



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVAS
POLINORBORNÉN DICARBOXIMIDAS AROMÁTICAS
CON PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO*

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

CARLOS ALONSO RANGEL OSORNIO

ASESOR

DRA. MERCEDES GABRIELA TÉLLEZ ARIAS

CO-ASESOR

DR. JOEL VARGAS ORTEGA

MORELIA, MICHOACÁN

MAYO 2019



AGRADECIMIENTOS

Al Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto CB 239947 – Incorporación de Materias Primas Renovables en el Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos para Celdas de Combustible Tipo PEM. Agradezco al fondo SEP-CONACYT por la beca recibida con número de registro 27438.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106819 Desarrollo de nuevos polinorbornenos iónicos vía ROMP para la adsorción de iones metálicos pesados.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA103019 Desarrollo de nuevos materiales compuestos con base en polinorbornén dicarboximidias sulfonadas-montmorillonita modificada para membranas de intercambio iónico.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo donde me formé académicamente.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Morelia y Campus Ciudad Universitaria, por las facilidades otorgadas para realizar esta investigación en sus laboratorios de síntesis y caracterización.

Agradezco especialmente a Gerardo Cedillo Valverde, Karla Eriseth Reyes Morales, Adriana Tejeda Cruz y Eliezer Hernández Mecinas por su colaboración en las determinaciones de caracterización por RMN, Análisis Térmicos, Rayos X y ensayos mecánicos, respectivamente, realizadas en la UNAM durante el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán del Centro de Investigación Científicas de Yucatán, A.C. Unidad de Energía Renovables, por la determinación de la conductividad protónica de las membranas desarrolladas en este trabajo.

Resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en los siguientes congresos:

VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., “**Síntesis y Caracterización de una Nueva Polinorbornén Dicarboximida Fosforilada para Intercambio Iónico**”, Carlos A. Rangel Osornio, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Alejandro Onchi, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. Junio 2018.

VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A.C., “**Síntesis y Caracterización de Nuevas Polinorbornén Dicarboximidas Conteniendo Isómeros del Grupo Naftil**”, Karen A. Peñaloza, Isabel Ruíz, Arlette A. Santiago, Rosalía Cortés, Carlos A. Rangel Osornio, Joel Vargas. Junio 2018.

XXVII International Materials Research Congress. “**Synthesis and Characterization of New Polynorbornene Dicarboximides Bearing Aromatic Pendant Groups**”, Karen A. Peñaloza, Isabel Ruíz, Arlette A. Santiago, Rosalía Cortés, Carlos A. Rangel Osornio, Mercedes Gabriela Téllez Arias, Joel Vargas. Quintana Roo, México. Agosto 2018.

3rd Young Polymer Scientists Seminar, “**Synthesis and Gas Transport of New Polynorbornene Dicarboximides with Aromatic Pendant Groups**”, Karen A. Peñaloza, Isabel Ruíz, Arlette A. Santiago, Carlos A. Rangel Osornio, Mar López-González, Joel Vargas. Madrid, España. Octubre 2018.

1er Simposio de Materiales y 2do Coloquio de Investigación en Materiales. “**Synthesis and Characterization of New Aromatic Polynorbornene Dicarboximides with Ionic Transport Properties**”, Carlos A. Rangel Osornio, Alejandro Onchi, Mercedes Gabriela Tellez Arias, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. Abril 2019.

CONTENIDO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	12
ÍNDICE DE TABLAS	13
ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.....	14
RESUMEN	16
ABSTRACT	17
INTRODUCCIÓN	18
JUSTIFICACIÓN	20
OBJETIVO GENERAL	22
OBJETIVOS PARTICULARES.....	22
HIPÓTESIS	21
1 GENERALIDADES.....	23
1.1 Metátesis de Olefinas.....	23
1.2 Sistemas Catalíticos.....	24
1.3 Polimerización por Metátesis con Apertura de Anillo	26
1.4 Membranas Poliméricas.....	27
1.5 Membranas de Intercambio Protónico.....	29
1.6 Celdas de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico.....	34

2. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Planificación	36
2.2 Reactivos.....	37
2.3 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico	39
2.4 Síntesis de monómeros.....	40
2.4.1 Síntesis del monómero 1a.....	40
2.4.2 Síntesis del monómero 1b.....	41
2.5 Síntesis de polímeros	42
2.5.1 Polimerización del monómero 1a	42
2.5.2 Polimerización del monómero 1b	43
2.6 Modificación Química del polímero 2a	44
2.6.1 Hidrogenación del polímero 2a.....	44
2.6.2 Preparación de sulfato de acetilo	45
2.6.3 Sulfonación del polímero 2a	45
2.7 Preparación de membranas poliméricas	46
2.8 Métodos de caracterización.....	47
2.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo	47
2.8.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	47
2.8.3 Difracción de Rayos X.....	47
2.8.4 Análisis Termomecánico	48

