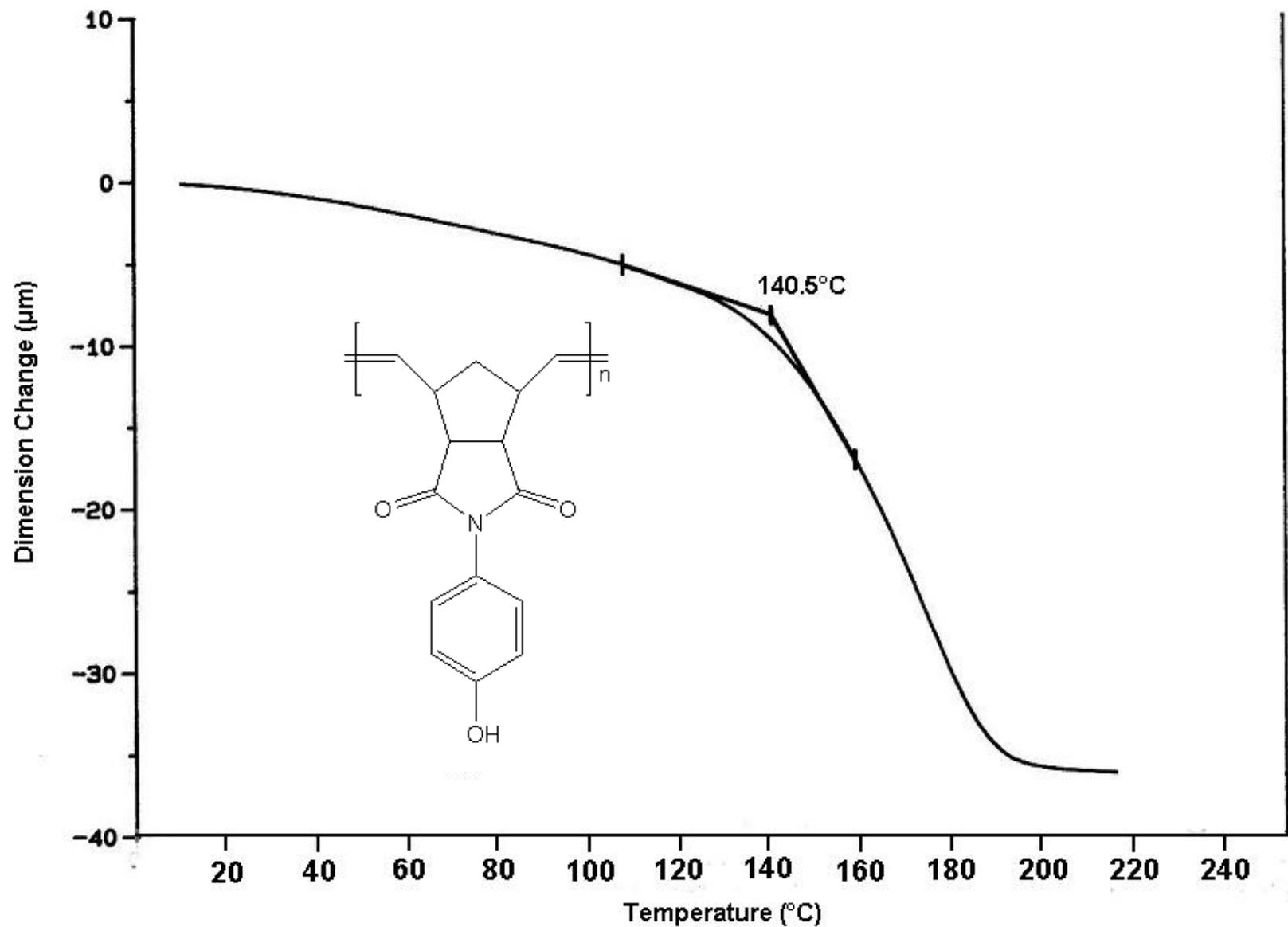
Espectro ^{13}C -RMN de N-(4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida **2**



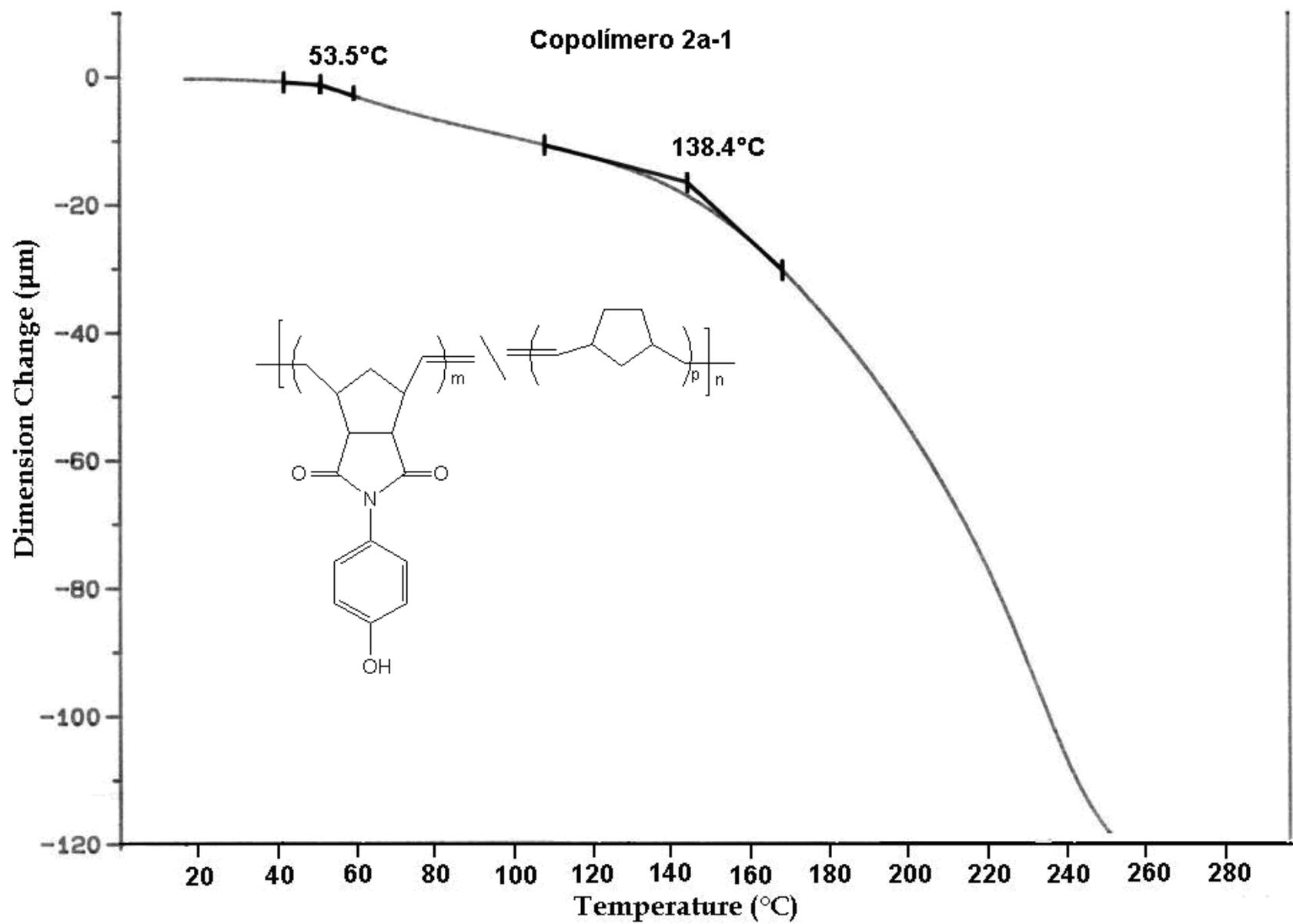
Espectro ^{13}C -RMN de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) **2a**



