



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

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

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS A BASE  
DE POLINORBORNEN DICARBOXIMIDAS FLUORADAS CON APLICACIÓN EN  
LA SEPARACIÓN SELECTIVA DE GASES.**

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Lic. BÁRBARO MIGUEL PESCO SO TORRES

DIRECTOR DE TESIS  
Dra. SELENA GUTIÉRREZ FLORES  
FACULTAD DE QUÍMICA

Cd. Mx. Abril 2024



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.

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2024.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

**DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
POLÍMEROS A BASE DE POLINORBORNEN DICARBOXIMIDAS  
FLUORADAS CON APLICACIÓN EN LA SEPARACIÓN SELECTIVA  
DE GASES.**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

Lic. BÁRBARO MIGUEL PESCO SO TORRES



Ciudad de México, 2024

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. de Materiales, UNAM
Vocal:	Dr. Mikhail Zolotukhin	Instituto de Inv. de Materiales, UNAM
Vocal:	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Secretario:	Dr. Joel Vargas Ortega	Instituto de Inv. de Materiales, UNAM, Morelia

Laboratorio 110: Química sustentable, Unidad de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

Director de Tesis:

A handwritten signature in dark ink, enclosed within a circular outline. The signature appears to read 'Selena' followed by a surname.

Dra. Selena Gutiérrez Flores

### **Mis agradecimientos para:**

- La UNAM y la Facultad de Química, por todas las enseñanzas brindadas durante este tiempo, contribuyendo a mi formación como profesional.
- El Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por abrirme las puertas y permitirme ser parte de uno de los programas más prestigiosos de América Latina.
- A la Dra. Selena Gutiérrez, por la excelente asesoría brindada durante todo este proyecto. Su experiencia, conocimiento, dedicación, paciencia y muchas otras cualidades que no solo la definen como una excelente profesional, sino también, como una excelente persona, fueron claves para el desarrollo de este trabajo.
- Al Dr. Jorge Armando Cruz Morales, por todos los conocimientos y el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.
- Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el financiamiento otorgado durante la realización de mis estudios de maestría (CVU: 1184226).
- Al financiamiento otorgado por los proyectos PAPIIT-UNAM (IN217023) y PAIP-UNAM (5000-9160).
- Los sinodales de este trabajo, por su tiempo, conocimiento y comentarios que enriquecieron este escrito.
- Al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y a la M.C. María Isabel Loría Bastarrachea, del Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán (CICY), por la realización de las mediciones de permeabilidad a gases.
- Al Dr. Daniel Zárate Saldaña del Instituto de Educación Media Superior de la Ciudad de México, Azcapotzalco 1, Melchor Ocampo, por su contribución a esta investigación.
- Al Dr. Joel Vargas Ortega, Dr. Emilio Bucio Carrillo, Dra. Lorena Martínez De La Cruz, M.C. Eliezer Hernández Mecinas, M.C. Alejandrina Acosta y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por sus contribuciones a esta investigación.

## **DEDICATORIA**

A mi familia, en especial a mi madre por estar siempre para mí. A mi Ely y mi pequeño Teo, gracias por hacer más felices mis días. Los amo con todo mi corazón.

A continuación, se presenta la productividad de esta investigación:

a) Artículos publicados

Revistas nacionales:

B.M. Pescoso Torres, J.A. Cruz Morales, S. Gutiérrez Flores. Synthesis of fluorinated polynorbornen dicarboximides via romp to selective separation of gases. In Memorias del Congreso de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, 2023; pp 94-106. ISSN: 2395-8650.

b) Congresos:

Nacionales:

-Bárbaro Miguel Pescoso Torres. Towards sustainability. Synthesis of fluorinated polynorbornendicarboximides via romp to selective separation of gases. 2° Congreso Estatal de Estudiantes de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CEECIM 2023).

-B.M. Pescoso Torres, J.A. Cruz Morales, S. Gutiérrez Flores. Synthesis of fluorinated polynorbornen dicarboximides via romp to selective separation of gases. XII Congreso Anual Trilateral (México, Brasil, Italia) de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, A.C, Querétaro, 2023.

## ÍNDICE GENERAL

I. JUSTIFICACIÓN.....	1
II. HIPÓTESIS .....	3
III. OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.....	6
1.1 Generalidades de la reacción de metátesis .....	6
1.2 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo .....	8
1.3 Sistemas catalíticos .....	10
1.4 Membranas para la separación de gases .....	20
1.4.1 Clasificación de membranas.....	24
1.4.2 Permeación de gases a través de membranas porosas.....	25
1.4.3 Permeación del gas a través de membranas no porosas.....	28
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
2.1 Reactivos y materiales.....	32
5.2 Equipos.....	32
5.3 Procedimiento experimental.....	34
5.3.1 Síntesis de monómeros.....	35
5.3.2 Síntesis de polímeros.....	39
5.3.3 Preparación de membranas.....	42
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	43
3.1 Síntesis de NDA .....	43
3.2 Reacción de imidación para la obtención de los monómeros. ....	46
3.3 Síntesis de polímeros .....	52
3.4 Caracterización termo-mecánica de los polímeros sintetizados.....	59
3.5 Caracterización física de los polímeros sintetizados .....	70

3.6 Propiedades de transporte de gases .....	75
Conclusiones.....	90
Referencias bibliográficas .....	92
Anexos.....	106

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP).....	7
Esquema 2. Reacción de metátesis por cierre de anillo (RCM). ....	7
Esquema 3. Reacción de metátesis cruzada (CM).....	8
Esquema 4. Mecanismo general de la metátesis de alquenos a través de ROMP. ....	10
Esquema 5. Catalizadores de carbeno alquil-vinilideno sintetizados por Grubbs <i>et al.</i> .....	15
Esquema 6. Síntesis de catalizadores vinilidenos de rutenio de primera generación por nuestro grupo de investigación.....	18
Esquema 7. Síntesis de catalizadores a base de vinilidenos de rutenio de segunda generación por un grupo de investigación de Japón. ....	18
Esquema 8. Representación de un carbeno tipo Fischer y sus formas resonantes. ....	19
Esquema 9. Representación de un carbeno de Schrock y sus formas resonantes. ....	20
Esquema 10. Síntesis de los monómeros OFTFMPhNDI, PFTFMPhNDI y DFMOPhNDI. ....	36
Esquema 11. Reacción de retro Diels-Alder del dicitlopentadieno. ....	36
Esquema 12. Síntesis de los polímeros poli-OFTFMPhNDI, poli-PFTFMPhNDI y poli-DFMOPhNDI vía ROMP.....	42
Esquema 13. Mecanismo de polimerización vía ROMP de derivados de norbornen dicarboximidias, empleando GII como catalizador. ....	56

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de las principales técnicas de separación de gases. ....	21
<b>Tabla 2.</b> Síntesis de los monómeros derivados de norbornendicarboxímidas OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. ....	47
<b>Tabla 3.</b> Resultados del análisis elemental de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. ....	52
Tabla 4. Síntesis de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPPhNDI vía ROMP .....	54
<b>Tabla 5.</b> Solubilidad de los polímeros sintetizados. ....	58
<b>Tabla 6.</b> Propiedades termo-mecánicas de distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidias. ....	59
<b>Tabla 7.</b> Propiedades físicas de distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidias. ....	71
<b>Tabla 8.</b> Coeficientes de Permeabilidad ( $P$ ), Difusión ( $D$ ) y Solubilidad aparente ( $S$ ) a 35°C y 2 atm, para los polímeros sintetizados en este trabajo. ....	76
<b>Tabla 9.</b> Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases. ...	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Catalizadores con carbenos tipo Fischer ( <b>a</b> ) y tipo Schrock ( <b>b</b> ). .....	12
<b>Figura 2.</b> Catalizador complejo carbeno <i>tipo Schrock</i> a base de molibdeno. ....	13
<b>Figura 3.</b> Selectividad de diversos metales de transición ante distintos grupos funcionales. ....	14
<b>Figura 4.</b> Catalizadores Ru-alkilideno de Grubbs de primera (a), segunda (b) y tercera generación (c). ....	16
<b>Figura 5.</b> Catalizadores de Hoveyda-Grubbs de primera (GHI) y segunda generación (GHII). ....	17
<b>Figura 6.</b> Mecanismos de difusión en membranas porosas, (a) difusión de Knudsen, (b) difusión superficial, (c) condensación capilar y (d) tamizado molecular. ....	26
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de solución-difusión, para transporte de gases en membranas densas. (A) Disolución del gas en la membrana. (B) Difusión del gas a través de la matriz polimérica. (C) Desorción del gas en la otra cara de la membrana. ....	29
<b>Figura 8.</b> Isómeros <i>endo</i> ( <b>a</b> ) y <i>exo</i> ( <b>b</b> ) del NDA. ....	43
<b>Figura 9.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> , TMS) de los estereoisómeros <i>endo</i> y <i>exo</i> del NDA. ....	44
<b>Figura 10.</b> Espectro <sup>13</sup> C-RMN (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) de los estereoisómeros <i>endo</i> y <i>exo</i> del NDA. ....	45
<b>Figura 11.</b> Espectro infrarrojo FTIR-ATR del NDA. ....	46
<b>Figura 12.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> , TMS) del monómero OFTFMPPhNDI. ....	48
<b>Figura 13.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> , TMS) del monómero PFTFMPPhNDI. ....	48
<b>Figura 14.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del monómero DFMOPPhNDI. ....	49

<b>Figura 15.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. ....	50
<b>Figura 16.</b> Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN (565 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. ....	51
<b>Figura 17.</b> Espectros de infrarrojo FTIR-ATR de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. ....	52
<b>Figura 18.</b> Espectros $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero PFTFMPPhNDI y el polímero poli-PFTFMPPhNDI obtenido vía ROMP empleando el catalizador GII. ....	55
<b>Figura 19.</b> Espectros $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado vía ROMP con los catalizadores GI (a) y GII (b). ....	57
<b>Figura 20.</b> Espectros $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado vía ROMP empleando los catalizadores GI (a) y GII (b). ....	57
<b>Figura 21.</b> Espectros $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS) del polímero poli-DFMOPPhNDI sintetizados vía ROMP empleando los catalizadores de GI (a) y GII (b). ....	58
<b>Figura 22.</b> Termogramas (TMA) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja). ....	63
<b>Figura 23.</b> Termogramas (TMA) del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores de GI (azul) y GII (roja). ....	64
<b>Figura 24.</b> Termogramas (TMA) del polímero poli-DFMOPPhNDI sintetizado con los catalizadores de GI (azul) y GII (roja). ....	64
<b>Figura 25.</b> Termogramas (TGA) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) GII (roja). ....	65
<b>Figura 26.</b> Termogramas (TGA) del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja). ....	66
<b>Figura 27.</b> Termogramas (TGA) del polímero poli-DFMOPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja). ....	66

<b>Figura 28.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GI.....	68
<b>Figura 29.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GII.....	68
<b>Figura 30.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GI.....	69
<b>Figura 31.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GII.....	69
<b>Figura 32.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con el catalizador GI.....	70
<b>Figura 33.</b> Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con el catalizador GII.....	70
<b>Figura 34.</b> Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).....	73
<b>Figura 35.</b> Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).....	73
<b>Figura 36.</b> Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).....	74

## ABREVIATURAS

CM	Metátesis cruzada
<i>D</i>	Coeficiente de difusión
DFMOPhNDI dicarboximida	<i>N</i> -4-(difluorometoxi)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DRX	Difracción de rayos x
<i>E</i>	Módulo elástico
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
GHI	Catalizador Grubbs-Hoveyda de primera generación
GHII	Catalizador Grubbs-Hoveyda de segunda generación
GI	Catalizador de Grubbs de primera generación
GII	Catalizador de Grubbs de segunda generación
GIII	Catalizador de Grubbs de tercera generación
IMes	Ligante 1,3-dimesitil imidazol-2-ilideno
NB	Norborneno
NDA	Anhídrido <i>cis</i> -5-norbornen- <i>exo-endo</i> -dicarboxilo
OCT	Tecnología de conversión de olefinas
OFTFMPPhNDI dicarboximida	<i>N</i> -2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-
ONB	Oxonorborneno
<i>P</i>	Coeficiente de permeabilidad
PCy <sub>3</sub>	Ligante triciclohexil fosfina
PFTFMPPhNDI dicarboximida	<i>N</i> -4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-
poli-DFMOPhNDI dicarboximida]	poli[ <i>N</i> -4-(difluorometoxi)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-5,6-
poli-PFTFMPPhNDI 5,6-dicarboximida]	poli[ <i>N</i> -4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-
poli-OFTFMPPhNDI 5,6-dicarboximida]	poli[ <i>N</i> -2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil- <i>exo-endo</i> -norbornen-

PPh <sub>3</sub>	Ligante trifenilfosfina
py	Ligante piridina
RCM	Metátesis de cierre de anillo
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROMP	Polimerización por metátesis de apertura de anillo
S	Coefficiente de solubilidad aparente
T <sub>d10</sub>	Temperatura de descomposición al 10 %
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMA	Análisis termomecánico
TMS	Tetrametilsilano
σ	Máximo esfuerzo

## RESUMEN

En la presente investigación se reportó la síntesis de un conjunto de membranas a base de polinorbornendicarboximidias fluoradas, obtenidas mediante el cambio de los grupos colgantes en la cadena polimérica. En primer lugar, la síntesis de los monómeros N-2-fluoro-4-(trifluorometil) fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (OFTFMPPhNDI), N-4-fluoro-3-(trifluorometil) fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PFTFMPPhNDI) y N-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (DFMOPPhNDI) se llevó a cabo a partir de anhídrido maleico, dicitropentadieno y las anilinas fluoradas correspondientes a través de la reacción de Diels-Alder. Los monómeros puros fueron obtenidos después de varias recristalizaciones en etanol, (rendimientos: OFTFMPPhNDI = 53%, PFTFMPPhNDI = 96%, DFMOPPhNDI = 92%). La síntesis de polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPPhNDI se llevó a cabo mediante polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), utilizando los catalizadores de Grubbs de primera, [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] (GI) y segunda generación, [(IMesH<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] (GII), donde IMesH<sub>2</sub> es el 1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

Tanto los monómeros como los polímeros fueron caracterizados mediante distintas técnicas de RMN e FTIR, verificando las estructuras obtenidas. Las membranas poliméricas se caracterizaron térmica y mecánicamente, utilizando las técnicas de TGA, TMA y el ensayo de tracción. Las temperaturas de descomposición ( $T_{d10}$ ) fueron para todos los casos superiores a 200 °C, mientras que las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) estuvieron en un intervalo entre 150-220 °C. En tanto, los ensayos de tracción mostraron valores de tensiones máximas a deformación ( $\sigma$ ) superiores a 60 MPa y valores de módulo elástico (E) superiores a 1700 MPa.

Finalmente, fueron reportadas las propiedades de transporte de cuatro de las membranas obtenidas en este estudio para los gases He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a una temperatura de 35 °C y una presión de 2 atm. Los coeficientes de permeabilidad ( $P$ ) y de difusión ( $D$ ) fueron determinados experimentalmente mediante el método de tiempo retardo (*Time lag*). Los coeficientes de solubilidad aparente ( $S$ ), fueron calculados a partir de la relación entre  $P$  y  $D$ . A modo de comparación fueron

incluidas las propiedades de transporte de diferentes polinorbornendicarboximidas reportadas en la literatura. Los resultados obtenidos muestran que el polímero poli-OFTFMPPhNDI, sintetizado con GII, presenta los coeficientes  $P$  más altos para todos los gases con valores de 52.84, 45.00, 7.20, 1.78, 1.75 y 35.07 Barrers para el He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, respectivamente, estos valores de  $P$  se atribuyen a la baja eficiencia de empaquetamiento en la cadena principal proveniente del grupo voluminoso -CF<sub>3</sub> el cual incrementa la permeabilidad fundamentalmente por el incremento en el coeficiente de difusión, consecuencia del aumento en la fracción del volumen libre. Los coeficientes de permeabilidad para un mismo polímero varían en dependencia del catalizador empleado en la polimerización. Los polímeros obtenidos con GII como catalizador, son mayores a los coeficientes de permeabilidad para el mismo polímero empleando GI como catalizador, lo anterior puede ser atribuido a la disposición geométrica de cada polímero. El polímero sintetizados con GI como catalizador tiene un mayor porcentaje *trans* en la estructura principal del polímero, por lo que los grupos colgante voluminosos están más distribuidos hacia ambos lados del esqueleto polimérico, provocando que estos se puedan acomodar mejor y empaquetarse más eficientemente.

El comportamiento de materiales sintetizados, para la separación de las distintas mezclas de gases, mostró que las membranas obtenidas a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI son las más cercanas al límite superior de Robeson, para todas las parejas de gases. Los resultados más significativos fueron para la separación de las mezclas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; donde las membranas elaboradas partiendo del polímero poli-OFTFMPPhNDI, se encuentra a una distancia similar, y en algunos casos más cercanas del límite superior de Robeson, que varias de las membranas disponibles comercialmente.

## I. JUSTIFICACIÓN

Hoy en día existe un interés por la búsqueda de materiales poliméricos que puedan utilizarse como membranas para la separación de gases. La aplicación de membranas de separación de gases dentro de los procesos industriales constituye una opción competitiva a las alternativas convencionales como la adsorción, absorción y destilación, debido a que promueve procesos industriales más eficientes, ya que estas pueden ser operadas a temperatura ambiente y de forma continua. También el empleo de membranas es catalogado como una tecnología limpia, debido a que la separación de los gases se realiza con un mínimo de energía. Las primeras membranas de separación de gases fueron implementadas en las separaciones industriales de  $H_2/N_2$  y  $Ar/CH_3$ , entre 1979 y 1980. Generalmente, la separación de gases por membranas es empleada en la producción de  $N_2$ , puro, recuperación de  $H_2$  de mezclas de gases, eliminación de gases ácidos ( $CO_2$  y  $H_2S$ ) del gas natural, la captura de  $CO_2$  de gases residuales industriales. Particularmente, en los procesos de separación de gases, la membrana ideal debería mostrar grandes coeficientes de permeabilidad y alta selectividad.<sup>1</sup> En este sentido, los materiales poliméricos con grupos colgantes voluminosos en sus estructuras pueden dificultar el empaquetamiento de la cadena polimérica que, a su vez, facilitará la difusión del gas sin afectar muy negativamente la selectividad.<sup>2</sup>

Estudios preliminares indican que la introducción de grupos fluorados en la estructura del polímero puede provocar un cambio significativo en las propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, en comparación con el polinorborneno, las membranas de polinorborneno parcialmente fluorado exhiben una permeabilidad y selectividad a los gases aún mayor.<sup>2-4</sup>

Entre las rutas de síntesis más usadas para la obtención de estos polímeros con grupos colgantes voluminosos se encuentra la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de olefinas cíclicas.<sup>5</sup> Esta ruta de síntesis hace posible la obtención de numerosos materiales poliméricos que no pueden ser preparados por métodos de polimerización convencionales. Las ROMP es una reacción muy selectiva a los dobles enlaces, lo que permite evitar reacciones secundarias, las cuales son muy frecuentes en otras reacciones de polimerización, presenta altos

porcentajes de polimerización, condiciones de reacción muy leves, como tiempos de reacción generalmente cortos y temperaturas bajas. Además tiene la capacidad de realizar polimerizaciones vivientes, condición particularmente importante en la síntesis de copolímeros, debido a que tal condición permite un excelente control en la longitud y composición del polímero.<sup>6,7</sup>

La utilización generalizada de ROMP, así como la aplicación de las otras reacciones de metátesis, ha sido posible gracias al desarrollo de los catalizadores bien definidos metal-carbeno. Inicialmente, se empleaban sistemas catalíticos basados en sales simples de rutenio y tungsteno tales como:  $\text{RuCl}_3 / \text{HCl}$  y  $\text{WCl}_6 / \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ . Tales sistemas tenían muchas limitaciones. Posteriormente, se sintetizaron catalizadores metal-carbeno, bien definidos, muy activos y estables tales como: los catalizadores de Osborn, de Schrock, y de Grubbs de primera y segunda generación.<sup>6</sup> Siendo esos últimos fundamentales para el desarrollo de la metátesis, por su estabilidad, compatibilidad con diversos grupos funcionales, alta actividad y tolerancia al oxígeno y la humedad.

Desde la introducción de ROMP a fines de la década de 1960, los estudios se han centrado en aumentar la diversidad de monómeros que se pueden polimerizar. Se ha utilizado una amplia variedad de monómeros altamente tensionados, como derivados de norborneno (NB), oxanorborneno (ONB), triciclo [4.2.2.0] deca-3,9-dieno (TD), ciclopropeno, ciclobuteno y cicloocteno, por nombrar algunos. Particularmente, los polímeros obtenidos a partir de cicloolefinas derivadas de norborneno han sido objeto de numerosas investigaciones. Su popularidad se atribuye principalmente a su facilidad de síntesis a través de la reacción de Diels-Alder y su tensión de anillo excepcionalmente alta, lo que lleva a una cinética de propagación rápida.<sup>7</sup>

Con base en lo anterior, en la presente investigación se obtuvo un conjunto de membranas a base de polinorbornen dicarboximidaz fluoradas cambiando los grupos colgantes en la cadena polimérica para determinar la variación de la selectividad en función de los átomos contenidos en el esqueleto molecular.

## **II. HIPÓTESIS**

La inclusión de grupos fluorados en polímeros derivados de norbornen dicarboximidas provocará una mayor separación entre cadenas poliméricas y un incremento en el volumen libre, mejorando la permeabilidad, sin afectar notablemente la selectividad.

### III. OBJETIVOS

#### OBJETIVO GENERAL

Diseñar, sintetizar y caracterizar polímeros con base en polinorbornen dicarboximidias fluoradas, para determinar el efecto de la inclusión de grupos fluorados en la relación estructura-propiedades y en la separación selectiva de los gases comúnmente empleados en la industria, tales como: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

#### OBJETIVOS PARTICULARES

- 1- Sintetizar a partir del anhídrido maleico, dicitropentadieno y anilinas fluoradas, vía reacción de Diels-Alder, los monómeros: *N*-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PFTFMPPhNDI) y *N*-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (DFMOPPhNDI); así como realizar su caracterización estructural y determinar sus propiedades físico-químicas.
- 2- Sintetizar los polímeros: poli[*N*-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-OFTFMPPhNDI), poli[*N*-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-PFTFMPPhNDI) y poli[*N*-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-DFMOPPhNDI); por polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), a partir de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI; empleando catalizadores Ru-alquilideno de nueva generación. Así como realizar su caracterización físico-química para determinar la relación estructura-propiedad, derivada de la inclusión de grupos fluorados en la estructura.

- 3- Estudiar las propiedades de transporte de gases de los polímeros sintetizados, empleando el método del tiempo de retardo (*Time lag*), para determinar la influencia de la inclusión de grupos fluorados en el polímero, sobre la separación selectiva de los gases: He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>; comúnmente empleados en la industria.

## CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

### 1.1 Generalidades de la reacción de metátesis

La palabra metátesis, se deriva del griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar). Como término gramatical significa la transposición de sonidos o letras, en una palabra. En química se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En química de olefinas describe el intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces.<sup>8</sup>

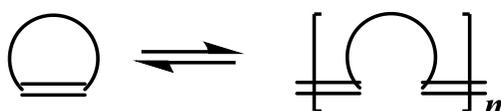
La expresión 'metátesis de olefinas' fue utilizada por primera vez por N. Calderón, en 1967. Hasta entonces, la química de las reacciones de intercambio, y de las reacciones de polimerización, se habían desarrollado de forma independiente. Ambos tipos de reacción aparecieron notablemente tarde en la escena moderna, siendo las primeras publicaciones abiertas las de Truett, en 1960, sobre la reacción de polimerización del norborneno, mediante un reacción de metátesis por apertura de anillo; y Banks, en 1964, sobre la reacción de metátesis cruzada, reaccionando moléculas de propeno para obtener nuevas olefinas.<sup>8-10</sup>

La metátesis de olefinas es una reacción catalizada por metales de transición en la que se produce formalmente un intercambio mutuo de grupos alquilideno entre dos alquenos sustituidos. En otras palabras, la metátesis constituye un método catalítico tanto para escindir como para formar dobles enlaces C=C.<sup>11</sup> La metátesis de olefinas es una estrategia sintética orgánica esencial utilizada para convertir alquenos. Estas conversiones a menudo se logran utilizando el catalizador de Grubbs, que se basa en complejos de rutenio, y el catalizador de Schrock de complejos de molibdeno y tungsteno.<sup>12-17</sup>

Debido a la gran variedad de olefinas, se pueden lograr numerosas reacciones de metátesis. Las más destacadas son la metátesis cruzada (CM, del inglés *cross metathesis*), la metátesis de cierre de anillo (RCM, del inglés *ring closing metathesis*)<sup>18</sup> que produce olefinas cíclicas, y la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP, del inglés *ring opening metathesis polymerization*). A través de estas reacciones, la metátesis de olefina proporciona una ruta a moléculas

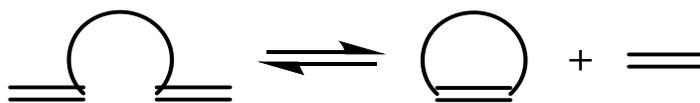
insaturadas que a menudo son desafiantes o imposibles de preparar por cualquier otro medio.<sup>19</sup>

La polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP): Una olefina cíclica sufre una apertura dando lugar a un dieno acíclico que polimeriza en las condiciones de reacción (ver Esquema 1). La fuerza motriz de la ROMP es la liberación de la tensión en el anillo, obteniéndose los productos de polimerización. La liberación de la tensión del anillo determina la naturaleza irreversible de la ROMP, ya que regresar al compuesto inicial implica una barrera termodinámica significativa.<sup>12,20,21</sup>



**Esquema 1.** Reacción de polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP).

La metátesis con cierre de anillo (RCM): es una reacción intramolecular, donde un dieno acíclico reacciona conduciendo a una olefina cíclica (ver Esquema 2). Es probablemente la variante más utilizada a escala de laboratorio debido a que permite la formación de sistemas cíclicos de tamaño medio de manera eficaz. La fuerza motriz de la RCM es básicamente entrópica, porque una molécula de sustrato proporciona dos moléculas de producto; además, las pequeñas moléculas liberadas de esta reacción son volátiles, por lo que la reacción es prácticamente irreversible.<sup>20,22</sup>



**Esquema 2.** Reacción de metátesis por cierre de anillo (RCM).

La metátesis cruzada (CM): Consiste en una reacción intermolecular entre dos olefinas que se combinan para generar dos olefinas nuevas (ver esquema 3). Esta reacción es más desafiante que la RCM y ROMP, ya que esta carece de la fuerza motriz entrópica de RCM y de la liberación de tensión anular de ROMP, lo que puede conducir a rendimientos relativamente bajos de los productos cruzados deseados.<sup>20,23,24</sup>



**Esquema 3.** Reacción de metátesis cruzada (CM).

## 1.2 Polimerización vía metátesis por apertura de anillo

La reacción de ROMP tiene su origen a mediados del siglo pasado y ha sido descrita por varios autores,<sup>9,26</sup> fue una de las primeras aplicaciones comerciales de la metátesis de olefinas.<sup>10,26</sup> La mayor ventaja de la ROMP es el control preciso que se tiene sobre las propiedades físicas y químicas del polímero sintetizado, particularmente, las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, así como la resistencia al calor y al medio ambiente. El potencial de aplicación de este método se amplió en gran medida por el desarrollo de complejos de alquilideno-metal altamente activos y definidos. A diferencia de los catalizadores clásicos, los modernos iniciadores de metal-alquilideno permiten la realización de polimerizaciones “vivientes” debido a su alta actividad de metátesis y tasas de iniciación; el intermediario metal-carbeno formado durante la apertura del anillo es estable en la escala de tiempo de las reacciones de polimerización. El complejo metal-carbeno permanece unido a la cadena de polímero en crecimiento durante la ROMP viviente. En la ROMP, olefinas cíclicas tensionadas se utilizan como monómeros, ya que, debido a la tensión del anillo, los dobles enlaces reaccionan de forma muy selectiva con el catalizador y mejoran la formación del producto.

El mecanismo general de la polimerización de cicloolefinas vía metátesis por apertura de anillo está en función al mecanismo propuesto por el Dr. Yves Chauvin en el año 1971,<sup>27</sup> se basa en lo siguiente:

La iniciación comienza con la disociación de un ligante del catalizador (1) para formar la especie metal-carbeno activa (2), la cual se coordina a la cicloolefina. Posteriormente, se lleva a cabo la formación de un intermediario metal-ciclobutano (3), el cual experimenta una cicloneversión que produce un nuevo metal-alquilideno (4).<sup>28</sup> La reactividad del complejo hacia cicloolefinas no cambia significativamente

debido a la cantidad de monómero incorporado en la cadena alquílica. Durante la etapa de propagación se repiten estos pasos. La polimerización finaliza cuando todo el monómero es consumido o se alcanza el equilibrio en la reacción entre el metal-ciclobutano y el complejo metal. Las reacciones de ROMP normalmente terminan con la adición de un reactivo, el cual tiene la función de retirar selectivamente al metal de transición de la cadena polimérica en crecimiento, sustituyendo el metal por un grupo funcional conocido.<sup>29,30</sup> Este último paso es de fundamental importancia para evitar que ocurra una reacción de depolimerización.<sup>31</sup> El Esquema 4 muestra el mecanismo general de la metátesis de alquenos a través de la reacción ROMP.<sup>32,33</sup>

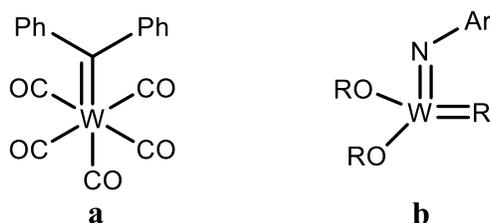
El Dr. Y. Chauvin planteó este mecanismo considerando 3 artículos publicados en 1964. El primero, publicado por Fisher de la Universidad de Munich, Alemania, trataba sobre un nuevo tipo de enlace metal-carbono ejemplificado en el metal carbeno del complejo (metilmetoxicarbeno) pentacarbonil tungsteno  $[(CO)_5W=C(CH_3)(OCH_3)]$ .<sup>34</sup> El segundo, publicado por G. Natta del *Industrial Chemistry Research Institute* en Milán, Italia; describía la ROMP del ciclopentadieno empleando trietilaluminio y hexacloruro de tungsteno;<sup>26</sup> y el tercero publicado por Banks y Bailey de *Phillips Petroleum*; hablaba de la desproporción del propileno.<sup>35</sup> Con estos 3 artículos que aparentemente no tenían nada en común, Chauvin concluyó que la polimerización del ciclopenteno y la desproporción del propileno, son la misma reacción y por lo tanto involucran el mismo intermediario, el metal carbeno descrito por Fisher.



selectividad. A pesar de que a mediados de la década de 1950 fueron reportadas las reacciones de rotura y formación de dobles enlaces, no fue sino hasta varios años después que, Calderón y sus colaboradores reconocieron que tanto la polimerización por apertura de anillo como la desproporción de las olefinas acíclicas eran la misma reacción, entonces, acuñaron el término "metátesis de olefinas", en 1967.<sup>36</sup>

Desde mediados de la década de 1950 hasta principios de la década de 1980, toda la metátesis de olefinas se logró con sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos de componentes múltiples, no definidos. Algunas de las combinaciones clásicas incluían:  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$  y  $Re_2O_7/Al_2O_3$ , entre muchas otras. Debido a su bajo costo y preparación simple, estos sistemas tienen un lugar importante en aplicaciones comerciales de metátesis de olefinas. Algunos de los catalizadores descubiertos en los años sesenta, se siguen utilizando hoy en día. Por ejemplo, la tecnología para la conversión de olefinas (OCT), que convierten el eteno y buteno a propeno, a aproximadamente a 400 °C, todavía se basa en el original óxido de tungsteno soportado con sílice ( $WO_3/SiO_2$ ). Los catalizadores de molibdeno soportados en alúmina (o sílice-alúmina) puede funcionar a temperaturas significativamente más bajas (50–250 °C) y han sido desarrollados para convertir olefinas líquidas en procesos como el proceso *Shell Higher Olefin*.<sup>29,36</sup> La utilidad de estos catalizadores, sin embargo, estaba limitada por las duras condiciones y los fuertes ácidos de Lewis que requerían y que los hacían incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales. Además, las reacciones fueron difíciles de iniciar y controlar porque muy pocas de las especies activas se formaban en las mezclas de catalizadores. Estos problemas motivaron un extenso trabajo para comprender mejor la metátesis de olefinas, incluidos estudios mecanicistas detallados. Se propusieron muchos esquemas a lo largo de los años, pero en última instancia, se encontró que el esquema desarrollado por Chauvin (Esquema 4) era más consistente con la evidencia experimental, y sigue siendo el mecanismo generalmente aceptado hoy en día.<sup>37–39</sup> Este mecanismo influyó en varios trabajos sobre desarrollo de catalizadores, ya que proporcionó tanto una justificación de diseño, como una forma de comenzar a comprender la actividad del catalizador. Los esfuerzos posteriores llevaron al

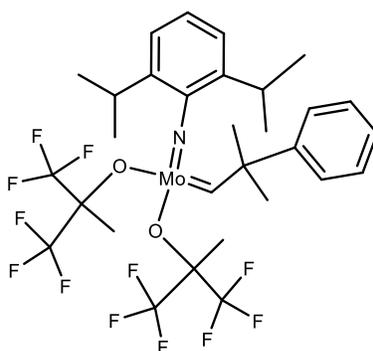
descubrimiento, a fines de la década de 1970 y principios de la década de 1980, de los primeros catalizadores homogéneos de un solo componente para la metátesis de olefina, basados en complejos metal carbenos, se sintetizaron complejos bien definidos de Ta, Mo, W, Re y Ru; que actuarían como iniciadores sin necesidad de activación. Dentro de esta nueva generación de catalizadores, sin activación previa, ha sido establecida una clasificación de acuerdo al carbeno presente.<sup>40</sup> Así, pueden distinguirse catalizadores complejos carbenos *tipo Fisher*,<sup>34</sup> y catalizadores complejos carbenos *tipo Schrock* (Figura 1).<sup>41</sup>



**Figura 1.** Catalizadores con carbenos tipo Fischer (**a**) y tipo Schrock (**b**).

Estos nuevos catalizadores incluyen:  $[(CO)_5W=CPh_2]$ ,<sup>42</sup> *bis*(ciclopentadienil) titanociclobutanos, *tris*(óxido de aril) tantalociclobutanos,<sup>43</sup> y varios dihalo complejos de alcóxido-alkilideno de tungsteno. Como complejos bien definidos, estos catalizadores exhibieron una mejor iniciación y una mayor actividad en condiciones más suaves que nunca, y permitieron a los investigadores estudiar en detalle las relaciones estructura-actividad y el mecanismo. Los alkilidenos de molibdeno y de tungsteno de fórmula general  $[(NAr)(OR')_2M=CHR]$  fueron los primeros de estos catalizadores en ser ampliamente utilizados, particularmente el complejo de molibdeno, donde:  $Ar = 2,6-Pr^i_2-C_6H_3$ ,  $R=CMe_2-Ph$ , y  $R' = C(CH_3)(CF_3)_2$  (Figura 2).<sup>44,45</sup> La característica más impresionante de este complejo es su alta actividad, misma que le permite reaccionar con olefinas terminales e internas y con monómeros de baja tensión, mediante ROMP, así como cerrar anillos con una alta demanda estérica y sustratos pobres en electrones. Sin embargo, este catalizador y otros basados en los metales de transición temprana están limitados por la alta oxofilicidad de los centros metálicos, lo que los hace extremadamente sensibles al oxígeno y la humedad. Como ejemplo, la síntesis y manipulación del complejo de la Figura 2, requiere una atmósfera inerte y disolventes y reactivos rigurosamente

purificados, secos y desgasificados. Aparte de estos inconvenientes, los primeros catalizadores metálicos están más fundamentalmente limitados por una tolerancia a grupos funcionales que va de moderada a pobre, lo que reduce el número de sustratos potenciales. El complejo que aparece en la Figura 2, por ejemplo, es incompatible con aldehídos y alcoholes. Por supuesto, este problema de la tolerancia funcional del grupo puede ser evadido con estrategias de inclusión de grupos protectores, pero a menudo son tediosas.<sup>44–46</sup>



**Figura 2.** Catalizador complejo carbeno *tipo Schrock* a base de molibdeno.

En cualquier sistema catalítico, los grupos funcionales en el sustrato o disolvente (incluyendo oxígeno y agua) pueden interferir con la actividad catalítica de varias maneras. Pueden unirse competitivamente al centro metálico activo y desactivar el catalizador, o pueden reaccionar directamente con el centro metálico y destruir la especie activa. Por lo tanto, la clave para mejorar la tolerancia a los grupos funcionales, en la metátesis de olefinas, es el desarrollo de un catalizador que reaccione preferentemente con olefinas en presencia de otras funcionalidades heteroatómicas. El desarrollo de los catalizadores de un solo componente permitió definir más claramente las relaciones entre estructura y reactividad. Se observó que estos catalizadores reaccionaban de manera más selectiva con las olefinas, a medida que varían los centros metálicos de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica. Esta tendencia se ilustra en la Figura 3, para titanio, tungsteno, molibdeno y rutenio. La tabla muestra como los catalizadores de titanio y tungsteno no están fuertemente dispuestos ante olefinas. En comparación, los catalizadores de molibdeno son más reactivos hacia las olefinas, aunque también reaccionan con aldehídos y otros grupos polares o próticos. Mientras que los

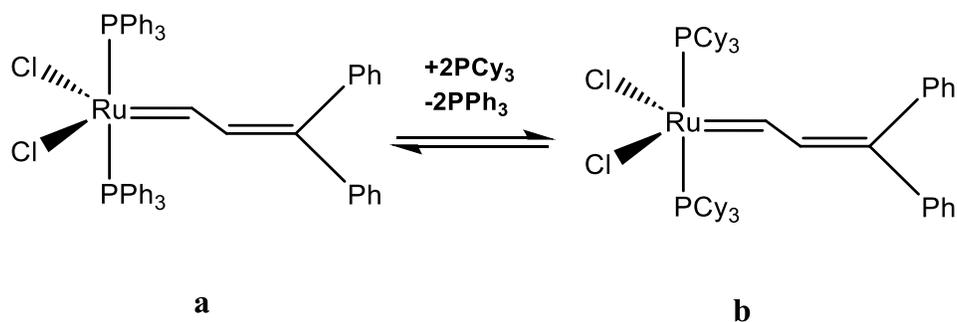
catalizadores de rutenio reaccionan preferentemente con dobles enlaces carbono-carbono sobre la mayoría de los otros grupos funcionales, lo que hace que estos catalizadores sean inusualmente estables hacia alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Debido a esta tendencia, es posible aumentar la tolerancia del grupo funcional de un catalizador de metátesis de olefinas, centrándose en un metal de transición posterior, como el rutenio.<sup>36</sup>