2.8.5 Análisis Termogravimétrico	48
2.8.6 Módulo de Young y Resistencia a la Tensión.....	48
2.8.7 Densidad	48
2.8.8 Fracción de Volumen Libre (<i>FFV</i>)	48
2.8.9 Porcentaje de Absorción de Agua (<i>%W_u</i>).....	49
2.8.10 Capacidad de Intercambio Iónico (<i>IEC</i>).....	50
2.8.11 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	51
3 RESULTADOS Y DISCUSIONES	53
4 CONCLUSIONES.....	77
5 RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS.....	79
ANEXO.....	84

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

A	Área de la membrana
Å	Armstrong
ASTM	American Society of Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflection (Reflectancia Total Atenuada)
BAM3G	Ballard Advanced Materials 3th Generation
BHT	3,5-di-tert-4-butil-hidroxitolueno
C	Solubilidad en caliente
CDCl₃	Cloroformo deuterado
cm	Centímetros
d	Distancia promedio entre cadenas poliméricas
DCM	Diclorometano, cloruro de metileno
DCNM-NBSC-DCPD	Norbornen-5,6-dicarboxilato de dimetilo; cloruro de 4-norbornenilbencensulfonilo; dicitlopentadieno
DMAc	<i>N, N</i> -Dimetilacetamida
DMF	<i>N, N</i> -Dimetilformamida
DMF-d₇	<i>N, N</i> -Dimetilformamida deuterada
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
DMSO-d₆	Sulfóxido de dimetilo deuterado
DRX	Difracción de Rayos X
E	Módulo de Young
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica)

EPDM	Etileno propileno dieno tipo M
F	Solubilidad en frío
FFV	Fractional Free Volume (Fracción de Volumen Libre)
FT-IR	Fourier-transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier)
g	Gramos
h	Horas
HCl	Ácido clorhídrico
Hz	Hertz (1/s o s ⁻¹)
IEC	Ion-exchange Capacity (Capacidad de Intercambio Iónico)
kV	Kilovolts
L	Espesor de la membrana
M	Molaridad
mA	Miliamperios
min	Minutos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
mmol	Milimol
n	Número entero
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NDA	Anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico
NHC	Carbeno N-heterocíclico

NMP	N-metil-2-pirrolidona
PEM	Proton-exchange Membrane (Membrana de Intercambio Protónico)
pH	Potencial de hidrogeniones
PNDI	Poli(norbornén-5,6-dicarboximida)
ppm	Partes por millón
R₀	Resistencia de la membrana
ROMP	Polimerización por metátesis con apertura de anillo
S	Siemens
s	Segundos
SD	Sulfonation Degree (Grado de Sulfonación)
SPEEK	Poliéter éter cetona sulfonada
T_d	Temperatura de descomposición
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TMA	Análisis termomecánico
V	Volumen específico Volts
V₀	Volumen ocupado específico
V_w	Volumen de Van der Waals
W_{Húmedo}	Peso húmedo
W_{Seco}	Peso seco
θ	Ángulo
λ	Longitud de onda

ρ	Densidad
σ	Conductividad protónica
σ_u	Resistencia a la tensión
%W _U	Porcentaje de absorción de agua
°C	Grados centígrados
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono-13.
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón (hidrógeno-1)
1a	<i>N</i> -4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida
1b	<i>N</i> -4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida
2a	Poli(<i>N</i> -4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida)
2b	Poli(<i>N</i> -4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida)
3a	Poli(<i>N</i> -4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida) hidrogenado
4a	Poli(<i>N</i> -4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida) sulfonado

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del Nafion®.....	30
Figura 2. Otros polímeros iónicos estudiados para PEM.....	31
Figura 3. Estructura química del EPDM sulfonado.....	32
Figura 4. Polinorbornén dicarboximida conteniendo grupo sulfónico.....	32
Figura 5 Polinorbornén dicarboximida conteniendo grupos fluorosulfonados.....	33
Figura 6 Estructura química del polímero DCNM-NBSC-DCPD.....	33
Figura 7. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.....	34
Figura 8. Preparación de las membranas poliméricas.....	47
Figura 9. Determinación del porcentaje de absorción de agua.....	49
Figura 10. Determinación de la capacidad de intercambio iónico.....	50
Figura 11. Determinación de la conductividad protónica.....	52
Figura 12. Imagen fotográfica de (A) monómero 1a y (B) polímero 2a	54
Figura 13. Imagen fotográfica de (A) monómero 1b y (B) polímero 2b	54
Figura 14. Imagen fotográfica de (A) polímero hidrogenado 3a y (B) polímero sulfonado 4a	55
Figura 15. Imágenes fotográficas de (A) polímero 2a , (B) polímero hidrogenado 3a , (C) polímero sulfonado 4a y (D) polímero 2b	56
Figura 16. Espectro de FT-IR del monómero 1a	57
Figura 17. Espectro de FT-IR del polímero 2a	58
Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero 1b	58
Figura 19. Espectro de FT-IR del polímero 2b	58
Figura 20. Espectro de FT-IR del polímero hidrogenado 3a	59
Figura 21. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado 4a	59