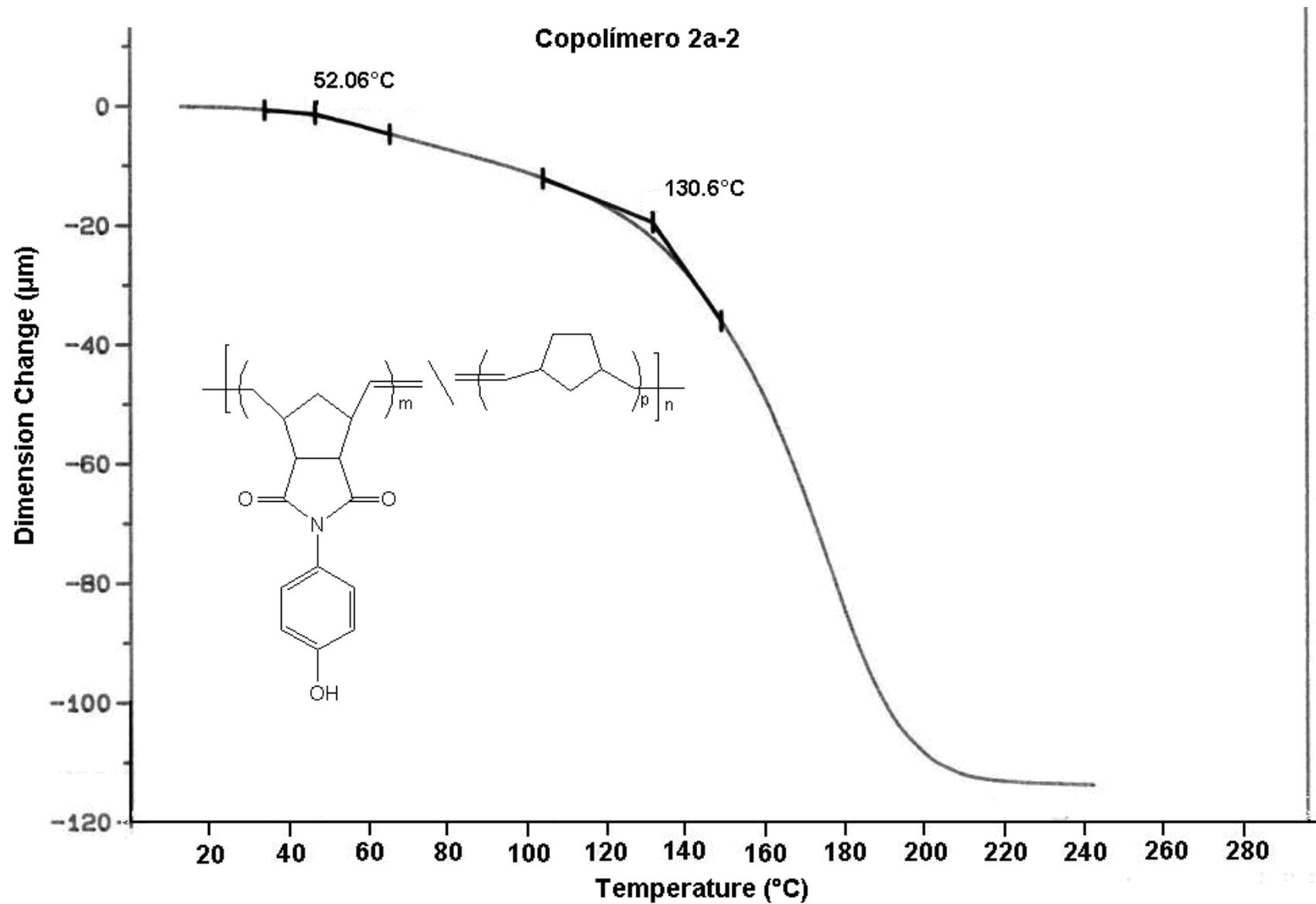
Espectro ^{13}C -RMN de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-1**, **2a-2**, **2a-3**



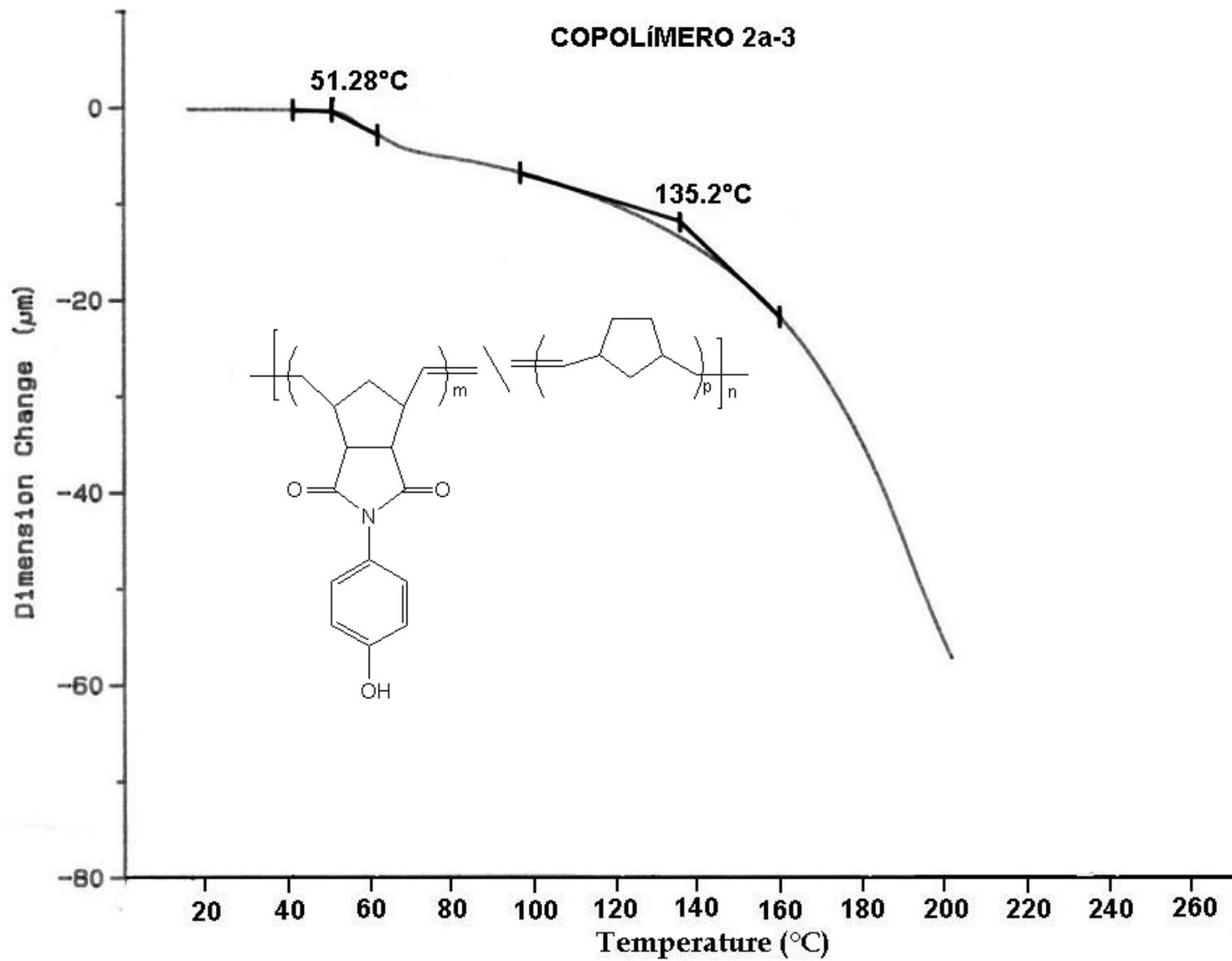
Termograma de IPoli(N-4-hidroxifenil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 2a