Titanio	Tungsteno	Molibdeno	Rutenio
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoholes, Agua	Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Ácidos
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes, agua
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos
Esteres, Amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Esteres, Amidas	Esteres, Amidas	Esteres, Amidas

↑  
Incremento de la reactividad

**Figura 3.** Selectividad de diversos metales de transición ante distintos grupos funcionales.

Durante la década del año 1990, se hicieron muchas investigaciones sobre los catalizadores a base de rutenio, donde se realizaron modificaciones sistemáticas de los ligantes y los sustituyentes, en busca de un iniciador óptimo, y fácil de sintetizar. Un gran avance en el desarrollo de los catalizadores de metátesis se dio en 1992, cuando Grubbs *et al.* utilizaron la metodología para la síntesis de alquilidenos de tungsteno, en la que se utilizan ciclopropenos 3,3-disustituídos como precursores de carbenos, para la síntesis de un catalizador de rutenio, obteniendo el primer catalizador bien definido a base de rutenio (Figura 4, a).<sup>47</sup> Este complejo polimeriza bien al norborneno en presencia o ausencia de disolventes próticos como etanol o agua. Sin embargo, su actividad estaba limitada a la ROMP de monómeros altamente tensionados. Con el objetivo de mejorar esta característica y extender su actividad a monómeros menos tensionados y olefinas acíclicas, fueron realizadas modificaciones a los ligantes. El cambio de los ligantes trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) por triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>) permitió obtener el primer complejo alquil-vinilideno de rutenio, activo hacia las olefinas acíclicas (Esquema 5, b).<sup>48,49</sup>

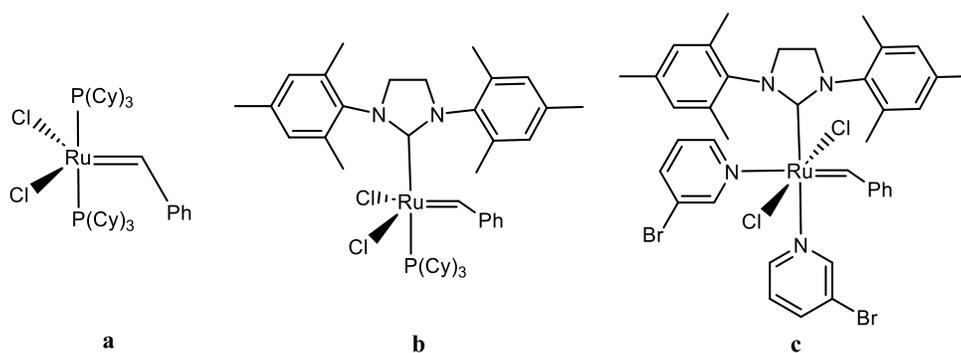


**Esquema 5.** Catalizadores de carbeno alquil-vinilideno sintetizados por Grubbs *et al.*

El principal inconveniente de estos catalizadores fue la dificultad de sintetizar el difenil ciclopropeno, limitando la disponibilidad de estos complejos e incentivando a los investigadores a buscar nuevas rutas de síntesis. Para 1995, fue reportada la síntesis del catalizador de Grubbs de la primera generación (GI) (Figura 4, a) empleando sales de rutenio, y fenil diazometano como fuente de carbenos. Este complejo formado por un carbeno bencilideno y dos ligantes PCy<sub>3</sub>, mostró un gran avance, mejorando la eficiencia de los catalizadores de metátesis, utilizándose ampliamente en síntesis orgánica. Esta ruta alterna permitió el aumento de la producción del catalizador, a 15 kg por semana. El mayor inconveniente de esta nueva vía es la naturaleza peligrosa de los diazocompuestos.<sup>50</sup>

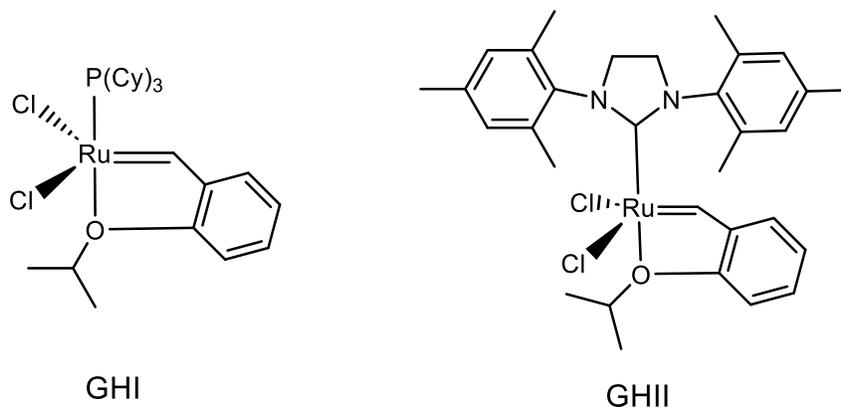
Estudios posteriores demostraron que de los halógenos (X = Cl, Br y I), el cloro parece ser el sustituyente aniónico óptimo, debido a que el efecto electro-atractor de este grupo es contrarrestado por el efecto electro-donador de las fosfinas.<sup>51</sup> En lo concerniente al ligante fosfina, la tendencia fue a reemplazarlo por fosfinas más voluminosas y básicas. Donde la conclusión fue conservar un ligante N-heterocíclico y un ligante más lábil, ya que al tener dos ligantes muy voluminosos y básicos estos se unen fuertemente al metal y es difícil su disociación. Entonces así, fue obtenido el catalizador de Grubbs de la segunda generación (GII) (Figura 4, b),<sup>52</sup> el cual ha demostrado ser activo, tolerante ampliamente al oxígeno, la humedad y las impurezas; compatible con muchos disolventes y grupos funcionales presentes en los monómeros y olefinas, eficaz en metátesis de olefinas de alta y baja tensión, y además exhibe una mayor actividad que su homólogo de primera generación, incluso mayor que los catalizadores a base de Mo.<sup>53</sup> La modificación del catalizador

de Grubbs de la segunda generación, incorporando un ligante nitrogenado rico en electrones, en este caso la piridina (py), que aportó importantes efectos estéricos y electrónicos, significó la creación de una nueva familia de compuestos, que pasaron a ser conocidos como la tercera generación de catalizadores de Grubbs (GIII) (Figura 4, c) aún más activos.<sup>54</sup> La actividad de estos catalizadores de Grubbs hacia la ROMP varía de un catalizador a otro, GI tiene una velocidad de iniciación mayor que GII debido a que cuenta con dos ligantes fosfinas ( $\text{PCy}_3$ ) lábiles que se pueden disociar formando centros activos, mientras que GII tiene un ligante carbeno *N*-heterocíclico fuerte donador de electrones (mucho menos lábil que la fosfina) y un ligante fosfina ( $\text{PCy}_3$ ), porque tiene la mitad de las posibilidades de GI de formar centros activos. Sin embargo, GII permite alcanzar el equilibrio de la reacción en tiempos más cortos, el ligante *N*-heterocíclico presente en GII mejora la disociación de la fosfina, en virtud de su volumen estérico y propiedades donadoras de electrones estabiliza con mayor eficiencia el intermediario deficiente de electrones, desfavoreciendo que el centro activo vuelva a unirse a la fosfina desactivando el catalizador y favoreciendo la cicloadición a la olefina continuando con el ciclo catalítico, beneficiando así la velocidad de propagación de la reacción de metátesis. En consecuencia, los polímeros sintetizados con GII tienen un peso molecular mayor que sus análogos sintetizados con GI, siendo la polidispersidad con GI menor que con GII. Por otra parte, GIII tiene una actividad hacia la ROMP mayor que sus análogos GI y GII, además de una alta tolerancia a grupos funcionales polares, con una velocidad de iniciación superior a GI. Por ejemplo, GIII polimerizó un monómero poco tensionado como el 1,5-ciclooctadieno en menos de 30 segundos.<sup>55,56</sup>



**Figura 4.** Catalizadores Ru-alkilideno de Grubbs de primera (a), segunda (b) y tercera generación (c).

Una de las variantes más importantes de los catalizadores GI y GII fueron los catalizadores Hoveyda-Grubbs de primera (GHI) y segunda generación (GHII), usando sus análogos de Grubbs como base, sustituyendo el ligante fosfina por un ligante éter de bencilideno bidentado (Figura 5), confiriéndole al sistema una excelente estabilidad térmica y tolerancia al oxígeno.<sup>57,58</sup>



**Figura 5.** Catalizadores de Hoveyda-Grubbs de primera (GHI) y segunda generación (GHII).

Varios catalizadores se han introducido con modificación estructural para mejorar la tasa de iniciación del catalizador, número de rotación, estereoselectividad o tiempo de vida; y la mayoría de ellos tienen el complejo básico de carbeno de rutenio desarrollado por Grubbs y colaboradores.<sup>59-61</sup>

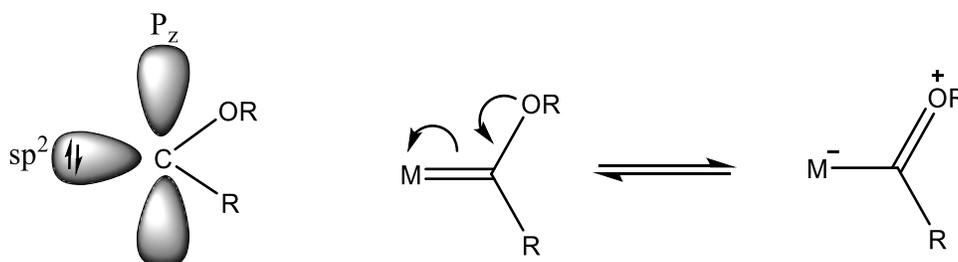
Por otro parte, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado nuevos complejos a base de vinilidenos de Ru de primera generación, partiendo de los complejos simples  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$ , como fuente de rutenio y usando de forma novedosa alquinos terminales, disponibles de manera comercial, como el fenil acetileno y derivados del fenil acetileno como fuentes de carbenos (Esquema 6).



ser eficientes en degradación de hules y la polimerización de derivados de norborneno.<sup>62-68</sup>

### Carbenos

Los complejos metal carbeno (catalizadores) son muy diversos cuando se trata de la metátesis de olefinas. El primer complejo carbeno en ser sintetizado fue reportado por Fischer y Maasböl (1964)<sup>69</sup> y fue preparado mediante la reacción entre hexacarbonil tungsteno y el metil o fenil litio para generar un anión acíclico que después fue alquilado con diazometano. Se conocen cientos de complejos carbenos del tipo Fischer. Estos se caracterizan por tener un metal de transición en estado de oxidación bajo, ligantes auxiliares que son aceptores  $\pi$  y sustituyentes sobre el átomo de carbeno que pueden donar densidad electrónica  $\pi$ . Cuando participan en reacciones, el carbono del carbeno se comporta como electrófilo (carbenos de Fischer).<sup>70</sup> Cuando estos carbenos contienen heteroátomos (O o N) pueden ser representado como se muestra en el Esquema 8.<sup>40,71</sup>

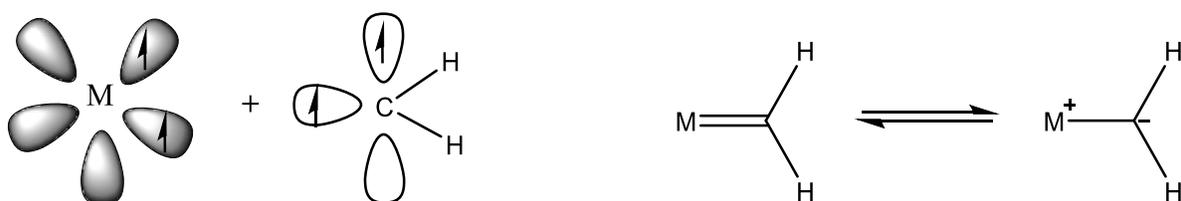


**Esquema 8.** Representación de un carbeno tipo Fischer y sus formas resonantes.

El par de electrones en el orbital  $sp^2$  puede donarse a un metal para formar un enlace  $\sigma$  y hay presente un orbital  $p_z$  vacío que acepta la densidad electrónica  $\pi$ . Los orbitales  $d$  llenos del metal pueden donar electrones al orbital  $p_z$  para formar un enlace doble entre el metal y carbono, y los electrones de los orbitales  $p$  llenos del átomo de oxígeno también pueden donarse para formar un enlace doble entre el carbono y el oxígeno. La forma resonante que predomina es la neutra, aunque el enlace M-C es más corto de lo esperado para un enlace simple, y es demasiado largo para un doble enlace M-C, lo que conduce a la conclusión de que el orden de enlace se encuentra entre uno y dos.

Años después de la síntesis del carbeno electrófilo de Fischer (1974),<sup>72</sup> Schrock descubrió otro tipo de carbenos, los carbenos nucleófilos. Estos están formados por los primeros metales de transición en estado de oxidación alto, ligantes auxiliares que no son aceptores  $\pi$  y sustituyentes que no son donadores  $\pi$  unidos con el carbono.<sup>73</sup>

Para distinguir estos carbenos de los carbenos de Fischer, pueden ser explicados en términos de que hay dos orbitales sobre el carbeno y cada uno de ellos alberga un electrón desapareado y, se superponen con dos orbitales metálicos, cada uno de los cuales aporta un electrón (Esquema 9).<sup>74</sup>



**Esquema 9.** Representación de un carbeno de Schrock y sus formas resonantes.

La clasificación de los carbenos como de tipo Fischer o de tipo Schrock, probablemente conceda demasiada atención a sus diferencias y poca importancia a sus semejanzas. Ambos contienen un enlace M-C de orden mayor que uno. El carbono del carbeno tiende a aportar electrones, dependiendo del grado de enlace  $\pi$  entre el metal y los sustituyentes del carbono. Algunos complejos de carbenos se encuentran en los extremos de Fischer y de Schrock y en ciertas reacciones se comportan como nucleófilos, mientras que en otras como electrófilos.<sup>75</sup>

#### 1.4 Membranas para la separación de gases

Una membrana es una interfase entre dos fases adyacentes que actúa como una barrera selectiva, regulando el transporte de sustancias entre los dos compartimentos.<sup>76</sup> Se caracteriza por propiedades de flujo y selectividad que proporcionan un transporte funcional a través de la barrera. La fuerza impulsora

para el transporte a través de la membrana es el gradiente de potencial químico, y la estructura física de la membrana determina el flujo. La diferencia de flujo entre los componentes penetrantes individuales determina la selectividad de la membrana. En otras palabras, la separación por membrana es una tecnología que separa selectivamente (fracciona) materiales a través de poros y/o espacios diminutos en la disposición molecular de una estructura continua. La separación mediante membranas se logra si un componente de la mezcla viaja más rápido que el otro a través de la membrana.<sup>77-79</sup>

La separación y purificación de mezclas de gases y vapor son procesos industriales indispensables para cumplir con los requisitos y purezas específicos del producto.<sup>80-</sup>

<sup>82</sup> En general, los procesos de separación convencionales, como la destilación, la evaporación, la absorción y el secado, representan entre el 10 y el 15% del consumo mundial de energía.<sup>82</sup> Aunque algunos de ellos (por ejemplo, la destilación criogénica y la adsorción/absorción) pueden separar las mezclas de gas y vapor, no solo consumen mucha energía, sino que también producen contaminación.<sup>83,84</sup>

Los procesos de separación de gases basados en membranas tienen varias ventajas sobre las técnicas convencionales, que incluyen un menor costo, un proceso de operación simple, alta selectividad y bajo consumo de energía. En comparación con los procesos de destilación tradicionales, los procesos basados en membranas pueden consumir aproximadamente un 90% menos de energía.<sup>82,85</sup>

La Tabla 1 muestra las principales ventajas y desventajas de varios procesos usados en la industria para la separación de gases.<sup>86</sup>

**Tabla 1.** Comparación de las principales técnicas de separación de gases.

Proceso	Principio	Ventaja	Desventaja	Eficiencia
<b>Absorción física</b>	Este método se basa en unir una mezcla gaseosa con un disolvente líquido que sea soluble con uno de los dos gases y de esta forma crear una nueva solución para que quede libre el gas que no se solubiliza con el disolvente, es decir, el disolvente funciona como una esponja que absorbe	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requerimiento de energía menor al requerido para la regeneración de los disolventes.</li> <li>- Se utilizan disolventes de bajo costo y disponibles.</li> <li>- Menos corrosión.</li> <li>- Baja toxicidad.<sup>88,89</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poco viable debido a los altos costos de operación.</li> <li>- Limitada temperatura de trabajo.</li> <li>- Solo aplicable a corrientes de alta presión.<sup>89</sup></li> </ul>	Baja

	completamente el gas soluble en él. La eficiencia de eliminación del gas deseado del gas de alimentación depende principalmente de la solubilidad del gas deseado, que a su vez depende de la presión parcial y la temperatura del gas de alimentación. <sup>87</sup>			
<b>Absorción química</b>	El gas objetivo se elimina del gas de alimentación mediante la reacción exotérmica del disolvente con los gases. Se utiliza principalmente para la eliminación de gases ácidos como el CO <sub>2</sub> de la mezcla de gases. Las alcanolaminas (monoetanolamina, dietanolamina, etc.) son los disolventes más utilizados. <sup>87</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pureza del producto superior al 99%.</li> <li>- Gestión eficaz del calor.</li> <li>- Grandes tasas de recuperación, hasta el 95%.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto consumo energético por la regeneración del disolvente.</li> <li>- Limitada temperatura de operación.</li> <li>- Pérdida y degradación del disolvente.</li> <li>- Corrosión del equipo.</li> <li>- Alta tendencia a la formación de espuma y a la suspensión de sólidos.</li> <li>- Requiere inyección de agentes antiespumantes.</li> <li>- Requiere la eliminación de agua, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y otros componentes traza.</li> <li>- Riesgos ambientales asociados a la eliminación de los disolventes.</li> </ul>	Alta
<b>Adsorción</b>	La adherencia o retención de especies deseadas de gas de alimentación en la superficie de un adsorbente sólido debido a la fuerza de campo en la superficie. <sup>87</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Funcionamiento sencillo.</li> <li>- Económico.</li> <li>- La capacidad del adsorbente para resistir degradación mecánica.</li> <li>- Potencial de deshidratación simultánea de gases y eliminación de ácido.</li> <li>- Altas tasas de transferencia, renovabilidad y capacidad para adsorbentes ideales.<sup>87</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baja recuperación del producto.</li> <li>- Disponibilidad limitada de materiales adsorbentes.</li> <li>- Adsorbentes sensibles a la presencia de humedad en la corriente de gases de combustión.</li> <li>- Riesgo de que los componentes valiosos presentes en la corriente de gas se adsorban en el adsorbente.</li> </ul>	- Baja
<b>Destilación criogénica</b>	El gas objetivo se enfría y se licúa a partir de la mezcla de gases a una temperatura muy baja (-73 °C), seguido de la destilación selectiva de la especie en su punto de ebullición.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta pureza del producto.</li> <li>- Producto que está listo para ser transportado a través de tuberías.</li> <li>- Ecológico, no se requieren reactivos químicos.</li> <li>- Adecuado para corrientes de gas de alta presión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- No rentable, ya que solo se puede utilizar para separar altas concentraciones del gas objetivo.</li> <li>- Requiere grandes cantidades de energía para la regeneración.</li> <li>- Disminución de la eficiencia en corrientes de gas con una baja concentración de gas objetivo.</li> </ul>	Alta

<b>Separación de gases basada en membranas</b>	<p>Las membranas de película delgada transportan selectivamente gases a través de ellas en función de las diferencias en las permeabilidades de las especies de gas que fluyen a través de ellas. La permeabilidad de los gases a través de una membrana está determinada por las propiedades de la membrana, el tipo y la naturaleza del gas de interés, y la interacción entre la membrana y las especies de gas. Las membranas están acopladas con disolventes adecuados para capturar el gas de interés, en el que el gas objetivo se difunde a través de los poros de la membrana y es absorbido por el disolvente.<sup>87</sup></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elimina el problema de la formación de espuma y la canalización.</li> <li>- Puede adaptarse a la variación de las especies de gas objetivo en la mezcla de gases.</li> <li>- Se puede combinar con otras técnicas de separación.</li> <li>- Eliminación y manipulación periódicas del disolvente gastado que hacen que el sistema sea más viable desde el punto de vista ambiental.</li> <li>- Permite la separación de gases a baja temperatura y presión.</li> <li>- Sin partes móviles que hagan que la operación sea más flexible y fácil de controlar.</li> <li>- Fácil de escalar.</li> <li>- Bajo costo.</li> <li>- Menor consumo de energía.</li> <li>- Bajo mantenimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dado que el gas separado está a baja presión, el proceso puede requerir energía adicional para la compresión del gas de alimentación.</li> <li>- Obstrucción de los poros de la membrana en presencia de impurezas en el gas.</li> <li>- Pureza moderada.</li> </ul>	Alta
--	---	---	---	------

La Tabla 1 muestra que las ventajas del uso de membranas para la separación de gases, supera las desventajas. La técnica de separación de gases mediante membranas es relativamente joven y emergente. Los principales procesos en los se emplean membranas para la separación de gases<sup>77</sup> son:

- La separación del nitrógeno u oxígeno del aire;
- La separación del hidrógeno de gases como el nitrógeno y el metano;
- La recuperación de hidrógeno de los flujos de productos de las plantas de amoníaco;
- La recuperación de hidrógeno en procesos de refinado de petróleo;
- La separación del metano de los demás componentes del biogás;
- El enriquecimiento del aire con oxígeno para fines médicos o metalúrgicos;
- La eliminación del vapor de agua del gas natural y otros gases;
- La eliminación de CO<sub>2</sub> del gas natural;

- La eliminación de H<sub>2</sub>S del gas natural;
- La eliminación de líquidos orgánicos volátiles del aire de las corrientes de escape.

En la actualidad, el área principal de investigación en tecnología de membranas está centrada en el desarrollo y fabricación de polímeros potenciales con mayor permeabilidad y selectividad, que puedan adaptarse para satisfacer las demandas específicas.

#### **1.4.1 Clasificación de membranas**

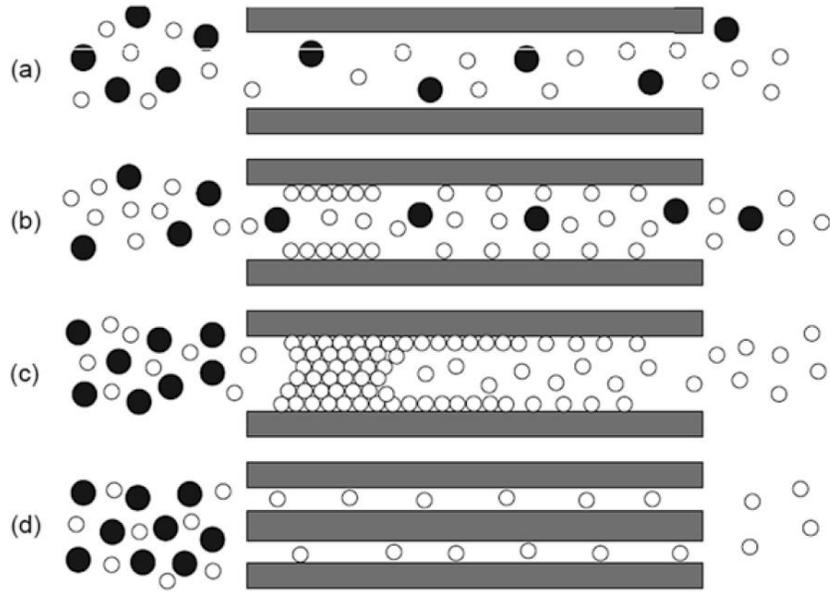
Existen varias maneras de clasificar las membranas, basadas en distintas características de estas, como son su origen, su estructura y su mecanismo de transporte. Según su origen, las membranas pueden clasificarse en naturales o sintéticas. A su vez las membranas naturales pueden dividirse en membranas vivas (bicapa lipídica) y no vivas (arcillas). Mientras que las membranas sintéticas pueden dividirse en tres categorías: inorgánicas, poliméricas y líquidas.<sup>90</sup> Por otro lado, con base en su estructura, las membranas pueden clasificarse en simétricas (isotrópicas) o asimétricas (anisotrópicas). Las aplicaciones de las membranas simétricas se ven limitadas a microfiltración. Las membranas isotrópicas están compuestas de un solo tipo de material y tienen una composición uniforme en todas sus partes, mientras que las membranas anisotrópicas tienen una composición química y estructural no uniforme y se pueden dividir en, membranas de separación de fase, las cuales son membranas hechas de un único material, pero, el grosor, la porosidad y el tamaño de poro varían en diferentes capas de la membrana; y membranas compuestas, las cuales son membranas con una capa delgada altamente reticulada sobre un soporte microporoso grueso, el cual no solo sirve como soporte, sino que también ofrecen una capa superficial densa que realiza la separación. En cuanto a las membranas compuestas, las capas de soporte y separación están hechas de diferentes materiales y cada una se puede optimizar de forma independiente.<sup>91</sup> De acuerdo con su mecanismo de transporte, y sobre la

base del flujo y la selectividad, las membranas se pueden clasificar en densas o porosas.<sup>92</sup>

#### **1.4.2 Permeación de gases a través de membranas porosas**

Una membrana porosa es una estructura rígida, con gran volumen libre, y poros interconectados, distribuidos aleatoriamente. La separación de materiales por membranas porosas es principalmente una función del carácter poroso de la estructura y no de la naturaleza del polímero, siendo la medida, distribución y geometría de los poros los parámetros estructurales más importantes en estos materiales. Una membrana porosa es muy similar en su estructura y función a un filtro convencional. Las membranas porosas para la separación de gases exhiben niveles muy altos de flujo, pero tienen valores de selectividad bajos.<sup>77</sup> Basado en el tamaño de los poros, estas membranas pueden clasificarse en microporosas (poros < 2 nm), mesoporosas (2nm < poros <50 nm) y macroporosas (poros > 50 nm).<sup>93</sup> Se pueden identificar cuatro tipos de mecanismos de difusión para efectuar la separación por membranas porosas (Figura 6),<sup>94,95</sup> los cuales son:

- Difusión de Knudsen (o molécula libre).
- Difusión superficial.
- Condensación capilar.
- Tamizado molecular.



**Figura 6.** Mecanismos de difusión en membranas porosas, (a) difusión de Knudsen, (b) difusión superficial, (c) condensación capilar y (d) tamizado molecular.

### *Difusión de Knudsen (o molécula libre)*

El número de *Knudsen* ( $Kn$ ) se define como la relación entre la trayectoria libre media de las moléculas de gas (distancia media entre colisiones) ( $\lambda$ ) y una escala de longitud física representativa (por ejemplo, el radio de poro), ( $R$ ).

$$Kn = \frac{\lambda}{R} \quad (1)$$

El camino libre medio viene dado por:

$$\lambda = \left(\frac{\eta}{P}\right) \left\{ \left(\frac{\pi k_b T}{2M}\right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2)$$

donde:

$\eta$  es la viscosidad del gas,

$k_b$  la constante de Boltzmann,

$T$  la temperatura,

$M$  el peso molecular,

$P$  la presión.

Si el radio de poro se utiliza como escala de longitud física representativa, las longitudes medias de la trayectoria libre son sustancialmente mayores que el radio de poro cuando el número de Knudsen es mayor que 10. El resultado es que principalmente las moléculas más ligeras penetran a través de los poros. La selectividad es limitada y se puede calcular con la raíz cuadrada de la relación de las masas molares de los gases involucrados. Cuanto más pequeño es el  $Kn$ , más grandes se vuelven los poros (en relación con el camino libre medio de las moléculas de gas). Para los números de Knudsen  $< 1$  el mecanismo de transporte dominante es el *flujo viscoso*, que no es selectivo. Cuando  $Kn$  está en el medio, la permeación del gas a través de la membrana porosa consiste en la difusión de Knudsen y el flujo de Poiseuille.<sup>79</sup>

Para el flujo de Knudsen, el caudal molar del gas ( $G_{Kn}$ ) a través de un poro con un radio de  $r$ , viene dado por la siguiente ecuación:

$$G_{Kn} = \frac{8r(P_1 - P_2)}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (3)$$

donde  $P_1$  y  $P_2$  son presiones en el lado de alta presión y baja presión de la membrana, y  $L$  es la longitud del poro. Para el flujo viscoso, el caudal molar del gas ( $G_{vis}$ ) está dado por:

$$G_{vis} = \frac{r^2(P_1 - P_2)}{16L\mu RT} \quad (4)$$

donde  $\mu$  es la viscosidad del gas.

La separación Knudsen se puede lograr con membranas que tienen tamaños de poro inferiores a 50 nm.

### *Difusión superficial*

Puede ocurrir en paralelo con la difusión de Knudsen. Las moléculas de gas se adsorben en las paredes porosas de la membrana y migran a lo largo de la superficie. La difusión superficial aumenta la permeabilidad de los componentes que se adsorben con más fuerza a los poros de la membrana. Al mismo tiempo, se reduce el diámetro de poro efectivo. En consecuencia, se reduce el transporte de

componentes no adsorbentes y se aumenta la selectividad. Esta contribución positiva de la difusión superficial solo funciona para ciertos intervalos de temperatura y diámetros de poro.

#### *Condensación capilar*

Ocurre si una fase condensada (parcialmente) llena los poros de la membrana. Si los poros están completamente llenos de fase condensada, solo las especies solubles en la fase condensada pueden penetrar a través de la membrana. Los flujos y selectividades son generalmente altos para la condensación capilar. La aparición de condensación capilar, sin embargo, depende en gran medida de la composición del gas, el tamaño de poro y la uniformidad de los tamaños de poro.

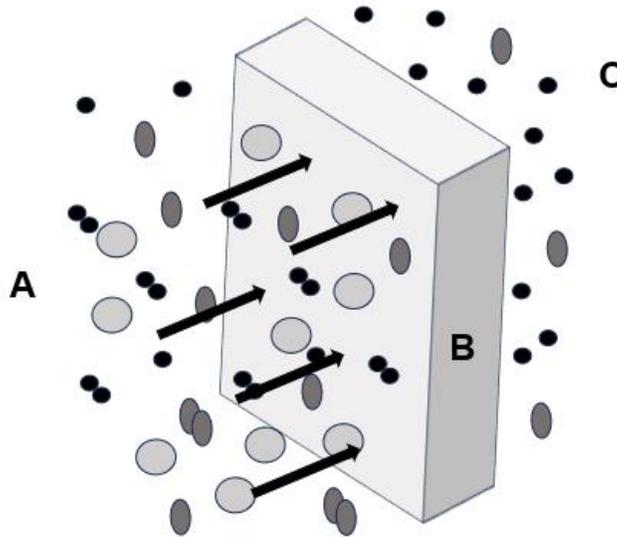
#### *Tamizado molecular*

Ocurre cuando los tamaños de poro se vuelven lo suficientemente pequeños (3.0-5.2 Å), lo que lleva a la separación de moléculas que difieren en diámetro cinético. El tamaño de poro se vuelve tan pequeño que solo las moléculas de gas más pequeñas pueden penetrar a través de la membrana. En algunos casos, las moléculas pueden moverse a través de las membranas por más de un mecanismo. La difusión de Knudsen proporciona una selectividad de separación relativamente baja en comparación con la difusión superficial, y la condensación capilar. La separación selectiva de formas o el tamizado molecular pueden producir altas selectividades. El factor de separación de estos mecanismos depende en gran medida de la distribución del tamaño de poro, la temperatura, la presión y la interacción entre los gases que se separan y las superficies de la membrana.

### **1.4.3 Permeación del gas a través de membranas densas no porosas**

Para membranas poliméricas densas, el principal mecanismo de transporte de gases está basado en el concepto de solución-difusión, la naturaleza del polímero es el aspecto fundamental que rige el transporte de gases en este tipo de membranas.<sup>96,97</sup> Este mecanismo generalmente se considera un proceso de tres etapas o fenómenos físicos. En la primera etapa, las moléculas del gas son

adsorbidas por la matriz polimérica (disolución). Esto es seguido por la difusión de las moléculas de gas a través de la membrana. En la etapa final, ocurre la desorción de las moléculas de gas en la otra cara de la membrana (Figura 7).



**Figura 7.** Mecanismo de solución-difusión, para transporte de gases en membranas densas. (A) Disolución del gas en la membrana. (B) Difusión del gas a través de la matriz polimérica. (C) Desorción del gas en la otra cara de la membrana.

La productividad de una membrana se define por la permeabilidad del gas a través de la membrana. La permeabilidad de un gas A viene dada por <sup>77</sup>:

$$P_A = D_A S_A \quad (5)$$

Donde:  $D_A$  y  $S_A$  representan los coeficientes de difusión y solubilidad del componente A, respectivamente. La permeabilidad también puede expresarse como el flujo normalizado por el espesor de la película ( $l$ ) y la presión transmembrana ( $\Delta P_A$ ) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P_A = \left( \frac{Flu_A \cdot l}{\Delta P_A} \right) \quad (6)$$

La relación de las permeabilidades se puede utilizar para indicar la permeoselectividad de separación del componente deseado dentro de la mezcla. La selectividad ideal de la membrana, por lo tanto, es la relación de las

permeabilidades o permeabilidades de los gases individuales. Para una mezcla de gases A y B, la selectividad ideal se describe mediante:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (7)$$

Donde:  $P_A$  y  $P_B$  son los coeficientes de los gases A y B; respectivamente. Usualmente, al gas más permeable se le designa la letra A, de tal manera que  $\alpha_{A/B} > 1$ . La selectividad ideal (o factor de separación ideal) de una membrana, se calcula a partir de la comparación del valor de las permeabilidades de dos gases medidos bajo condiciones similares, de tal manera que la selectividad de la membrana  $\alpha_{AB}$  es una relación entre sus permeabilidades individuales y por lo tanto se puede expresar en términos de la difusión y la solubilidad de cada gas, lo que representa las características de la separación del polímero basado en el comportamiento cinético y termodinámico de los gases, en su trayecto a través de la matriz polimérica. Tanto la permeabilidad como la selectividad son los parámetros que rigen la eficiencia de una membrana.

#### *Coefficiente de difusión:*

La difusión de moléculas gaseosas a través de membranas poliméricas densas está basada en la ley de Fick, y generalmente, su coeficiente está determinado en el estado transitorio (2da ley de Fick), que precede al régimen permanente en un experimento de permeación. A este procedimiento se le conoce como el método de tiempo retardo o *time lag*<sup>98</sup> ( $\Theta$ ) este se relaciona con la difusión mediante la ecuación: <sup>99,100</sup>

$$D = \frac{l^2}{6\Theta} \quad (8)$$

Donde:

$D$  = coeficiente de difusión o difusividad [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ];

$L$  = espesor de la membrana [ $\text{cm}^2$ ];

$\Theta$  = tiempo de retardo [s].

El coeficiente de difusión depende tanto de las propiedades del gas, como del tamaño y la geometría molecular, las propiedades de la matriz polimérica, la densidad de empaquetamiento y relajación de las cadenas poliméricas.

*Coefficiente de solubilidad:*

En polímeros vítreos, se ha observado que existe una segunda forma de sorción implicada en el mecanismo básico de solución-difusión, la cual es descrita como el modelo dual de sorción.<sup>101</sup> Este modelo conceptualiza al polímero como una matriz continua que contiene microhuecos originado por el estado termodinámico de no equilibrio. Con base en esto, se considera que existen dos modos concurrentes de sorción: uno obedece a la ley de Henry y se da en la fase continua, y el otro obedece a la ley de Langmuir, donde los microhuecos o fase discontinua actúa como sitios activos que producen la inmovilización de las moléculas penetrantes<sup>102</sup>. Así la sorción en el modelo dual está dada como:

$$S = K_D + \frac{bC'_H}{1+bp} \quad (9)$$

Donde:

S = coeficiente de solubilidad [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>Hg];

K<sub>D</sub> = constante de la ley de Henry [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polímero) cmHg];

B = constante de afinidad [cmHg<sup>-1</sup>];

C'<sub>H</sub> = capacidad de sorción de Langmuir [cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>(polímero)cmHg];

p = presión del gas alimentado en la cámara de alta presión [cmHg].

## CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Fueron sintetizados nuevos polímeros a base de polinorbornendicarboximidias fluoradas, con el objetivo de comprobar su efectividad en la separación selectiva de gases industriales, lo cual tiene un gran impacto tanto ambiental como económico. Los gases se encuentran entre los productos comerciales más importantes, de ahí lo crucial de encontrar membranas con la permeabilidad y selectividad adecuada para lograr su adecuada separación y purificación. Estas tecnologías constituyen una alternativa competitiva a las tradicionales empleadas para este fin.

### 2.1 Reactivos y materiales

**Disolventes:** El 1,2-diclorometano, *n*-hexano, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano (THF), tolueno y metanol fueron adquiridos de Tecsiquim, en tanto que, el 1,2,4-triclorobenceno fue recibido de Baker; y el 1,2-dicloroetano anhidro de Sigma-Aldrich. Estos disolventes fueron usados tal y como se recibieron de los proveedores.

**Reactivos:** El anhídrido maleico, el dicitlopentadieno, la 4-(difluorometoxi)anilina, 4-fluoro-3-(trifluorometil)anilina, el 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina, la hidroquinona, el [1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilmetilen) (triciclohexilfosfin) rutenio] (IV) (GII) y el [*bis*(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio] (IV) (GI) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El anhídrido acético y el acetato de sodio anhidro fueron adquiridos de J.T. Baker y el ácido clorhídrico de Tecsiquim. Estos reactivos fueron utilizados tal y como se recibieron de los proveedores.

### 5.2 Equipos

#### ***Resonancia Magnética Nuclear (RMN)***

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrofotómetro Varían Unity Inova a 600 MHz para núcleos de  $^1\text{H}$ , 565 MHz para núcleos de  $^{19}\text{F}$  y a 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ , empleando como referencia interna tetrametilsilano (TMS); y  $\text{CDCl}_3$  y acetona- $\text{D}_6$  como disolventes. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de las señales están expresadas en parte por millón (ppm).

### ***Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR)***

Los espectros IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700, equipado con una celda ATR de diamante. Las determinaciones se realizaron sin ningún tratamiento previo de los compuestos puros, en un intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***Análisis termogravimétrico (TGA)***

Para el análisis termogravimétrico se utilizó el equipo TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE). El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 700  $^{\circ}\text{C}$ . Las cantidades de muestras empleadas se encontraban entre 5-10 mg. Se obtuvieron los valores de  $T_{d10}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### ***Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)***

Para el análisis por calorimetría diferencial de barrido se utilizó un equipo DSC Q2000. El estudio se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 300  $^{\circ}\text{C}$ .

### ***Análisis Termomecánico (TMA)***

Para el análisis termomecánico (TMA) se utilizó el equipo TA Instruments Q50, New Castle, DE. El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en atmósfera de aire y una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 300  $^{\circ}\text{C}$ . Las membranas empleadas tenían un espesor entre 25-41  $\mu\text{m}$ . Se obtuvieron valores de  $T_g$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### ***Ensayo de tensión***

El ensayo de tensión se llevó a cabo acorde con la norma ASTM D 1708, usando un equipo Instron modelo 1125, a 25  $^{\circ}\text{C}$ , y una velocidad de deformación de 10  $\text{mm}/\text{min}$ . Se obtuvieron valores de módulo de Young ( $\sigma$ ) y esfuerzo máximo (E) en MPa.