Figura 22. Espectro de ^1H -RMN del monómero 1a	60
Figura 23. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero 1a	61
Figura 24. Espectro de ^1H -RMN del monómero 1b	61
Figura 25. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero 1b	62
Figura 26. Espectro de ^1H -RMN del polímero 2a	63
Figura 27. Espectro de ^1H -RMN del polímero 2b	63
Figura 28. Espectro de ^1H -RMN del polímero parcialmente hidrogenado 3a	64
Figura 29. Espectro de ^1H -RMN del polímero sulfonado 4a	65
Figura 30. Espectro de Rayos X del polímero 2a	66
Figura 31. Espectro de Rayos X del polímero 4a	66
Figura 32. Espectro de Rayos X del polímero 2b	67
Figura 33. TGA del polímero 2a	68
Figura 34. TGA del polímero parcialmente hidrogenado 3a	68
Figura 35. TGA del polímero sulfonado 4a	69
Figura 36. TGA del polímero 2b	69
Figura 37. TMA del polímero 2a	70
Figura 38. TMA del polímero sulfonado 4a	71
Figura 39. TMA del polímero 2b	71

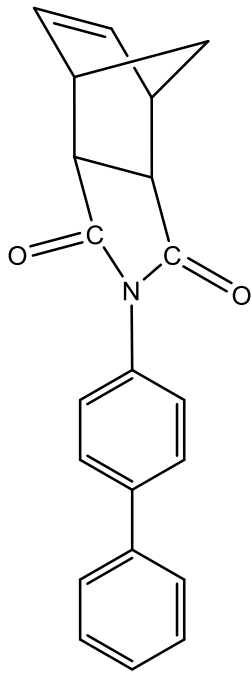
ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacciones de metátesis de olefinas. (1) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP); (2) Metátesis con cierre de anillo (RCM); (3) Metátesis acíclica de dienos (ADMET) (4) Metátesis cruzada (CM)	23
Esquema 2. Síntesis de catalizador con base en rutenio.	25
Esquema 3. Síntesis de catalizador de Grubbs de 1ra generación.	25
Esquema 4. Síntesis de catalizador de Grubbs de 2da generación.	26
Esquema 5. Mecanismo de la ROMP con catalizador de Grubbs de segunda generación.....	27
Esquema 6. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (NDA).	40
Esquema 7. Síntesis de los monómeros 1a y 1b	42
Esquema 8. Polimerización vía ROMP de los monómeros 1a y 1b	44
Esquema 9. Hidrogenación del polímero 2a	45
Esquema 10. Sulfonación del polímero 2a	46

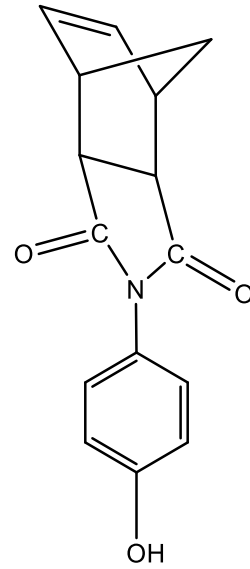
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Procesos de separación con membranas.	28
Tabla 2. Avances históricos en membranas de intercambio protónico.	31
Tabla 3. Reactivos usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.	37
Tabla 4. Disolventes usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.	38
Tabla 5. Rendimiento en peso y temperaturas de fusión de monómeros sintetizados.	53
Tabla 6. Solubilidad de los polímeros sintetizados.	56
Tabla 7. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros sintetizados.	72
Tabla 8. Algunas propiedades físicas de los polímeros sintetizados.	73
Tabla 9. Valores de %W _U , IEC y σ de los polímeros sintetizados, de otros polinorbornenos reportados y del Nafión 117.....	75

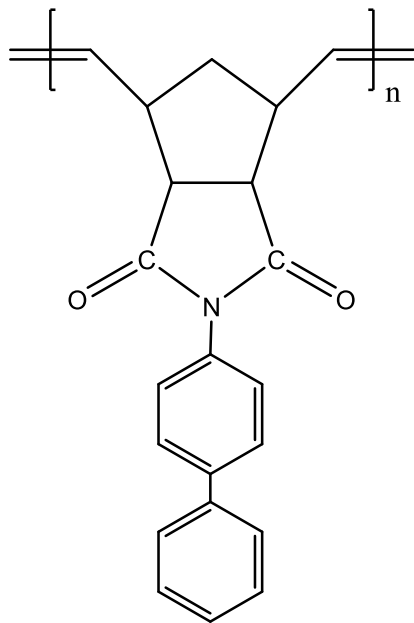
ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS



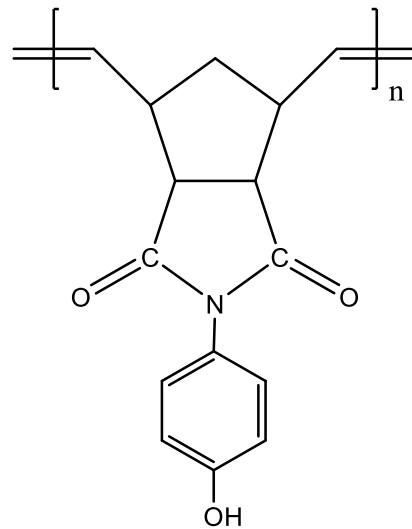
Monómero 1a



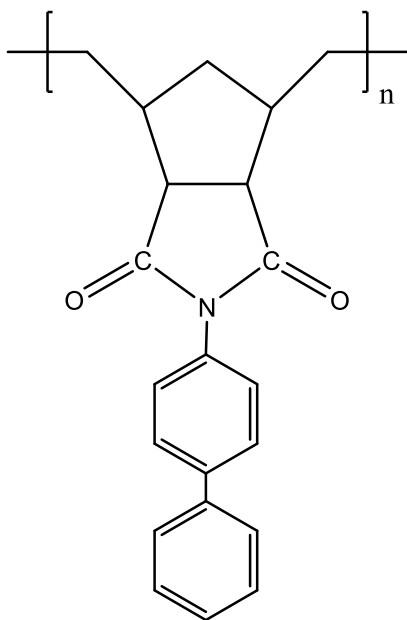
Monómero 1b



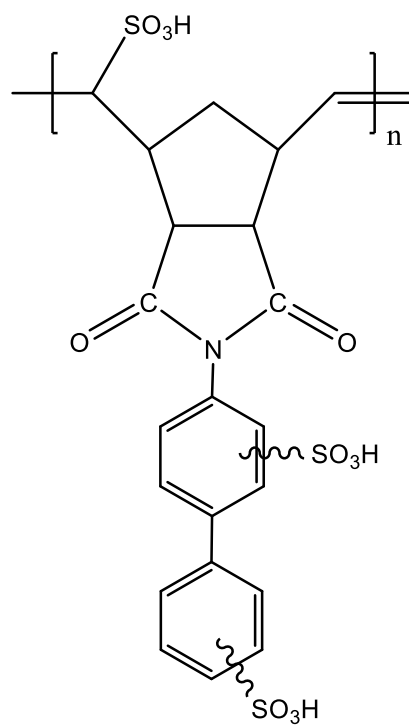
Polímero 2a



Polímero 2b



Polímero hidrogenado **3a**



Polímero sulfonado **4a**

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis y polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) de los nuevos monómeros *N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1a**) y *N*-4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida (**1b**).

La síntesis de los monómeros se llevó a cabo mediante la reacción del anhídrido norbornen-5,6-dicarboxílico (**NDA**) con 4-aminobifenil y 4-aminofenol, respectivamente. El **NDA** es preparado a partir de anhídrido maleico y dicitopentadieno de acuerdo con la metodología previamente reportada. A continuación, la polimerización de los monómeros **1a** y **1b** se llevó a cabo utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación para obtener los nuevos polialquenameros poli(*N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2a**) y poli(*N*-4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida) (**2b**), respectivamente. Posteriormente, el polímero **2a** fue sometido tanto a una hidrogenación utilizando *p*-toluensulfonil hidrazida como a una sulfonación utilizando sulfato de acetilo.

Los nuevos monómeros y polímeros fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 (¹H-RMN y ¹³C-RMN), difracción de rayos X (DRX), análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, entre otros.

A partir de estos materiales fueron preparadas membranas poliméricas densas por el método de disolución-evaporación en DMAc y DMF, respectivamente, para determinar su capacidad de intercambio iónico (*IEC*), porcentaje de absorción de agua (%*W_u*) y conductividad protónica (σ), entre otras.

Palabras Clave: ROMP, Metátesis, Polielectrolito, Membrana, Celda de Combustible

ABSTRACT

This work reports on the synthesis and ring opening metathesis polymerization (ROMP) of the new monomers *N*-4-biphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide (**1a**) and *N*-4-phenol-norbornene-5,6-dicarboximide (**1b**).

The synthesis of the monomers was carried out by reaction of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (**NDA**) with 4-aminobiphenyl and 4-aminophenol, respectively. The **NDA** was prepared from maleic anhydride and dicyclopentadiene by the methodology previously reported. Afterwards, the polymerization of monomers **1a** and **1b** was carried out using 2nd generation Grubbs catalyst to obtain the new polymers poly(*N*-4-biphenyl-norbornene-5,6-dicarboximide) (**2a**) and poly(*N*-4-phenol-norbornene-5,6-dicarboximide) (**2b**), respectively. Subsequently, polymer **2a** was submitted to both a hydrogenation using *p*-toluenesulfonyl hydrazide and a sulfonation using acetyl sulfate.