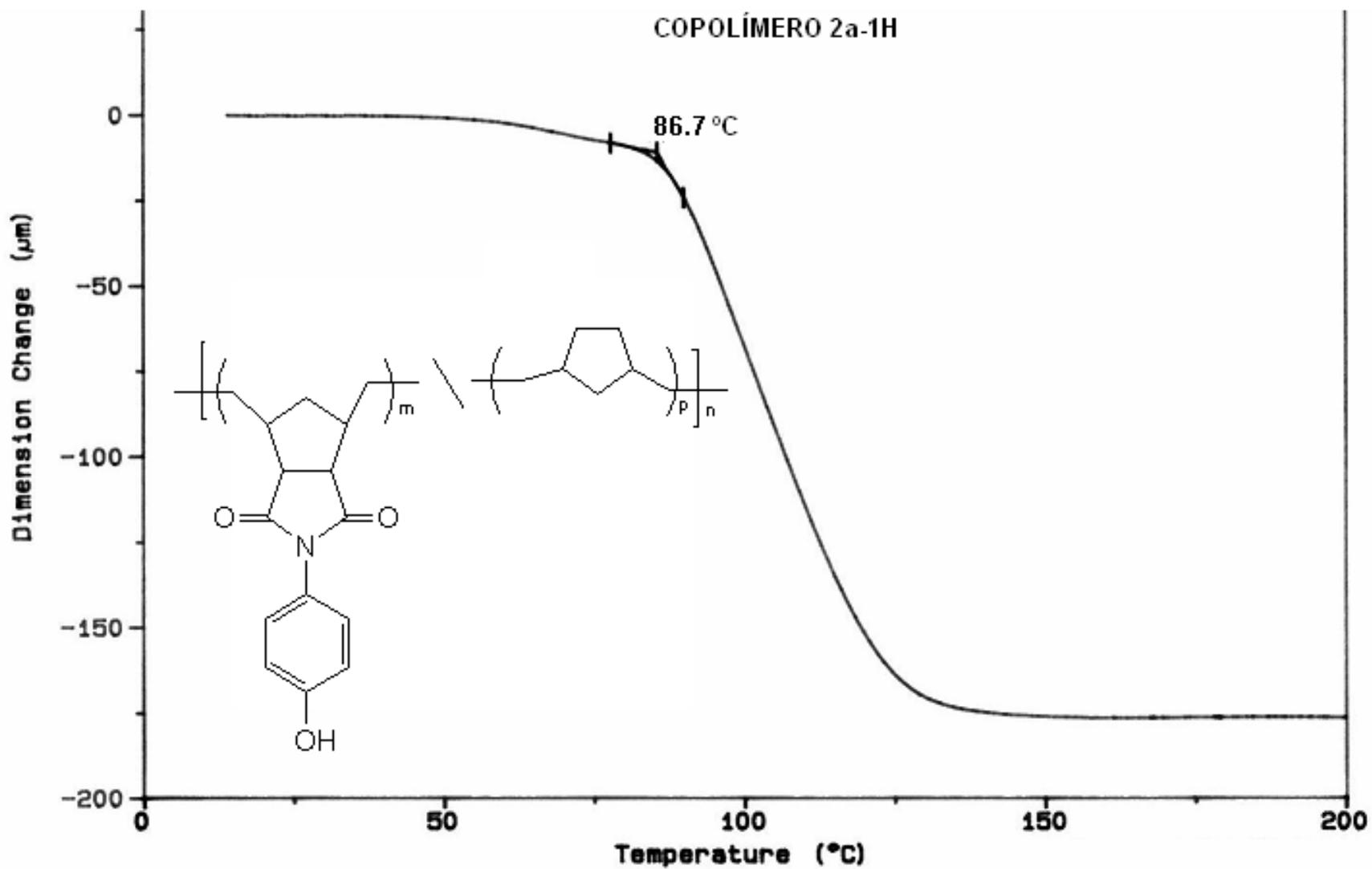
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-1**



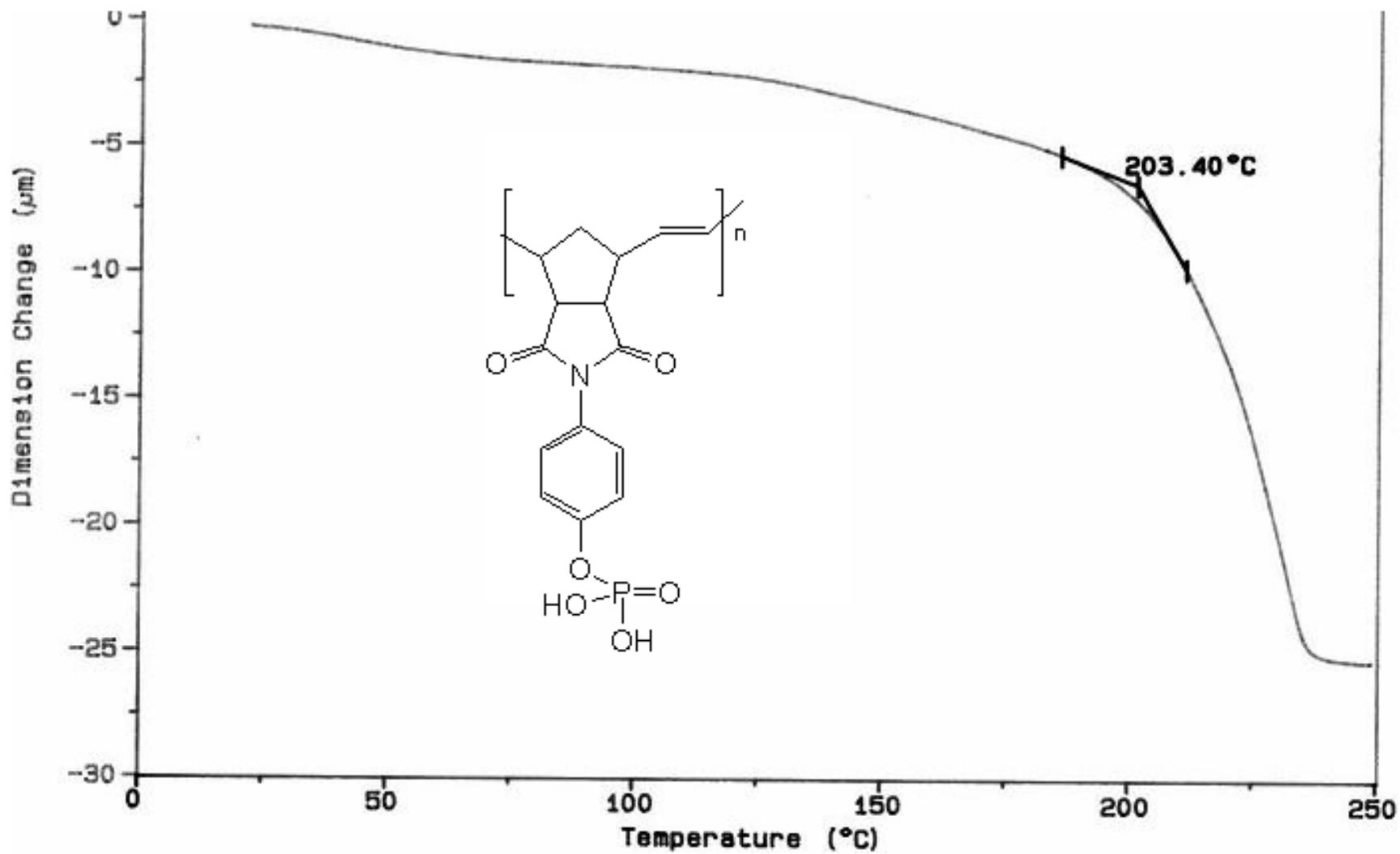
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-2**