### ***Punto de fusión***

El punto de fusión fue determinado con el equipo Electrothermal serie IA 9000. Los intervalos de fusión fueron reportados en °C.

### ***Difracción de rayos X (DRX)***

El estudio de difracción se realizó en un difractómetro D-5000, utilizando  $K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ , en un intervalo de  $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

### ***Densidad de los polímeros sintetizados***

La densidad de los polímeros se determinó en una columna de gradiente de densidad marca Techne armada a partir de disoluciones de nitrato de calcio a 23°C. Cada muestra fue leída por triplicado y los valores leídos se interpolaron en una curva de calibración obtenida previamente con los estándares de densidad.

### ***Permeabilidad de gases***

Los coeficientes de permeabilidad para distintos gases puros H<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>; fueron determinados a 35 °C, en una celda de permeación de dos cámaras las cuales se encuentran separadas con la membrana. Al inicio se realizó una presión de vacío en ambas cámaras, posteriormente, se llenó la cámara de alta presión con un volumen de gas de 35.24 cm<sup>3</sup> a una presión de 2 atm y se fueron registrando los aumentos de presión en la cámara de baja presión con respecto al tiempo. El espesor de la membranas utilizadas varió en un intervalo de 56 – 70 μm. A partir del mismo experimento, y empleando el método de tiempo de retardo, se determinaron los coeficientes de difusión para cada uno de los gases. Los coeficientes de solubilidad aparente se calcularon a partir del cociente entre los coeficientes de permeabilidad y los coeficientes de difusión.

Tanto la densidad, como la permeabilidad a gases de los polímeros fueron determinados en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, del Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán (CICY).

## **5.3 Procedimiento experimental**

### 5.3.1 Síntesis de monómeros.

La síntesis de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI se realizó de acorde a lo mostrado en el Esquema 10. El método de preparación consistió en hacer reaccionar anhídrido maleico (dienófilo) con dicitlopentadieno (dieno conjugado), mediante la reacción de Diels-Alder, a altas temperaturas (200 °C) para obtener el anhídrido *endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA). El dicitlopentadieno fue previamente craqueado mediante una destilación a 180 °C. Bajo condiciones de destilación, la molécula de dicitlopentadieno experimenta la reacción de retro Diels-Alder como se muestra en el Esquema 11. La reacción inversa (Diels-Alder) ocurre a 25 °C, completándose en un periodo de 24 h; por lo que el ciclopentadieno obtenido fue mantenido en hielo durante el tiempo de destilación para disminuir la velocidad de la reacción inversa. Posteriormente, el NDA obtenido se hizo reaccionar con las anilinas correspondientes a través de una reacción de imidación, obteniéndose en un primer momento un ácido ámico, el cual fue deshidratado en un último paso de reacción, para formar la norbornendicarboximida correspondiente.

#### 5.3.1.1 Síntesis del NDA

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas 6.74 g (0.102 mol) de ciclopentadieno recién destilado fueron adicionados lentamente mediante goteo a una disolución de 10.00 g (0.102 mol) de anhídrido maleico en 30 mL de 1,2,4-triclorobenceno, a 200 °C. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación conservando la temperatura durante 3 h. Posteriormente, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 100 mL de *n*-hexano, manteniéndose en agitación durante 1 h. Transcurrido este tiempo, el producto fue filtrado a vacío, y purificado recristalizándolo varias veces en tolueno, obteniéndose cristales de color blanco, con una relación de isómeros *endo/exo* de 33/67 %; respectivamente.

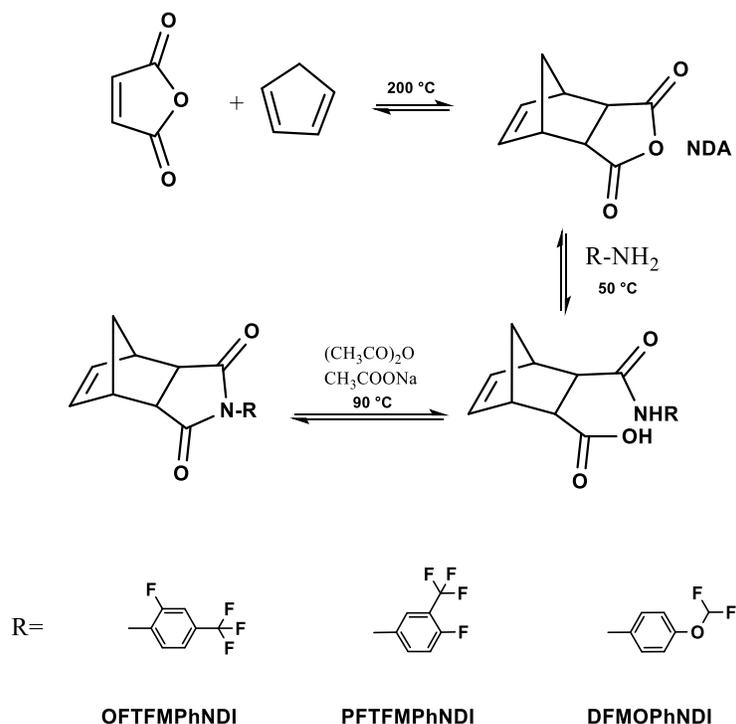
**Rendimiento:** 95 %

**Punto de Fusión:** 130-133 °C

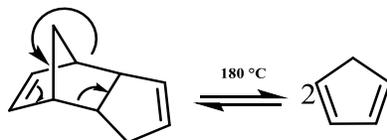
**FT-IR:** (cm<sup>-1</sup>) =  $\nu$  3000 (C=C-H ar. str.), 2953 (C-H asym. str.), 2885 (C-H sym. str.), 1854 (C=O), 1767 (C=O), 1228 (C-O str).

**<sup>1</sup>H-RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ(ppm) = 6.30 (*endo*) y 3.34 (*exo*) (2H, d), 3.52 (*endo*) y 3.45 (*exo*) (2H, t), 3.61 (*endo*) y 3.01 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.60 (*endo, exo*) (1H, d), 1.60-1.30 (*endo, exo*) (1H, d).

**<sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ(ppm) = 171.63 (*exo*) y 171.40 (*endo*) (C=O), 137.89 (*exo*) y 135.49 (*endo*) (C=C), 52.70 (*endo*), 48.73 (*exo*), 47.04 (*endo*), 46.80 (*exo*), 46.04 (*endo*), 44.04 (*exo*).



**Esquema 10.** Síntesis de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI.



**Esquema 11.** Reacción de retro Diels-Alder del dicitropentadieno.

### 5.3.1.2 Síntesis del monómero N-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (OFTFMPPhNDI).

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas se disolvieron 0.92 g (5.58 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) en 6 mL de diclorometano. Posteriormente, se adicionaron lentamente 1.00 g (5.58 mmol) de 2-fluoro-4-

(trifluorometil)anilina, previamente disuelta en 4 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se llevó a reflujo, y mantuvo en agitación durante 3 h. A continuación, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, obteniéndose de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco, con un rendimiento de 61 %. Posteriormente, se llevó a cabo la deshidratación del ácido ámico, mezclando 1.15 g (3.35 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 0.50 g (6.09 mmol) de acetato de sodio anhidro y 4 mL (4.33g) (42.02 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 12 h. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL de agua-hielo, se mantuvo en agitación durante 2 h. El sólido filtrado se recristalizó varias veces en etanol y se secó a vacío. El producto monomérico se obtuvo en forma de cristales de color blanco, con un rendimiento del 86 % y un punto de fusión en un intervalo de 179-180 °C.

**Rendimiento:** 53 %.

**Punto de Fusión:** 179-180 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3080 (C=C-H ar. str.), 3000 (C=C-H asym. str.), 2880 (C=C-H sym. str.), 1785 (C=O), 1716 (C=O), 1528 (C=C str.), 1393 (C-N).

**$^1\text{H-RMN}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 7.60-7.5$  (3H, m), 6.40(exo) y 6.22 (endo) (2H, s), 3.25 (2H, t), 2.78 (2H, s), 1.65-1.50 (2H, m).

**$^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 175.64, 175.32, 158.40, 155.86, 137.89, 134.64, 133.29, 133.22, 132.95, 132.88, 126.85, 124.14, 123.17, 123.03, 121.69, 121.42, 121.40, 118.68, 114.52, 114.29, 77.32, 77.00, 76.69, 48.28, 45.80, 45.46, 42.94.$

**$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = -62.92$  (3F),  $-115.73$  (1F).

### 5.3.1.3 Síntesis del monómero N-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PFTFMPPhNDI).

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas se disolvieron 1.00 g (6.09 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) en 6 mL de diclorometano. Posteriormente, se adicionaron lentamente 1.09 g (6.09 mmol) de 4-fluoro-3-(trifluorometil)anilina previamente disuelta en 4 mL de diclorometano. Terminada la

adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y mantuvo en agitación durante 3 h. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, obteniéndose de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco, con un rendimiento de 97 %. Posteriormente, se llevó a cabo la deshidratación del ácido ámico, mezclando 2.03 g (5.97 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 0.50 g (6.09 mmol) de acetato de sodio anhidro y 4 mL (4.33g) (42.02 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 12 h. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL de agua-hielo, se mantuvo en agitación durante 2 h. El sólido filtrado se recrystalizó varias veces en etanol y se secó a vacío. El producto monomérico se obtuvo en forma de cristales de color blanco, con un rendimiento del 98 % y un punto de fusión en un intervalo de 201-202 °C.

**Rendimiento:** 96 %.

**Punto de Fusión:** 201-202 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3107 (C=C-H ar. str.), 2998 (C=C-H asym. str.), 2888 (C=C-H sym. str.), 1779 (C=O), 1702 (C=O), 1511 (C=C str.), 1384 (C-N).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ (ppm) = 7.60-7.20 (3H, m), 6.40 (*exo*) y 6.25 (*endo*) (2H, s), 3.48 (*endo*) y 2.85 (*exo*) (2H, s), 3.51 (*endo*) y 3.40 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ (ppm) = 176.56, 176.35, 159.93, 158.21, 138.08, 134.77, 132.32, 132.26, 132.05, 131.99, 128.00, 127.97, 127.93, 125.74, 125.71, 125.52, 125.49, 125.45, 124.75, 122.94, 121.14, 119.69, 119.60, 119.47, 119.37, 119.33, 119.28, 119.25, 119.15, 119.06, 119.02, 118.93, 117.92, 117.83, 117.78, 117.69, 77.35, 77.14, 76.93, 52.42, 47.96, 45.95, 45.91, 45.64, 43.13.

**$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ (ppm) = -61.51 (3F), -113.21 (1F).

#### **5.3.1.4 Síntesis del monómero N-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (DFMOPhNDI).**

En un matraz de fondo redondo de 2 bocas se disolvieron 1.00 g (6.09 mmol) de anhídrido *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) en 6 mL de diclorometano. Posteriormente, se adicionaron lentamente 0.97 g (6.09 mmol) de 4-

(difluorometoxi)anilina previamente disuelta en 4 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo y mantuvo en agitación durante 3 h, a continuación, se enfrió a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, obteniéndose de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco, con un rendimiento de 95 %. Posteriormente, se llevó a cabo la deshidratación del ácido ámico, mezclando 1.83 g (5.68 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 0.50 g (6.09 mmol) de acetato de sodio anhidro y 4 mL (4.33g) (42.02 mmol) de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C, durante 12 h. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL de agua-hielo, se mantuvo en agitación durante 2 h. El sólido filtrado se recristalizó varias veces en metanol y se secó a vacío. El producto monomérico se obtuvo en forma de cristales de color blanco, con un rendimiento del 92 % y un punto de fusión en un intervalo de 140-142 °C.

**Rendimiento:** 92 %.

**Punto de Fusión:** 140-142 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3087 (C=C-H ar. str.), 3004 (C=C-H asym. str.), 2897 (C=C-H sym. str.), 1777 (C=O), 1707 (C=O), 1520 (C=C str.), 1381 (C-N).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.10 (4H, m), 6.5 (1H, t) (H-C-F<sub>3</sub>), 6.35 (exo) y 6.20 (endo) (2H, s), 3.49 (endo) y 2.80 (exo) (2H, s), 3.51 (endo) y 3.42 (exo) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 176.98, 176.76, 150.88, 138.07, 134.71, 129.04, 128.85, 128.25, 127.97, 120.23, 120.14, 117.52, 115.79, 114.07, 77.39, 77.17, 76.96, 52.35, 50.83, 47.93, 45.91, 45.86, 45.59, 43.07, 41.06.

**$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ (ppm) = -81.03 (2F).

### 5.3.2 Síntesis de polímeros.

La síntesis de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPhNDI se realizó acorde a lo mostrado en el Esquema 12. La polimerización de los monómeros se llevó a cabo mediante ROMP, usando los catalizadores GI y GII. Adicionalmente estas polimerizaciones se realizaron a diferentes relaciones molares entre el monómero y el catalizador (Mon/Cat) con el objetivo de optimizar

la cantidad de catalizador a ser empleado. Los resultados de este estudio de optimización serán discutidos más adelante, en todos los casos se alcanzó el mayor rendimiento en peso utilizando una relación molar Mon/Cat = 1000.

#### **5.3.2.1 Síntesis del poli[N-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6 dicarboximida] (poli-OFTFMPPhNDI).**

La síntesis del polímero poli-OFTFMPPhNDI se llevó a cabo en un matraz bola bajo atmósfera inerte (nitrógeno). 0.50 g del monómero OFTFMPPhNDI se disolvieron 2.20 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, se agregó el catalizador (GI o GII) [ $n(\text{monómero})/n(\text{catalizador}) = 1000$ ], y la reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante (55 °C) durante todo el tiempo de reacción (2h con GII y 4h con GI). Posteriormente, el crudo de reacción se precipitó mediante la adición de éste a una mezcla de metanol (relación 6:1, con el disolvente), con 6 gotas de ácido clorhídrico y e hidroquinona (estabilizador), obteniéndose un sólido fibroso color blanco soluble en 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano, cloroformo y acetona.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3074 (C=C-H ar. str.), 2995 (C=C-H asym. str.), 2864 (C=C-H sym. str.), 1786 (C=O), 1720 (C=O), 1522 (C=C str.), 1381 (C-N).

**$^1\text{H-RMN}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 7.75\text{-}7.20$  (3H, m), 5.75 (s, *trans*) y 5.53 (s, *cis*) (2H), 3.60-2.70 (4H, m), 2.30-1.40 (2H, m).

**$^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 175.88, 158.08, 156.39, 133.08, 131.99, 130.44, 125.56, 123.75, 123.20, 121.93, 120.14, 114.38, 77.32, 77.11, 76.90, 52.68, 51.42, 46.59, 42.68, 41.89.$

**$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = -62.86$  (3F),  $-115.75$  (1F).

#### **5.3.2.2 Síntesis del poli[N-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-PFTFMPPhNDI).**

La síntesis del polímero poli-PFTFMPPhNDI se llevó a cabo en un matraz bola bajo atmosfera inerte (nitrógeno), 0.50 g del monómero PFTFMPPhNDI se disolvieron 2.20 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, se agregó el catalizador (GI o GII) [ $n(\text{monómero})/n(\text{catalizador}) = 1000$ ], y la reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante (55 °C) durante todo el tiempo de reacción (2h con GII y 4h

con GI). Posteriormente el crudo de reacción se precipitó mediante la adición de este a una mezcla de metanol (relación 6:1, con el disolvente), con 6 gotas de ácido clorhídrico y una punta de espátula de hidroquinona, obteniéndose un sólido fibroso color blanco soluble en 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano, cloroformo y acetona.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3087 (C=C-H *ar. str.*), 2955 (C=C-H *asym. str.*), 2864 (C=C-H *sym. str.*), 1781 (C=O), 1712 (C=O), 1506 (C=C *str.*), 1378 (C-N).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm})$  = 7.70-6.95 (3H, m), 5.76 (s, trans) y 5.56 (s, cis) (2H), 3.56-2.73 (4H, m), 2.38-1.37 (2H, m).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm})$  = 176.48, 176.10, 175.13, 160.14, 157.56, 133.57, 132.00, 129.63, 127.82, 125.42, 123.30, 120.58, 118.95, 117.80, 117.56, 117.32, 77.31, 77.00, 76.68, 52.46, 50.91, 48.87, 46.94, 46.22, 43.44, 41.99, 34.60, 29.05.

**$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm})$  = -61.15 (3F), -113.18 (1F).

### 5.3.2.3 Síntesis del poli[N-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-DFMOPhNDI).

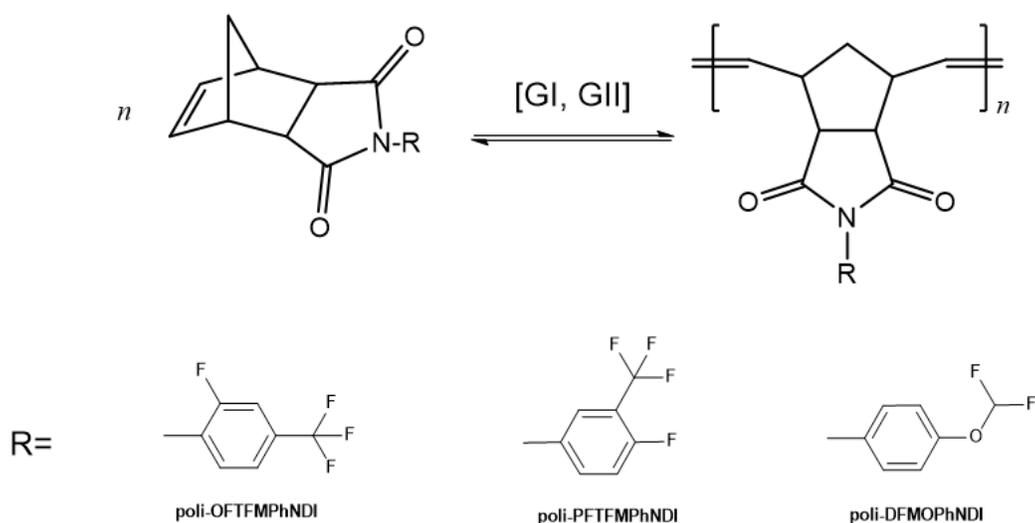
La síntesis del polímero poli-DFMOPhNDI se llevó a cabo en un matraz bola bajo atmosfera inerte (nitrógeno), 0.50 g del monómero DFMOPhNDI se disolvieron 2.30 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, se agregó el catalizador (GI o GII) [ $n(\text{monómero})/n(\text{catalizador}) = 1000$ ], y la reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante (45 °C) durante todo el tiempo de reacción (2h con GII y 4h con GI). Posteriormente, el crudo de reacción se precipitó mediante la adición de este a una mezcla de metanol (relación 6:1, con el disolvente), con 6 gotas de ácido clorhídrico y una punta de espátula de hidroquinona, obteniéndose un sólido fibroso color blanco soluble en 1,2-dicloroetano, tetrahidrofurano, cloroformo y acetona.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3002 (C=C-H *ar. str.*), 2953 (C=C-H *asym. str.*), 2862 (C=C-H *sym. str.*), 1777 (C=O), 1707 (C=O), 1511 (C=C *str.*), 1379 (C-N).

**$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, acetona):**  $\delta(\text{ppm})$  = 7.50-6.60 (4H, m), 5.80 (s, trans) y 5.56 (s, cis) (2H), 3.75-2.60 (4H, m), 2.30-1.40 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 205.44, 177.23, 175.68, 150.83, 150.74, 133.45, 132.07, 130.04, 128.84, 128.74, 128.65, 119.31, 119.22, 119.13, 119.04, 118.21, 116.50, 114.79, 53.08, 52.57, 51.98, 51.45, 51.28, 51.19, 49.20, 46.09, 45.78, 44.93, 43.77, 42.87, 42.09, 41.69, 41.42, 40.33, 29.42, 29.30, 29.17, 29.04, 28.91, 28.78, 28.66.$

$^{19}\text{F-RMN}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = -82.56$  (2F).



**Esquema 12.** Síntesis de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPPhNDI vía ROMP.

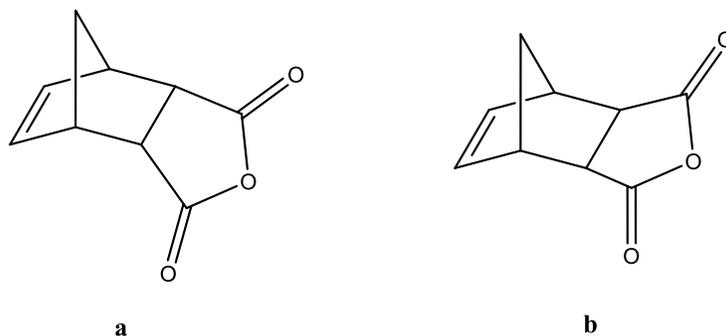
### 5.3.3 Preparación de membranas.

Las membranas fueron obtenidas por el método de *solving casting*. Se prepararon disoluciones de polímeros con la proporción de 0.2 g de polímero en 3 mL de disolvente (acetona o cloroformo). La disolución se filtró y se colocó en una caja Petri con un diámetro de 5.5 cm, previamente colocado en una superficie plana. A continuación, el disolvente se dejó evaporar durante 48 horas. Posteriormente, el polímero se secó a vacío durante 24 horas, y finalmente, se retiró del molde circular. Las membranas resultantes tuvieron un espesor entre 25-41  $\mu\text{m}$ .

## CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 Síntesis de NDA

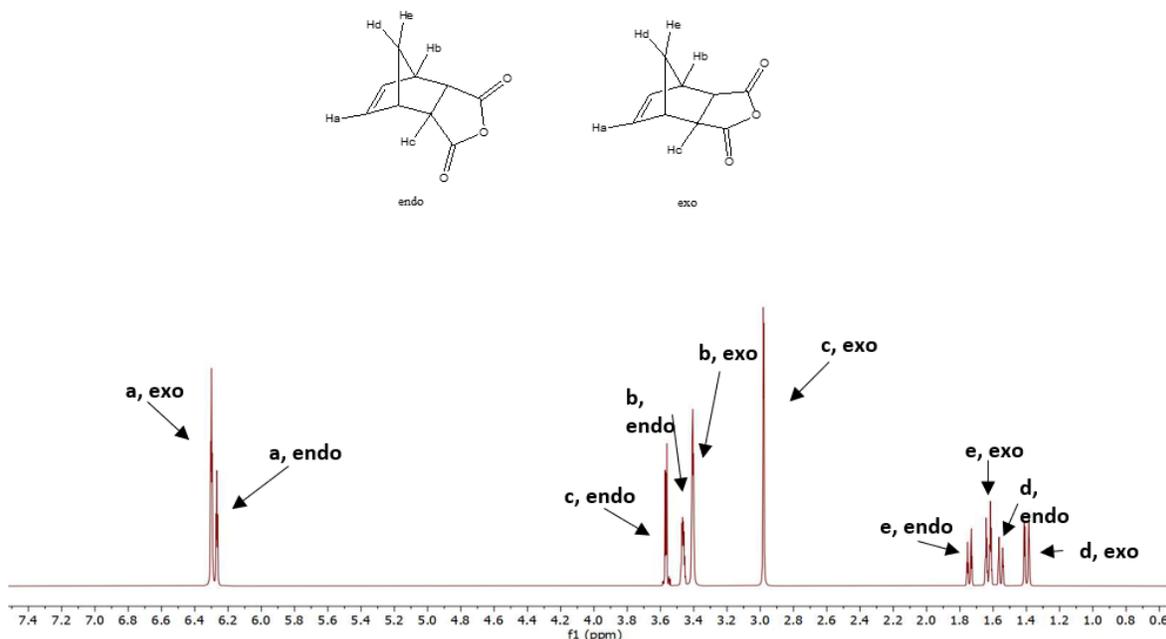
El NDA se obtuvo mediante la reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno mediante una cicloadición [4 + 2] debido a que se forma un anillo por la inserción de los cuatro electrones  $\pi$  en el dieno (ciclopentadieno) con dos electrones  $\pi$  del dienófilo (anhídrido maleico). El producto de adición de esta reacción contiene dos nuevos enlaces  $\sigma$  y un nuevo enlace  $\pi$ . Dependiendo del tipo de acoplamiento entre ambas moléculas es posible obtener dos estereoisómeros diferentes. El isómero *endo* (Figura 8, a) está favorecido cinéticamente, debido a que la interacción dieno/dienófilo que resulta en este isómero posee dos interacciones posibles entre los orbitales frontera HOMO del ciclopentadieno y el LUMO del anhídrido maleico. El isómero *exo* (Figura 8, b) o producto termodinámico se obtiene a altas temperaturas. Con el aumento de la temperatura se promueve la excitación de los electrones del HOMO en el ciclopentadieno a un orbital molecular de mayor energía, lo cual conduce a un nuevo orbital frontera que puede tener interacciones distintas con el LUMO de la molécula de anhídrido maleico. La importancia de estos estereoisómeros se centra en que los monómeros preparados a partir de anhídridos con alto contenido *exo*, estarán menos impedidos estéricamente por lo que alcanzan velocidades más altas en la polimerización.<sup>103</sup>



**Figura 8.** Isómeros *endo* (a) y *exo* (b) del NDA.

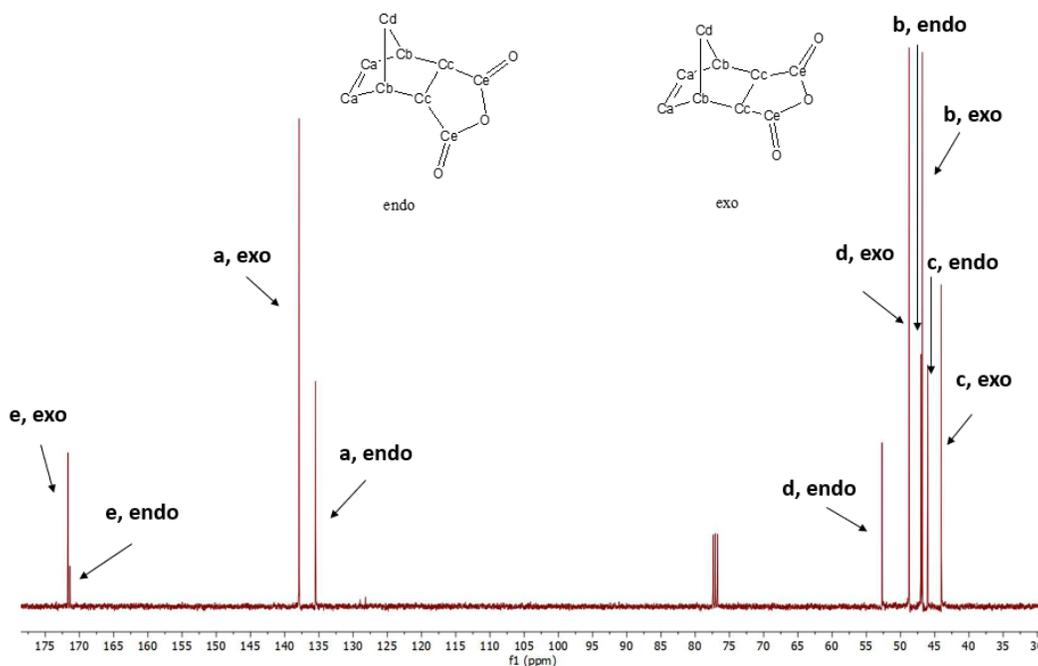
El producto de esta reacción (NDA) se obtuvo con un rendimiento del 95 %, con una relación de isómeros *endo/exo* de 33/67 %; respectivamente. El contenido de ambos isómeros en el NDA fue determinado a partir del espectro  $^1\text{H-RMN}$  (Figura 9) que

muestra las integraciones de las señales olefínicas que aparecen en 6.34 ppm para el *exo* y en 6.30 para la *endo*. También existen una diferencia en las señales correspondientes a los hidrógenos vecinos al doble enlace, estas señales para el isómero *exo* aparecen en 3.45 ppm y 3.02 ppm, mientras que para el *endo* estas señales aparecen en un intervalo más pequeño situado a 3,52 ppm y 3,61 ppm; respectivamente.



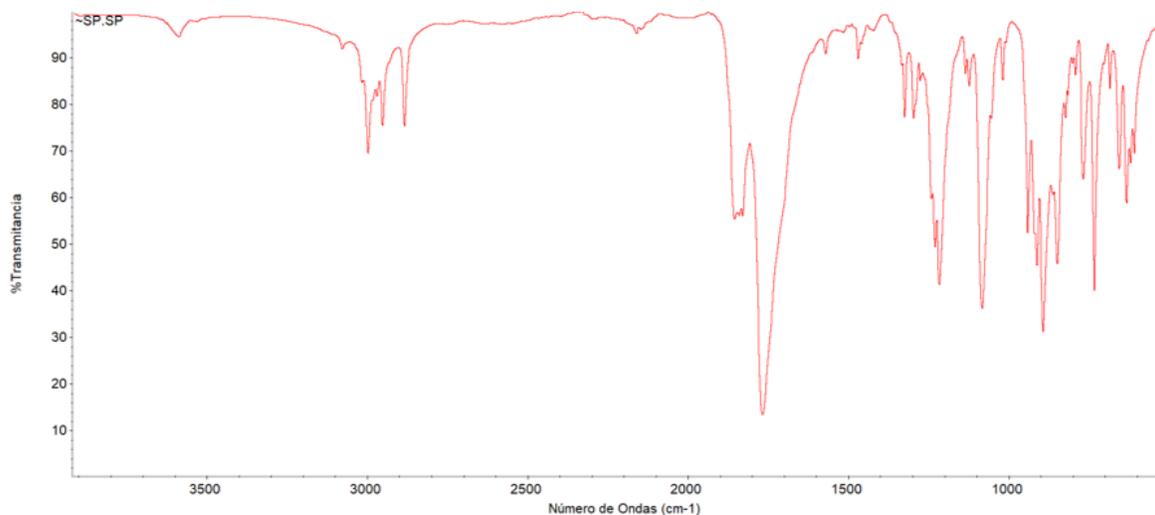
**Figura 9.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) de los estereoisómeros *endo* y *exo* del NDA.

En el espectro de resonancia magnética de carbono  $^{13}\text{C}$ -RMN (Figura 10), se pueden apreciar las señales de los grupos carbonilos ( $\text{C}=\text{O}$ ) a 171.63 ppm y 171.40 ppm de los isómeros *exo* y *endo*, respectivamente. A 137.89 ppm (*exo*) y 135.49 ppm (*endo*), se observan las señales de los carbonos olefínicos ( $\text{C}=\text{C}$ ). A 48.73 ppm (*exo*) y 52.70 ppm (*endo*), aparecen las señales del carbono puente unido a los carbonos vecinos al doble enlace. Las señales que aparecen a 46.80 ppm (*exo*) y 47.04 ppm (*endo*), corresponden a los carbonos vecinos al doble enlace. Finalmente, las señales de los carbonos restantes aparecen a 44.04 ppm (*exo*) y 46.04 ppm (*endo*).



**Figura 10.** Espectro <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) de los estereoisómeros *endo* y *exo* del NDA.

En la caracterización por espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR (Figura 11) del NDA muestra la tensión del enlace C<sub>sp3</sub>-H en la región entre 2940 cm<sup>-1</sup> y 2840 cm<sup>-1</sup>, mientras que la señal correspondiente a la tensión C<sub>sp2</sub>-H de los carbonos de la insaturación (doble enlace) se observa a 2999 cm<sup>-1</sup> y 732 cm<sup>-1</sup>, siendo la última característica de la tensión asimétrica entre los carbonos de dicha insaturación H-C=C-H. Por último, se observan dos señales intensas correspondientes a la tensión del enlace C=O del grupo carbonilo en 1854 cm<sup>-1</sup> y 1767 cm<sup>-1</sup>, y una señal intensa en 1228 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración O-C en el anhídrido.



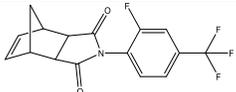
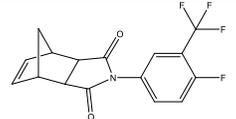
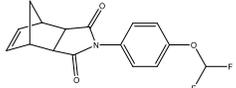
**Figura 11.** Espectro infrarrojo FTIR-ATR del NDA.

### 3.2 Reacción de imidación para la obtención de los monómeros.

La síntesis de los monómeros fue efectuada a través de la reacción entre el anhídrido *endo-exo-norbornen-3,5-dicarboxílico* (NDA) y las anilinas: 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina, 4-fluoro-3-(trifluorometil)anilina y 4-(difluorometoxi)anilina, obteniéndose en cada caso el monómero correspondiente, N-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-fenil-*exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida* (OFTFMPPhNDI), N-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-fenil-*exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida* (PFTFMPPhNDI) y N-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximida* (DFMOPPhNDI). En el primer paso, el anhídrido disuelto en diclorometano sufre la apertura del ciclo para formar el ácido ámico correspondiente. Luego, en un segundo paso de reacción, el ácido ámico obtenido es deshidratado en presencia de acetato de sodio y anhídrido acético a una temperatura de 90 °C, provocando la ciclización del compuesto y dando lugar a la formación del monómero con un grupo funcional imida contenido. El producto obtenido se purificó recristalizándolo varias veces en metanol, obteniéndose cristales blancos en todos los casos. En la Tabla 2 se muestran los rendimientos, temperaturas de fusión y el porcentaje de obtención de los isómeros *exo*, de los monómeros sintetizados. Los cálculos del porcentaje de obtención de los isómeros *exo* se realizó mediante los espectros de  $^1\text{H-RMN}$ . En todos los casos los porcentajes son muy variados, debido a que el anhídrido precursor obtenido se obtuvo en forma de mezcla de ambos isómeros. Por otra

parte, los rendimientos obtenidos también varían en cada monómero, siendo más bajo para el OFTFMPPhNDI. En todos los casos el rendimiento se encuentra por encima del 50 %. El monómero OFTFMPPhNDI presenta grupos electro-atractores por efecto inductivo en las posiciones *orto* y *para*. Estos grupos en las posiciones mencionadas estabilizan las estructuras resonantes de la anilina haciendo la molécula más estable y por *ende* menos reactiva, por lo que se ve menos favorecida la reacción nucleofílica con el carbonilo.

**Tabla 2.** Síntesis de los monómeros derivados de norbornendicarboxímda OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI.

Clave	Monómero	Rendimiento (%)	Isómero <i>exo</i> (%)	T <sub>f</sub> (°C)
OFTFMPPhNDI		53	94	179-180
PFTFMPPhNDI		96	68	201-202
DFMOPPhNDI		92	80	140-142

La verificación de la estructura de los monómeros obtenidos se llevó a cabo a partir de los espectros obtenidos de las técnicas de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C -RMN, <sup>19</sup>F-RMN, FTIR-ATR y análisis elemental.

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN (Figuras 12, 13 y 14) muestran señales comunes para todos los monómeros. En un intervalo entre 8.50 ppm a 7.10 ppm aparecen señales correspondientes a los protones aromáticos, estas señales en dependencia de los sustituyentes del anillo aromático integran para 3 protones en los monómeros con anillos aromáticos trisustituidos (OFTFMPPhNDI y PFTFMPPhNDI) o 4 protones en el monómero con el anillo aromático disustituido (DFMOPPhNDI). Las señales correspondientes a los protones olefínicos, para los tres monómeros, para ambos estereoisómeros, aparecen entre 6.35 ppm y 6.23 ppm. Asimismo, con un desplazamiento químico de 2.80 y 3.50 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones metílicos vecinos al doble enlace; y entre 1.40 ppm y 1.80 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones situados sobre el carbono puente entre los carbonos vecinos a los carbonos vinílicos. Para el monómero

DFMOPhNDI aparece una señal a 6.50 ppm la cual corresponde al protón sobre el carbono difluorado. Esta señal muestra un desdoblamiento como triplete con una constante de acoplamiento de 72 MHz correspondiente al acoplamiento del este protón con los átomos de flúor vecinos.

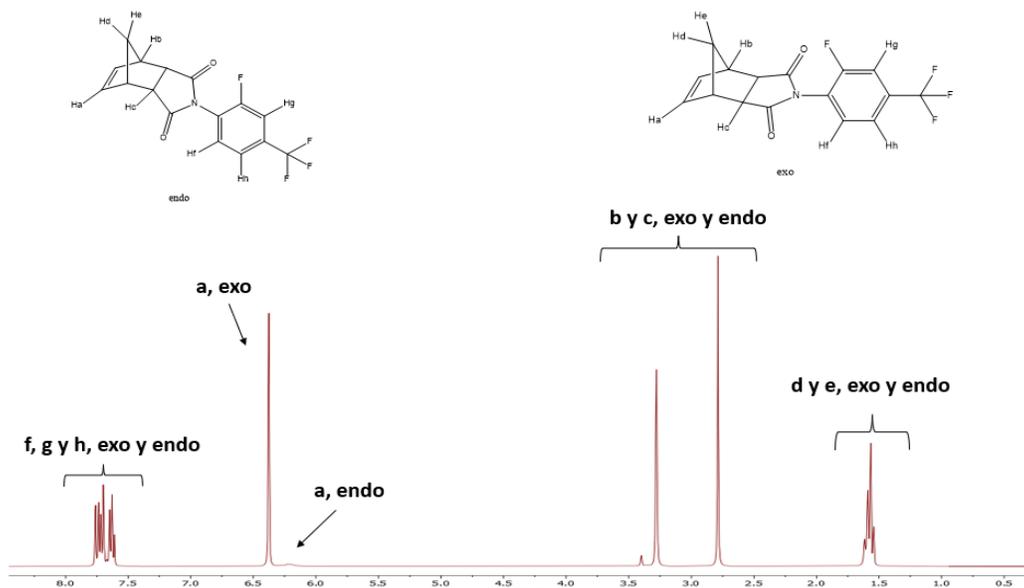


Figura 12. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero OFTFMPhNDI.