The new monomers and polymers were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹H-NMR and ¹³C-NMR), X-ray diffraction (XRD), thermomechanical analysis (TMA), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical stress-strain tests, among others.

Dense polymer membranes were prepared with these materials by dissolution-evaporation method in DMAc and DMF, respectively, to determine their ion-exchange capacity (*IEC*), water uptake percentage (*%Wu*) and proton conductivity (σ), among others.

Key Words: ROMP, Metathesis, Polyelectrolyte, Membrane, Fuel Cell

INTRODUCCIÓN

Un polímero es una macromolécula compuesta de la unión de unidades repetitivas llamadas monómeros. Los polímeros están presentes en la naturaleza como el almidón, la celulosa, el ADN, entre muchos otros. Los polímeros sintéticos, por otra parte, comenzaron a desarrollarse a partir del siglo XIX y desde entonces han tenido gran impacto, estando presentes en casi todos los dispositivos electrónicos, utensilios y herramientas de uso diario.

En general, los polímeros se clasifican de diferentes maneras, de acuerdo con:

- Su tipo de reacción: adición o condensación.
- El crecimiento de la macromolécula: Crecimiento de la cadena o crecimiento por etapas.
- Su estructura: Lineal, ramificada, entrecruzada, escalera, estrella o dendrímero.
- Sus propiedades: Termoplástico, termoestable o elastómero.

Un tipo de reacción poco conocida, pero de gran importancia, es la *metátesis de olefinas*, la cual es una reacción donde ocurre un cambio de posición entre dos grupos alquílenos. Esta reacción surgió por primera vez en los años 50 y era utilizada para convertir propileno en una mezcla de 2-buteno y etileno, este proceso se conocía como *triolefina de Phillips* y utilizaba una mezcla de óxidos de aluminio y molibdeno como catalizador. Años más tarde se continuaron desarrollando catalizadores más eficientes y versátiles. Una de las aplicaciones de esta reacción es la *polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP)*, la cual se ve favorecida en anillos bicíclicos como el norborneno, siendo una reacción exotérmica y con tendencia natural a la formación de productos debido a que se libera la tensión del anillo.

Dentro de las muchas aplicaciones de los polímeros se encuentra su aplicación como membranas. Una membrana es una barrera que separa dos fases permitiendo el paso selectivo de especies químicas dependiendo de sus propiedades. Los principales procesos con membranas son:

- Microfiltración
- Ultrafiltración
- Ósmosis inversa
- Electrodiálisis
- Diálisis
- Separación de gases
- Pervaporación

La electrodiálisis es un proceso utilizado para la separación de iones en disoluciones acuosas a través de membranas de intercambio iónico. Estas membranas de intercambio iónico también son utilizadas como electrolito en celdas de combustible para el transporte selectivo de iones. Las celdas de combustible son una tecnología que ha ganado interés recientemente para la generación de energía. Esta tecnología llamó la atención debido a que la energía es generada a partir de la reacción electroquímica entre el hidrógeno y el oxígeno teniendo como único producto el agua, lo cual lo hace un sistema de cero emisiones de efecto invernadero.

JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de nuestra sociedad requiere de la conversión y el almacenamiento de energía, siendo un recurso de gran importancia a nivel global. Actualmente dependemos de combustibles fósiles agotables y representa un desafío para la Ingeniería Química utilizarlos con eficiencia y buscar un reemplazo para futuro.

Una de las tecnologías que se ha desarrollado en los últimos años son las celdas de combustible, las cuales proporcionan energía a través de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno para formar agua. Por tanto, esta fuente de energía es una energía limpia al no liberar productos contaminantes a la atmósfera como son los derivados del petróleo que producen CO₂, un gas de efecto invernadero.

Dentro de los tipos de celda de combustible se encuentran las que operan con membranas poliméricas de intercambio protónico (PEM), las cuales trabajan como electrolito, como separadores de gases y son impermeables al transporte de electrones (aislante), lo cual les da una ventaja sobre otras celdas. Otras ventajas son su mayor densidad de potencia y menor costo de operación, además de operar a temperaturas más bajas lo cual disminuye riesgos.

El material que hasta el momento ha probado mejor rendimiento aplicado en celdas de combustible es el Nafion®, el cual tiene una estructura perfluorosulfónica. Este material ha sido estudiado exhaustivamente y modificado a partir de su invención. Sin embargo, las principales desventajas del Nafion® son su alto costo económico y baja conductividad protónica a elevadas temperaturas, lo cual da la pauta para la búsqueda de materiales alternos.