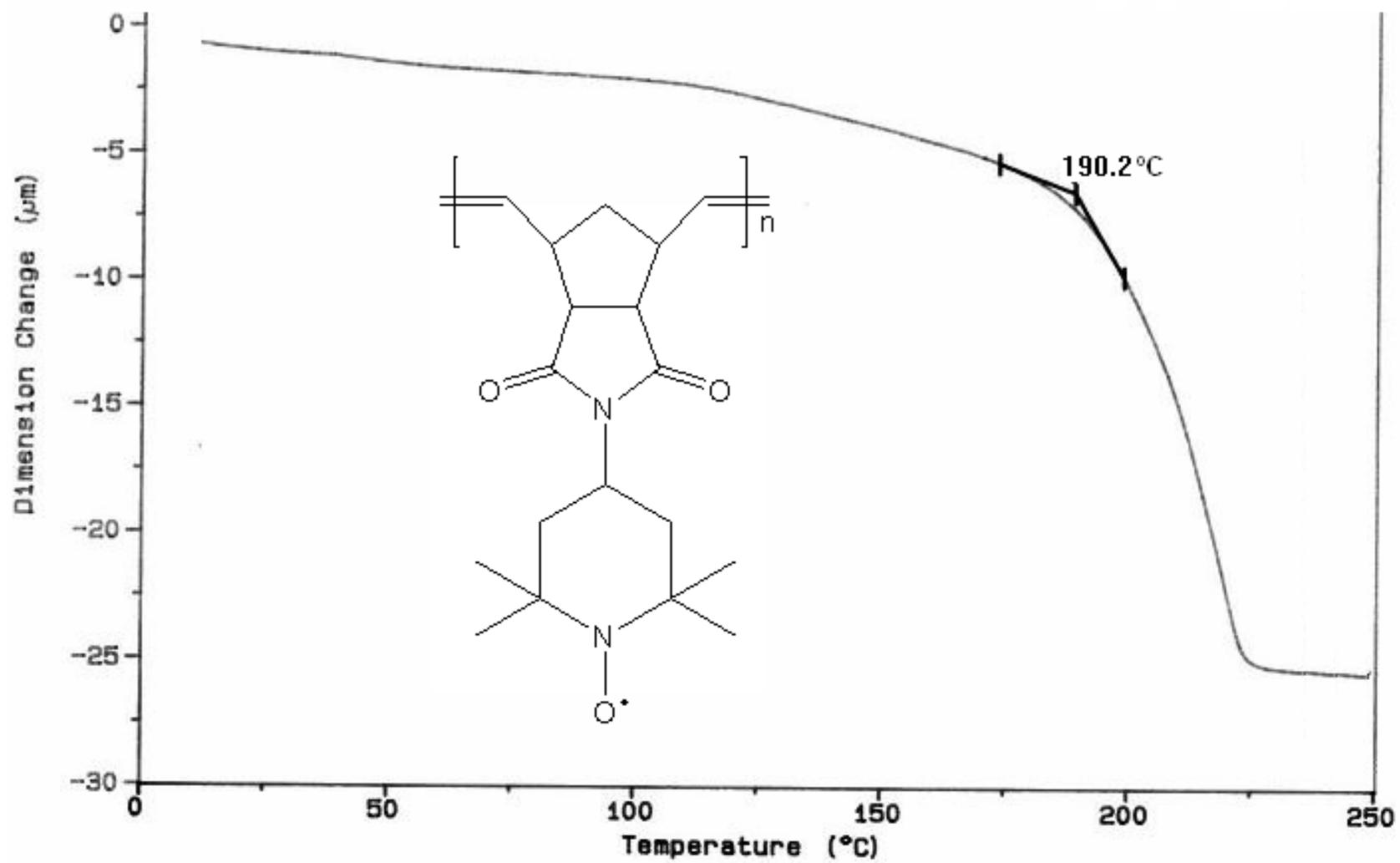
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-3**



Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) hidrogenado **2a-1H**



Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado **2aF**

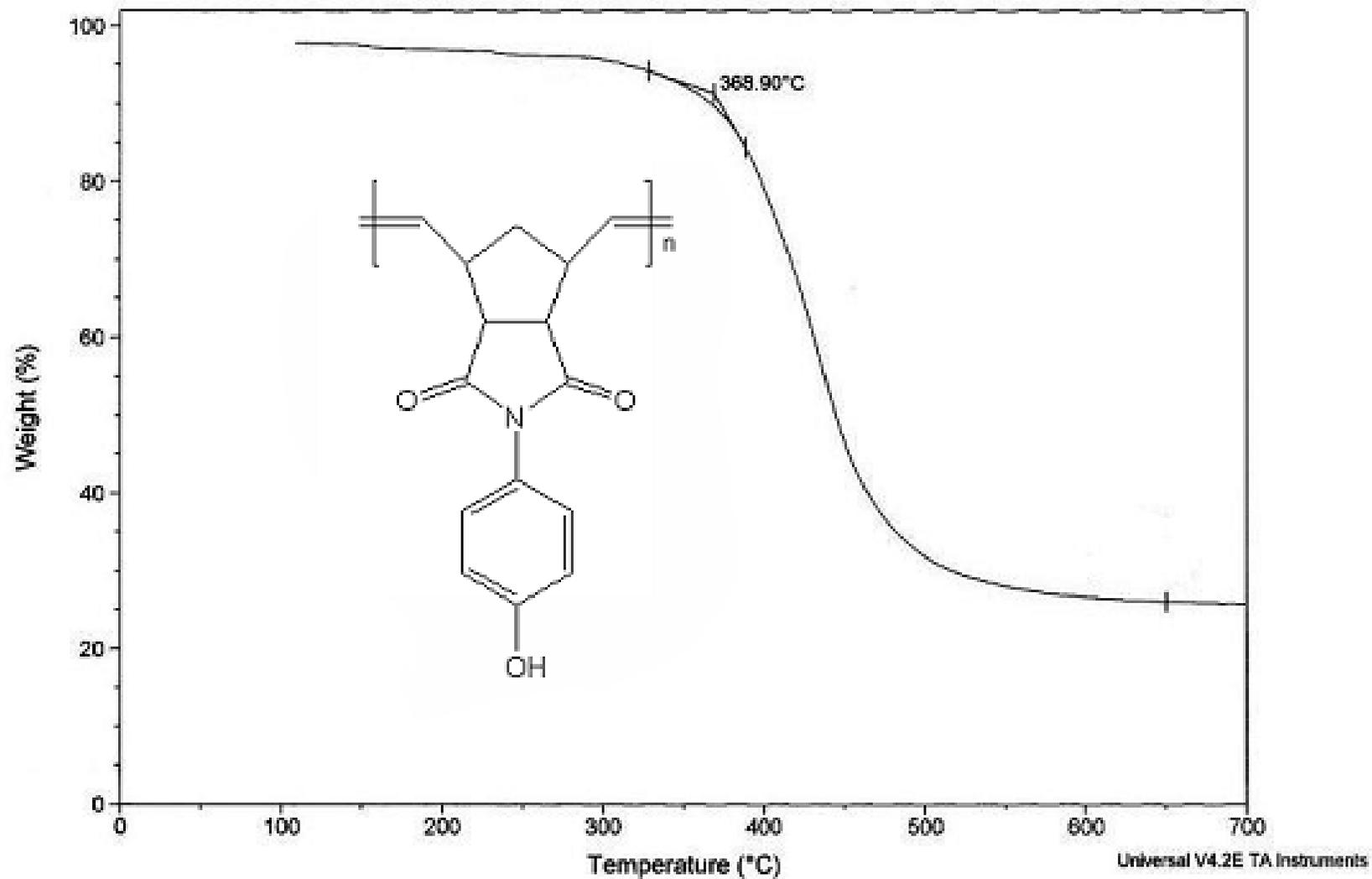


Termograma de Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) **3a**

Sample: MUESTRA MT OHPHND I
Size: 1.7510 mg
Method: Ramp
Comment: 100ml/min N2 PURGE 10°/MIN

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.527
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 23-May-2007 14:39
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



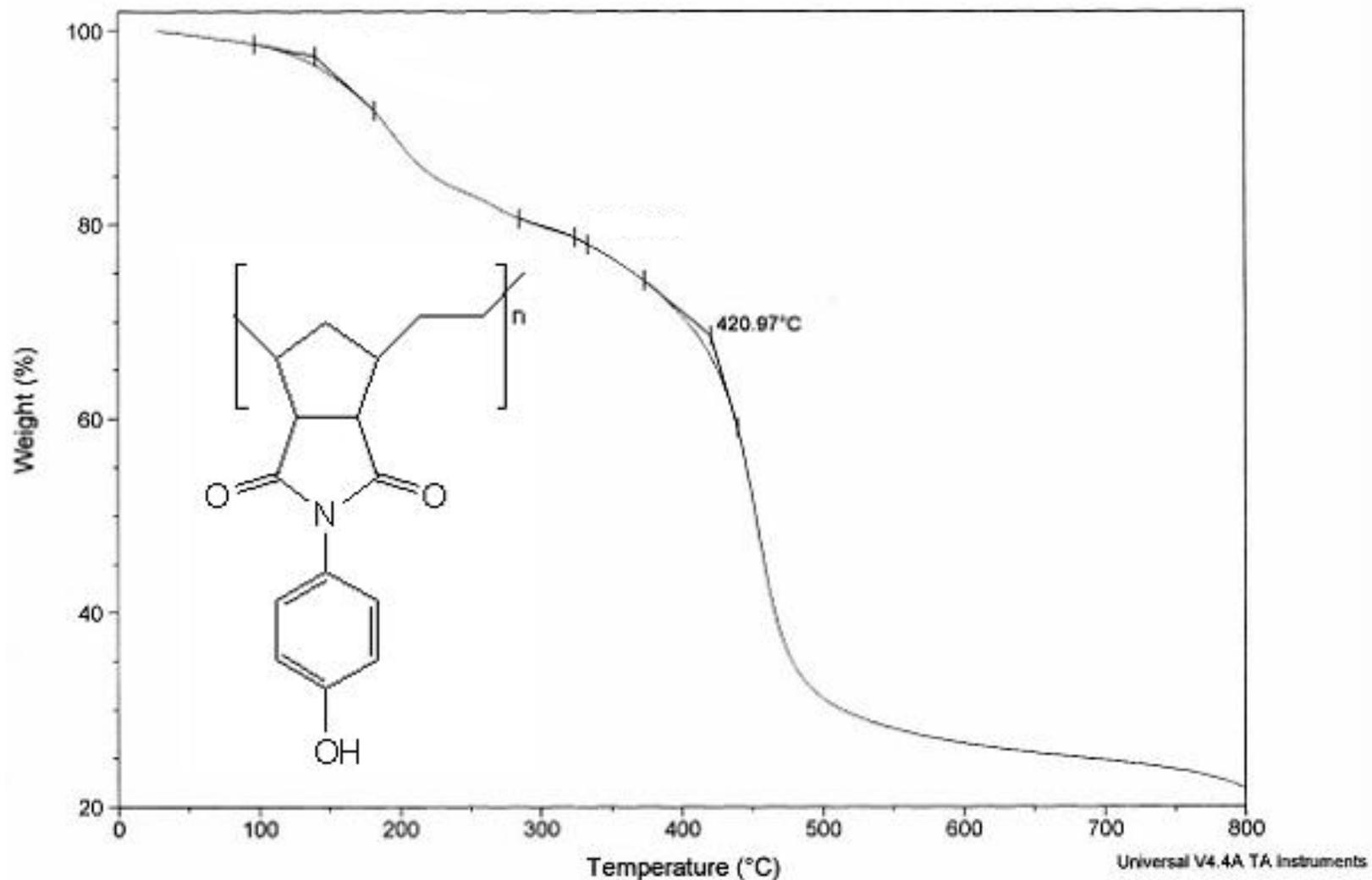
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) **2a**

Sample: MUESTRA MT HIDROGENACION
Size: 5.3720 mg

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SectGA.646
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 05-Oct-2007 10:31
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