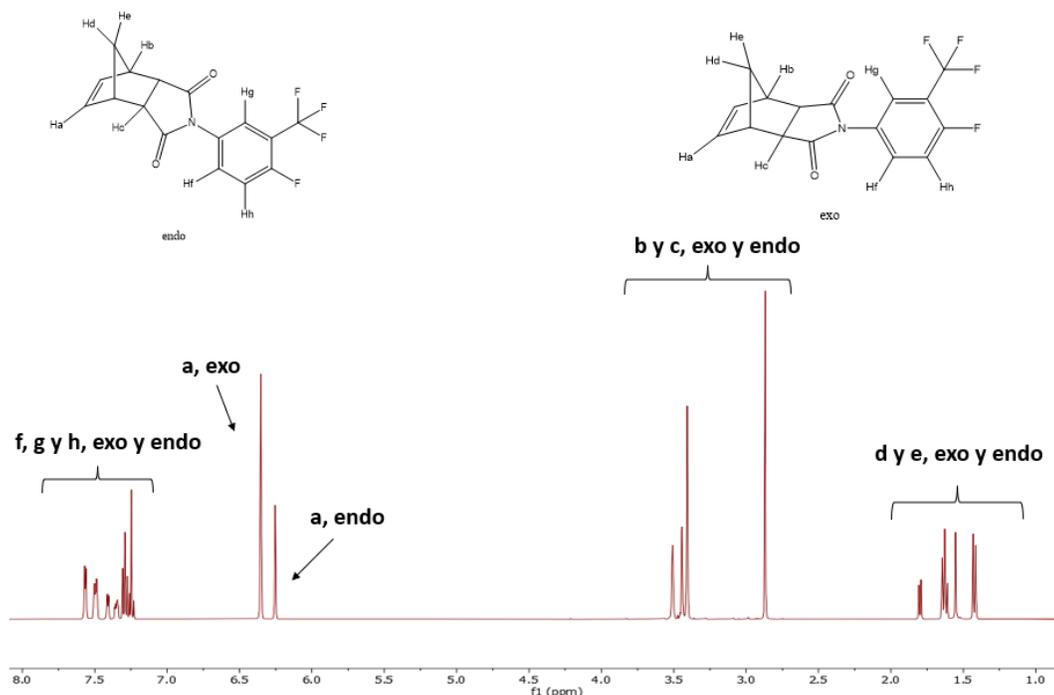
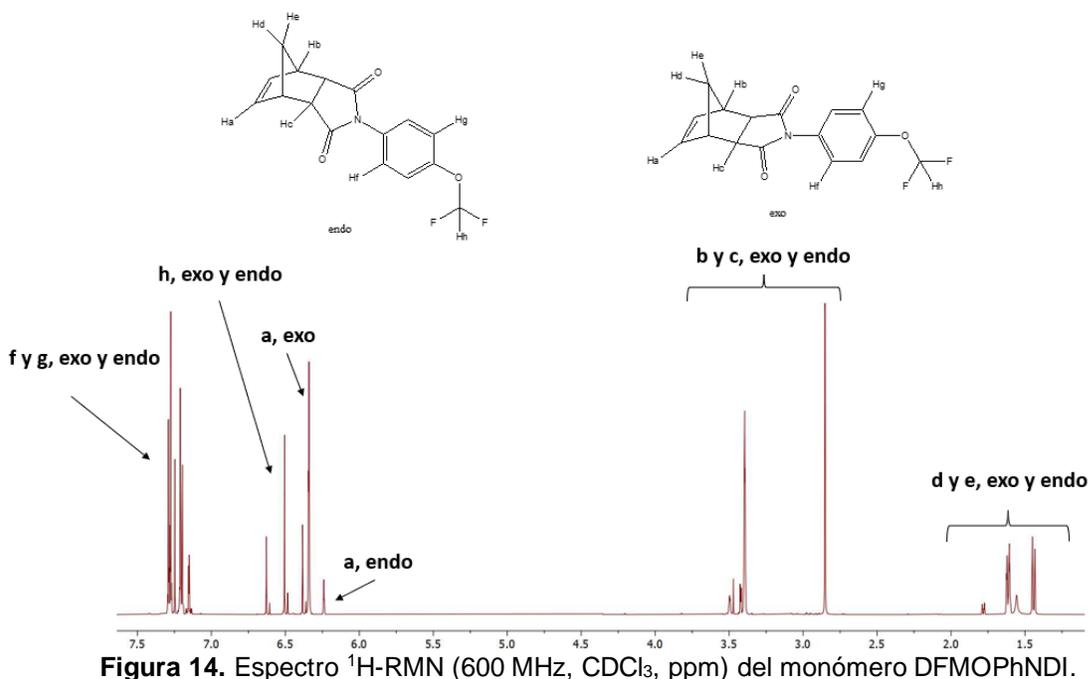
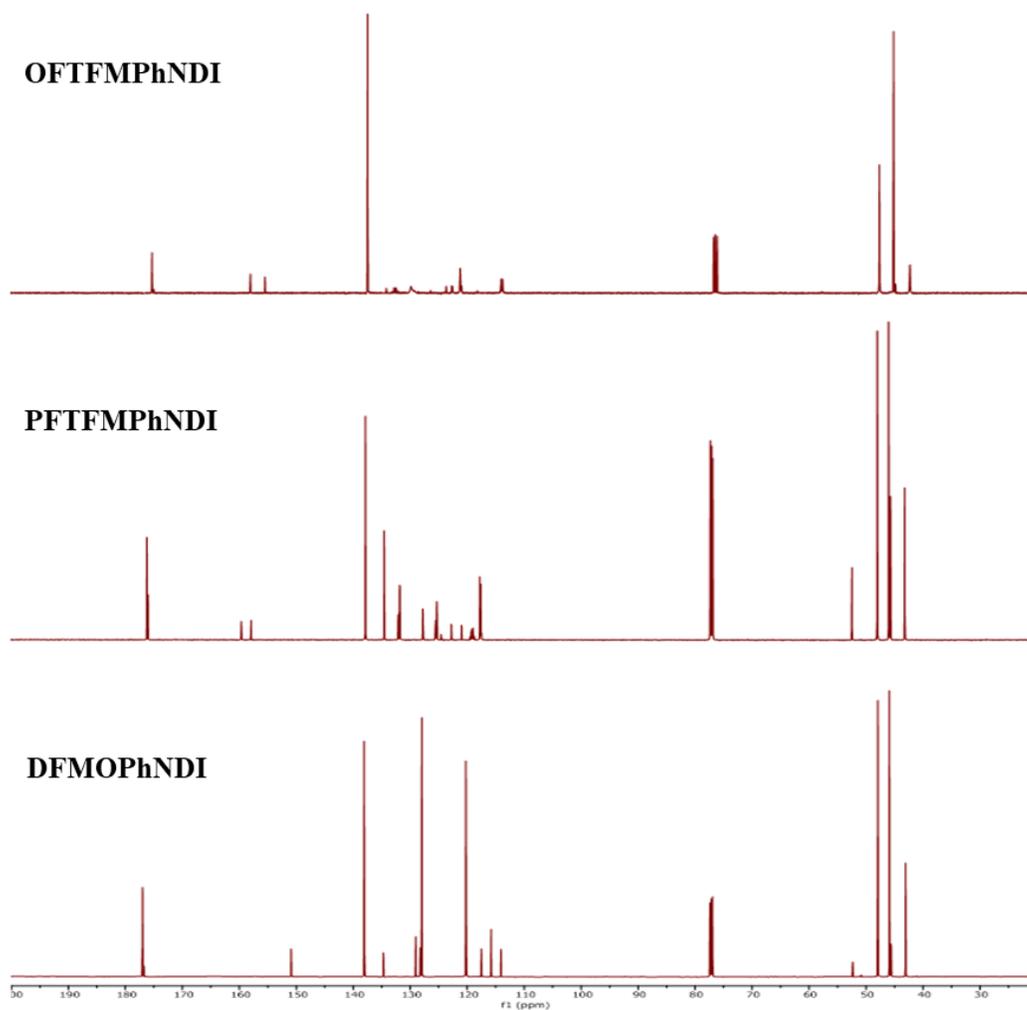


Figura 13. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero PFTFMPhNDI.



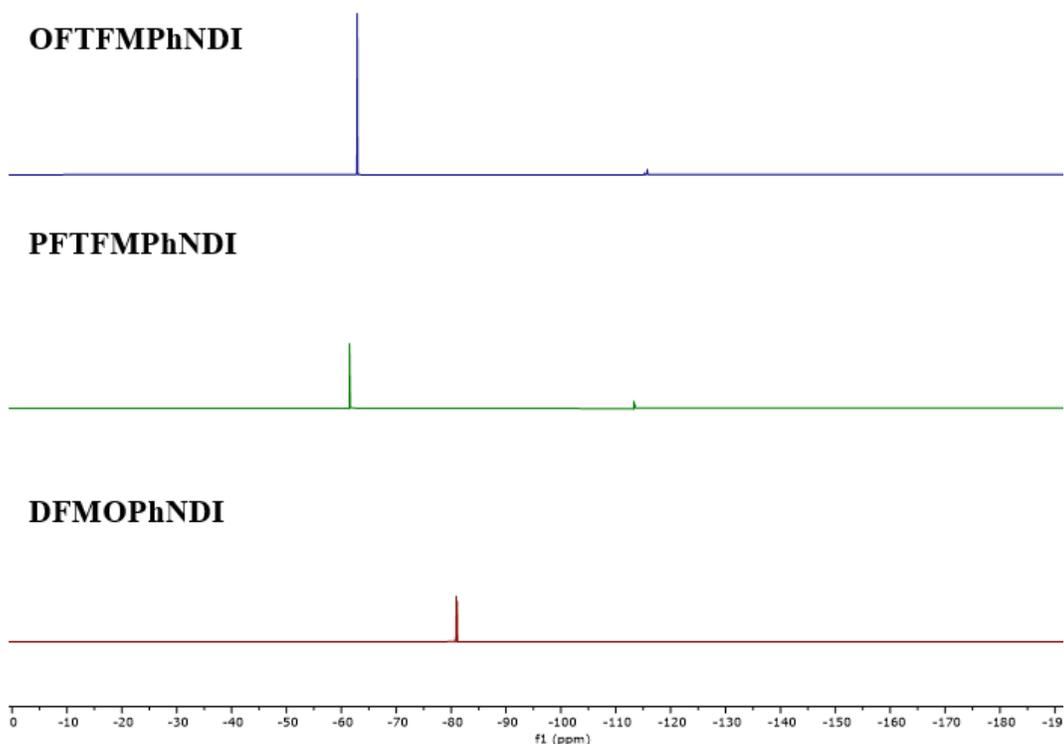
**Figura 14.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del monómero DFMOPhNDI.

Por otro lado, los espectros de <sup>13</sup>C-RMN (Figura 15) muestran señales comunes para todos los monómeros. Las señales correspondientes a los carbonos del grupo carbonilo (C=O) aparecen con un desplazamiento entre los 178 ppm y los 176 ppm. Entre 160 ppm y 110 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos aromáticos y los carbonos vinílicos del esqueleto del norborneno con hibridación sp<sup>2</sup>. Las señales que aparecen a 123 ppm en el monómero OFTFMPhNDI y 121 ppm en el monómero PFTFMPhNDI corresponden a los carbonos sp<sup>3</sup> unidos al anillo bencénico y a tres átomos de flúor, mientras que para el monómero DFMOPhNDI aparece una señal a 115 ppm correspondiente al carbono sp<sup>3</sup> unido a un átomo de oxígeno y dos átomos de flúor. En el intervalo de 55 ppm a 40 ppm aparecen el resto de las señales correspondientes a los carbonos con hibridación sp<sup>3</sup> del esqueleto del norborneno.



**Figura 15.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) de los monómeros OFTFMPhNDI, PFTFMPhNDI y DFMOPhNDI.

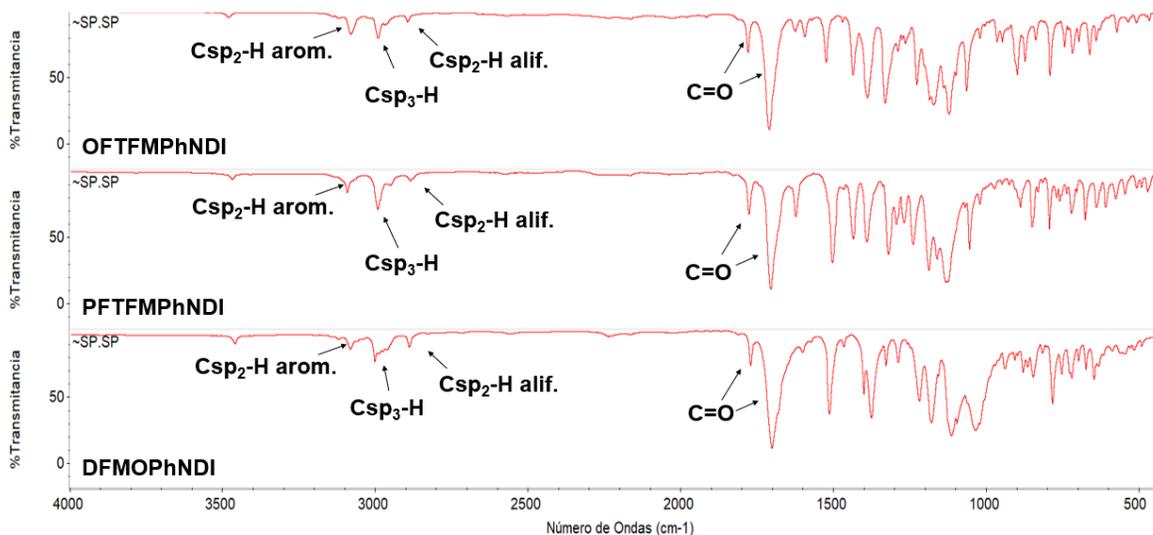
Los espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Figura 16) muestran la presencia de los átomos de flúor con entornos químicos distintos apareciendo dos señales para los monómeros OFTFMPhNDI, PFTFMPhNDI y una señal para el monómero DFMOPhNDI.



**Figura 16.** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI.

La caracterización por infrarrojo (Figura 17) muestra señales comunes para todos los monómeros. En la región entre  $3000$  y  $2880\text{ cm}^{-1}$  aparecen las señales correspondientes a las vibraciones  $\text{Csp}_3\text{-H}$  y  $\text{Csp}_2\text{-H}$  de los carbonos vinílicos. Alrededor de los  $3080\text{ cm}^{-1}$  aparecen las señales correspondientes a las vibraciones  $\text{Csp}_2\text{-H}$  de los carbonos aromáticos. Las bandas de vibración correspondientes a los grupos carbonilos aparecen a  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Las señales correspondientes a la tensión de enlace C-N aparecen en la región de  $1511\text{ cm}^{-1}$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, las moléculas que contienen más de un átomo de flúor presentan señales que pueden estar entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla 3 se muestran los porcentajes teóricos y experimentales para carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) obtenidos mediante el análisis elemental de los monómeros OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI. Como se muestra en la Tabla no existe una diferencia significativa entre los valores obtenidos de manera experimental y los esperados, corroborando así la estructura del monómero sintetizado.



**Figura 17.** Espectros de infrarrojo FTIR-ATR de los monómeros OUTFMPhNDI, PFTFMPhNDI y DFMOPhNDI.

**Tabla 3.** Resultados del análisis elemental de los monómeros OUTFMPhNDI, PFTFMPhNDI y DFMOPhNDI.

Monómero	% de C		% de H		% de N	
	experimental*	Teórico	experimental*	teórico	experimental*	teórico
OUTFMPhNDI	58.94 ± 0.071	59.00	3.52 ± 0.071	3.38	4.92 ± 0.092	4.30
PFTFMPhNDI	58.97 ± 0.120	59.00	3.83 ± 0.064	3.38	4.59 ± 0.021	4.30
DFMOPhNDI	62.48 ± 0.205	62.95	4.40 ± 0.014	4.26	4.75 ± 0.035	4.59

\* Las muestras fueron analizadas por duplicado.

### 3.3 Síntesis de polímeros

Los monómeros derivados de norbornen dicarboximidás fueron polimerizados vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) empleando los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación a distintas relaciones molares (Mon/Cat). Dichas reacciones se desarrollaron usando 1,2-diclorometano anhidro como disolvente. La concentración de monómero empleada fue de 0.7 M, la cual fue optimizada teniendo en cuenta que en el caso de monómeros con grupos halogenados si se emplean concentraciones altas de monómero, los átomos de carácter electroattractor tienen una alta probabilidad de aproximarse a los electrones del doble enlace C=C esto genera una competencia con el centro metálico activo del catalizador por la densidad electrónica de dicho enlace. Lo que, en consecuencia, dificulta notablemente la coordinación de la cicloolefina con el centro metálico del catalizador. Además, debido a que la velocidad de estas reacciones es muy elevada el polímero se podría gelificar y dificultar el procesamiento de este. Por otra parte,

a concentraciones muy bajas de monómero las cadenas poliméricas en crecimiento tendrán mayor movilidad y podrán formar oligómeros cíclicos como subproductos.

La Tabla 4 muestra los resultados de las polimerizaciones. Para todos los casos se observa como tendencia que a medida que se aumentó la relación molar entre el monómero y el catalizador disminuye el rendimiento de los polímeros obtenidos, además pueden observarse rendimientos más elevados para los polímeros sintetizados con el catalizador GII, evidenciando que la actividad de éste es mayor que la del catalizador GI, esto es atribuido a que el ligante *N*-heterocíclico presente en GII mejora la disociación de la fosfina, en virtud de su volumen estérico y propiedades donadoras de mayor densidad electrónica, estabilizando con mayor eficiencia el centro activo del catalizador deficiente de electrones, favoreciendo la cicloadición a la olefina continuando con el ciclo catalítico y beneficiando la velocidad de propagación de la reacción de metátesis.<sup>55,56</sup> Para los polímeros obtenidos a partir del monómero OFTFMPhNDI (*reacciones 1-6, Tabla 4*) con una relación molar Mon/Cat =1,000 se obtuvieron rendimientos iguales con ambos catalizadores, no observándose esto para los polímeros sintetizados a partir de los dos monómeros restantes, donde se obtienen menores rendimientos para los polímeros sintetizados con el catalizador GI. Esto se puede atribuir a que los monómeros PFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI tienen un menor contenido de estereoisómero *exo* que el monómero OFTFMPhNDI (68, 80, 94 % *exo*, respectivamente), evidenciando que los monómeros con mayor contenido *exo* tendrán menor impedimento estérico y por lo tanto una mayor reactividad ante la ROMP.<sup>104</sup> Para una relación molar Mon/Cat = 1,000, considerando a los tres monómeros, el polímero sintetizado a partir del monómero PFTFMPPhNDI, utilizando GI como catalizador (reacción 7), mostró el rendimiento más bajo (80 %). Este hecho se puede justificar considerando que este monómero es el que presenta menor contenido *exo*, ratificando la importancia de obtener monómeros con alto contenido de este estereoisómero, para obtener altos grados de polimerización usando un catalizador de reactividad más baja y más económico como GI.

Tabla 4. Síntesis de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPPhNDI vía ROMP.

No.	monómero	Cat.	Mon / Cat <sup>a</sup>	T (°C)	t (h)	cis (%) <sup>b</sup>	rendimiento (%) <sup>c</sup>
1	OFTFMPPhNDI	GI	1,000	55	4	18	97
2	OFTFMPPhNDI	GII	1,000	55	2	50	97
3	OFTFMPPhNDI	GI	4,000	55	4	17	70
4	OFTFMPPhNDI	GII	4,000	55	2	51	96
5	OFTFMPPhNDI	GI	10,000	55	4	19	41
6	OFTFMPPhNDI	GII	10,000	55	2	51	96
7	PFTFMPPhNDI	GI	1,000	55	4	21	80
8	PFTFMPPhNDI	GII	1,000	55	2	47	99
9	PFTFMPPhNDI	GI	4,000	55	4	18	57
10	PFTFMPPhNDI	GII	4,000	55	2	49	78
11	PFTFMPPhNDI	GI	10,000	55	4	-	-
12	PFTFMPPhNDI	GII	10,000	55	2	51	62
13	DFMOPPhNDI	GI	1,000	45	4	20	90
14	DFMOPPhNDI	GII	1,000	45	2	59	95
15	DFMOPPhNDI	GI	4,000	45	4	17	60
16	DFMOPPhNDI	GII	4,000	45	2	49	81
17	DFMOPPhNDI	GI	10,000	45	4	17	53
18	DFMOPPhNDI	GII	10,000	45	2	50	78

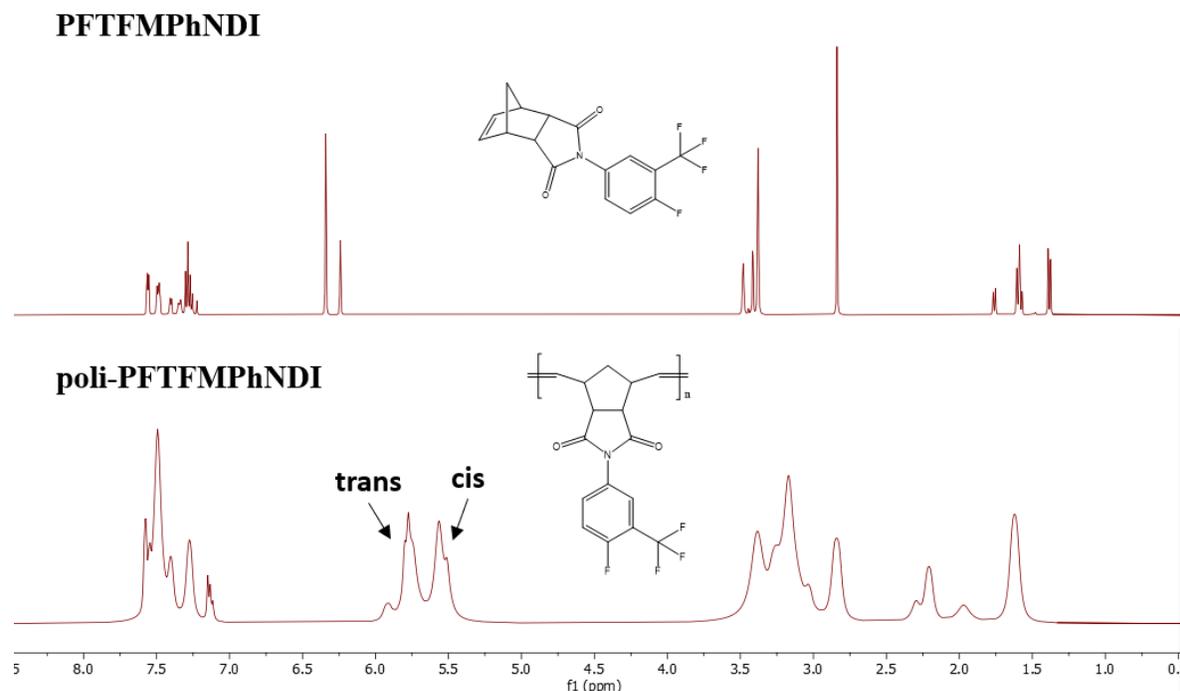
<sup>a</sup> Relación molar entre el monómero y el catalizador.

<sup>b</sup> Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>c</sup> Determinado por gravimetría.

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN obtenidos para cada polímero presentan señales características similares a las encontradas en los monómeros de partida, con diferencias en las señales correspondientes a los protones unidos a los carbonos vinílicos por donde ocurre la reacción de metátesis, la cual modifica parcialmente el entorno de dichos protones. La Figura 18 muestra los espectros <sup>1</sup>H-RMN obtenidos para el monómero PFTFMPPhNDI y para el polímero poli-PFTFMPPhNDI (los espectros <sup>1</sup>H-RMN para OFTFMPPhNDI/polio-OFTFMPPhNDI y DFMOPPhNDI/polio-DFMOPPhNDI se encuentran en los Anexos 1 y 2. Todos los polímeros sintetizados tienen una estructura muy parecidas, por lo que aparecen señales similares en las mismas regiones de los espectros <sup>1</sup>H-RMN obtenidos. Entre 5.80 ppm y 5.51 ppm dos señales correspondientes a los protones vinílicos, la de mayor desplazamiento químico corresponde al isómero *trans* y la de menor desplazamiento al isómero *cis*. En la región entre 7.76 ppm y 6.68 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones del anillo aromático, entre 3.50 y 2.74 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones vecinos a los carbonos de los carbonilos y los carbonos vinílicos de la cadena, y finalmente, entre 2.50 y 1.20 ppm se encuentran las señales correspondientes a los dos protones situados entre los dobles enlaces de la cadena polimérica principal. Para todos los casos las señales de los polímeros

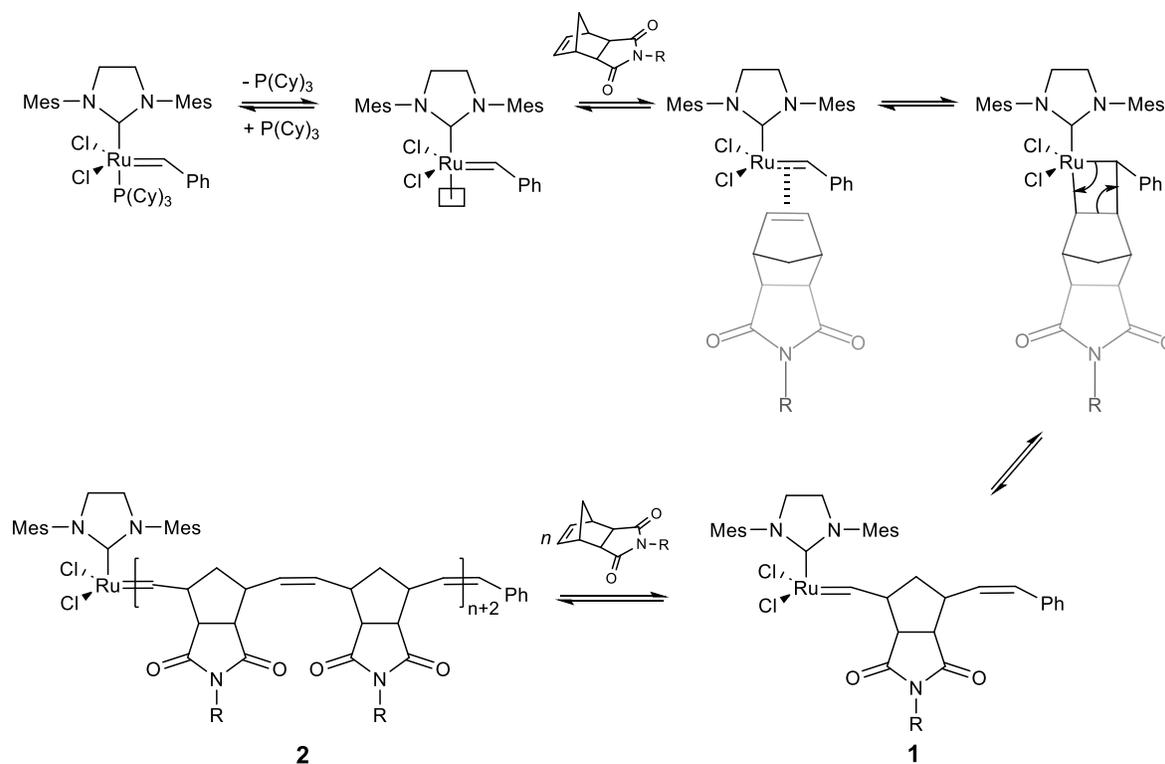
tienen una intensidad mucho mayor que la de los monómeros correspondientes, resultado del crecimiento en el peso molecular de los polímeros obtenidos.



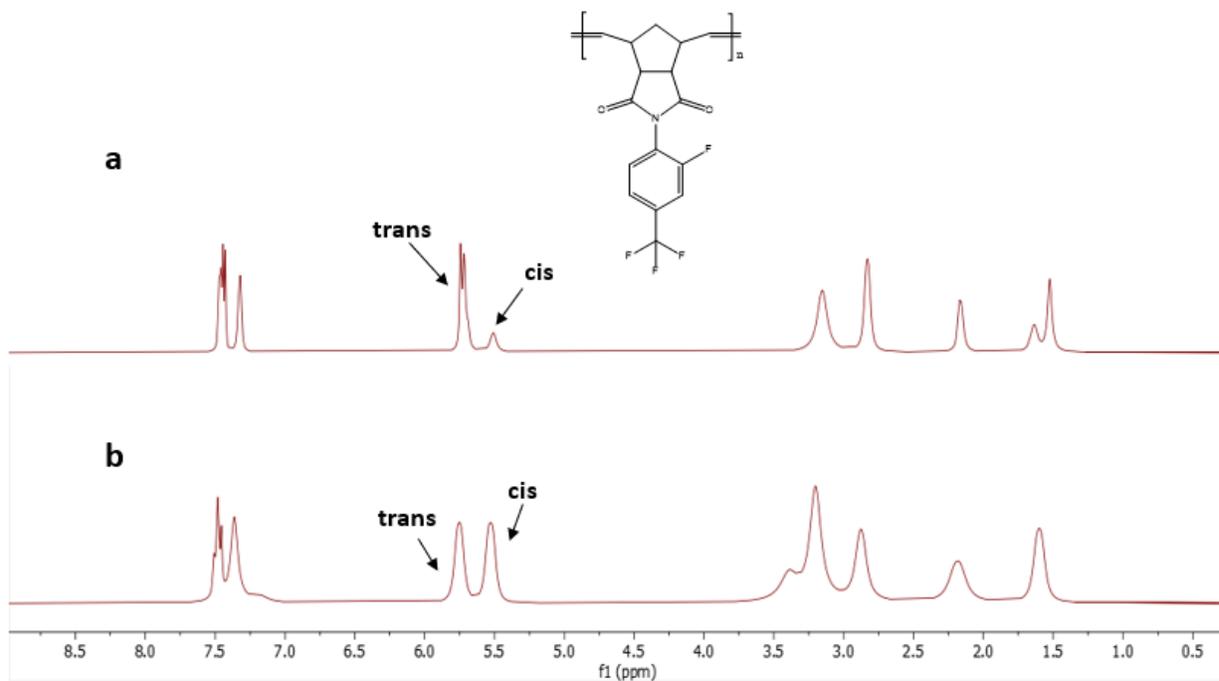
**Figura 18.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero PFTFMPPhNDI y el polímero poli-PFTFMPPhNDI obtenido vía ROMP empleando el catalizador GII.

Por otra parte, para un mismo polímero, las señales correspondientes a los protones vinílicos determinan la relación *cis/trans* dependiendo del catalizador empleado en la polimerización. El contenido *cis/trans* está regido por factores estéricos, ligantes más voluminosos en el catalizador generará mayor impedimento estérico, por lo que la tendencia será a que el nuevo metal alquilideno formado tenga una disposición espacial *trans* entre el ligante del catalizador y el grupo colgante voluminoso de la especie monomérica que se coordina (1) (Esquema 13), a medida que se van incorporando unidades de monómeros seguirá esta tendencia dando como resultados polímeros con mayor porcentaje *cis* entre los grupos colgantes voluminosos que conforman la cadena polimérica principal (2) (Esquema 13). Considerando esto, los polímeros sintetizados con el catalizador GII, el cual presenta un ligante NHC voluminoso, tienen un mayor contenido *cis* que los

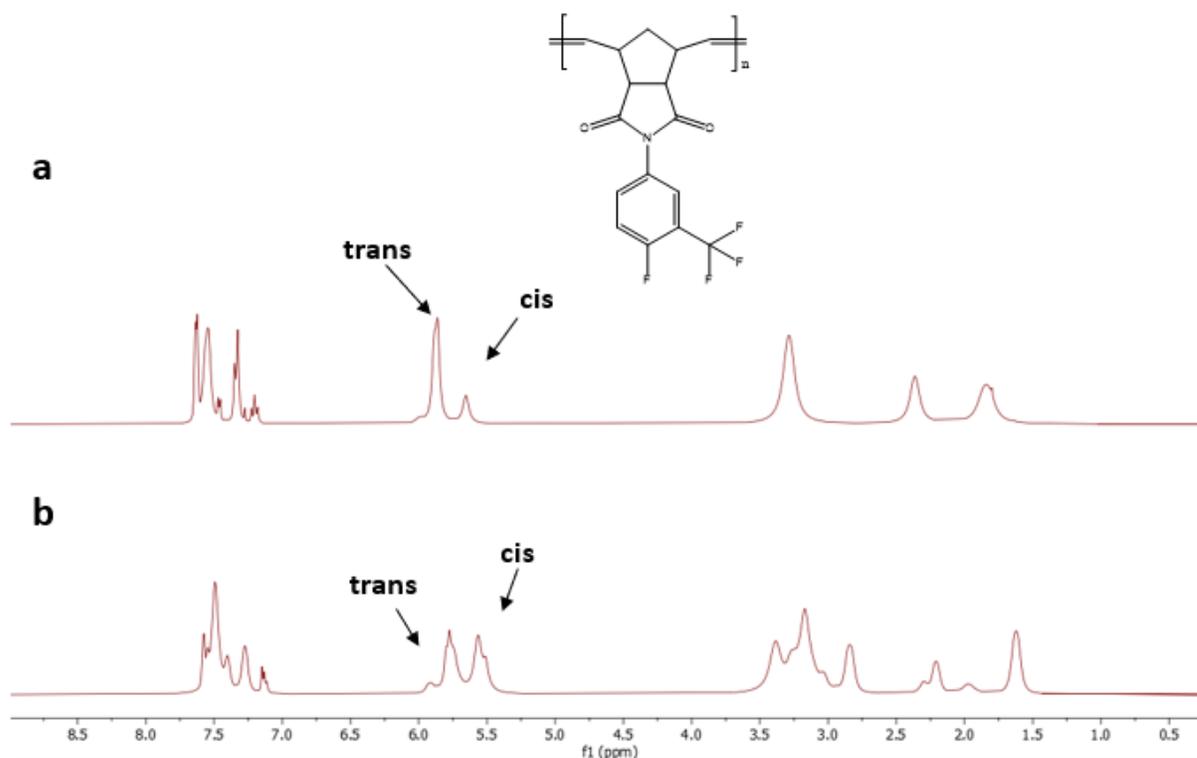
sintetizados con el catalizador de Grubbs de la primera generación. Las Figuras 19-21 muestran los espectros  $^1\text{H-RMN}$  obtenidos para los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPPhNDI, respectivamente, sintetizados con los catalizadores GI y GII, resultados similares han sido reportados por distintos autores.<sup>105</sup>



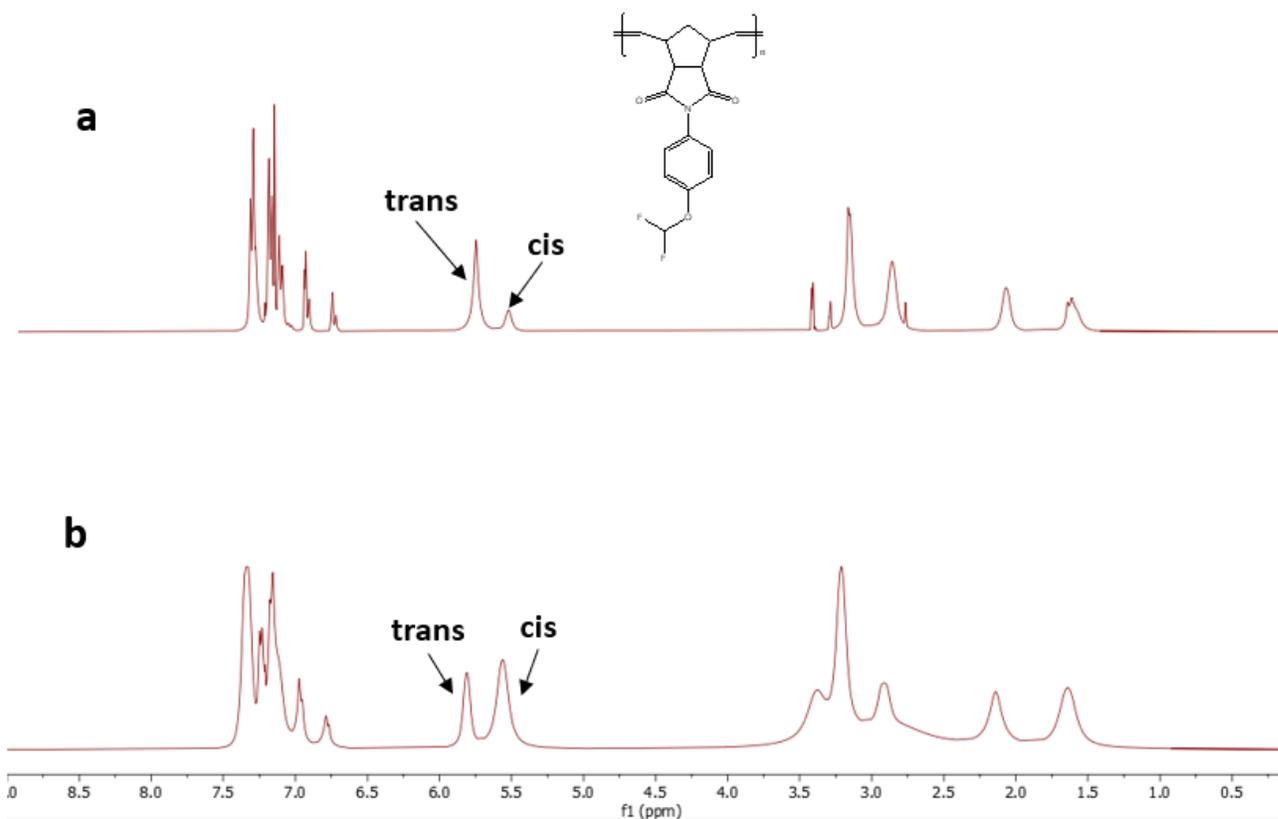
**Esquema 13.** Mecanismo de polimerización vía ROMP de derivados de norbornen dicarboximidias, empelando GII como catalizador.



**Figura 19.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del polímero poli-OFTFMPHNDI sintetizado vía ROMP con los catalizadores GI (a) y GII (b).



**Figura 20.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del polímero poli-PFTFMPHNDI sintetizado vía ROMP empleando los catalizadores GI (a) y GII (b).



**Figura 21.** Espectros <sup>1</sup>H-RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizados vía ROMP empleando los catalizadores de GI (a) y GII (b).

Por otra parte, los polímeros sintetizados presentaron excelentes solubilidades en disolventes orgánicos comunes, permitiendo su procesamiento a membranas a partir de disoluciones. En la Tabla 5 se muestran las solubilidades en distintos disolventes para cada uno de los polímeros sintetizados, indicándose con signo positivo (+) cuando la muestra se solubilizó y con signo negativo (-) cuando no lo hizo.

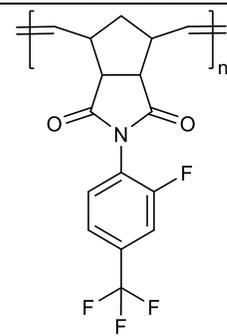
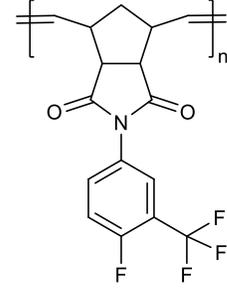
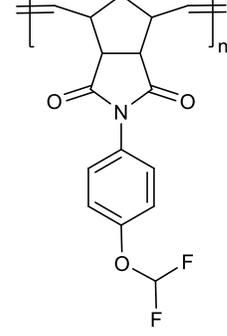
**Tabla 5.** Solubilidad de los polímeros sintetizados.