Por lo tanto, el presente estudio consiste en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos iónicos con base en polinorbornén dicarboximidias aromáticas que exhiban propiedades de intercambio iónico y termo-mecánicas comparables con las del Nafion y por lo tanto puedan ser considerados como materiales candidatos para la elaboración de PEMs.

HIPÓTESIS

Se espera que la adición de grupos sulfónicos en la estructura química de polinorbornén dicarboximidas inducirá en estos materiales propiedades iónicas que podrían permitir su aplicación como membranas de intercambio protónico (PEM) en celdas de combustible y que un aumento en la concentración de los grupos sulfónicos por unidad repetitiva constitucional del polímero resultará a su vez en una mejora de las propiedades de intercambio protónico de la membrana polimérica. Por otro lado, se espera que el poli(*N*-4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida), al contener un protón ácido intercambiable proveniente del grupo fenólico podría exhibir propiedades de intercambio iónico adecuadas para su aplicación como PEM.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nuevas polinorbornén dicarboximidas aromáticas con propiedades de intercambio iónico.

OBJETIVOS PARTICULARES

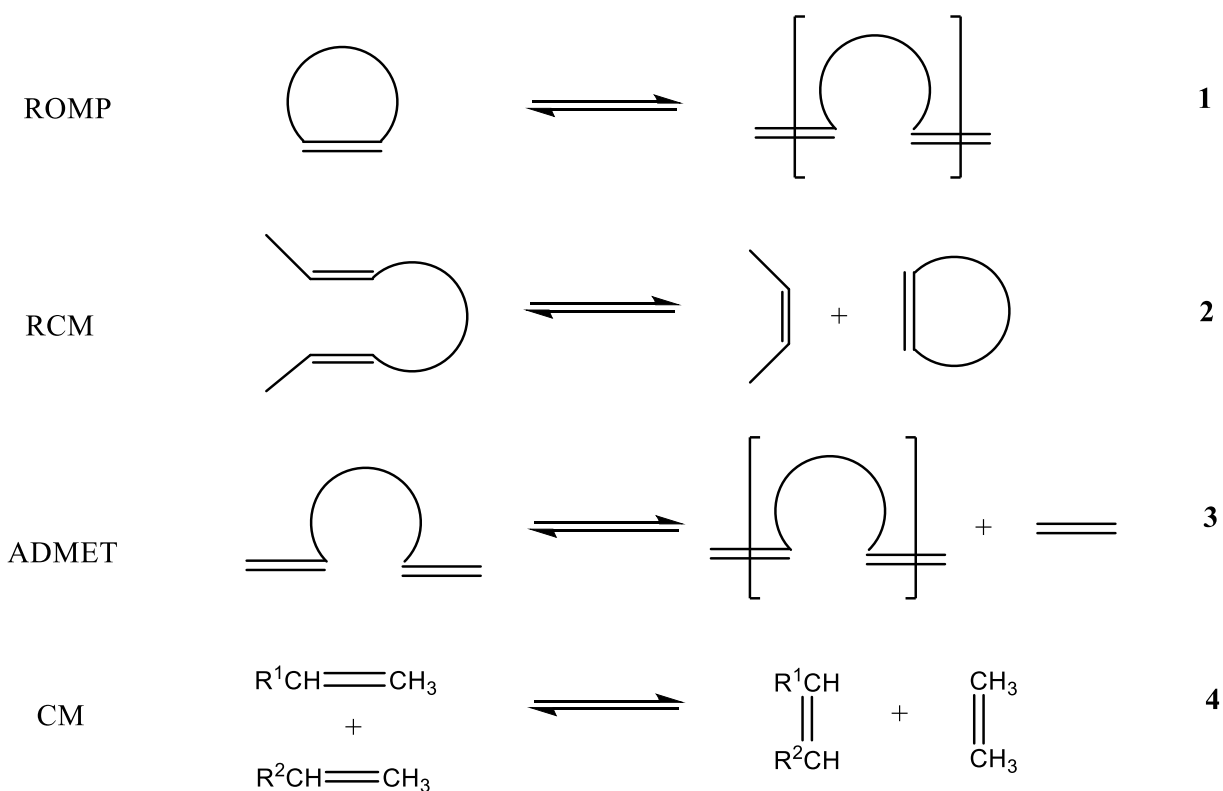
- Efectuar la síntesis del monómero *N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida (**1a**) y el monómero *N*-4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida (**1b**) a partir de las reacciones de 4-aminobifenil y 4-aminofenol con el anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico, respectivamente.
- Llevar a cabo la polimerización vía metátesis con apertura de anillo (ROMP) los monómeros **1a** y **1b**, utilizando el catalizador de Grubbs de 2ª generación con base en rutenio.
- Modificar químicamente el poli(*N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida) mediante la hidrogenación de los dobles enlaces de la cadena principal con *p*-toluensulfonil hidrazida.
- Emplear el sulfato de acetilo como agente sulfonante para modificar químicamente el sustituyente aromático del poli(*N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida).
- Preparar membranas poliméricas densas a partir de los nuevos polímeros mediante el método de disolución-evaporación.
- Caracterizar los nuevos polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (¹H, ¹³C-RMN), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), difracción de rayos X (DRX) y pruebas mecánicas de esfuerzo-deformación, entre otros.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (*IEC*), la absorción de agua (*W_U*) y conductividad protónica (σ) de las membranas obtenidas a partir de las polinorbornén dicarboximidas iónicas.