Comment: 40ml/min N2 60ml/min N2

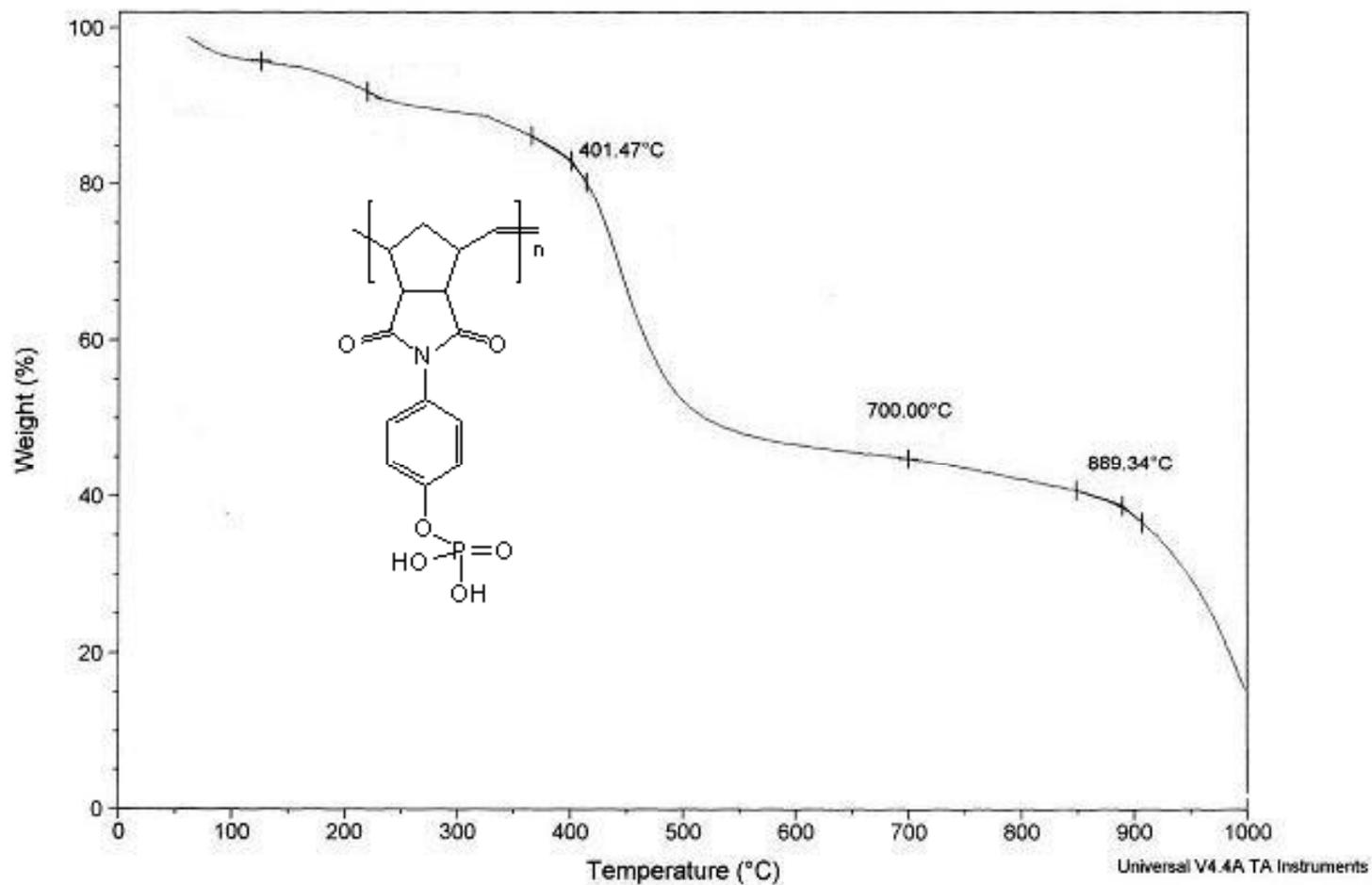


Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) hidrogenado **2aH**

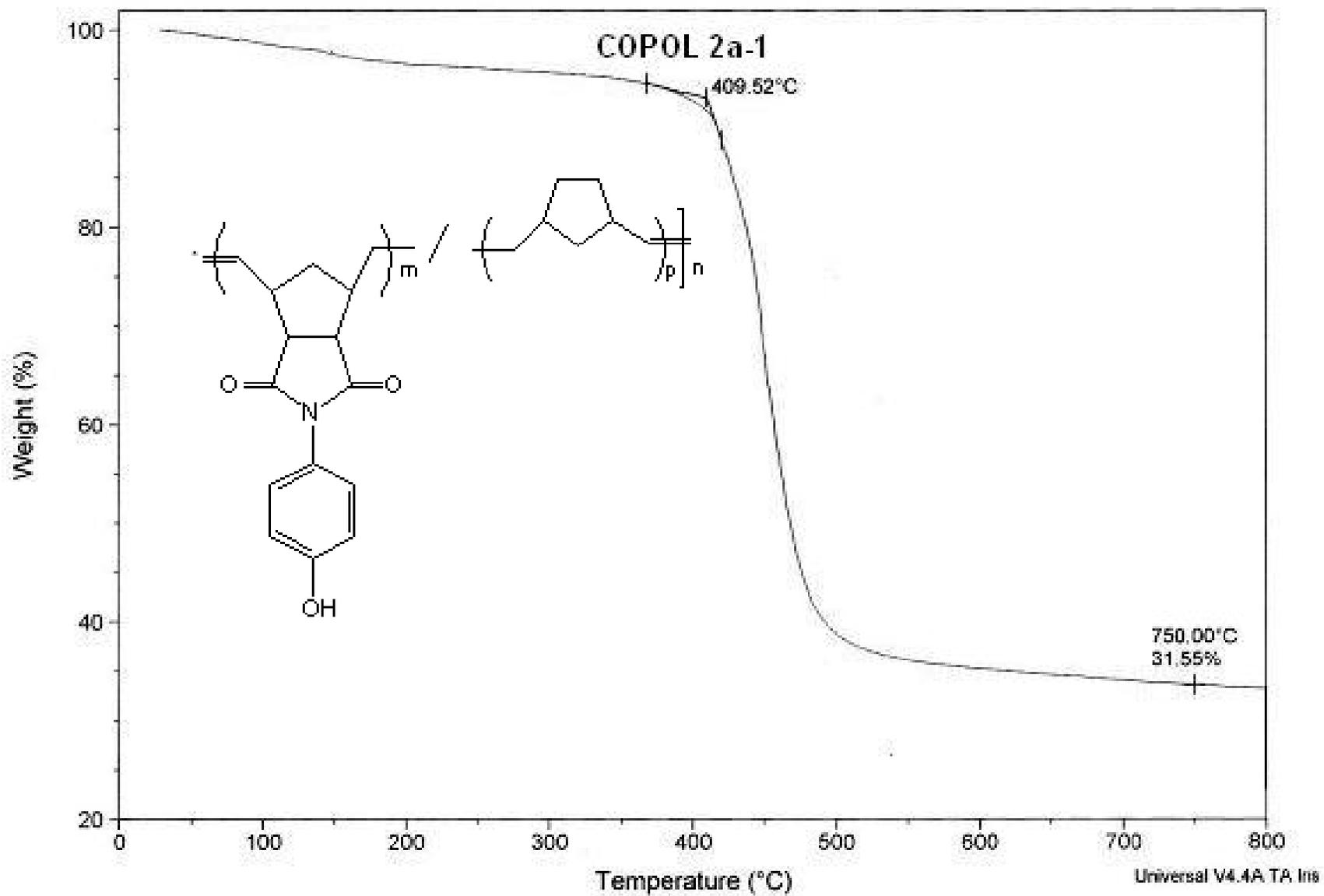
Sample: MUESTRA MT FOSFORILACION 5
Size: 0.6330 mg
Method: Ramp
Comment: 40ml/min N2 60ml/min N2 10 °C/min