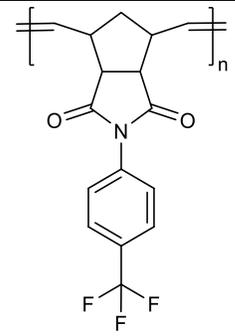
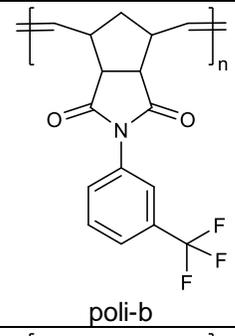
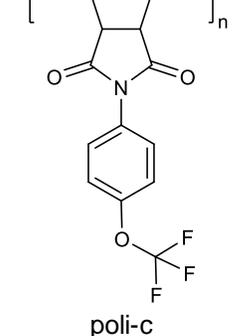
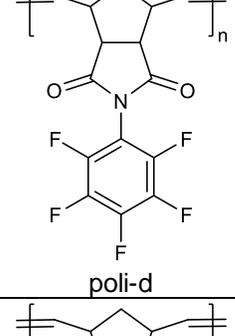
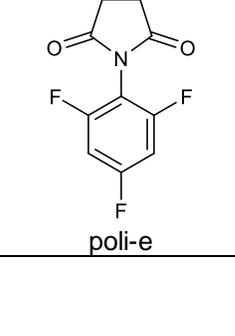
Polímero	Disolventes			
	Acetona	Cloroformo	THF	1,2-dicloroetano
poli-OFTFMPPhNDI	+	+	+	+
poli-PFTFMPPhNDI	+	+	+	+
poli-DFMOPhNDI	+	-	+	+

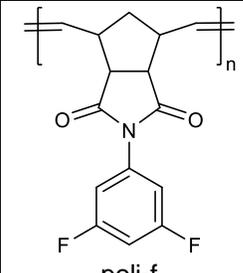
### 3.4 Caracterización termo-mecánica de los polímeros sintetizados

En la Tabla 6 se muestran las propiedades termo-mecánicas obtenidas para los polímeros sintetizados en este estudio. A modo de comparación se incluyen propiedades termo-mecánicas de distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidas reportadas en la literatura.

**Tabla 6.** Propiedades termo-mecánicas de distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidas.

Polímero	Catalizador	$T_g^a$ (°C)	$T_{d10}^b$ (°C)	$E^c$ (MPa)	$\sigma_u^c$ (MPa)	Ref.
 poli-OFTFMPPhNDI	GI	214	408	2,144	72	Este trabajo
	GII	219	416	2,177	61	Este trabajo
 poli-PFTFMPPhNDI	GI	154	240	1,933	63	Este trabajo
	GII	194	427	2,310	66	Este trabajo
 poli-DFMOPhNDI	GI	164	366	1,768	66	Este trabajo
	GII	210	436	2,036	65	Este trabajo

 <p>poli-a</p>	GII	222	417	1,307	48	105
 <p>poli-b</p>	GII	180	415	1,262	35.5	105
 <p>poli-c</p>	GII	213	415	1,718	57	93
 <p>poli-d</p>	GII	171	-	-	-	106
 <p>poli-e</p>	GII	206	418	1,839	46	93

 <p>poli-f</p>	GII	142	396	1,261	39.2	107
---	-----	-----	-----	-------	------	-----

<sup>a</sup> Determinado por Análisis Termomecánico TMA.

<sup>b</sup> Determinado por Análisis Termogravimétrico TGA.

<sup>c</sup> Obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

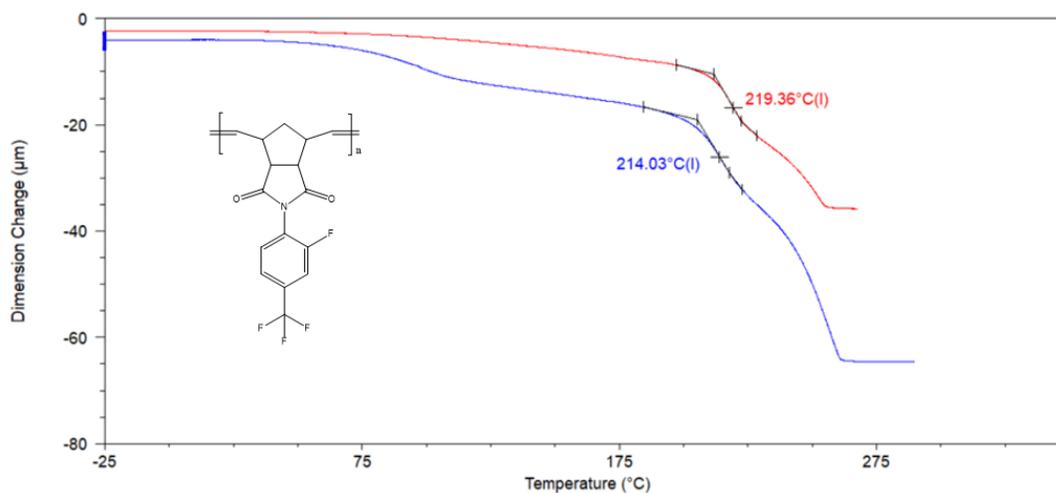
La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los polímeros obtenidos en este trabajo fueron determinados mediante la técnica de análisis termo-mecánico (TMA) (Figuras 22-24). Los valores, en todos los casos, están por encima de 150 °C, siendo el valor más bajo para el poli-PFTFMPPhNDI (154 °C) sintetizado con el catalizador GI; y el más alto para el poli-OFTFMPPhNDI (219 °C) sintetizado con el catalizador GII. En todos los casos, los valores de  $T_g$  obtenidos son muy favorables, es decir, en la medida que estos valores estén más distanciados de la temperatura a la que deben operar estas membranas, más demoraran los procesos de relajación y acomodamiento de las cadenas poliméricas, los cuales provocan una disminución del volumen libre, *por ende*, una disminución en la permeabilidad. Cabe mencionar que, los valores mencionados fueron corroborados mediante pruebas de DSC (Anexos 3-5), donde se observan ligeros cambios de pendientes correspondientes a transiciones de segundo orden. La tendencia que muestran estos polímeros con respecto a sus valores de  $T_g$  es:  $T_g$  (poli-OFTFMPPhNDI) >  $T_g$  (poli-DFMOPhNDI) >  $T_g$  (poli-PFTFMPPhNDI). Los isómeros estructurales poli-OFTFMPPhNDI y poli-PFTFMPPhNDI, con grupos voluminosos  $-CF_3$ , evidencia como la posición de estos grupos afecta la capacidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. El poli-OFTFMPPhNDI con el grupo  $-CF_3$  en posición *para* tiene valores de  $T_g$  superiores a los obtenidos para poli-PFTFMPPhNDI con el grupo  $-CF_3$  en posición *meta*, lo que indica que las sustituciones en posiciones *para* generan un aumento en las interacciones intramoleculares, produciendo mayor rigidez estructural, la cual restringe el movimiento segmental de las cadenas, coincidiendo con lo reportado anteriormente, para polímeros derivados de polinorborno con grupos sustituyentes en posiciones *orto*-, *meta*-, y *para*-<sup>105</sup>. Por otra parte, el polímero poli-

DFMOPhNDI con un grupo  $-OCHF_2$  en posición *para*-, presenta valores de  $T_g$  intermedios a los obtenidos en los polímeros anteriores, con temperaturas mayores a las del polímero poli-PFTFMPPhNDI, evidenciando una vez más la influencia de los grupos voluminosos en posición *para*- en las restricciones de movimiento en las cadenas poliméricas; y temperaturas inferiores a las del polímero poli-OFTFMPPhNDI, lo que indica que el grupo  $-OCHF_2$  provoca una menor restricción de movimiento que el grupo  $-CH_3$ .

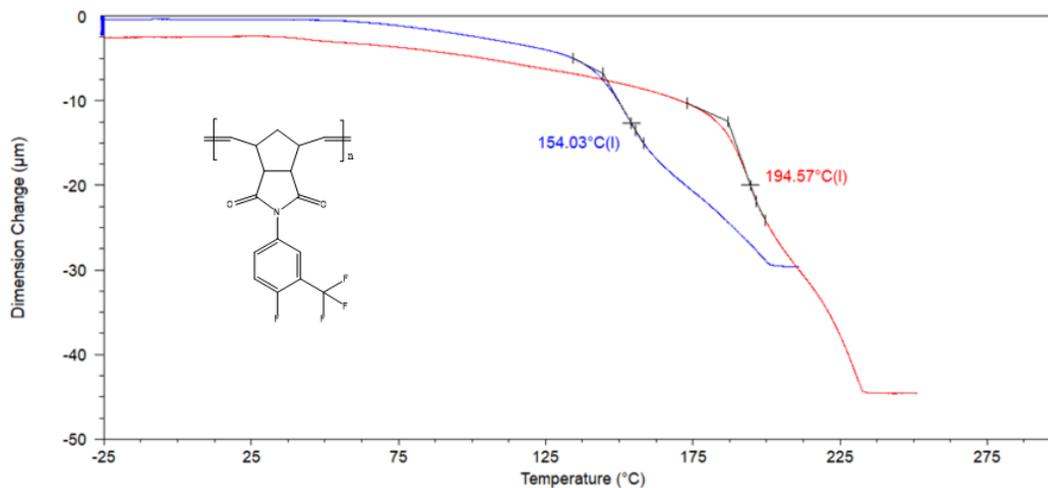
En todos los casos las  $T_g$  obtenidas para los polímeros sintetizados con el catalizador GII, fueron superiores a los valores para el mismo polímero sintetizado con el catalizador de GI.

La inclusión de grupos flúor en el anillo aromático puede ocasionar distintos efectos. Por una parte, puede causar repulsión entre los grupos flúor presentes en el polímero favoreciendo el aumento del volumen libre y, por otra parte, puede causar la formación de puentes de hidrógeno y las interacciones dipolares entre las cadenas poliméricas aumentando la cohesión del polímero. En dependencia de la posición que ocupen estos átomos dentro del anillo aromático puede ser más marcado un efecto u otro. El valor de  $T_g$  obtenido para el polímero poli-OFTFMPPhNDI (219 °C), empleando GII como catalizador, tiene un valor ligeramente menor al valor de  $T_g$  reportado para el polímero poli-a (222 °C), lo anterior puede estar atribuido a la inserción de un átomo de flúor en posición *orto* del anillo bencénico del polímero poli-OFTFMPPhNDI, lo cual indica que la inclusión de un átomo de flúor en esta posición del anillo generará ligeras repulsiones electrostáticas, favoreciendo los movimientos segmentales de las cadenas poliméricas. Otro caso sería el valor de  $T_g$  obtenido para el polímero poli-PFTFMPPhNDI (194 °C), empleando GII como catalizador, el cual tiene un valor mayor al valor de  $T_g$  reportado para poli-b (180 °C), lo cual indica que la inserción de un átomo de flúor en la posición *para* del anillo bencénico favorece las interacciones intermoleculares y la formación de puentes de hidrogeno, aumentando la cohesión entre las cadenas poliméricas y disminuyendo los movimientos segmentales de estas. Este efecto se puede apreciar en los polímeros poli-d, poli-e y poli-f, donde los valores de  $T_g$  reportados varían en dependencia de las posiciones del anillo donde son insertados los átomos de flúor.

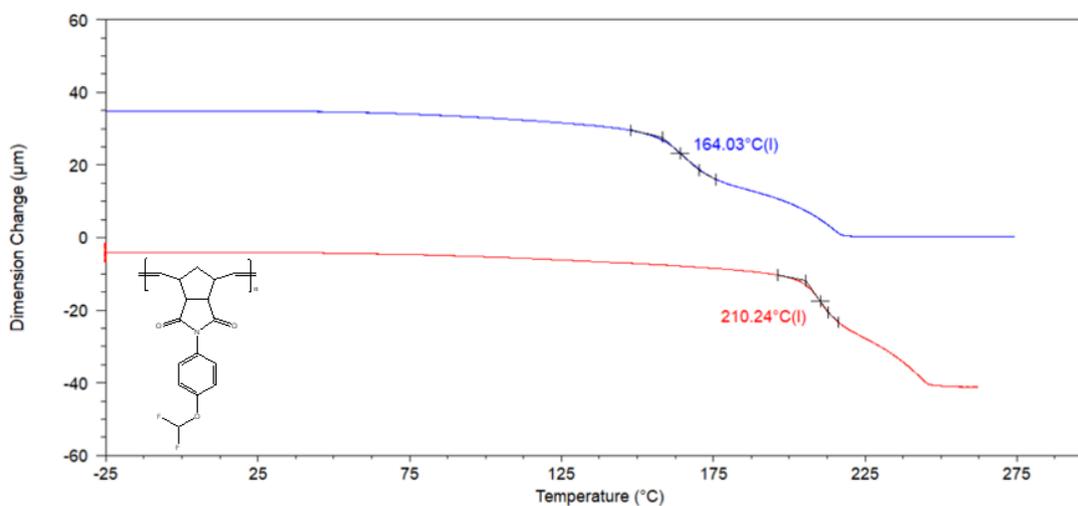
Por otra parte, cuando los átomos de flúor son insertados en sustituyentes más voluminosos las restricciones de movimiento condicionadas por factores estéricos pueden tener más peso que las repulsiones electrostáticas entre los átomos de flúor, este hecho se evidencia en el valor de  $T_g$  obtenidos para el polímero poli-DFMOPhNDI (210 °C) con un grupo voluminoso  $-OCHF_2$  y el valor reportado para el poli-c (213 °C) con un grupo voluminoso  $-OCF_3$  con un átomo, ambos en posición *para*, donde la inclusión de un átomo de flúor en el poli-c aumenta el volumen del grupo colgante, aumentando las restricciones de movimientos por factores estéricos.



**Figura 22.** Termogramas (TMA) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).



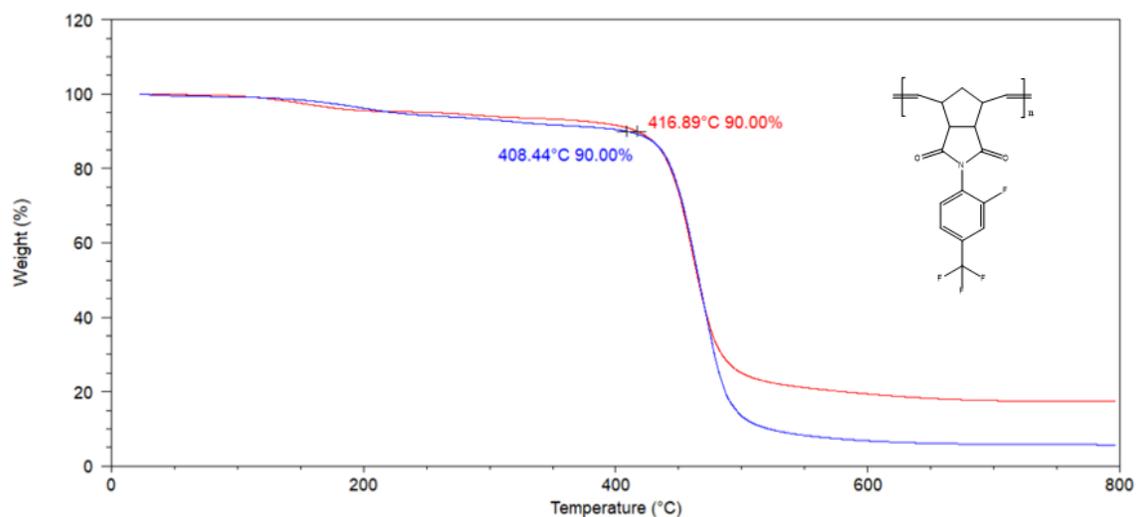
**Figura 23.** Termogramas (TMA) del polímero poli-PFTFMPHNDI sintetizado con los catalizadores de GI (azul) y GII (roja).



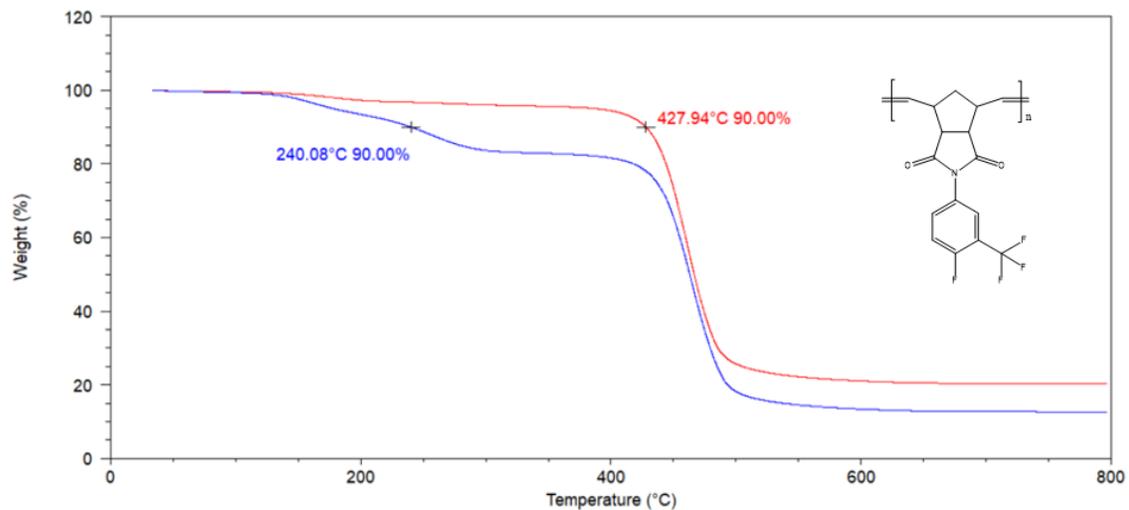
**Figura 24.** Termogramas (TMA) del polímero poli-DFMOPHNDI sintetizado con los catalizadores de GI (azul) y GII (roja).

La evaluación de la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados muestra temperaturas de descomposición ( $T_{d10}$ ), en un intervalo que va desde 240 °C para el poli-PFTFMPHNDI, sintetizado con el catalizador GI, hasta 436 °C para el poli-DFMOPHNDI, sintetizado con el catalizador GII. A excepción del valor obtenido para poli-PFTFMPHNDI, sintetizado con el catalizador de GI, el resto de los polímeros

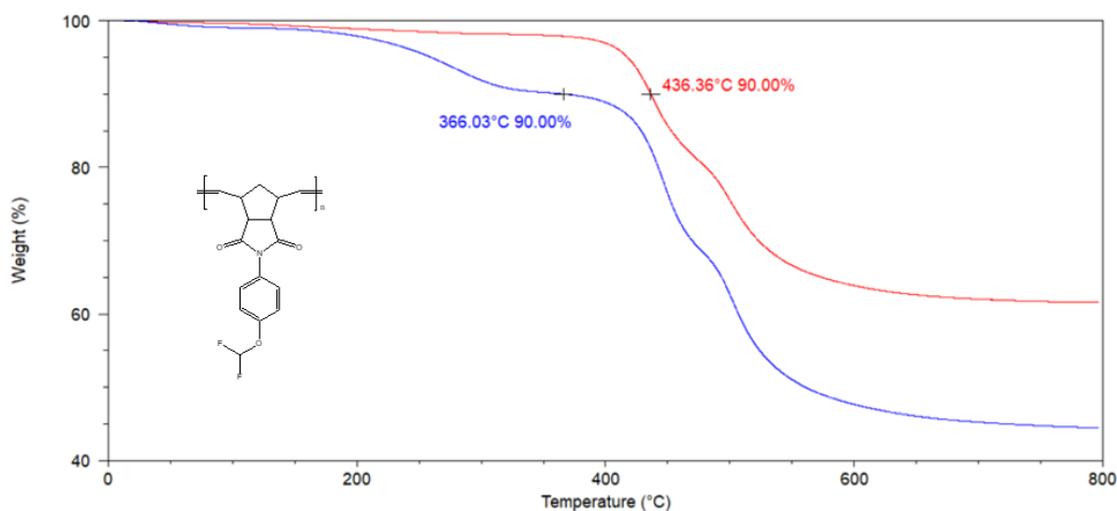
muestran valores de  $T_{d10}$  por encima de los 300 °C. Los valores de  $T_{d10}$  para los polímeros sintetizados empleando GII como catalizador son muy similares, y sus diferencias pueden estar atribuidas a interacciones de tipo electrostáticas dentro del polímero, más que a las energías de enlace entre los átomos que la conforman, ya que estos polímeros cuentan con enlaces muy similares. En todos los casos los polímeros sintetizados con el catalizador GII muestran valores de  $T_{d10}$  superiores al mismo polímero sintetizado con el catalizador GI. En general estos polímeros derivados de polinorbornen dicarboximidaz fluoradas muestran una gran estabilidad térmica, los valores de  $T_{d10}$  reportados para el poli-a, poli-b, poli-c, poli-e y poli-f ( $T_{d10} > 390$  °C) así lo confirman, característica esencial para posibles aplicaciones industriales. Las Figuras 25-27 muestran las curvas de TGA para cada uno de los polímeros sintetizados.



**Figura 25.** Termogramas (TGA) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) GII (roja).



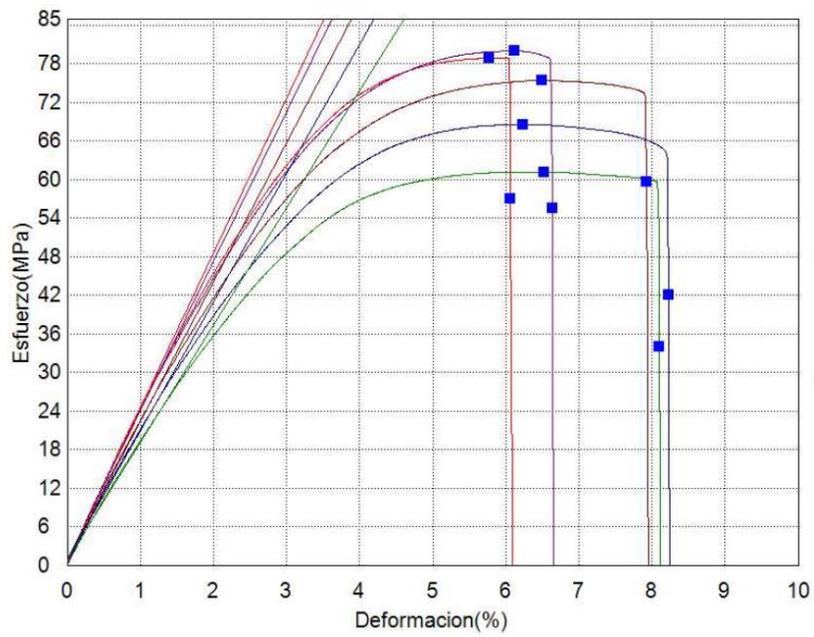
**Figura 26.** Termogramas (TGA) del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).



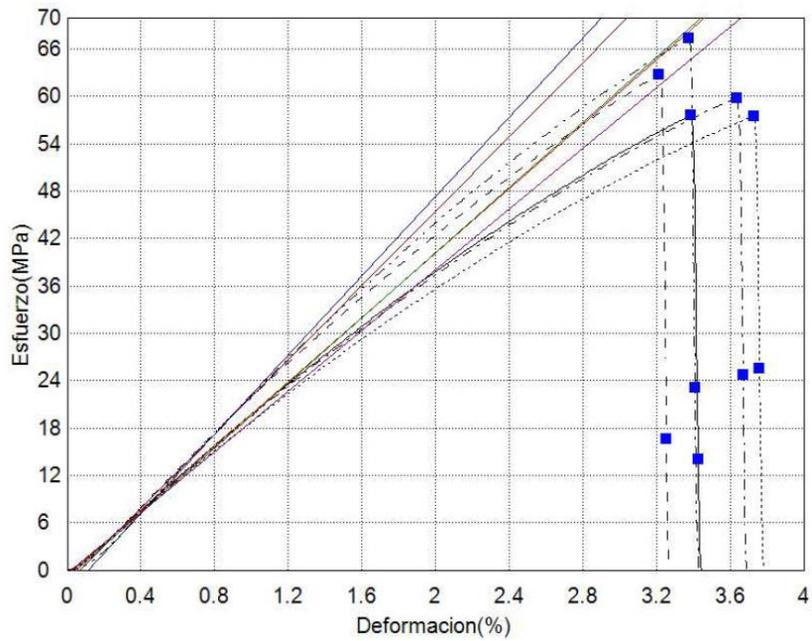
**Figura 27.** Termogramas (TGA) del polímero poli-DFMOPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).

Las propiedades mecánicas fueron determinadas mediante el ensayo de tensión esfuerzo-deformación en películas de los polímeros sintetizados bajo la norma ASTM D 1708. Para todos los polímeros se obtuvieron resultados muy similares con valores de esfuerzo máximo superiores a 60 MPa y módulo elástico superiores a los 1,700 MPa. Estos resultados muestran que estos polímeros presentan una elevada resistencia a la deformación, siendo adecuados para la aplicación que se les

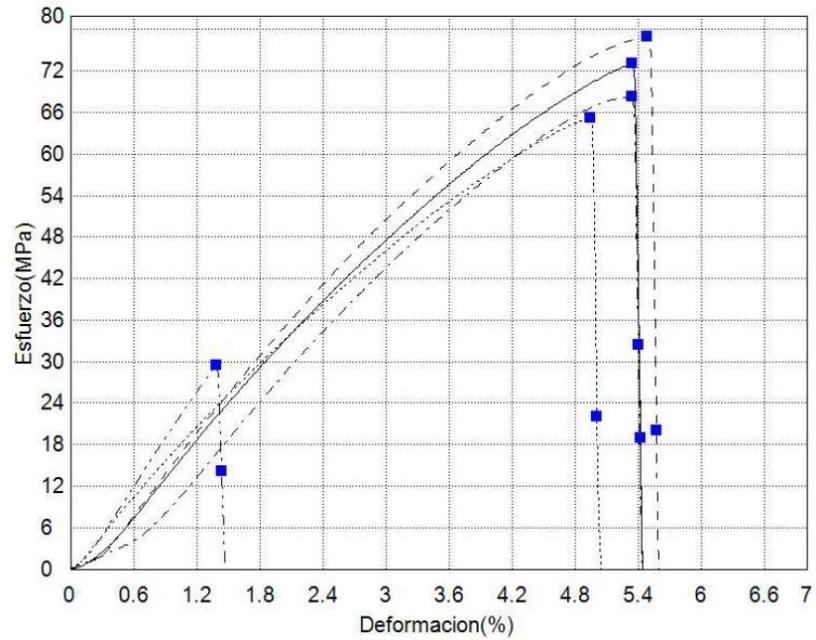
pretende dar, debido a que, en estos procesos las membranas generalmente son sometidas a altas presiones. Las Figuras 28-33 muestran las curvas de esfuerzo-deformación para cada polímero. Para estos polímeros la magnitud del módulo elástico está determinada principalmente por las fuerzas intermoleculares las cuales están relacionadas con la densidad de energías cohesivas. Cuando se comparan los valores de módulo elástico obtenidos para los polímeros poli-OFTFMPPhNDI ( $E = 2,177$  MPa) y poli-PFTFMPPhNDI ( $E = 2,310$  MPa) sintetizados en este estudio empleando GII como catalizador, con los valores de módulo elástico reportado para los polímeros poli-a ( $E = 1,307$  MPa) y poli-b ( $E = 1,262$  MPa), se puede observar cómo la inclusión de un átomo de flúor en las posiciones *orto*- y *para*- del anillo bencénico, respectivamente, favorecen el aumento de las fuerzas cohesivas debido a la posibilidad de formar puentes de hidrógeno. Como consecuencia, los procesos de relajación de las cadenas poliméricas se ven restringidos, provocando un aumento prácticamente del 70 % del valor del módulo elástico. Por otra parte, cuando se compara el valor del módulo elástico obtenido para el polímero poli-DFMOPPhNDI sintetizado en este estudio utilizando GII como catalizador ( $E = 2,036$  MPa), con el valor reportado para el poli-c ( $E = 1,718$  MPa), se observa que en este caso la inclusión de un átomo de flúor disminuye el valor del módulo elástico, esto puede estar atribuido a que el grupo  $-OCF_3$  es más voluminoso que el grupo  $-OCHF_2$ , por lo que el empaquetamiento de estas cadenas está más impedido estéricamente, afectando las fuerzas cohesivas dentro del polímero, favoreciendo la relajación de las cadenas.



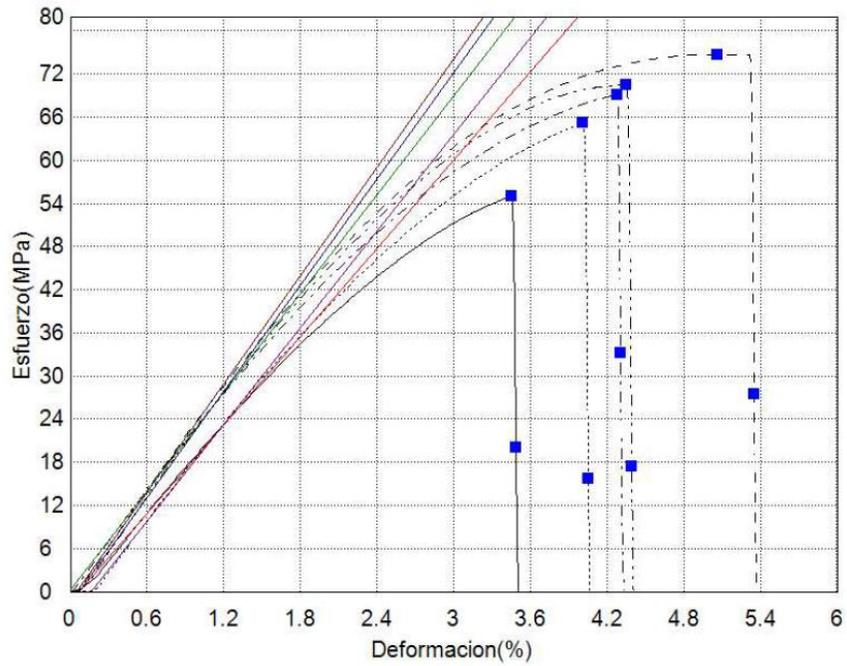
**Figura 28.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-OFTFMPHNDI sintetizado con el catalizador GI.



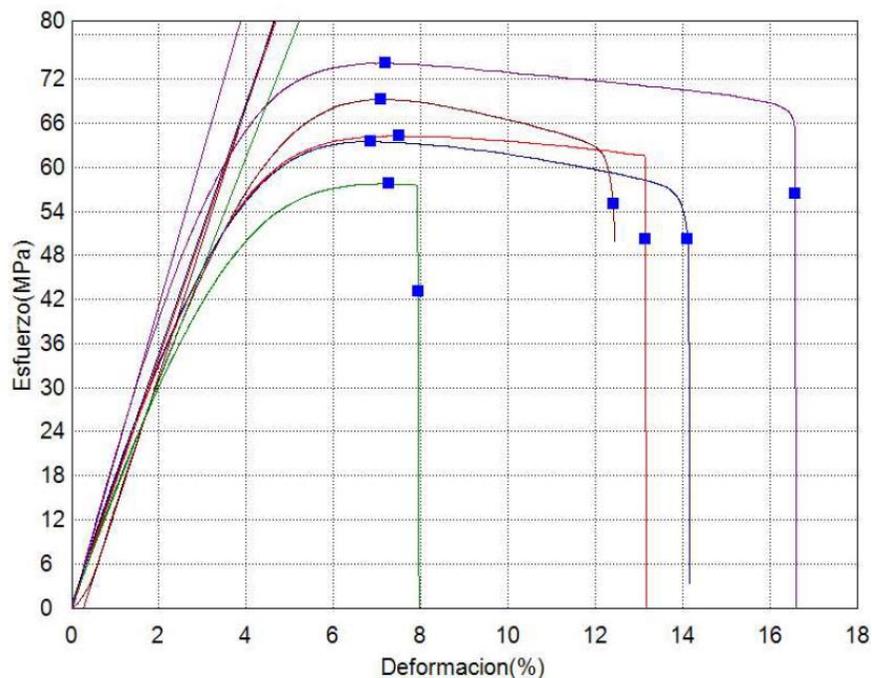
**Figura 29.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-OFTFMPHNDI sintetizado con el catalizador GII.



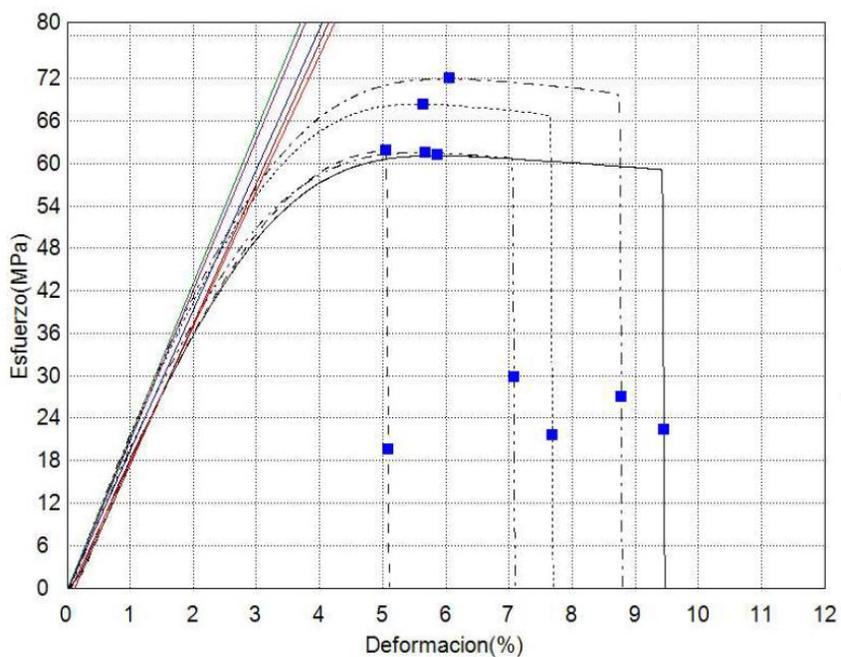
**Figura 30.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GI.



**Figura 31.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con el catalizador GII.



**Figura 32.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con el catalizador GI.



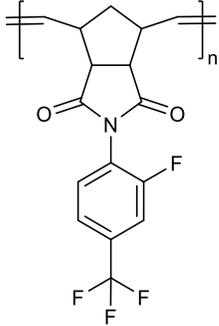
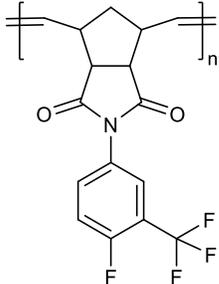
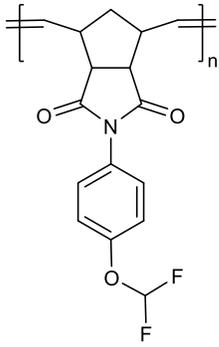
**Figura 33.** Curvas Esfuerzo-deformación del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con el catalizador GII.

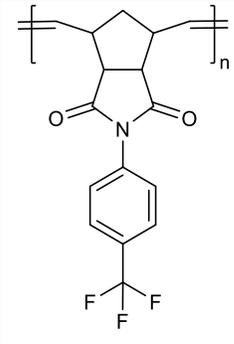
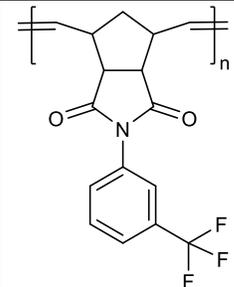
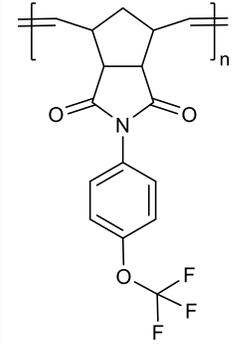
### 3.5 Caracterización física de los polímeros sintetizados

En la Tabla 7 se puede encontrar un compendio que agrupa los valores de la distancia intersegmental o densidad de empaquetamiento de las cadenas ( $d$ -

*spacing*), la densidad y la fracción de volumen libre (FFV) para cada uno de los polímeros sintetizados. Asimismo, a modo de comparación se incluyen estos parámetros para distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidas reportados en la literatura.

**Tabla 7.** Propiedades físicas de distintos polímeros a base de polinorbornendicarboximidas.

<b>Polímero</b>	<b>Catalizador</b>	<b><math>\alpha</math>-spacing (Å)<sup>a</sup></b>	<b>densidad (g/cm<sup>3</sup>)<sup>b</sup></b>	<b>FFV<sup>c</sup></b>	<b>Ref.</b>
 poli-OFTFMPPhNDI	G I	5.29	1.3770	0.2154	Este trabajo
	G II	4.95	1.3753	0.2163	Este trabajo
 poli-PFTFMPPhNDI	G I	5.03	1.4037	0.2002	Este trabajo
	G II	5.20	1.4004	0.2020	Este trabajo
 poli-DFMOPPhNDI	G I	4.86	1.4040	0.1527	Este trabajo
	G II	4.95	1.3440	0.1889	Este trabajo

 <p>poli-a</p>	GII	4.10	1.366	0.116	105
 <p>poli-b</p>	GII	3.97	1.432	0.157	105
 <p>poli-c</p>	GII	-	1.499	0.1269	93

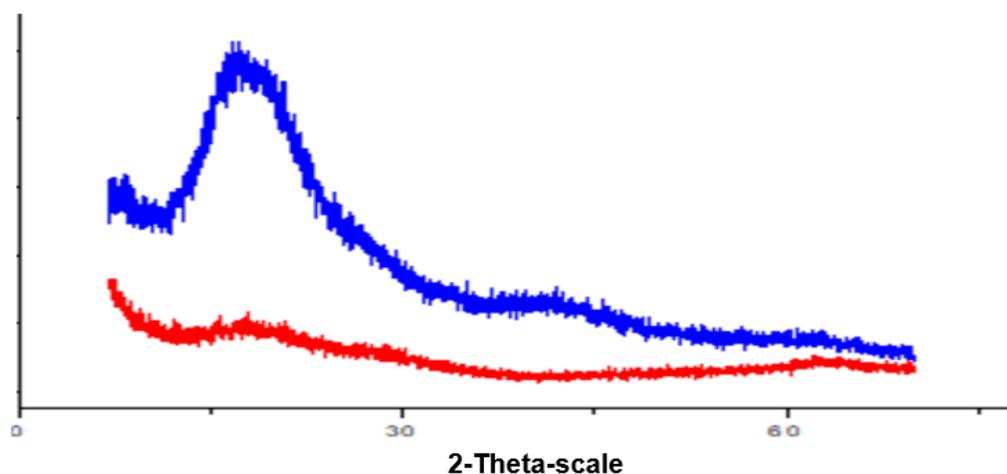
<sup>a</sup> Determinado por difracción de rayos-X.

<sup>b</sup> Determinado mediante el uso de una columna de gradiente de densidad.