1 GENERALIDADES

1.1 Metátesis de Olefinas

La palabra **metátesis** se deriva del griego *μετατίθημι*, *meta* (cambio) y *tithémi* (lugar). En química hace referencia al intercambio de átomos entre dos moléculas. En química de olefinas describe el intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces [1].

La metátesis de olefinas tiene sus orígenes a mediados de los años 50's, debido a la búsqueda de nuevas reacciones y transformación de olefinas, mediante la aplicación de compuestos de metales de transición como catalizadores mezclados con otros reactivos [2]. En el **Esquema 1** se presentan las reacciones principales de la metátesis.



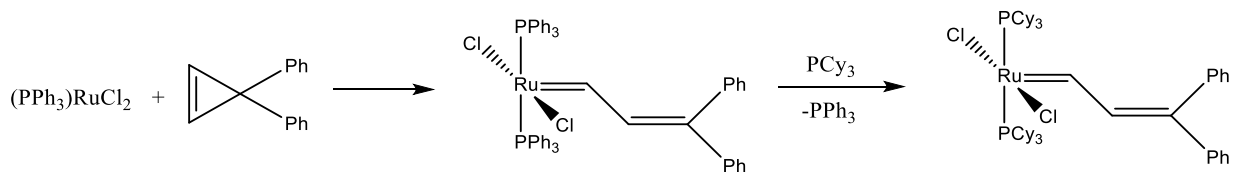
Esquema 1. Reacciones de metátesis de olefinas. (1) Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP); (2) Metátesis con cierre de anillo (RCM); (3) Metátesis acíclica de dienos (ADMET) (4) Metátesis cruzada (CM)

Las investigaciones de Robert H. Grubbs, Yves Chauvin y Richard R. Schrock, galardonados con el premio Nobel de Química en el 2005, aportaron los conocimientos para entender el mecanismo de la metátesis de olefinas, las cuales se basan en un mecanismo en presencia de metaciclobutanos y complejos de carbeno como intermediarios. Otras investigaciones dieron lugar a la ROMP de norbornenos, originando el estudio del comportamiento de catalizadores en la metátesis de olefinas cíclicas y su polimerización por esta vía [3-7].

1.2 Sistemas Catalíticos

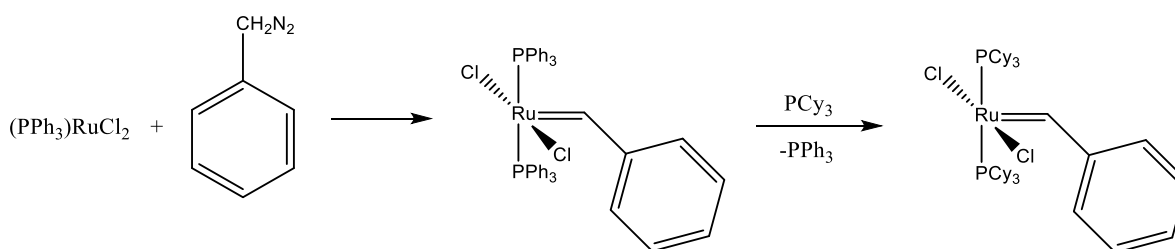
A mediados de los años 80's, se iniciaron investigaciones en el desarrollo de nuevos catalizadores con base en rutenio [8]. Estudios hechos por Bruce Novak demostraron que la actividad catalítica del rutenio se veía favorecida por olefinas tensionadas como lo son los derivados del 7-oxanorborneno [9]. Estas observaciones marcaron la pauta para la síntesis de nuevos sistemas catalíticos.

A partir de entonces, se continuaron investigaciones como los trabajos de SonBihn T. Nguyen et al, quienes estudiaron la reacción de un complejo de rutenio II y trifenilfosfano con difenilciclopropeno, dando como resultado el complejo bis(trifenilfosfano) diclororutenio alquilideno, un catalizador competente para la catálisis de olefinas tensionadas [10]. Buscando mejorar este sistema catalítico, Nguyen y Grubbs encontraron que la sustitución del grupo trifenilfosfano por trihexilfosfano eliminaba esta restricción para la polimerización de olefinas no tensionadas [11], haciendo que el complejo fuera más electrofílico y, por tanto, mejorara su actividad catalítica (**Esquema 2**) [12]. A pesar de obtener mejores resultados, dicho catalizador no era viable para producir a grandes escalas debido a las condiciones de reacción.