TGA

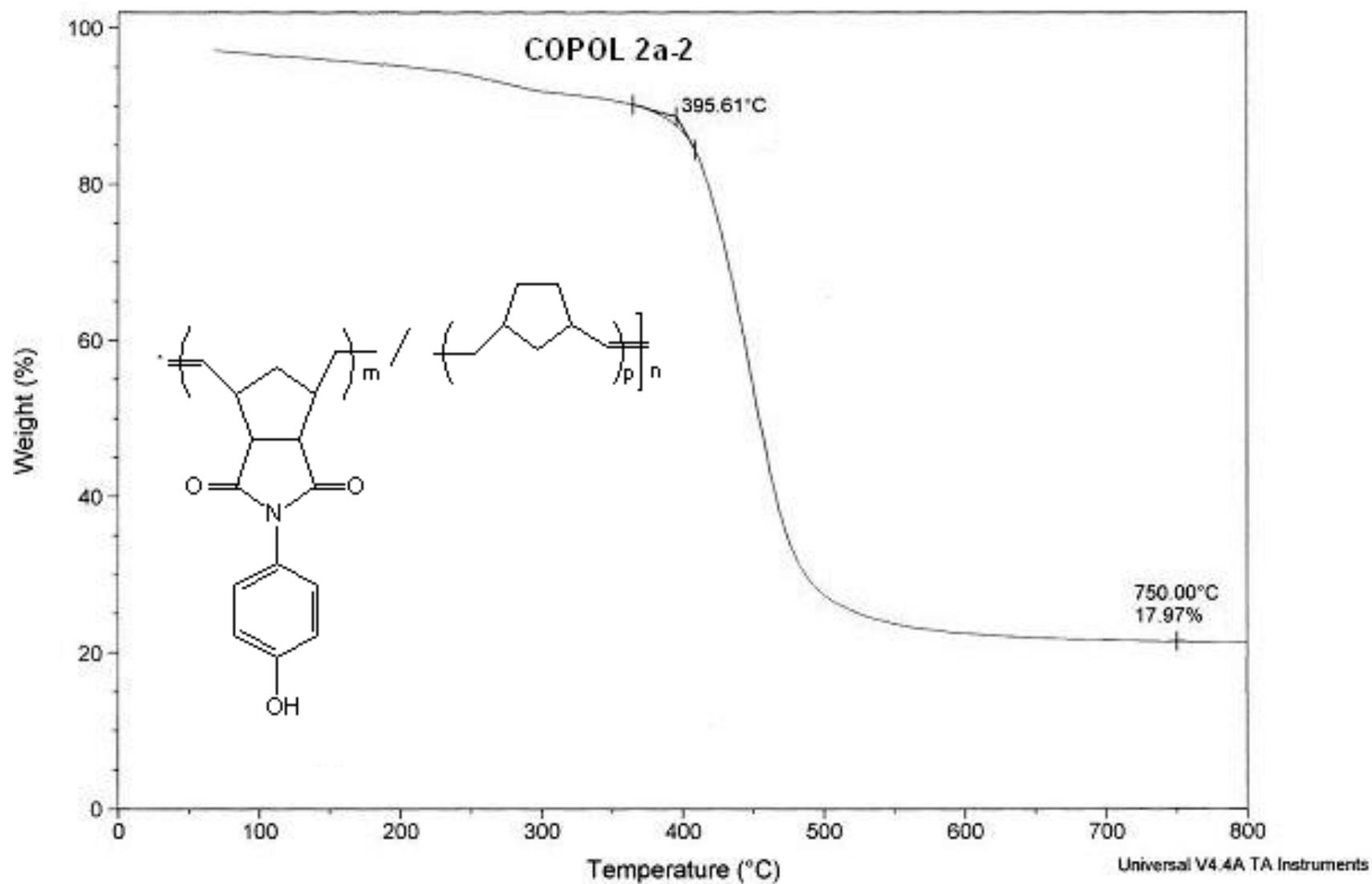
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.643
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 02-Oct-2007 19:40
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



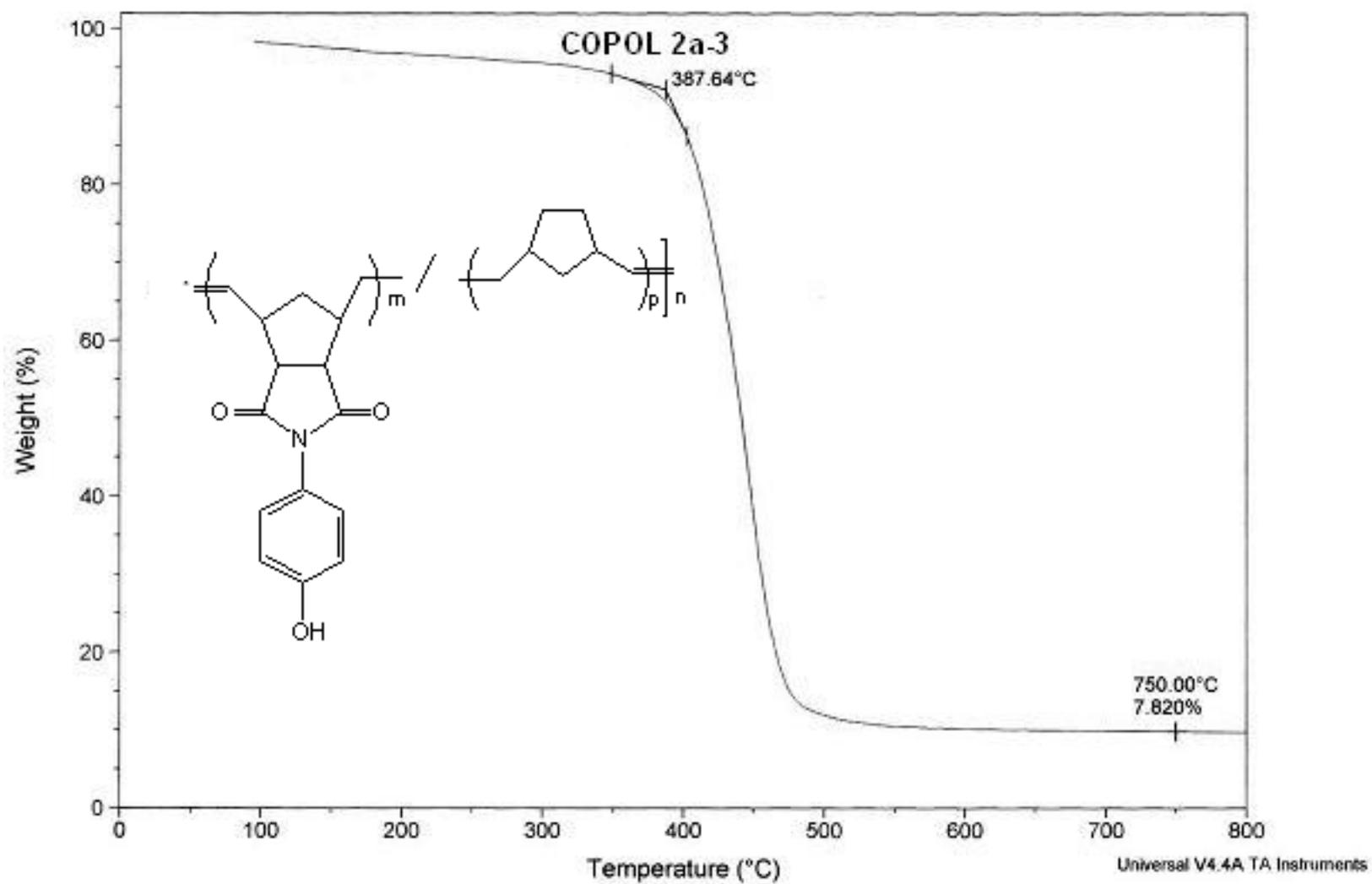
Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) fosforilado **2aF**