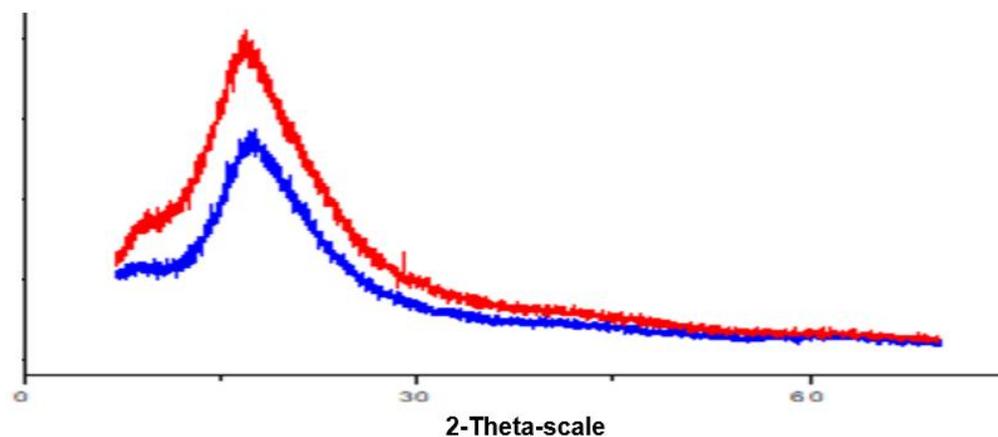
<sup>c</sup> Calculada por el método de contribución de Bondi.

El análisis de difracción de rayos X para todos los polímeros muestra un patrón de difracción representativo de los materiales amorfos, esta característica morfológica es fundamental para que la permeación de gases sea óptima, debido a que las regiones cristalinas actúan como barrera e impiden que los gases se difundan a través de ellas. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron máximos de intensidad entre los 16 y los 18 grados del eje  $2\theta$  (Figuras 34-36), a partir de los cuales se estimó mediante la ley de Bragg, la distancia intersegmental más probable entre cadenas poliméricas (*d-spacing*) mostrando valores cercanos a los 5 Å en

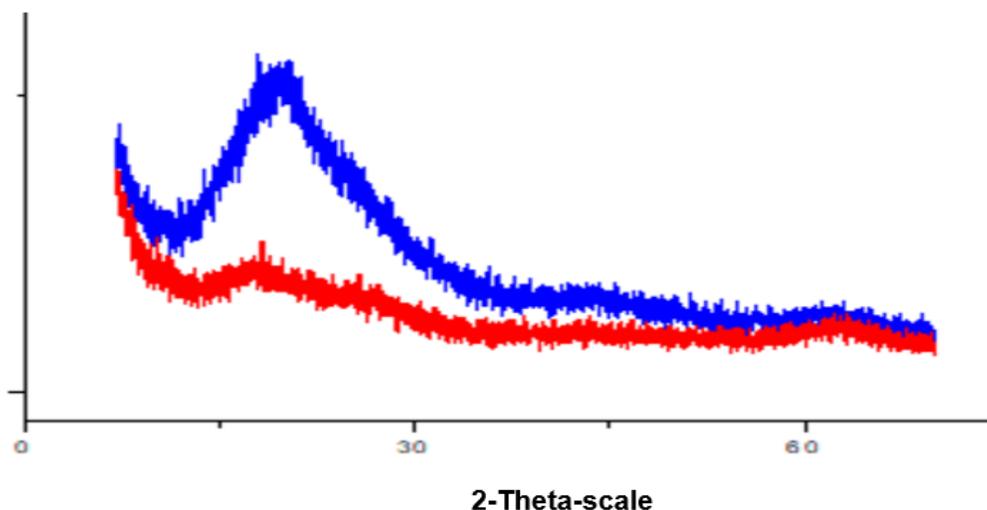
todos los casos. Cuando se comparan los valores de  $d$ -spacing obtenidos para los polímeros poli-OFTFMPPhNDI ( $d_{spacing} = 4.95$ ) y poli-PFTFMPPhNDI ( $d_{spacing} = 5.20$ ) con los valores reportados para el poli-a ( $d_{spacing} = 4.10$ ) y el poli-b ( $d_{spacing} = 3.97$ ), se puede observar cómo la inclusión de un átomo de flúor aumenta un 20 y 31 %, respectivamente, la distancia intersegmental más probable entre cadenas poliméricas, esto es atribuido a las fuertes interacciones electrostáticas entre los átomos de flúor.



**Figura 34.** Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).



**Figura 35.** Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).



**Figura 36.** Patrón de difracción de Rayos-X del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (rojo).

La densidad de las membranas poliméricas fue determinada en una columna de gradiente de densidad marca Techne armada a partir de disoluciones de nitrato de calcio a 23°C. Cada muestra fue leída por triplicado y los valores leídos se interpolaron en una curva de calibración obtenida previamente con los estándares de densidad. En todos los casos los valores de densidad para los polímeros sintetizados utilizando GI como catalizador es mayor a la densidad de los polímeros sintetizados utilizando GII como catalizador, lo anterior puede atribuirse a que los polímeros sintetizados con GI tienen un mayor contenido de isómero estructural *trans*, por lo que los grupos colgantes voluminosos están más distribuidos a ambos lados de la cadena polimérica principal, permitiendo que las cadenas poliméricas se puedan empaquetar de manera más eficiente, y *por ende*, se obtienen polímeros más densos. Este efecto es más marcado para el poli-DFMOPhNDI, donde la densidad obtenida para el polímero sintetizado con GI (1.4040 g/cm<sup>3</sup>) es 4 % mayor a la densidad del polímero sintetizado con GII (1.3490 g/cm<sup>3</sup>).

Cuando se compara la densidad obtenida para el polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con GII (1.3753 g/cm<sup>3</sup>), con la densidad reportada para el poli-a (1.3660 g/cm<sup>3</sup>), se puede observar cómo la inclusión de un átomo de flúor en posición *-orto* favorece el empaquetamiento de las cadenas poliméricas debido a las interacciones electrostáticas, por lo que la densidad aumenta un 0.68 %. Lo contrario ocurre cuando se compara la densidad obtenida para el polímero poli-PFTFMPPhNDI

(1.4004 g/cm<sup>3</sup>) con la densidad reportada para el poli-b (1.4320 g/cm<sup>3</sup>), donde la inclusión de un átomo de flúor en posición *-para* disminuye el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, por lo que la densidad es un 2.25 % menor. Por otra parte, cuando los átomos de flúor son insertados en grupos voluminosos los impedimentos estéricos pueden tener más peso que las interacciones electrostáticas en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, cuando se compara la densidad obtenida para el polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con GII (1.3490 g/cm<sup>3</sup>), con el valor reportado para el poli-c (1.4990 g/cm<sup>3</sup>), se puede observar cómo la inclusión de un átomo de flúor aumenta un 11 % el valor de la densidad al ser el grupo -OCF<sub>3</sub> más voluminoso que el grupo -OCHF<sub>2</sub>.

De manera general, el aumento del valor de la densidad se correlaciona con una disminución de la fracción de volumen libre (*FFV*), la cual fue calculado empleando el método de contribución de Grupos de Bondi.<sup>108</sup> Los valores de *FFV* van desde 0.1527 para el polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con GI, hasta 0.2154 para el polímero poli-OFTFMPPhNDI, sintetizado con el mismo catalizador.

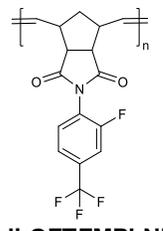
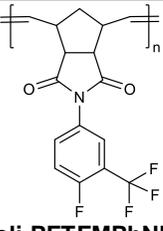
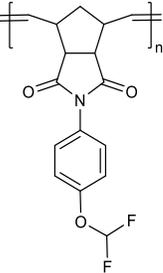
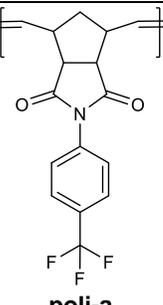
### 3.6 Propiedades de transporte de gases

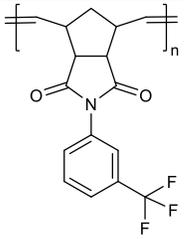
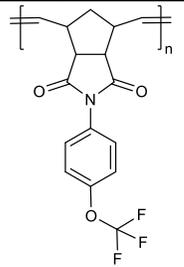
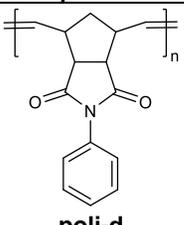
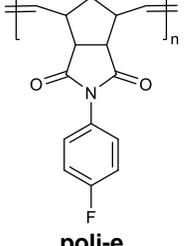
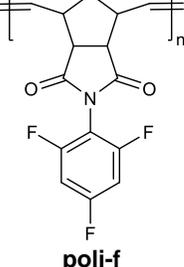
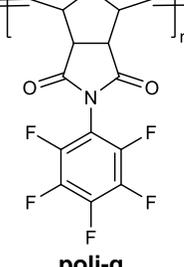
En lo que respecta a las propiedades de transporte de gases, fueron determinados los coeficientes de permeabilidad (*P*) y de difusión (*D*) experimentalmente mediante el método de tiempo retardo. Los coeficientes de solubilidad aparente (*S*), fueron calculados a partir de la relación entre *P* y *D* (Ecuación 5). En el caso de los coeficientes de difusión de H<sub>2</sub> y He no se pudieron determinar por el método de tiempo de retardo (*time lag*) debido a que la incertidumbre es muy alta por el poco tiempo que tardan las mediciones de permeabilidad. Estas propiedades fueron determinadas en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega del Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán (CICY).

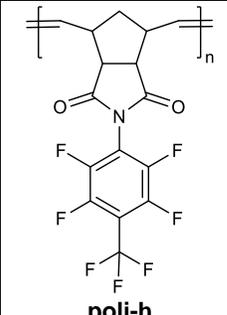
En la Tabla 8 se muestran las propiedades de transporte de cuatro de las membranas obtenidas en este estudio para los gases He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>. Las determinaciones se realizaron a una temperatura de 35 °C y una presión de 2 atm. A modo de comparación fueron incluidas las propiedades de transporte de diferentes polinorbendicarboximidias reportadas en la literatura. Asimismo, es

justo aclarar que parámetros como la presión y la temperatura para las cuales son reportadas las propiedades de transporte de gases de estas membranas no son exactamente las mismas que se emplearon en este estudio, pero de igual forma, resulta interesante su inclusión a modo de referencia para evaluar el comportamiento de los materiales sintetizados.

**Tabla 8.** Coeficientes de Permeabilidad ( $P$ ), Difusión ( $D$ ) y Solubilidad aparente ( $S$ ) a 35°C y 2 atm, para los polímeros sintetizados en este trabajo.

Polímero	Cat.	Gas	$P$ (Barrers)	$D \times 10^8$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S \times 10^3$ (cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> cmHg)	Ref.
 <p><b>poli-OFTFMPPhNDI</b></p>	GI	He	44.07	-	-	Este trabajo
		H <sub>2</sub>	40.48	-	-	
		O <sub>2</sub>	6.33	7.249	8.7	
		N <sub>2</sub>	1.57	0.835	18.8	
		CH <sub>4</sub>	1.61	0.432	37.2	
	GII	He	52.84	-	-	Este trabajo
		H <sub>2</sub>	45.00	-	-	
		O <sub>2</sub>	7.20	8.017	8.9	
		N <sub>2</sub>	1.78	0.894	19.9	
		CH <sub>4</sub>	1.75	0.484	36.2	
 <p><b>poli-PFTFMPPhNDI</b></p>	GI	He	30.54	-	-	Este trabajo
		H <sub>2</sub>	22.81	-	-	
		O <sub>2</sub>	3.13	3.119	10.0	
		N <sub>2</sub>	0.76	0.083	91.0	
		CH <sub>4</sub>	0.84	0.042	196.6	
		CO <sub>2</sub>	14.20	1.172	121.1	
 <p><b>poli-DFMOPPhNDI</b></p>	GI	He	14.26	-	-	Este trabajo
		H <sub>2</sub>	12.40	-	-	
		O <sub>2</sub>	1.60	0.940	17.1	
		N <sub>2</sub>	0.61	0.034	180.7	
		CH <sub>4</sub>	0.71	0.032	219.0	
		CO <sub>2</sub>	9.79	1.123	87.0	
 <p><b>poli-a</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	34.42	252.29	1.4	105
		O <sub>2</sub>	6.17	8.55	7.2	
		N <sub>2</sub>	1.47	2.78	5.3	
		CH <sub>4</sub>	1.59	0.75	21	
		CO <sub>2</sub>	34.37	2.16	159.2	

 <p><b>poly-b</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	15.1	145.89	1	105
		O <sub>2</sub>	1.8	3.99	4.5	
		N <sub>2</sub>	0.360	1.37	2.7	
		CH <sub>4</sub>	0.37	0.3	12.3	
		CO <sub>2</sub>	9.83	0.91	108.5	
 <p><b>poly-c</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	33.6	255.71	1.31	93
		O <sub>2</sub>	8.19	16.76	4.89	
		N <sub>2</sub>	2.18	7.18	3.04	
		CH <sub>4</sub>	2.49	2.11	11.78	
		CO <sub>2</sub>	46.91	5.47	85.80	
 <p><b>poly-d</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	11.0	132	0.83	106
		O <sub>2</sub>	1.44	6.3	2.29	
		N <sub>2</sub>	0.31	2.23	1.39	
		CH <sub>4</sub>	0.54	0.72	7.5	
		CO <sub>2</sub>	11.44	1.81	63.2	
 <p><b>poly-e</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	12.06	12.06	1.12	93
		O <sub>2</sub>	1.23	1.23	5.27	
		N <sub>2</sub>	0.24	0.24	4.24	
		CH <sub>4</sub>	0.28	0.28	20.26	
		CO <sub>2</sub>	7.88	7.88	140.12	
 <p><b>poly-f</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	21.96	21.96	1.04	93
		O <sub>2</sub>	2.97	2.97	5.68	
		N <sub>2</sub>	0.64	0.64	3.82	
		CH <sub>4</sub>	0.66	0.66	15.37	
		CO <sub>2</sub>	16.67	16.67	132.1	
 <p><b>poly-g</b></p>	GII	H <sub>2</sub>	38.5	112.14	3.43	106
		O <sub>2</sub>	6.08	7.64	7.96	
		N <sub>2</sub>	1.55	2.51	6.15	
		CH <sub>4</sub>	1.37	0.64	21.37	
		CO <sub>2</sub>	25.17	1.5	170.64	

 <p>poli-h</p>	GII	H <sub>2</sub>	61.8	413	1.49	109
		O <sub>2</sub>	14.62	20.9	6.98	
		N <sub>2</sub>	4.36	7.32	5.96	
		CH <sub>4</sub>	3.85	2.22	17.39	
		CO <sub>2</sub>	69.16	4.97	139.12	

Los coeficientes de permeabilidad para las membranas obtenidas en este trabajo de manera general presentan la tendencia  $P(\text{He}) > P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ , excepto para el polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con GII como catalizador, donde la  $P(\text{N}_2)$  es ligeramente superior a la  $P(\text{CH}_4)$ . De los materiales estudiados, el polímero que presenta los valores significativamente más altos en este coeficiente, para todos los gases, es el poli-OFTFMPPhNDI (polímero con sustituyentes -F en *orto*- y -CF<sub>3</sub> en *para*- en el grupo colgante). Estos valores de  $P$  se atribuyen a la baja eficiencia de empaquetamiento en la cadena principal proveniente del grupo voluminoso -CF<sub>3</sub> el cual incrementa la permeabilidad fundamentalmente por el incremento en el coeficiente de difusión, consecuencia del aumento en la fracción del volumen libre. Este efecto es menos marcado cuando el grupo -CF<sub>3</sub> se encuentra en posición *meta*-, debido a que en esta posición provoca menos restricciones de empaquetamiento; muestra de esto son los valores de  $P$  para el polímero poli-PFTFMPPhNDI, el cual tiene valores de permeabilidad inferiores a su isómero poli-OFTFMPPhNDI con el grupo -CF<sub>3</sub> en posición *para*-. El polímero poli-DFMOPPhNDI presenta las permeabilidades a gases más bajas, a pesar de que este polímero cuenta con un grupo voluminoso en posición *para*- (-OCHF<sub>2</sub>), este cuenta con menor cantidad de átomos de flúor, lo cual provoca que haya menor cantidad de repulsiones electrostáticas entre estos átomos, además de que el enlace O-C en el -OCHF<sub>2</sub> le transfiere mayor movilidad a este grupo por lo que tienen una eficiencia de empaquetamiento mayor.

Los coeficientes de permeabilidad del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizados con GII como catalizador, son mayores a los coeficientes de permeabilidad para el mismo polímero empleando GI como catalizador, lo anterior puede ser atribuido a la disposición geométrica de cada polímero. El polímero sintetizado con GI tiene un

mayor porcentaje *trans* en la estructura principal, por lo que los grupos colgantes voluminosos están más distribuidos hacia ambos lados de la cadena polimérica, provocando que estos se puedan acomodar mejor y empaquetarse más eficientemente.

Cuando se comparan los coeficientes de permeabilidad a gases obtenidos para los polímeros poli-OFTFMPPhNDI y poli-PFTFMPPhNDI, con los coeficientes reportados para los polímeros poli-a y poli-b, se observa, cómo la adición de un átomo de flúor aumenta los coeficientes de permeabilidad a gases, debido a un incremento de las repulsiones electrostáticas, las cuales provocan que las cadenas poliméricas se empaqueten menos eficientemente y aumentando la fracción de volumen libre dentro del material, por ejemplo el coeficiente de permeabilidad para el H<sub>2</sub> en el polímero poli-OFTFMPPhNDI, utilizando GII como catalizador, es 30 % mayor que este coeficiente para el mismo gas en el poli-a. Igualmente, cuando se comparan los valores de permeabilidad a gases obtenida para el polímero poli-DFMOPhNDI con los valores reportados para el poli-c, este último con un átomo de flúor adicional en el sustituyente del grupo colgante, presenta coeficientes de permeabilidad superiores. Esta tendencia puede ser observada cuando se comparan los coeficientes de permeabilidad a gases reportados para los polímeros poli-d, poli-e, poli-f, poli-g y poli-h, donde en la medida que se van incorporando átomos de flúor los coeficientes de permeabilidad son superiores.

En lo que respecta al coeficiente de difusión, éste es afectado por el tamaño de gas penetrante. En este sentido, las partículas de gran tamaño tienen mayor dificultad para moverse que las partículas más pequeñas. Por lo tanto, las moléculas con diámetro cinético más grande tienen generalmente más bajos coeficientes de difusión. La tendencia general observada para los coeficientes de difusión de los gases en los materiales sintetizados es:  $D(O_2) > D(CO_2) > D(N_2) > D(CH_4)$ . Se puede observar que el metano, con el radio cinético más grande dentro de los gases de estudio, tiene los coeficientes de difusión más bajos para todos los materiales. Otro factor que afecta el coeficiente de difusión es el volumen libre entre cadenas, los polímeros con menor eficiencia de empaquetamiento tendrán mayor volumen libre, por lo que sus coeficientes de difusión serán mayores. De manera general, sin

considerar un gas en particular, los coeficientes de difusión en los polímeros estudiados muestran la siguiente tendencia:  $D(\text{poli-OFTFMPPhNDI}) > D(\text{poli-PFTFMPPhNDI}) > D(\text{poli-DFMOPhNDI})$ .

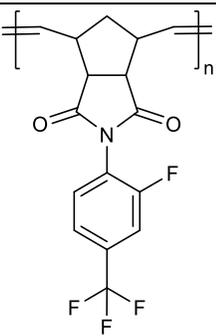
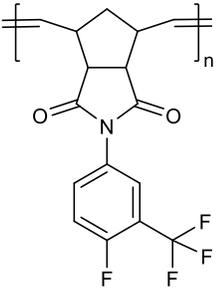
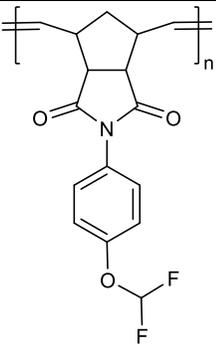
Por otra parte, el coeficiente de solubilidad aparente es afectado por el diámetro cinético de los gases y por las interacciones de estos con las cadenas poliméricas. Por lo que las partículas de mayor tamaño presentan una mayor interacción con las cadenas poliméricas debido a sus diámetros cinéticos grandes. De igual manera, las partículas con altas densidades electrónicas en su estructura promueven la formación de dipolos interactuando con la cadena polimérica. Un caso particular es el de la molécula de  $\text{CO}_2$ , en la cual el par de electrones presente y su momento cuadrupolar favorecen las interacciones electrónicas con la cadena polimérica, por lo que los coeficientes de solubilidad aparente, para este gas, son muy superiores a los valores mostrados por otros gases con diámetro cinético mayor.

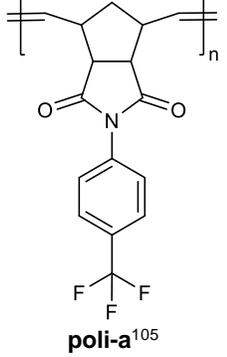
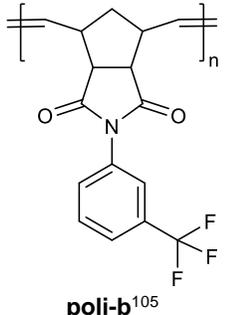
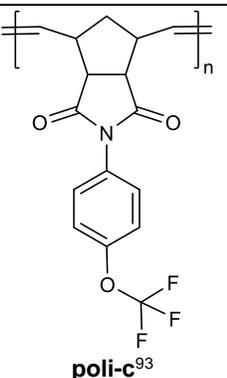
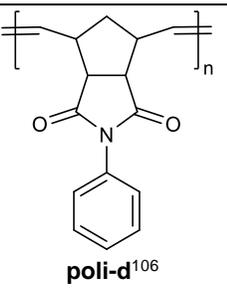
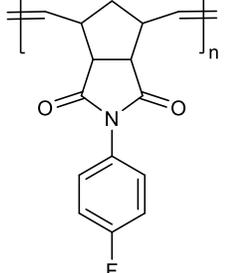
La tendencia para el polímero poli-OFTFMPPhNDI es:  $S(\text{CO}_2) > S(\text{CH}_4) > S(\text{N}_2) > S(\text{O}_2)$ . Una explicación para esta tendencia podría ser que para este polímero los coeficientes de solubilidad relativa están dominados por la formación de dipolos. Para el polímero poli-PFTFMPPhNDI la tendencia es:  $S(\text{CH}_4) > S(\text{CO}_2) > S(\text{N}_2) > S(\text{O}_2)$ ; y finalmente, para el polímero poli-DFMOPhNDI la tendencia es:  $S(\text{CH}_4) > S(\text{N}_2) > S(\text{CO}_2) > S(\text{O}_2)$ ; para los polímeros poli-PFTFMPPhNDI y poli-DFMOPhNDI la tendencia indica que los radios cinéticos de los gases tienen mayor peso en su interacción de estos con la membrana.

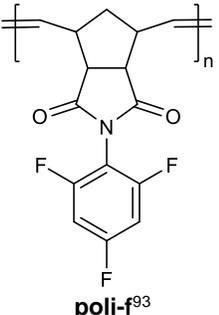
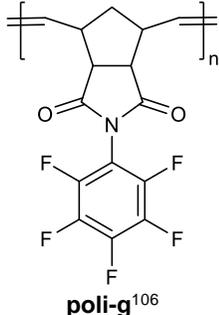
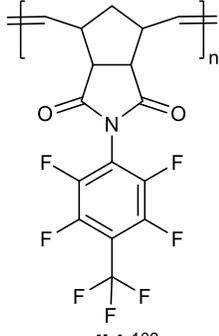
Otro parámetro importante para evaluar la funcionalidad de una membrana es la selectividad para una pareja de gases, la cual se expresa como el cociente de sus fracciones molares de permeado y de alimentación. Cuando la presión de permeado es muy baja comparada con la de alimentación, y/o los gases no interaccionan entre sí, la selectividad se denomina ideal y está definida por el cociente de las permeabilidades de los gases por separado (Ecuación 7). La Tabla 9 muestra los valores de permeoselectividad ideal de las membranas obtenidas en este estudio, para distintas mezclas de gases de interés comercial. Adicionalmente, se agregaron

a modo de comparación los coeficientes de permeoselectividad ideal de distintas membranas a base de polinorbornendicarboximidas reportados en la literatura.

**Tabla 9.** Valores de permeoselectividad ideal para diversas mezclas de gases.

Polímero	Cat.	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$	$\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{He}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{He}/\text{N}_2)$
 <p><b>poli-OFTFMPPhNDI</b></p>	GI	4.02	20.31	25.14	1.24	25.78	27.37	28.07
	GII	4.01	20.00	25.71	1.29	25.28	30.19	29.68
 <p><b>poli-PFTFMPPhNDI</b></p>	GI	4.16	17.10	27.48	1.61	30.41	36.35	40.18
 <p><b>poli-DFMOPPhNDI</b></p>	GI	2.62	13.96	17.71	1.27	20.33	20.05	23.38

 <p><b>poli-a</b><sup>105</sup></p>	GII	4.2	21.6	21.6	1.001	24.58	-	-
 <p><b>poli-b</b><sup>105</sup></p>	GII	5.0	26.6	40.8	1.53	41.94	-	-
 <p><b>poli-c</b><sup>93</sup></p>	GII	3.7	18.8	13.5	0.71	15.41	-	-
 <p><b>poli-d</b><sup>106</sup></p>	GII	4.64	21.2	20.2	0.96	35.48	-	-
	GII	5.1	28.1	43.1	1.53	50.25	-	-

<b>poli-e<sup>93</sup></b>									
 <b>poli-f<sup>93</sup></b>	GII	4.6	25.2	33.3	1.31	34.31	-	-	
 <b>poli-g<sup>106</sup></b>	GII	3.93	18.42	28.18	1.53	24.83	-	-	
 <b>poli-h<sup>109</sup></b>	GII	3.3	17.9	16.0	0.8	14.17	-	-	

La membrana elaborada con el polímero poli-PFTFMPPhNDI exhibe las mejores permeoselectividad para varios pares de gases, con valores de 4.16, 27.48, 1.61, 30.41, 36.35 y 40.18, para los pares de gases O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, He/CH<sub>4</sub> y He/N<sub>2</sub>; respectivamente. Mientras que la membrana generada a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI es la que muestra mejor permeoselectividad para la pareja de gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> con un valor de 20.31. La membrana generada a partir del polímero poli-DFMOPPhNDI, a pesar de ser la que presenta de manera general los menores valores de coeficientes de permeabilidad, presenta las permeoselectividades más bajas para seis de las siete parejas de gases reportadas. Lo anterior puede estar atribuido a los elevados coeficientes de solubilidad relativa que presenta para varios

gases como el  $N_2$  y el  $CH_4$ , favoreciendo la permeabilidad de estos gases en este material, y disminuyendo la selectividad de otros gases como el  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  y He ante estos. Cuando se analizan los valores de permeoselectividad de los distintos polímeros que aparecen en la Tabla 9, se puede observar que, de manera general, el coeficiente de permeoselectividad de un par de gases aumenta a medida que la permeabilidad disminuye, por lo que es necesario llegar a un compromiso entre ambas propiedades para obtener membranas adecuadas para la separación selectiva de gases. Una de las formas más rápidas y sencillas para evaluar un material para separación de gases, es teniendo en cuenta las consideraciones hechas por Lloyd M. Robeson en el año 1991<sup>102</sup>, quien a partir de los datos de permeabilidad reportados en trabajos anteriores para una amplia variedad de membranas, realizó un ajuste de la ecuación  $P_i = K\alpha_{ij}^n$  ( donde  $k$  y  $n$  son parámetros de ajuste,  $P_i$  la permeabilidad del gas  $i$  y  $\alpha_{ij}$  la selectividad del gas  $i$  frente al gas  $j$ ). De esta manera, y en escala logarítmica, se obtuvieron rectas para diferentes parejas de gases que se definen como límites superiores de Robeson, estos límites fueron actualizados en el año 2008,<sup>110</sup> para incluir a nuevos materiales que habían sido preparado desde el año 1991. En las Figuras 37-43 se muestran la cercanía de los valores obtenidos para los distintos polímeros al límite de Robeson para la separación de las distintas mezclas de gases analizadas. A modo de comparación se incluyen los valores de distintas polinorbornendicarboximidas reportadas en la literatura, así como de membranas disponibles comercialmente.<sup>111,112</sup>

En todos los casos ninguna de las membranas obtenidas a partir de las distintas polinorbornen dicarboximidas sintetizadas en este estudio superan el límite superior de Robeson. El resto de las polinorbornendicarboximidas reportadas muestran un comportamiento similar a los materiales sintetizados en este trabajo.

La membrana Matrimid<sup>®</sup> 5218, disponible comercialmente, mostró mayor eficiencia para la separación de la mezcla  $O_2/N_2$  (Figura 37), mientras que, para la separación de la mezcla  $CO_2/CH_4$  (Figura 38), esta membrana se encuentra a una distancia muy similar al límite superior de Robeson que las membranas obtenidas a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI (este trabajo) y a las membranas obtenidas a partir de los polímeros poli-a, poli-c y poli-e, reportados en la literatura. Analizando los

resultados para la separación de la mezcla  $H_2/CH_4$  (Figura 39), se puede observar que las membranas ULTEM® 1000B, ULTEM® 1010 y ULTEM® XH6050, disponibles comercialmente, son las más cercanas al límite superior de Robeson, sin embargo, las membranas obtenidas a partir de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI, poli-e y poli-g, muestran mejores resultados que otras membranas disponibles comercialmente para este fin como Ultrason® E, Radel® A, Celazole® y Tailor-made®. Las membranas obtenidas a partir de los polímeros poli-OFTFMPPhNDI y poli-g, se encuentran a una distancia similar del límite superior de Robeson para la mezcla de gases  $H_2/CO_2$  (Figura 40), que las membranas ULTEM® 1000B, ULTEM® 1010, ULTEM® XH6050 y Ultrason® E, muestran mejores resultados que las membranas Radel® A, Celazole® y Tailor-made®. Para la separación de la mezcla  $H_2/N_2$  (Figura 41) las membranas ULTEM® 1000B, ULTEM® 1010, ULTEM® XH6050 y Ultrason® E mostraron los mejores resultados, mientras que las membranas obtenidas a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI se encuentra a una distancia similar del límite superior de Robeson que las membranas Radel® A y Celazole®. Para la separación de las mezclas  $He/CH_4$  (Figura 42) y  $He/N_2$  (Figura 43) las membranas Nafion 117, Hyflon AD60X y Matrimid, disponibles comercialmente, muestran mejores resultados que las membranas a base de los materiales sintetizados, incluso la membrana Hyflon AD60X sobrepasa el límite superior de Robeson para ambas mezclas.

Evaluando el comportamiento de los materiales sintetizados, para la separación de las distintas mezclas de gases, se puede observar que las membranas obtenidas a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI son las más cercanas al límite superior de Robeson, mientras que la membrana obtenida a partir del polímero poli-DFMOPhNDI es la más alejada. Los resultados más significativos para los materiales obtenidos fueron para la separación de las mezclas  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO_2$  y  $H_2/N_2$  donde las membranas elaboradas partiendo del polímero poli-OFTFMPPhNDI, se encuentra a una distancia similar, y en algunos casos más cercanas del límite superior de Robeson que varias de las membranas disponibles comercialmente. Entre las áreas tentativas en las que se podrían emplear este material se encuentran la remoción de  $CO_2$  del gas natural, también para la

obtención de hidrógeno de gases residuales industriales generados por la industria del amoníaco, el proceso de fabricación de acero y la producción de metanol.

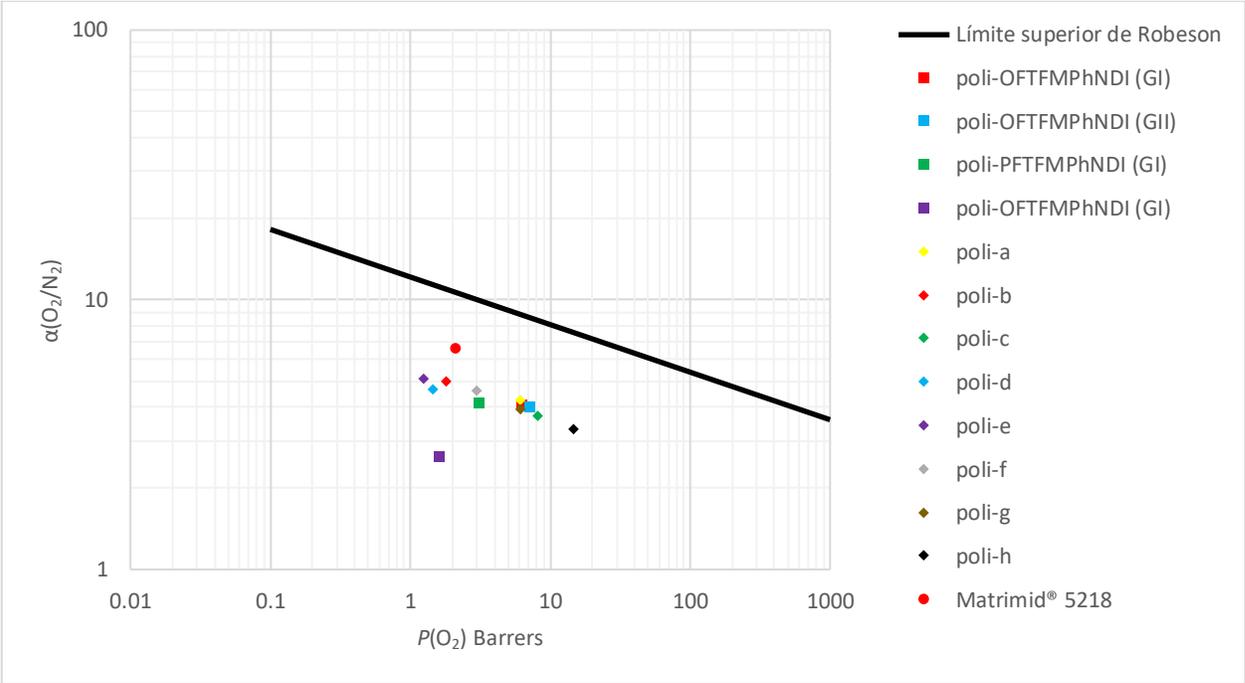
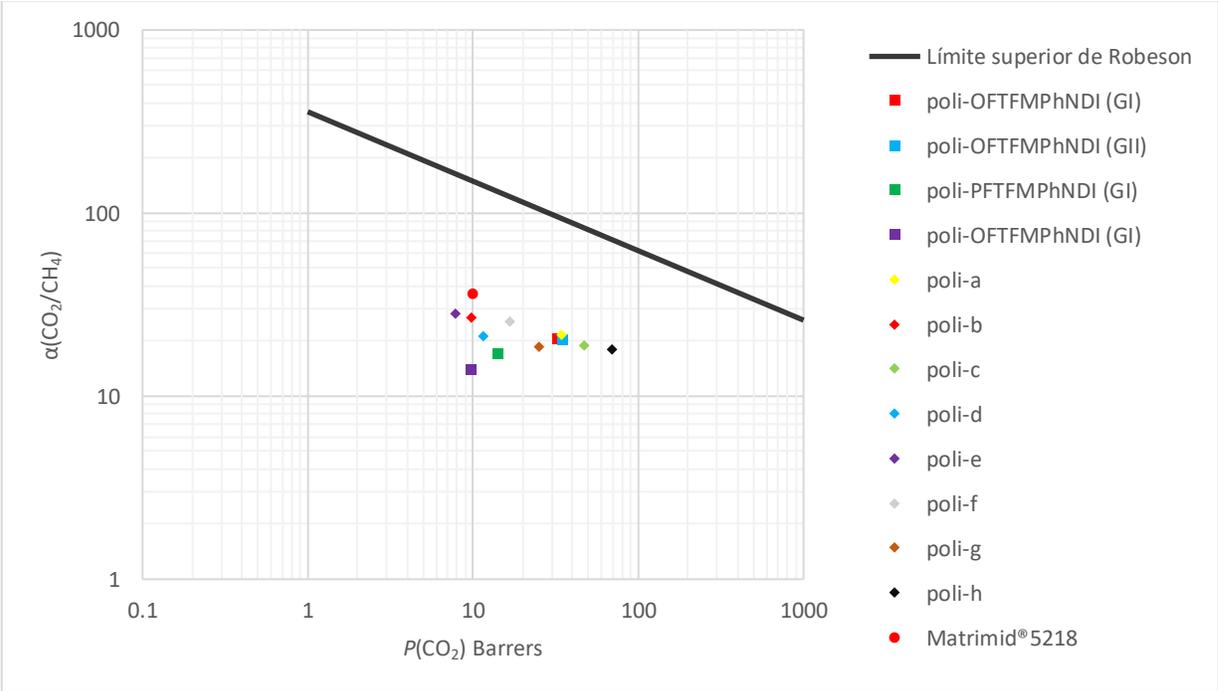
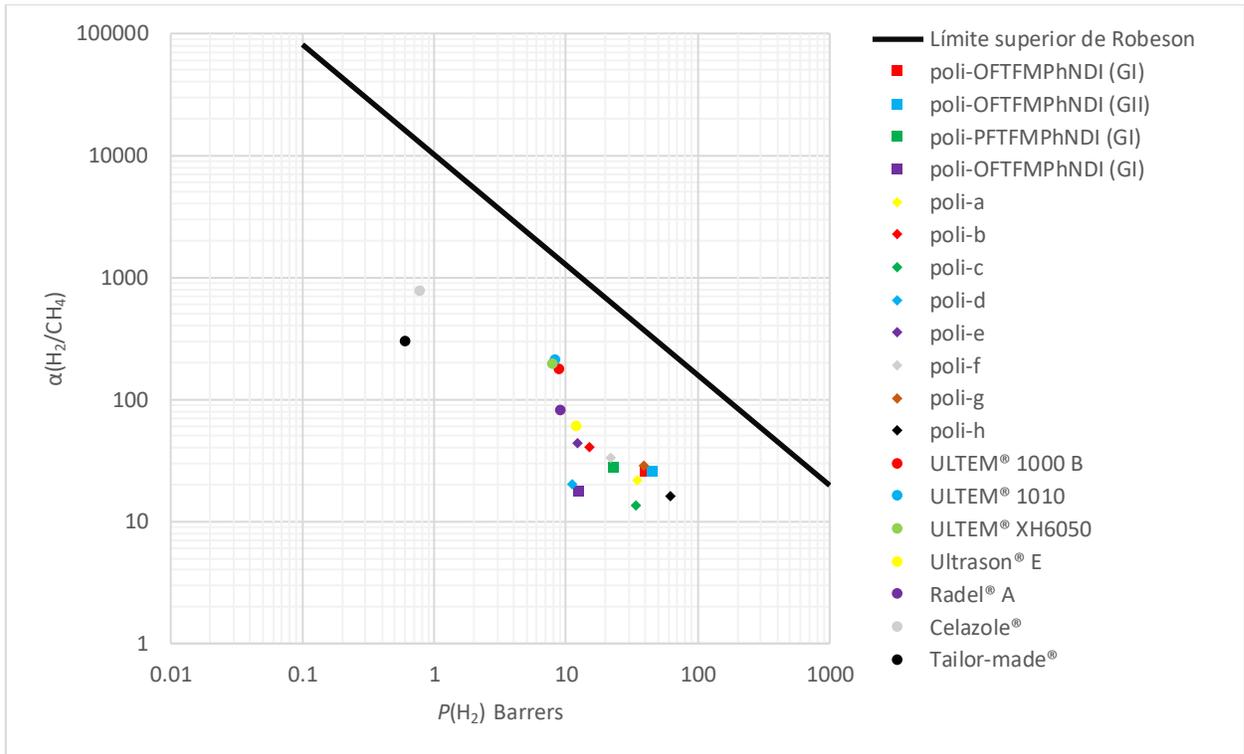


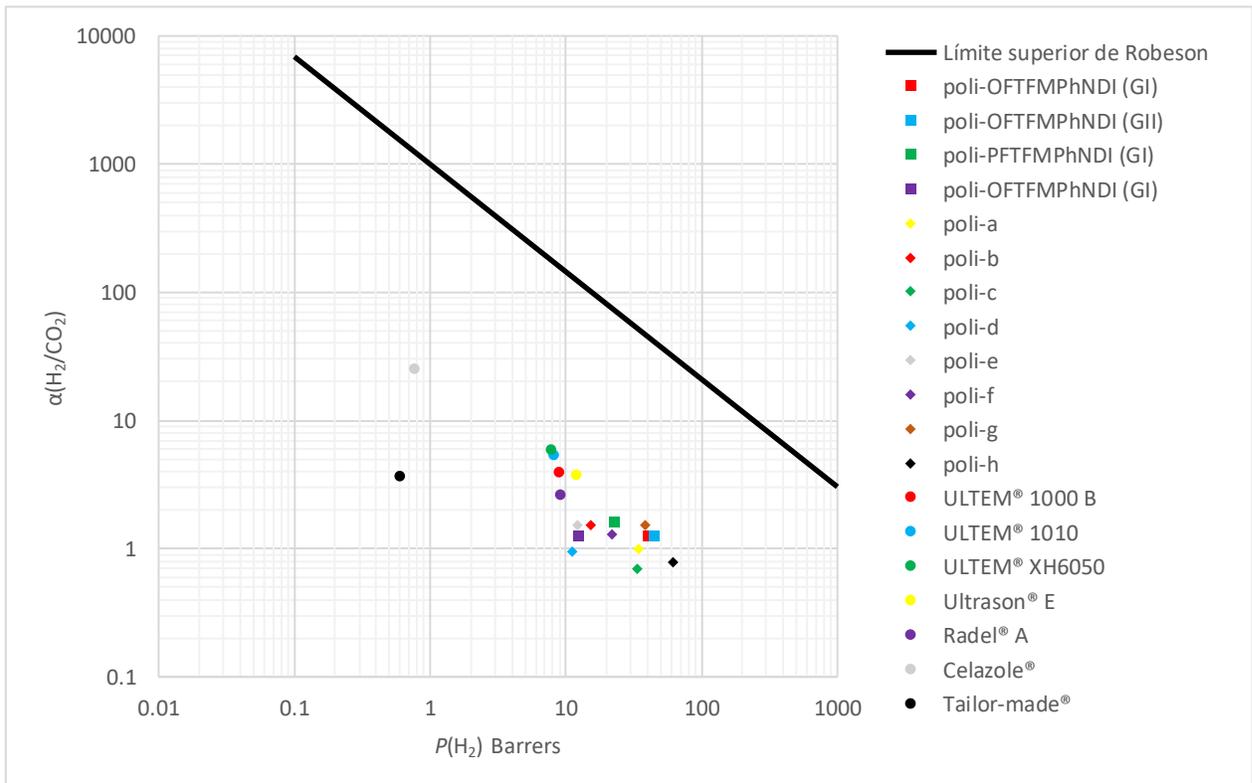
Figura 37. Correlación del límite superior de Robeson para la separación de  $O_2/N_2$ .



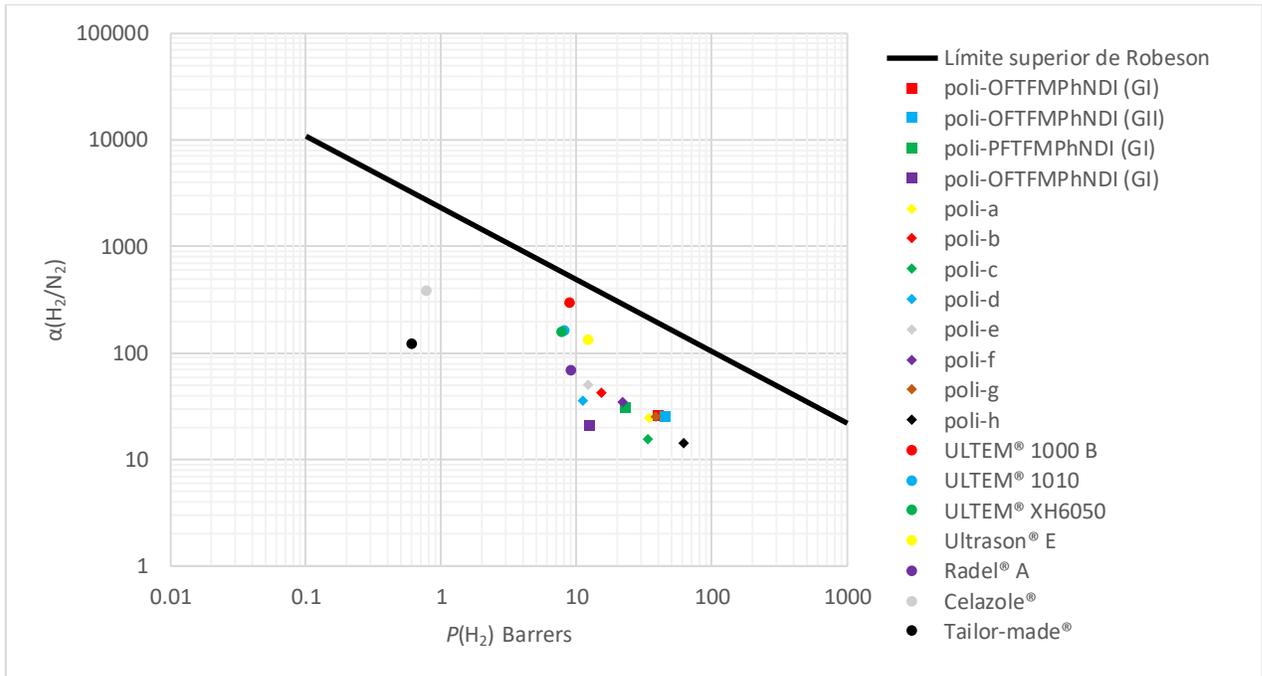
**Figura 38.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



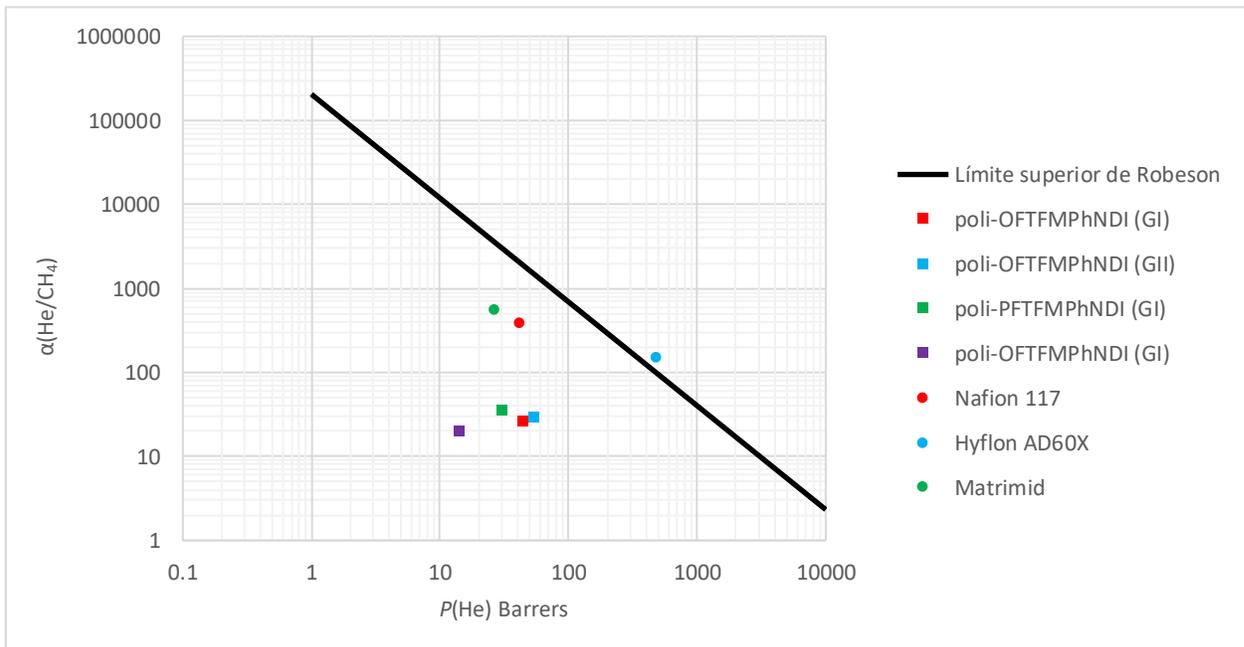
**Figura 39.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



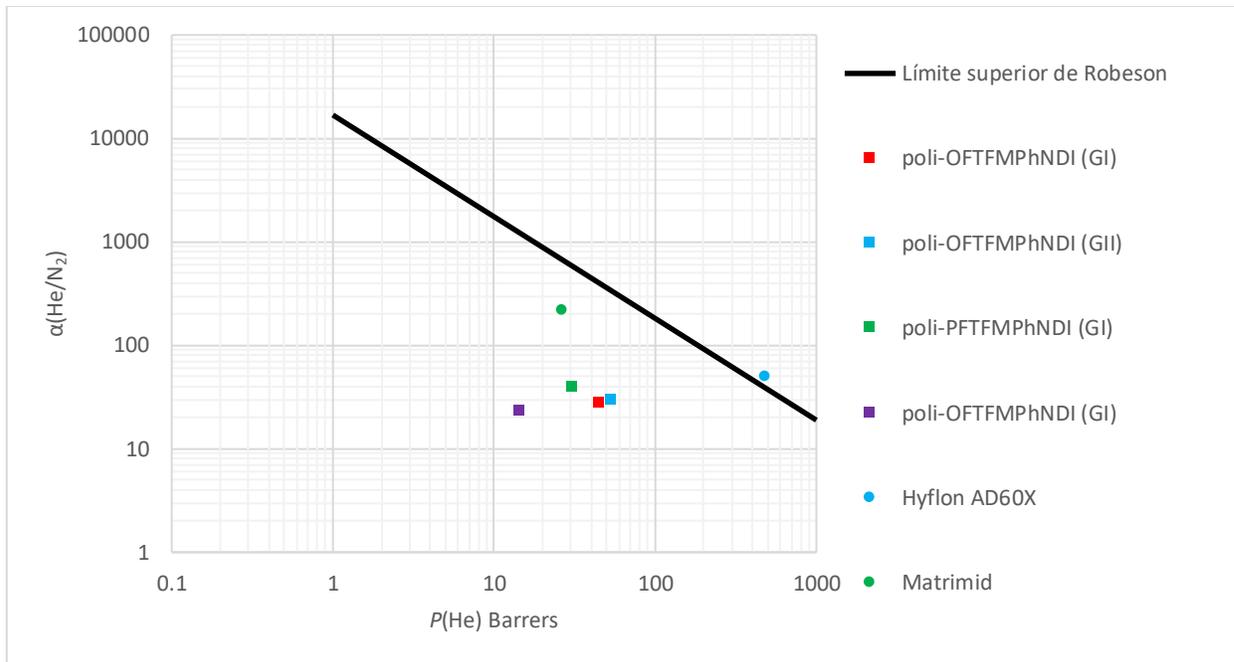
**Figura 40.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.



**Figura 41.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.



**Figura 42.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de He/CH<sub>4</sub>.



**Figura 43.** Correlación del límite superior de Robeson para la separación de He/N<sub>2</sub>.

## Conclusiones

- Se sintetizaron eficazmente los monómeros: *N*-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (OFTFMPHNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PFTFMPHNDI) y *N*-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (DFMOPHNDI), a partir del anhídrido maleico, dicitropentadieno y anilinas fluoradas, vía reacción de Diels-Alder. Los rendimientos fueron superiores al 90 % en todos los casos, excepto para el monómero OFTFMPHNDI donde se obtuvieron rendimientos de 52 %. Las estructuras químicas de los nuevos monómeros fueron confirmadas mediante las técnicas <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>19</sup>F-RMN, FT-IR y análisis elemental.
- Fueron sintetizados eficazmente los polímeros: poli[*N*-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-OFTFMPHNDI), poli[*N*-4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil-fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-PFTFMPHNDI) y poli[*N*-4-(difluorometoxi)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-DFMOPHNDI); por polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), a partir de los monómeros OFTFMPHNDI, PFTFMPHNDI y DFMOPHNDI; empleando los catalizadores GI [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh] y GII [(IMesH<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPh]. Las estructuras químicas de los nuevos polímeros fueron confirmadas mediante las técnicas <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>19</sup>F-RMN y FT-IR. Se realizó la caracterización físico-química de cada polímero, se obtuvieron valores de T<sub>g</sub> superiores a 150 °C y T<sub>d10</sub> superiores a 200 °C para todos los materiales. Además, los valores de esfuerzo máximo fueron superiores a 60 MPa y los módulos de Young fueron superiores a 1700 MPa para todos los casos. Obteniéndose de manera general buenas propiedades térmicas y mecánicas para los materiales obtenidos.
- El estudio de las propiedades de transporte de gases de los polímeros sintetizados muestra que los coeficientes de permeabilidad para las membranas de manera general presentan la tendencia  $P(\text{He}) > P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ , excepto para el polímero poli-OFTFMPHNDI, empleando GII como catalizador donde la  $P(\text{N}_2)$  es ligeramente superior a la  $P(\text{CH}_4)$ . La membrana generada con el polímero poli-PFTFMPHNDI exhibe las mejores

permeoselectividad para varios pares de gases, con valores de 4.16, 27.48, 1.61, 30.41, 36.35 y 40.18, para los pares de gases  $O_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO_2$ ,  $H_2/N_2$ ,  $He/CH_4$  y  $He/N_2$ , respectivamente. Mientras que la membrana generada a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI es la que muestra mejor permeoselectividad para la pareja de gases  $CO_2/CH_4$  con un valor de 20.31. Tomando en cuenta las consideraciones realizadas por Robeson fue evaluado el comportamiento de nuestros materiales para la separación de las distintas mezclas de gases, las membranas obtenidas a partir del polímero poli-OFTFMPPhNDI son las más cercanas al límite superior de Robeson, mientras que la membrana obtenida a partir del polímero poli-DFMOPPhNDI es la más alejada. Los resultados más significativos para los materiales desarrollados en este estudio fueron para la separación de las mezclas  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/CO_2$  y  $H_2/N_2$  donde las membranas elaboradas partiendo del polímero poli-OFTFMPPhNDI, se encuentran a una distancia similar y en algunos casos más cercanas del límite superior de Robeson que varias de las membranas disponibles comercialmente, para estos fines.

## Referencias bibliográficas

1. Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A. & Aguilar-Vega, M. Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* **48**, 6546–6553 (2007).
2. Bandehali, S., Sanaeepur, H., Amooghin, A. E., Shirazian, S. & Ramakrishna, S. Biodegradable polymers for membrane separation. *Sep. Purif. Technol.* **269**, 118731 (2021).
3. Vargas, J., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M. & Riande, E. Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J. Membr. Sci.* **361**, 78–88 (2010).
4. Tlenkopatchev, M., Vargas, J., Almaraz-Girón, M. A., López-González, M. & Riande, E. Gas Sorption in New Fluorine Containing Polynorbornenes with Imide Side Chain Groups. *Macromolecules* **38**, 2696–2703 (2005).
5. Sun, H., Liang, Y., Thompson, M. P. & Gianneschi, N. C. Degradable polymers via olefin metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **120**, 101427 (2021).
6. Vargas, J. Síntesis de polímeros con alta temperatura de transición vítrea a partir de derivados de 7-oxanorbornileno. (UNAM, Ciudad de México, 2003).
7. Varlas, S., Lawrenson, S. B., Arkinstall, L. A., O'Reilly, R. K. & Foster, J. C. Self-assembled nanostructures from amphiphilic block copolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Prog. Polym. Sci.* **107**, 101278 (2020).

8. Piers, W. E. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization By K. J. Ivin (The Queen's University of Belfast) and J. C. Mol (University of Amsterdam). Academic Press: San Diego. 1997. xvi + 472 pp. \$70.00. ISBN 0-12-377045-9. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 8396–8396 (1997).
9. Calderon, N. Olefin metathesis reaction. *Acc. Chem. Res.* **5**, 127–132 (1972).
10. Eleuterio, H. S. Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared. *J. Mol. Catal.* **65**, 55–61 (1991).
11. Schuster, M. & Blechert, S. Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2036–2056 (1997).
12. Front Matter, Volume 2: Applications in Organic Synthesis. in *Handbook of Metathesis I–XXVI* (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).  
doi:<https://doi.org/10.1002/9783527674107.fmatter2>.
13. Vougioukalakis, G. C. & Grubbs, R. H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts. *Chem. Rev.* **110**, 1746–1787 (2010).
14. Schrock, R. R. Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3748–3759 (2006).
15. Grubbs, R. H. Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3760–3765 (2006).
16. Chauvin, Y. Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3740–3747 (2006).
17. Hoveyda, A. H. & Zhugralin, A. R. The remarkable metal-catalysed olefin metathesis reaction. *Nature* **450**, 243–251 (2007).

18. Yu, M., Lou, S. & Gonzalez-Bobes, F. Ring-Closing Metathesis in Pharmaceutical Development: Fundamentals, Applications, and Future Directions. *Org. Process Res. Dev.* **22**, 918–946 (2018).
19. Front Matter, Volume 3: Polymer Synthesis. in *Handbook of Metathesis I–XVII* (John Wiley & Sons, Ltd, 2015).  
doi:<https://doi.org/10.1002/9783527674107.fmatter3>.
20. Gutiérrez Flores, S. Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación. (UNAM, 2011).
21. McQuade, J., Serrano, M. I. & Jäkle, F. Main group functionalized polymers through ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Polymer* **246**, 124739 (2022).
22. Monfette, S. & Fogg, D. E. Equilibrium Ring-Closing Metathesis. *Chem. Rev.* **109**, 3783–3816 (2009).
23. Connon, S. J. & Blechert, S. Recent Developments in Olefin Cross-Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1900–1923 (2003).
24. Dong, Y., Matson, J. B. & Edgar, K. J. Olefin Cross-Metathesis in Polymer and Polysaccharide Chemistry: A Review. *Biomacromolecules* **18**, 1661–1676 (2017).
25. Wenzel, A. G., O’Leary, D. J., Khosravi, E. & Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis: Second Edition. Handbook of Metathesis: Second Edition* (2015).  
doi:10.1002/9783527674107.
26. Natta, G., Dall’Asta, G. & Mazzanti, G. Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 723–729 (1964).

27. Jean-Louis Hérisson, P. & Chauvin, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Makromol. Chem.* **141**, 161–176 (1971).
28. Cazin, C. S. J. An alkene dance. *Nat. Rev. Chem.* **5**, 672–673 (2021).
29. Schuster, M. & Blechert, S. Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2036–2056 (1997).
30. Zárate Saldaña, D. Síntesis y permeabilidad de gases en nanocompuestos poliméricos a base de polinorbornenamidas cloradas. (UNAM, 2014).
31. Korshak, Y. V., Tlenkopatchev, M. A., Dolgoplosk, B. A., Avdeikina, E. G. & Kutepov, D. F. Intra- and intermolecular metathesis reactions in the formation and degradation of unsaturated polymers. *J. Mol. Catal.* **15**, 207–218 (1982).
32. Paredes-Gil, K., Sivasamy, R. & Mendizábal, F. A mechanistic DFT study of Z-selective ring-opening metathesis polymerization by MAP catalysts. *Mol. Catal.* **527**, 112418 (2022).
33. Zárate Saldaña, D. Síntesis y permeabilidad de gases en nanocompuestos poliméricos a base de polinorbornenamidas cloradas. (UNAM, 2014).
34. Fischer, E. O. & Maasböl, A. On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 580–581 (1964).
35. Finlayson, B. & Scriven, L. This Week's Citation Classic. (1983).
36. Trnka, T. M. & Grubbs, R. H. The Development of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Acc. Chem. Res.* **34**, 18–29 (2001).

37. Chauvin, Y., Commereuc, D. & Zaborowski, G. Catalysis of olefin transformation by tungsten complexes, 6. Equilibrium oligomer concentration in the polymerization of 1,5-cyclooctadiene. *Makromol. Chem.* **179**, 1285–1290 (1978).
38. Dolgoplosk, B. A., Kopieva, I. A., Oreshkin, I. A. & Tiniakova, E. I. Inhibition of chain process of cycloolefin ring-opening and metathesis by transition to less reactive carbene complexes. *Eur. Polym. J.* **16**, 547–548 (1980).
39. Katz, T. J., McGinnis, J. & Altus, C. Metathesis of a cyclic trisubstituted alkene. Preparation of polyisoprene from 1-methylcyclobutene. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 606–608 (1976).
40. Gutiérrez Flores, S. Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación. (UNAM, 2011).
41. Johnson, L. K., Virgil, S. C., Grubbs, R. H. & Ziller, J. W. Facile tungsten alkylidene synthesis: alkylidene transfer from a phosphorane to a tungsten imido complex. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5384–5385 (1990).
42. Katz, T. J. & Sivavec, T. M. Metal-catalyzed rearrangement of alkene-alkynes and the stereochemistry of metallacyclobutene ring opening. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 737–738 (1985).
43. Wallace, K. C., Liu, A. H., Dewan, J. C. & Schrock, R. R. Preparation and reactions of tantalum alkylidene complexes containing bulky phenoxide or thiolate ligands. Controlling ring-opening metathesis polymerization activity and mechanism through choice of anionic ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4964–4977 (1988).

44. Bazan, G. C., Oskam, J. H., Cho, H. N., Park, L. Y. & Schrock, R. R. Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized 7-oxanorbornenes and 7-oxanorbornadienes by Mo(CHCMe<sub>2</sub>R)(NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-iso-Pr<sub>2</sub>-2,6)(O-tert-Bu)<sub>2</sub> and Mo(CHCMe<sub>2</sub>R)(NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-iso-Pr<sub>2</sub>-2,6)(OCMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6899–6907 (1991).
45. Schrock, R. R. Olefin metathesis by molybdenum imido alkylidene catalysts. *Tetrahedron* **55**, 8141–8153 (1999).
46. Kirkland, T. & Grubbs, R. Effects of Olefin Substitution on the Ring-Closing Metathesis of Dienes. *622 17310-7318* (1997) doi:DOI: 10.1021/jo970877p.
47. Lyapkov, A. *et al.* Ring Opening Metathesis Polymerization. in *Polymerization* (ed. Cankaya, N.) (IntechOpen, Rijeka, 2017). doi:10.5772/intechopen.71085.
48. Nguyen, S. T., Grubbs, R. H. & Ziller, J. W. Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9858–9859 (1993).
49. Nguyen, SonBinh, T. The Designs, Syntheses, and Applications of Well-Defined, Single Component Group VIII Olefin Metathesis Catalysts. (California Institute of Technology, California, 1995).
50. Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W. & Grubbs, R. H. A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of [RuCl<sub>2</sub>(CHR')(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and Its Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2039–2041 (1995).
51. Ulman, M. & Grubbs, R. H. Relative Reaction Rates of Olefin Substrates with Ruthenium(II) Carbene Metathesis Initiators<sup>1</sup>. *Organometallics* **17**, 2484–2489 (1998).

52. Weskamp, T., Schattenmann, W. C., Spiegler, M. & Herrmann, W. A. A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2490–2493 (1998).
53. Schrodi, Y. & Pederson, R. L. Evolution and Applications of Second-Generation Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. (2007).
54. Contreras, R. R., Cardozo-Villalba, E., Lacruz-Vielma, E. & Paparoni-Bruzual, G. El catalizador de Grubbs. Una breve revisión The Grubbs's catalyst. A mini review. in (2020).
55. Hejl, A., Scherman, O. A. & Grubbs, R. H. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Functionalized Low-Strain Monomers with Ruthenium-Based Catalysts. *Macromolecules* **38**, 7214–7218 (2005).
56. Ritter, T., Hejl, A., Wenzel, A. G., Funk, T. W. & Grubbs, R. H. A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis Catalysts. *Organometallics* **25**, 5740–5745 (2006).
57. Garber, S. B., Kingsbury, J. S., Gray, B. L. & Hoveyda, A. H. Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8168–8179 (2000).
58. Kingsbury, J. S., Harrity, J. P. A., Bonitatebus, P. J. & Hoveyda, A. H. A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 791–799 (1999).
59. Kozuch, S. & Martin, J. M. L. “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles. *ACS Catal.* **2**, 2787–2794 (2012).

60. Contreras, R., Cardozo-Villalba, E., Lacruz, E. & Papparoni Bruzual, G. The Grubbs's catalyst. A mini review. El catalizador de Grubbs. Una breve revisión. **41**, 323–336 (2020).
61. Ogba, O. M., Warner, N. C., O'Leary, D. J. & Grubbs, R. H. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis. *Chem Soc Rev* **47**, 4510–4544 (2018).
62. Martínez, A., Clark-Tapia, R., Gutiérrez, S. & Tlenkopatchev, M. A. Synthesis and Characterization of New Ruthenium Vinylidene Complexes. *Lett. Org. Chem.* **11**, 748–754 (2014).
63. Katayama, H., Yoshida, T. & Ozawa, F. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by a [Hydridotris(pyrazolyl)borato]vinylideneruthenium complex. *J. Organomet. Chem.* **562**, 203–206 (1998).
64. Katayama, H., Urushima, H. & Ozawa, F. Olefin-metathesis reactions using vinylideneruthenium(II) complexes as catalyst precursors. *J. Organomet. Chem.* **606**, 16–25 (2000).
65. Katayama, H. & Ozawa, F. Vinylideneruthenium complexes in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1703–1715 (2004).
66. Katayama, H. & Ozawa, F. The New Possibility of Vinylideneruthenium(II) Complexes Derived from Terminal Alkynes: Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Derivatives. *Chem. Lett.* **27**, 67–68 (1998).
67. Maya, V. G., Contreras, A. P., Canseco, M.-A. & Tlenkopatchev, M. A. Synthesis and chromium complexation properties of a ionic polynorbornene. *React. Funct. Polym.* **49**, 145–150 (2001).

68. Martínez Ponce, A., Zúñiga-Villarreal, N., Gutiérrez, S. & Mikhail, T. New Ru-Vinylidene Catalysts in the Cross-Metathesis of Natural Rubber and Poly(Styrene-co-Butadiene) with Essential Oils. *Curr. Org. Synth.* **13**, 1–1 (2015).
69. Fischer. Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes. (1964).
70. Braunstein, P. Hommage à E. O.: Transition Metal Carbene Complexes. Von K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss. Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel 1983. XIII, 264 S., DM 120,-. *Nachrichten Aus Chem. Tech. Lab. - NACHR CHEM Tech. LAB* **32**, 232–235 (2010).
71. Braunstein, P. Hommage à E. O.: Transition Metal Carbene Complexes. Von K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss. Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel 1983. XIII, 264 S., DM 120,—. *Nachrichten Aus Chem. Tech. Lab.* **32**, 232–235 (1984).
72. Schrock, R., Rocklage, S., Wengrovius, J., Rupprecht, G. & Fellmann, J. Preparation and characterization of active niobium, tantalum and tungsten metathesis catalysts. *J. Mol. Catal.* **8**, 73–83 (1980).
73. Masthead. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, null (1974).
74. Taylor, T. E. & Hall, M. B. Theoretical comparison between nucleophilic and electrophilic transition metal carbenes using generalized molecular orbital and configuration interaction methods. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1576–1584 (1984).
75. Schrock, R. R. Catalysis by Transition Metals: Metal-Carbon Double and Triple Bonds. *Science* **219**, 13–18 (1983).

76. Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P. & Singh, R. Chapter 1 - Introduction to Membranes. in *Stimuli Responsive Polymeric Membranes* (eds. Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P. & Singh, R.) vol. 25 1–37 (Elsevier, 2018).
77. Ismail, A., Khulbe, K. & Matsuura, T. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic* (2015). doi:10.1007/978-3-319-01095-3.
78. Jose, A. J., Kappen, J. & Alagar, M. 2 - Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. in *Fundamental Biomaterials: Polymers* (eds. Thomas, S., Balakrishnan, P. & Sreekala, M. S.) 21–35 (Woodhead Publishing, 2018). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102194-1.00002-5>.
79. Pandey, P. & Chauhan, R. S. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 853–893 (2001).
80. Maier, G. Gas separation with polymer membranes. *Angewandte Chemie - International Edition* vol. 37 2960–2974 (1998).
81. Abetz, V. *et al.* Developments in Membrane Research: from Material via Process Design to Industrial Application. *Adv. Eng. Mater.* **8**, 328–358 (2006).
82. Sholl, D. S. & Lively, R. P. Seven chemical separations to change the world. *Nature* **532**, 435–437 (2016).
83. Baker, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial and Engineering Chemistry Research* vol. 41 1393–1411 (2002).
84. Mulder, M. H. V. Basic Principles of Membrane Technology. in (1991).

85. Mohshim, D. F., Mukhtar, H. bin, Man, Z. & Nasir, R. Latest Development on Membrane Fabrication for Natural Gas Purification: A Review. *J. Eng.* **2013**, 101746 (2012).
86. Valappil, R. S. K., Ghasem, N. & Al-Marzouqi, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* **98**, 103–129 (2021).
87. Shimekit, B. & Mukhtar, H. Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions. in *Advances in Natural Gas Technology* (2012). doi:10.5772/38656.
88. Webley, P. A. Adsorption technology for CO<sub>2</sub> separation and capture: A perspective. *Adsorption* vol. 20 225–231 (2014).
89. Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S. & Venkatesh, K. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO<sub>2</sub> capture: a review. *J. Clean. Prod.* **103**, 171–196 (2015).
90. Dai, Z., Ansaloni, L. & Deng, L. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Green Energy Environ.* **1**, 102–128 (2016).
91. Gómez-Espinosa, R. M. & Arizmendi-Cotero, D. Role of Membrane on Emerging Contaminant Removal. in (2017).
92. Yong, W. F. & Zhang, H. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation. *Prog. Mater. Sci.* **116**, 100713 (2021).
93. Cruz Morales, J. A. Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorbornen dicarboximidias. (UNAM, Ciudad de Mexico, 2017).

94. Nne, M. & Kluiters, S. Status review on membrane systems for hydrogen separation. in (2004).
95. NATH, K. *MEMBRANE SEPARATION PROCESSES*. (PHI Learning Pvt. Ltd., 2017).
96. Yampolskii, Y. Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules* **45**, 3298–3311 (2012).
97. Javaid, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chem. Eng. J.* **112**, 219–226 (2005).
98. Zimmerman, C. M., Singh, A. & Koros, W. J. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *J. Membr. Sci.* **137**, 145–154 (1997).
99. Dal-Cin, M. M., Kumar, A. & Layton, L. Revisiting the experimental and theoretical upper bounds of light pure gas selectivity–permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* **323**, 299–308 (2008).
100. Quinn, R. A repair technique for acid gas selective polyelectrolyte membranes. *J. Membr. Sci.* **139**, 97–102 (1998).
101. Jiang, B. & Jones, W. E. Synthesis and Characterization of a Conjugated Copolymer of Poly(phenylenevinylene) Containing a Metalloporphyrin Incorporated into the Polymer Backbone. *Macromolecules* **30**, 5575–5581 (1997).
102. Robeson, L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.* **62**, 165–185 (1991).
103. Haigh, D. M., Kenwright, A. M. & Khosravi, E. Nature of the Propagating Species in Ring-Opening Metathesis Polymerizations of Oxygen-Containing

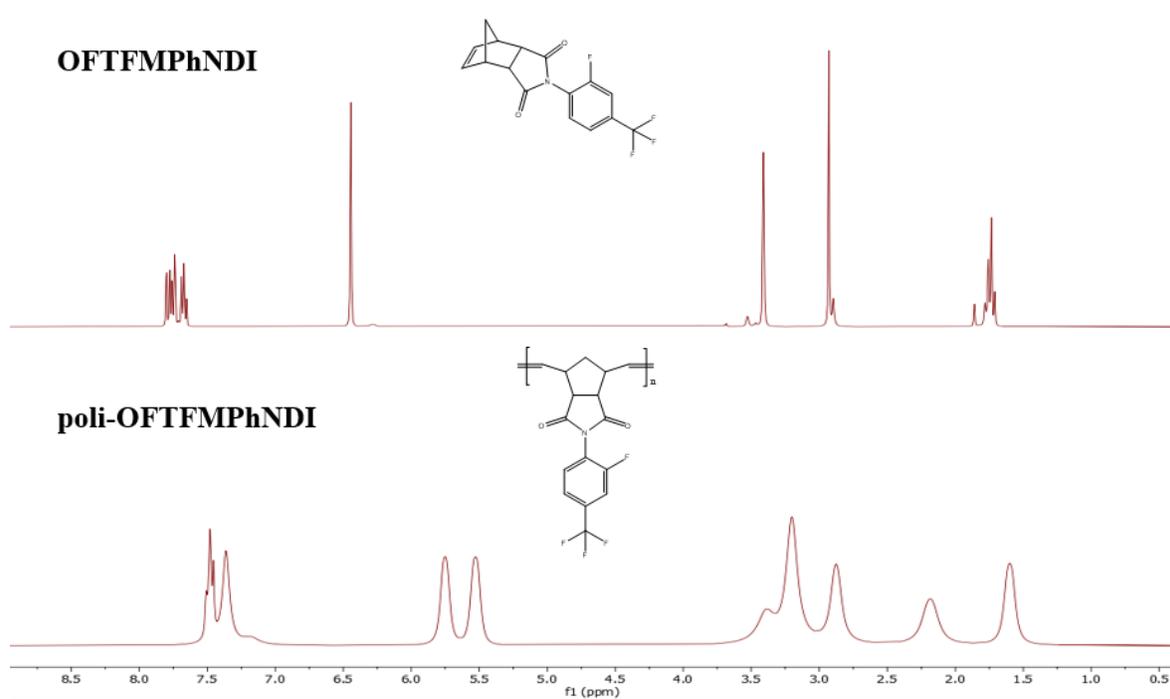
- Monomers Using Well-Defined Ruthenium Initiators. *Macromolecules* **38**, 7571–7579 (2005).
104. Amir-Ebrahimi, V., Corry, D. A., Hamilton, J. G., Thompson, J. M. & Rooney, J. J. Characteristics of RuCl<sub>2</sub>(CHPh)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as a Catalyst for Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **33**, 717–724 (2000).
105. Cruz-Morales, J. A. *et al.* Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties. *High Perform. Polym.* **28**, 1246–1262 (2016).
106. Vargas, J., Santiago, A. A., Tlenkopatchev, M. A., López-González, M. & Riande, E. Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J. Membr. Sci.* **361**, 78–88 (2010).
107. Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A. A. & Tlenkopatchev, M. A. Synthesis of new fluorine containing ring-opened polynorbornene dicarboximides using ruthenium alkylidene catalysts. *Polym. Bull.* **61**, 689–697 (2008).
108. Krevelen, L. van. Introduction of the Present Author. in *Properties of Polymers (Fourth Edition)* (eds. Krevelen, D. W. V. & Nijenhuis, K. T.) xiii–xiv (Elsevier, Amsterdam, 2009). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00033-9>.
109. Karen Alicia Peñazola Vargas. Síntesis y propiedades de transporte de gases de nuevas polinorbornén dicarboximidias conteniendo substituyentes aromáticos. (UNAM, 2019).
110. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* **320**, 390–400 (2008).
111. Iulianelli, A. & Drioli, E. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery,

and future perspectives in emerging applications. *Fuel Process. Technol.* **206**, 106464 (2020).

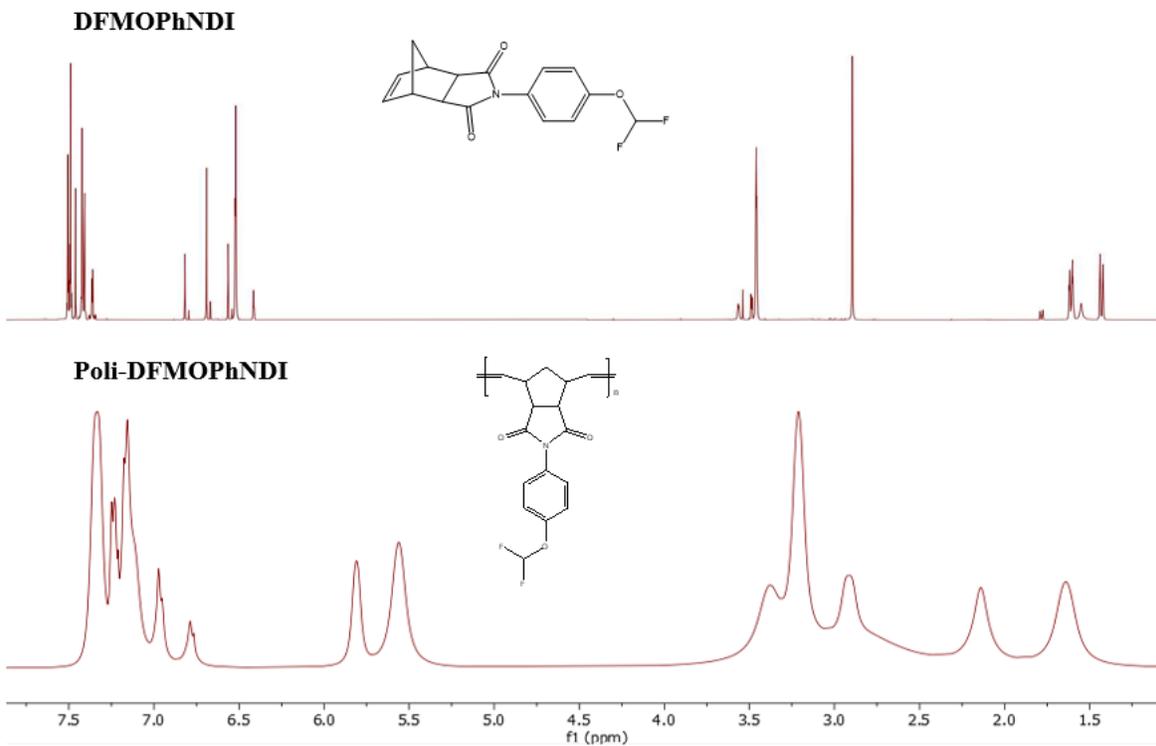
112. Yáñez, M., Ortiz, A., Gorri, D. & Ortiz, I. Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams. *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 17507–17521 (2021).