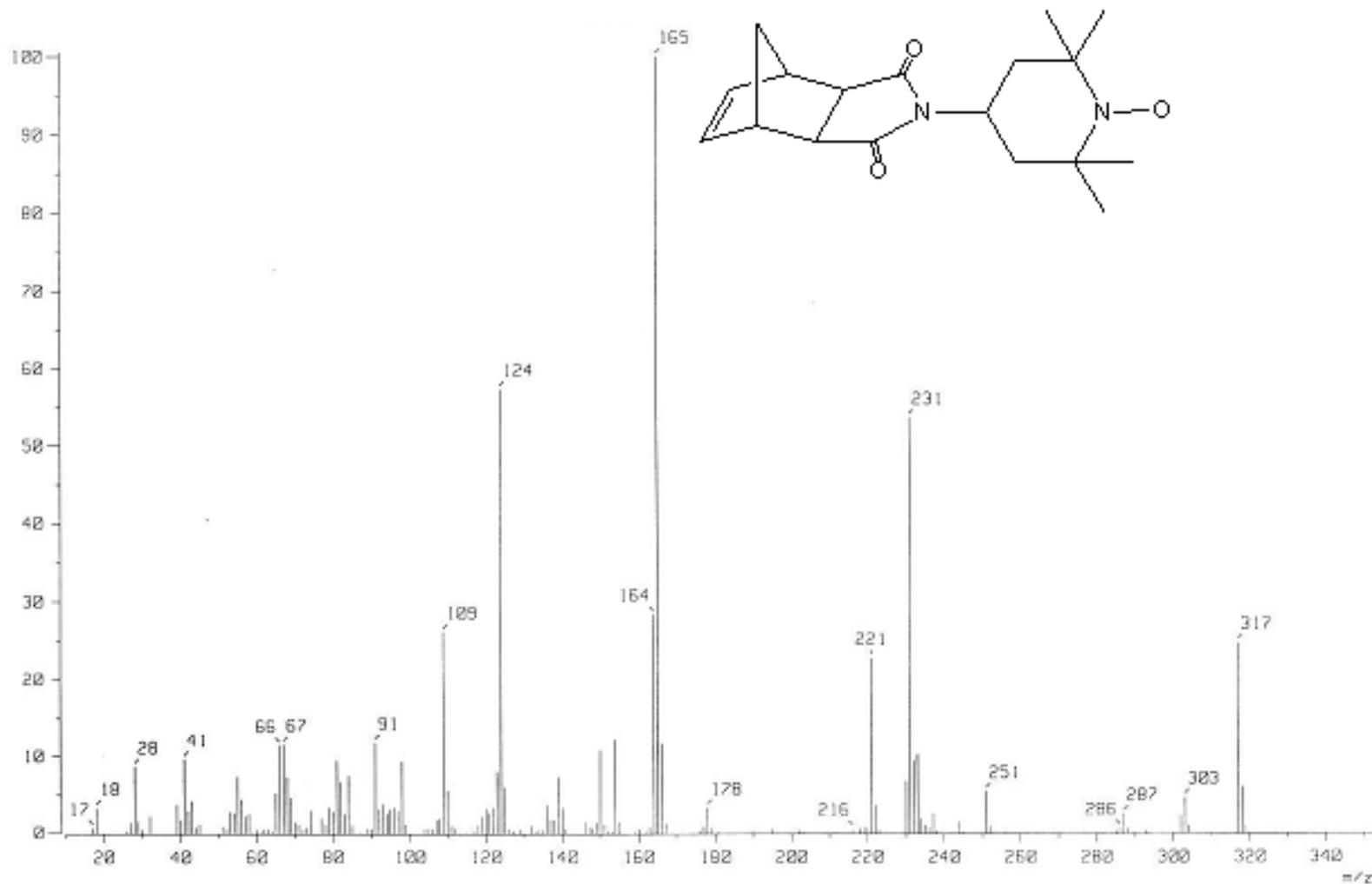
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-1**



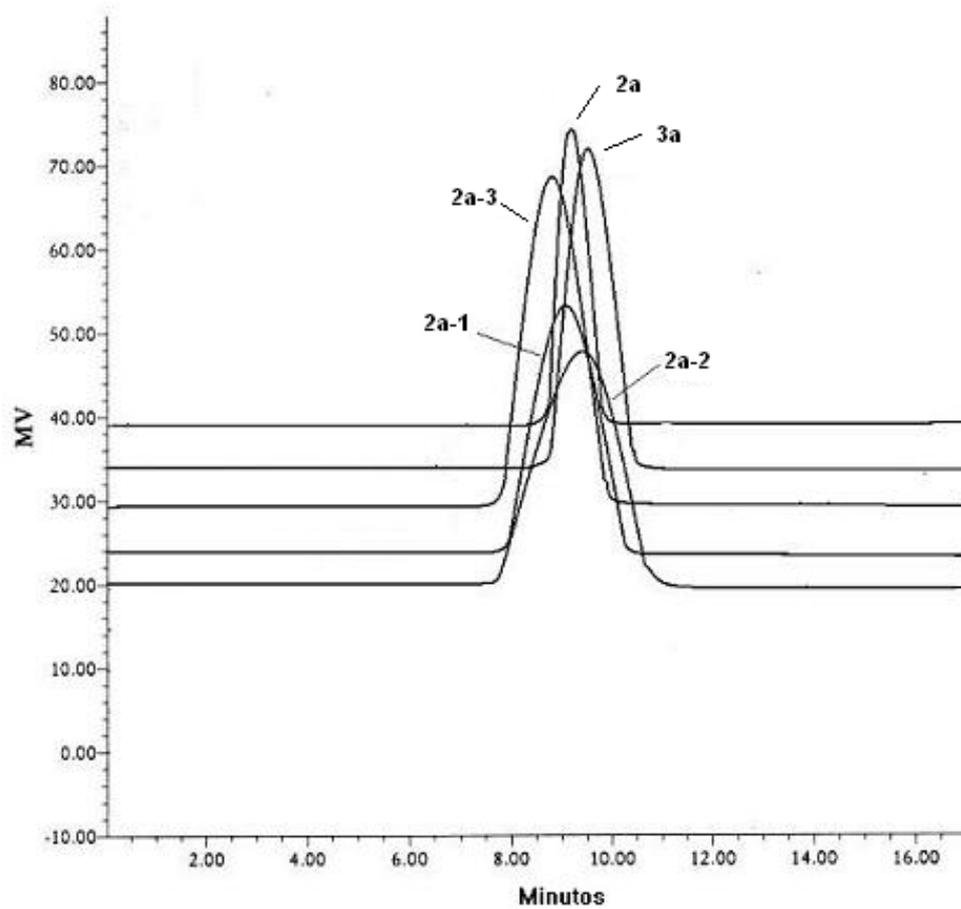
Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-2**



Termograma de Poli(N-4-hidroxifenil-norbornilen-5,6-dicarboxiimida)-co-poli(Norborneno) **2a-3**



Espectro de Masas de Poli(N-4-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-norbornilen-5,6-dicarboxiimida) 3



Curva de distribución de pesos moleculares de los polímeros y copolímeros sin hidrogenar