## Anexos

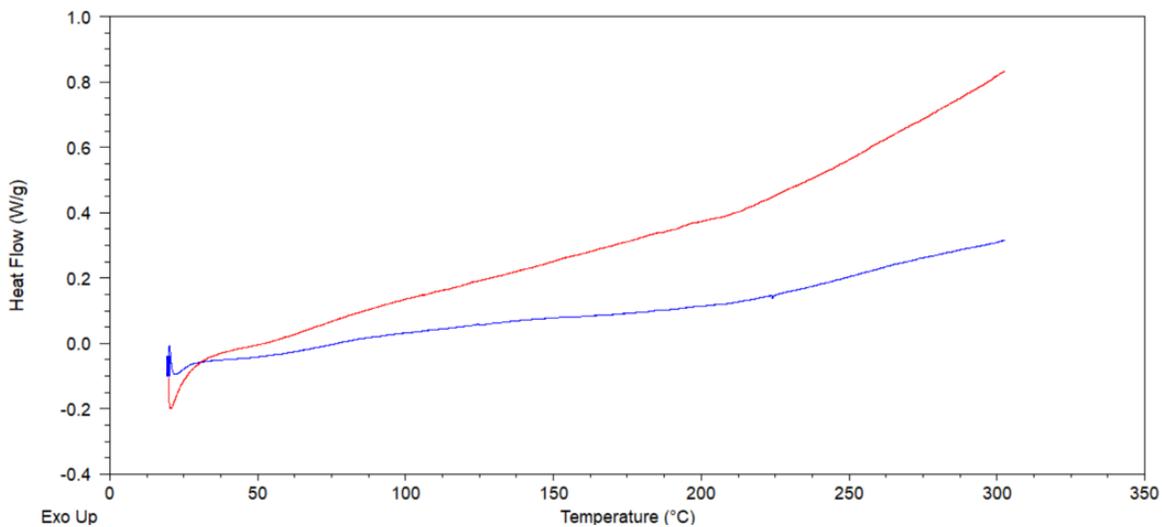
**Anexo 1.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero OFTFMPPhNDI y el polímero poli-OFTFMPPhNDI obtenido vía ROMP empleando el catalizador GII.



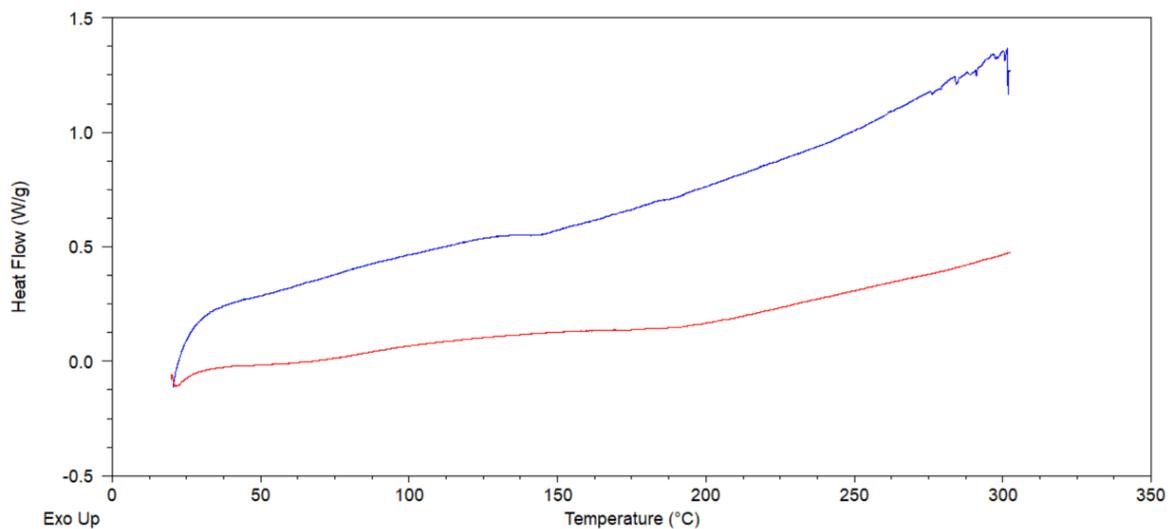
**Anexo 2.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del monómero DFMOPhNDI y el polímero poli-DFMOPhNDI obtenido vía ROMP empleando el catalizador GII.



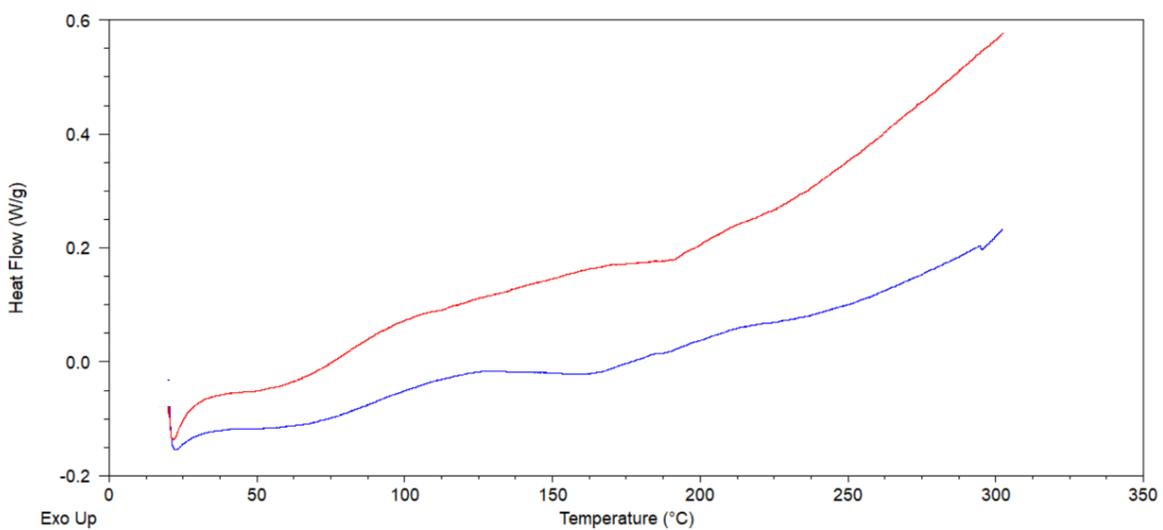
**Anexo 3.** Termogramas (DSC) del polímero poli-OFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).

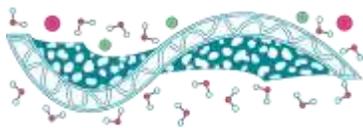


**Anexo 4.** Termogramas (DSC) del polímero poli-PFTFMPPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).



**Anexo 5.** Termoagramas (DSC) del polímero poli-DFMOPhNDI sintetizado con los catalizadores GI (azul) y GII (roja).





## Synthesis of fluorinated polynorbornen dicarboximides via romp to selective separation of gases

B.M. Pescoso Torres<sup>1\*</sup>, J.A. Cruz Morales<sup>1</sup>, S. Gutiérrez Flores<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

\* E-mail: bmpescoso@gmail.com

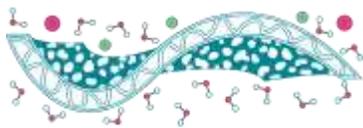
**Keywords:** ROMP; Fluorinated Polymers; Synthesis.

### Introduction

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins is widely used for the synthesis of unsaturated polymers. This synthesis route makes it possible to obtain numerous polymeric materials that cannot be prepared by conventional polymerization methods. The ROMP is a very selective reaction to double bonds, which allows to avoid side reactions, which are very frequent in other polymerization reactions, presents high percentages of polymerization and very mild reaction conditions, such as generally short reaction times and low temperatures (Vargas, 2003). Since the introduction of ROMP in the late 1960s, studies have focused on increasing the diversity of monomers that can be polymerized. A wide variety of highly stressed monomers have been used, such as norbornene (NB), oxanonorbornene (ONB), tricycle [4.2.2.0] deca-3,9-diene (TD), cyclopropene, cyclobutene, and cyclooctene, to name a few. Polymers obtained from cycloolefins derived from norbornene have been the subject of numerous investigations. Its popularity is mainly attributed to its ease of synthesis through the Diels-Alder reaction and its exceptionally high ring tension, leading to rapid propagation kinetics (Varlas *et al.*, 2020).

Currently, there is an interest in the search for polymeric materials that can be used as membranes for gas separation. The application of gas separation membranes within industrial processes is a competitive option to conventional alternatives such as adsorption, absorption, and distillation. These promotes more efficient industrial processes since these can be operated at room temperature and continuously. Likewise, polymeric membranes are classified as a clean technology since the separation of gases can be carried out with a minimum of energy (Vargas *et al.*, 2007).

The first gas separation membranes were implemented in the industrial separations of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Ar/CH<sub>4</sub>, between 1979 and 1980. Generally, membrane gas separation is employed in the production of N<sub>2</sub>, pure, recovery of H<sub>2</sub> from gas mixtures, removal of acid gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) from natural gas, capture of CO<sub>2</sub> from industrial waste gases. Particularly, in gas separation processes, the ideal membrane should show high permeability coefficients and high selectivity (Vargas *et al.*, 2007). In this sense, polymeric materials with bulky hanging groups in their structures can hinder the packaging of the polymer chain which, in turn, will facilitate the diffusion of the gas without very negatively affecting selectivity (Bandehali *et al.*, 2021a).



Preliminary studies indicate that the introduction of fluorinated groups into the polymer structure can cause a significant change in physical and chemical properties. Thus, compared to polynorbornene, partially fluorinated polynorbornene membranes exhibit even greater permeability and selectivity to gases (Bandehali *et al.*, 2021b; Tlenkopatchev *et al.*, 2005; Vargas *et al.*, 2010).

In the present research, membranes based on fluorinated polynorbornendicarboximides, poly-*N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (*p*-OFTFMPPhNDI), poly-*N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (*p*-PFTFMPPhNDI) and poly-*N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (*p*-DFMOPPhNDI) were synthesized by changing the pendant groups in the polymer chain via ring opening metathesis polymerization (ROMP). Polymeric membranes were physically and chemically characterized. In future, their efficiency in gas separation will be evaluated.

## Materials and Methods

### Techniques

$^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra were recorded on a Varian Unity Inova spectrometer 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$  at 25 °C. Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standards.

FT-IR spectra were obtained on a Nicolet 6700 spectrometer.

Decomposition temperature,  $T_{d10}$ , was determined using thermogravimetric analysis (TGA), which was performed at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere with a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE).

X-ray diffraction (XRD) spectra were obtained in a D-5000 diffractometer. All samples were taken using  $\text{K}\alpha\text{Cu}=1.54 \text{ \AA}$ , in an interval of  $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

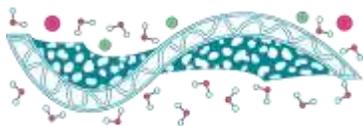
### Solvents

1,2-dichloromethane, *n*-hexane, toluene, and methanol were received from Tecsiquim. 1,2,4-trichlorobenzene was received from Baker Analyzed. Anhydrous 1,2-dichloroethane was received from Sigma-Aldrich. All solvents were used as received from suppliers.

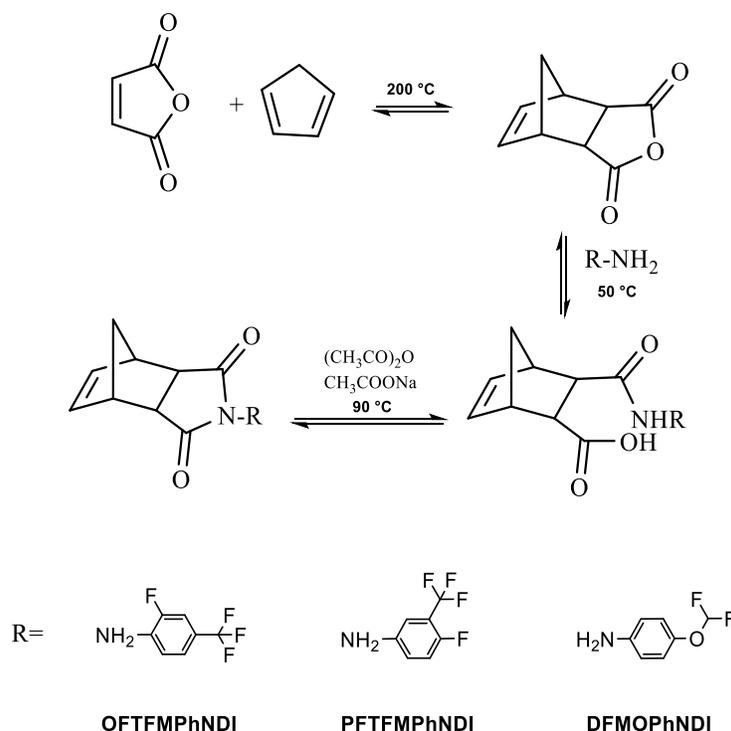
### Reagents

Maleic anhydride, dicyclopentadiene, 4-(difluoromethoxy)aniline, 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)aniline, 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, hydroquinone, and (1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro(phenylmethylene)(tricyclohexylphosphine) ruthenium (IV) were purchased from Sigma Aldrich. Acetic anhydride and anhydrous sodium acetate were received from J.T. Baker. Hydrochloric acid was purchased from Tecsiquim. All reagents were used as received from suppliers.

### Synthesis of monomers



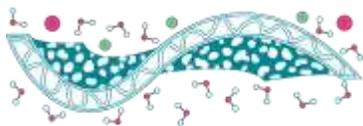
The synthesis of the monomers *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI), and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI) was carried out according to what is shown in Scheme 1.



**Scheme 1.** Synthesis of monomers OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI and DFMOPPhNDI.

### *Synthesis and Characterization of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA)*

A mixture of *exo*- (67%) and *endo*- (33%) norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was obtained via Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and maleic anhydride, 6.74 g (0.102 mol) of freshly distilled cyclopentadiene was slowly drip to a solution of 10.00 g (0.102 mol) of maleic anhydride in 30 mL of 1,2,4-trichlorobenzene at 200 °C. Once the addition was finished, the reaction mixture was kept in stirring preserving the temperature for 3 h, then cooled to room temperature and poured into 100 mL of *n*-hexane, keeping in stirring for 1 h. After this time, it was filtered under vacuum, the filtered solid is purified by recrystallizing it several times from toluene, obtaining the product in white crystals and with a melting point in a range of 130-133 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ(ppm) = 6.30 (*endo*) and 3.34 (*exo*) (2H, d), 3.52 (*endo*) and 3.45 (*exo*) (2H, t), 3.61 (*endo*) and 3.01 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.60 (*endo, exo*) (1H, d), 1.60-1.30 (*endo, exo*) (1H, d).



$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 171.63$  (*exo*) and  $171.40$  (*endo*) (C=O),  $137.89$  (*exo*) and  $135.49$  (*endo*) (C=C),  $52.70$  (*endo*),  $48.73$  (*exo*),  $47.04$  (*endo*),  $46.80$  (*exo*),  $46.04$  (*endo*),  $44.04$  (*exo*).

FT-IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3000$  (C=C-H str),  $2940$  (C-H str),  $2840$  (C-H str),  $1854$  (C=O),  $1767$  (C=O),  $1228$  (C-O str).

#### *Synthesis and Characterization of N-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI)*

0.92 g (5.58 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 1.00 g (5.58 mmol) of 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 55%. Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 1.15 g (3.35 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to  $90\text{ }^\circ\text{C}$  for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from ethanol and dried under vacuum. The monomer product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 86 % and a melting point in a range of  $179\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ .

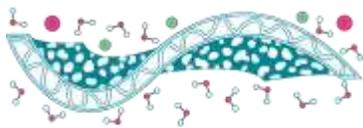
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 7.60\text{-}7.5$  (3H, m),  $6.40$  (2H, s),  $3.25$  (2H, t),  $2.78$  (2H, s),  $1.65\text{-}1.50$  (2H, m).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 175.64, 175.32, 158.40, 155.86, 137.89, 134.64, 133.29, 133.22, 132.95, 132.88, 126.85, 124.14, 123.17, 123.03, 121.69, 121.42, 121.40, 118.68, 114.52, 114.29, 77.32, 77.00, 76.69, 48.28, 45.80, 45.46, 42.94$ .

FT-IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3080$  (C=C-H arom),  $3000$  (C=C-H str),  $2880$  (C=C-H str),  $1785$  (C=O),  $1716$  (C=O),  $1528$  (C=C str),  $1393$  (C-N).

#### *Synthesis and Characterization of N-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI)*

1.00 g (6.09 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 1.09 g (6.09 mmol) of 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 98 %. Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried



out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 2.05 g (5.97 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from ethanol and dried under vacuum. The monomer product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 98 % and a melting point in a range of 201-202 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 7.60-7.2$  (3H, m), 6.40 (*exo*) and 6.25 (*endo*) (2H, s), 3.48 (*endo*) and 2.85 (*exo*) (2H, s), 3.51 (*endo*) and 3.40 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 176.56, 176.35, 159.93, 158.21, 138.08, 134.77, 132.32, 132.26, 132.05, 131.99, 128.00, 127.97, 127.93, 125.74, 125.71, 125.52, 125.49, 125.45, 124.75, 122.94, 121.14, 119.69, 119.60, 119.47, 119.37, 119.33, 119.28, 119.25, 119.15, 119.06, 119.02, 118.93, 117.92, 117.83, 117.78, 117.69, 77.35, 77.14, 76.93, 52.42, 47.96, 45.95, 45.91, 45.64, 43.13$ .

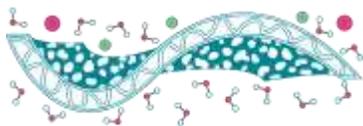
FT-IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3107 (C=C-H arom), 2998 (C=C-H str), 2888 (C=C-H str), 1779 (C=O), 1702 (C=O), 1511 (C=C str), 1384 (C-N).

#### *Synthesis and Characterization of N-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPhNDI)*

1.00 g (6.09 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 0.97 g (6.09 mmol) of 4-(difluoromethoxy)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 95%. Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 1.83 g (5.68 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from methanol and dried under vacuum. The monomeric product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 92 % and a melting point in a range of 140-142 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 7.30-7.10$  (4H, m), 6.5 (1H, t) (H-C-F<sub>3</sub>), 6.35 (*exo*) and 6.20 (*endo*) (2H, s), 3.49 (*endo*) and 2.80 (*exo*) (2H, s), 3.51 (*endo*) and 3.42 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

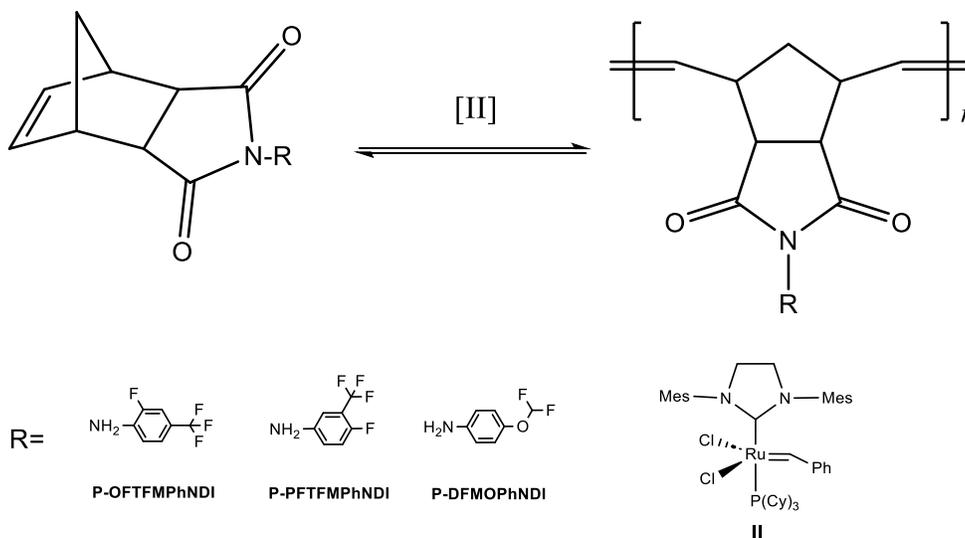
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 176.98, 176.76, 150.88, 138.07, 134.71, 129.04, 128.85, 128.25, 127.97, 120.23, 120.14, 117.52, 115.79, 114.07, 77.39, 77.17, 76.96, 52.35, 50.83, 47.93, 45.91, 45.86, 45.59, 43.07, 41.06$ .



FT-IR: ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3087 (C=C-H arom), 3004 (C=C-H str), 2897 (C=C-H str), 1777 (C=O), 1707 (C=O), 1520 (C=C str), 1381 (C-N).

### Polymer synthesis

The synthesis of polymers *p*-OFTFMPPhNDI, *p*-PFTFMPPhNDI and *p*-DFMOPPhNDI were carried out via ring opening metathesis polymerization (ROMP), using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride, as catalyst (II) (Scheme 2). The polymerization is carried out in glass vial under dry nitrogen atmosphere at 45 °C (*p*-DFMOPPhNDI) and 55 °C (*p*-OFTFMPPhNDI and *p*-PFTFMPPhNDI). Polymerizations were inhibited by adding a few drops of HCl and they were precipitated in a methanol, then, they were dried in a vacuum over at 40 °C.



**Scheme 2.** Synthesis of polymers *p*-OFTFMPPhNDI, *p*-PFTFMPPhNDI and *p*-DFMOPPhNDI.

#### Polymerization of OFTFMPPhNDI

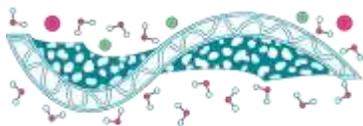
Monomer OFTFMPPhNDI (0.5 g, 1.54 mmol) and catalyst II (0.0013g, 0.00154 mmol) were stirred in 2.2 mL of 1,2-dichloroethane at 55 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-OFTFMPPhNDI was soluble in acetone, tetrahydrofuran, chloroform and dichloroethane.  $T_{d10} = 417$  °C, Tension essays:  $E = 2177$  MPa,  $\sigma = 61$  MPa.

#### Polymerization of PFTFMPPhNDI

Monomer PFTFMPPhNDI (0.5 g, 1.54 mmol) and catalyst II (0.0013g, 0.00154 mmol) were stirred in 2.2 mL of 1,2-dichloroethane at 55 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-PFTFMPPhNDI was soluble in acetone, tetrahydrofuran, chloroform and dichloroethane.  $T_{d10} = 427$  °C, Tension essays:  $E = 2310$  MPa,  $\sigma = 67$  MPa.

#### Polymerization of DFMOPPhNDI

Monomer DFMOPPhNDI (0.5 g, 1.64 mmol) and catalyst II (0.0014g, 0.00164 mmol) were stirred in 2.3 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-DFMOPPhNDI was



soluble in acetone, tetrahydrofuran and dichloroethane.  $T_{d10} = 436$  °C, Tension essays:  $E = 2036$  MPa,  $\sigma = 64$  MPa.

## Results y Discussions

NDA was obtained by the Diels-Alder reaction between maleic anhydride and cyclopentadiene. The Diels-Alder reaction is called cycloaddition [4 + 2] because a ring is formed by the insertion of the four  $\pi$  electrons into the diene (cyclopentadiene) with two pi electrons from the dienophile (maleic anhydride). The addition product of this reaction contains two new  $\sigma$  bonds and one new  $\pi$  bond. Depending on the type of coupling between both molecules it is possible to obtain two different stereoisomers. The *endo* isomer is kinetically favored, because the diene/dienophilic interaction resulting in this isomer has two possible interactions between the HOMO boundary orbitals of cyclopentadiene and the LUMO of maleic anhydride. The *exo* isomer or thermodynamic product is obtained at high temperatures.

The product of this reaction was obtained with a yield of 95 %, with a ratio of *endo* and *exo* isomers, of 33 % and 67 %; respectively. The content of both isomers in the NDA was determined from the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum (Figure 1), which shows the integrations of the olefin signals that appear at 6.34 ppm for *exo* and 6.30 for *endo*. There is also a difference in the signals corresponding to the hydrogens neighboring the double bond, these signals for the *exo* isomer appear at 3.45 ppm and 3.02 ppm, while for the *endo* these signals appear in a smaller range located at 3.52 ppm and 3.61 ppm, respectively.

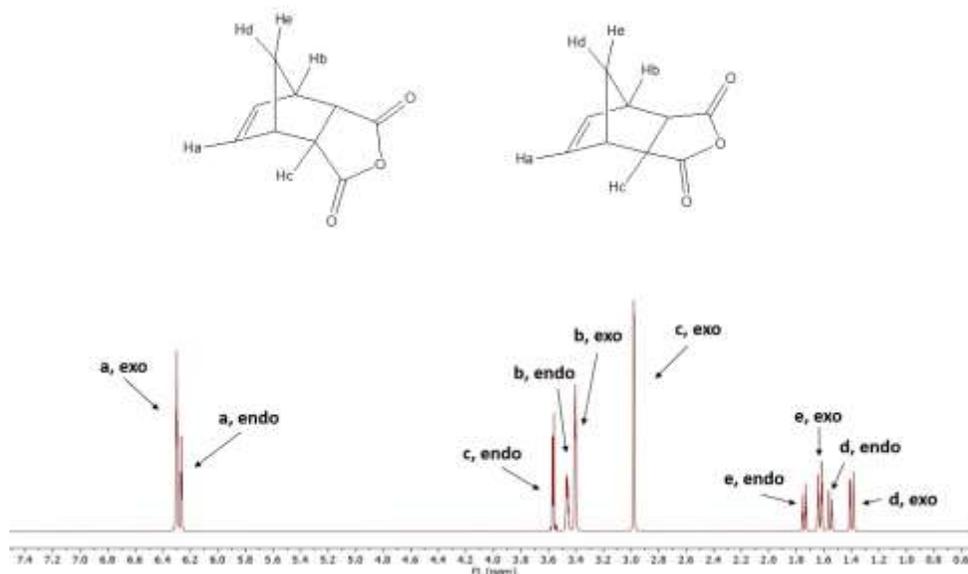
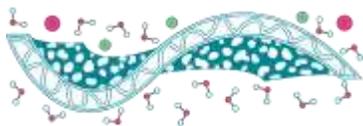


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of NDA.

The synthesis of the monomers was carried out through the reaction between *endo-exo-norbornen-3,5-dicarboxylic anhydride* and anilines: 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, 4-fluoro-3-



(trifluoromethyl) anilina and 4-(difluoromethoxy) aniline, obtaining in each case the corresponding monomer, *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI) and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI). In the first step, the anhydride dissolved in dichloromethane undergoes the opening of the cycle to form the corresponding amic acid. Then, in a second reaction step, the amic acid obtained is dehydrated in the presence of sodium acetate and acetic anhydride at temperature of 90 °C, causing the cyclization of the compound and leading the formation of the monomer with a functional group imide contained. The product obtained was purified by several recrystallizations from methanol, obtaining white crystals in all cases.

Table 1 shows the yields, melting temperatures and the percentage of obtaining the *exo* isomers of the synthesized monomers. The calculations of the percentage of obtaining the isomers *exo* was made by spectra of <sup>1</sup>H-NMR, in all cases the percentages are varied, due the precursor anhydride was obtained as a mixture of both isomers. On the other hand, yields also vary in each monomer, being lower for the OFTFMPPhNDI, in all cases the yield was above 50%. It is worth noting to mention that monomer OFTFMPPhNDI shows electron withdrawing groups by inductive effect in the *ortho* and *para* positions, these groups in these positions stabilize the resonant structures of aniline making the molecule more stable and therefore less reactive, so that the nucleophilic reaction with carbonyl is less favored.

**Table 1.** Yields, percentages of obtaining the *exo* isomer and melting point of the synthesized monomers.

	Monomer	Yield (%)	<i>Exo</i> (%)	M <sub>p</sub> (°C)
<b>OFTFMPPhNDI</b>		53	91	179-180
<b>PFTFMPPhNDI</b>		96	68	201-202
<b>DFMOPPhNDI</b>		92	89	140-142

### Polymer synthesis

Norbornene dicarboximides derived monomers were polymerized via ring opening metathesis (ROMP) using second generation Grubbs catalysts.

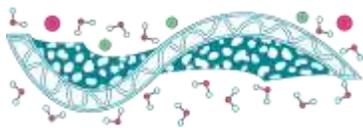
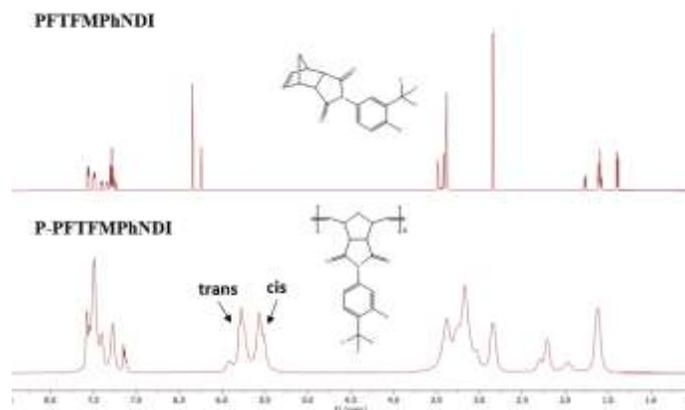
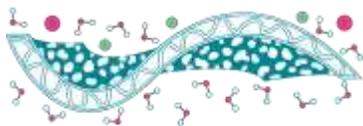


Table 2 shows the results of the polymerization of the monomers obtained. These reactions were developed using anhydrous 1,2-dichloromethane as solvent. The concentration of monomer used was 0.7 M, which was optimized considering that in the case of monomers with halogenated groups if high concentrations of monomer are used, the atoms with electron withdrawing character have a high probability of approaching to electrons of the double bond  $C = C$ , this generates a competition with the active metal center of the catalyst for the electronic density of that bond. Which, in consequence, hinders the coordination of cycloolefin with the metal center of the catalyst, inhibiting polymerization by metathesis. In addition, because the speed of these reactions is very high, our polymer could gel and hinder its processing. On the other hand, at very low concentrations of monomer the growing polymer chains will have greater mobility and will be able to interact both sides of the chain forming cycles which would stop the metathesis reaction.

**Table 2.** Results and reaction conditions for the polymerization of *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl) phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI) and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI).

No.	monomer	catalyst	T (°C)	t (h)	cis (%)	Yield (%)
1	OFTFMPPhNDI	Grubbs I	55	4	18	99
2	OFTFMPPhNDI	Grubbs II	55	2	50	97
3	PFTFMPPhNDI	Grubbs I	55	4	21	79
4	PFTFMPPhNDI	Grubbs II	55	2	47	99
5	DFMOPPhNDI	Grubbs I	45	4	20	90
6	DFMOPPhNDI	Grubbs II	45	2	59	95

The obtained  $^1\text{H-NMR}$  spectra shows similar signals to those found in the starting monomers (Figure 2). However slight differences can be observed in the signals corresponding to the double bond, appearing for the polymer, between 5.85 ppm and 5.40 ppm these two signals correspond to the *trans* and *cis* isomer respectively. In the region between 7.75 ppm and 6.50 ppm we can see the signals corresponding to the aromatic ring, between 3.50 and 2.50 ppm appear the signals corresponding to the protons neighboring the carbons of the carbonyls and vinyl carbons of the chain and finally between 2.50 and 1.20 ppm are the signals corresponding to the two protons located between the double bonds of the main polymer chain. For all cases the signals of the polymers have a much higher intensity than that of the corresponding monomers, resulting from the growth in the molecular weight of the polymers obtained.



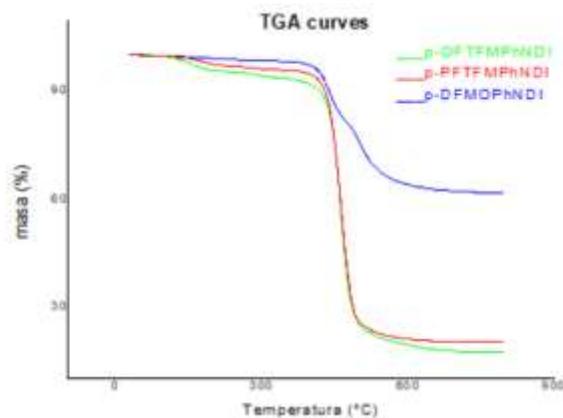
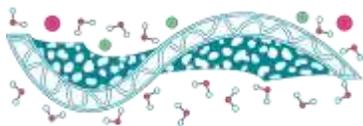
**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectra obtained for the monomer PFTFMPPhNDI and polymer *p*-PFTFMPPhNDI.

Table 3 shows results of the characterization of the physicochemical and thermodynamic properties of the polymers obtained.

**Table 4.** Physical properties of polymers.

Polymer	$T_{d10}$ (°C)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)
p-OFTFMPPhNDI	417	2177	61
p-PFTFMPPhNDI	428	2310	66
p-DFMOPhNDI	436	2036	65

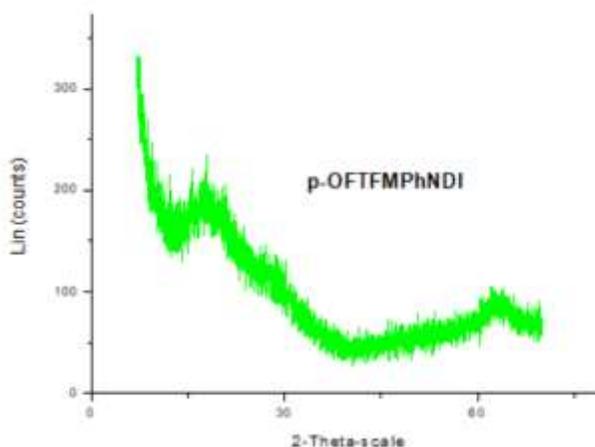
The evaluation of the thermal stability of the synthesized polymers shows high decomposition temperatures ( $T_{d10}$ ), similar for all polymers, ranging from 417 °C for p-OFTFMPPhNDI to 436 °C for p-DFMOPhNDI. In general, these polymers derived from fluorinated dicarboximides polynorbornen show great thermal stability, an essential result for possible industrial applications. Figure 3 shows the TGA curves for each polymer.



**Figure 3.** TGA curves for each polymer.

The mechanical properties were determined by stress-strain stress test on films of the synthesized polymers. For all polymers, similar results were obtained with maximum stress values greater than 60 MPa and elastic modulus greater than 2000 MPa, these values being higher than others obtained for similar polymers (Cruz Morales, 2017). These results show us that these polymers have a high resistance to deformation.

X-ray diffraction patterns for all polymers shows a characteristic diffraction pattern representative of amorphous materials, around 16 and 20 degrees of the  $2\theta$  axis (Figures 4, 5 and 6). This information suggests low packing efficiency promoted by the pendant groups in the polymer main chain.



**Figure 4.** X-ray diffraction of the polymer p-OFTFMPPhNDI.

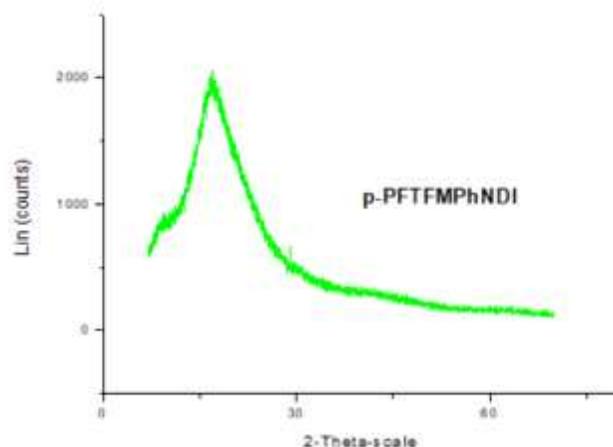
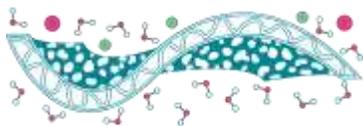


Figure 5. X-ray diffraction of the polymer p-PFTFMPPhNDI.

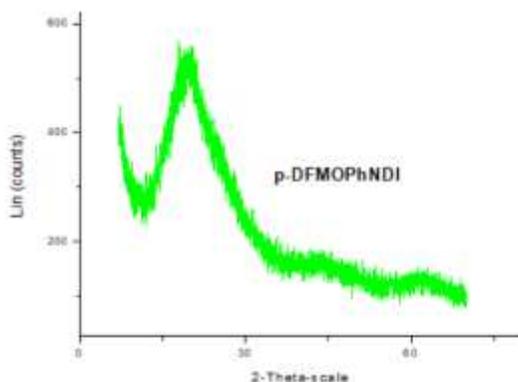


Figure 6. X-ray diffraction of the polymer p-DFMOPhNDI.

## Conclusions

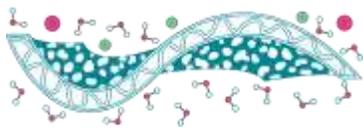
Membranes based on fluorinated polynorbornendicaboximides show good thermal stability, with  $T_{d10}$  values above 400 °C. Stress tests for all membranes showed values of maximum stresses to deformation above 60 MPa and elastic modulus values greater than 2000 MPa. Showing the high resistance to deformation of these materials.

## Acknowledgements

We thank to the National Council for Humanities, Science and Technology of Mexico CONAHCYT (B.M.P.T 1184226). J.A.C.M., acknowledges to the council (CONAHCYT) for the postdoctoral fellow provided.

**Funding:** Financial support is greatly appreciated from PAPIIT-UNAM and PAIP-UNAM through projects IN217023, and 5000-9160; respectively.

We thank to: Dr. Joel Vargas Ortega, M.C. Eliezer Hernandez Mecinas, M.C. Alejandrina Acosta,



and Miguel Ángel Canseco Martínez for their collaboration in this research.

## References

- Bandehali, S., Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Shirazian, S., Ramakrishna, S., 2021a. Biodegradable polymers for membrane separation. *Sep. Purif. Technol.* 269, 118731. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>
- Bandehali, S., Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Shirazian, S., Ramakrishna, S., 2021b. Biodegradable polymers for membrane separation. *Sep. Purif. Technol.* 269, 118731. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>
- Cruz Morales, J.A., 2017. Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorboren dicarboximidias (Doctoral). UNAM, Ciudad de Mexico.
- Tlenkopatchev, M., Vargas, J., Almaraz-Girón, M.A., López-González, M., Riande, E., 2005. Gas Sorption in New Fluorine Containing Polynorborenes with Imide Side Chain Groups. *Macromolecules* 38, 2696–2703. <https://doi.org/10.1021/ma0480751>
- Vargas, J., 2003. Síntesis de polimeros con alta temperatura de transición vítrea a partir de derivados de 7-oxanorbornileno (Tesis de Maestría). UNAM, Ciudad de Mexico.
- Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., Aguilar-Vega, M., 2007. Synthesis and gas permeability of new polynorborene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* 48, 6546–6553. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.064>
- Vargas, J., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., López-González, M., Riande, E., 2010. Gas transport in membranes based on polynorborenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J. Membr. Sci.* 361, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.007>
- Varlas, S., Lawrenson, S.B., Arkinstall, L.A., O'Reilly, R.K., Foster, J.C., 2020. Self-assembled nanostructures from amphiphilic block copolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Prog. Polym. Sci.* 107, 101278. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101278>