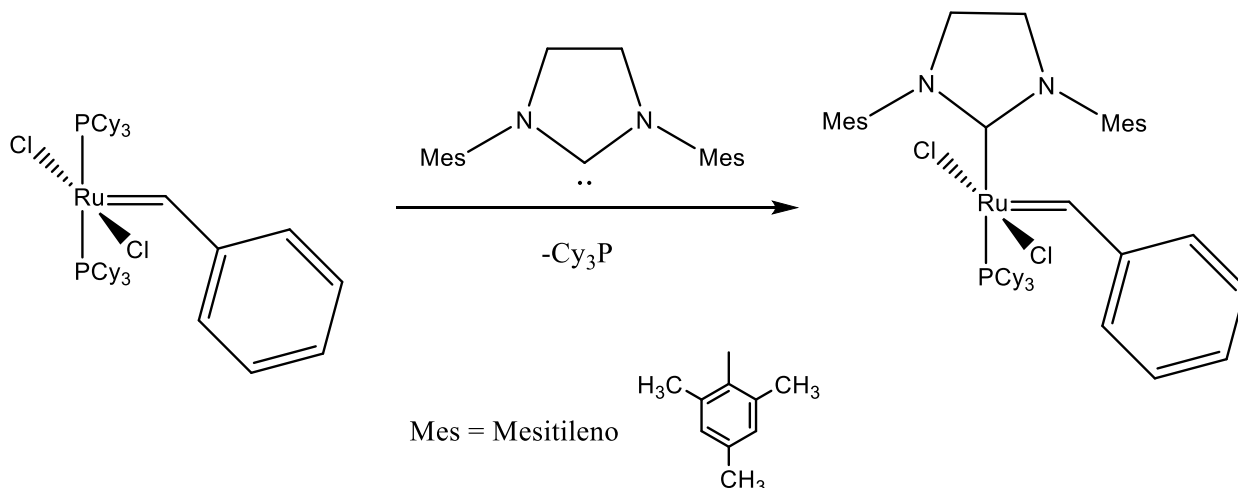
Esquema 2. Síntesis de catalizador con base en rutenio.

Por otro lado, Peter Schwab et al, modificaron el catalizador desarrollado por Nguyen, sustituyendo en la reacción el difenilciclopropeno por fenildiazometano para desarrollar un nuevo catalizador con mayor actividad [13,14], reconocido como catalizador de Grubbs de 1ra generación (**Esquema 3**).



Esquema 3. Síntesis de catalizador de Grubbs de 1ra generación.

La siguiente generación de catalizador de Grubbs se basa en la inserción de un carbeno *N*-heterocíclico (NHC) a la estructura del complejo con base en rutenio. Sheng Ding et al sintetizaron un catalizador con un ligando de NHC lo cual mejoró tanto la actividad como la estabilidad en comparación a aquellos con ambos ligandos de fosfina (**Esquema 4**) [15]. Esta última generación demostró que este sistema con ligando de NHC posee una mayor habilidad de donar enlaces sigma y un mayor efecto *trans*, las cuales son características importantes para la actividad del catalizador [8].



Esquema 4. Síntesis de catalizador de Grubbs de 2da generación.

1.3 Polimerización por Metátesis con Apertura de Anillo

La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) es un proceso inducido por un alquilideno de metal de transición en el cual el doble enlace de una olefina cíclica (el sitio más estable) es intercambiado para formar una cadena de polímero creciente. El grado de polimerización depende altamente de la temperatura, la concentración del monómero, la configuración *cis/trans* del doble enlace dentro de la estructura del polímero, el disolvente, tiempo de reacción y la estereoquímica del monómero [16].

Esta polimerización se lleva a cabo mediante el mecanismo del **Esquema 5** [17]. La reacción es iniciada por la disociación del ligando trihexilfosfano, el cual deja un lugar vacante para la olefina cíclica donde, una vez en coordinación con el complejo de rutenio, se forma un intermediario denominado “*metalciclobutano*” por cicloadición [2+2], en donde se realiza un intercambio de enlaces sigma. La propagación de la reacción continúa debido a que el sitio vacante continúa activo, esto quiere decir que es una reacción viviente.

Tabla 1. Procesos de separación con membranas.

Proceso	Tipo de membrana	Material permeable	Material retenido	Fuerza impulsora	Aplicaciones
Microfiltración	Microporosa 0.1 – 10 μm	Agua, solutos disueltos	Sólidos suspendidos, bacterias	Diferencia de presión 5 – 50 psi	Remoción de sólidos suspendidos, bacterias en fármacos, industria electrónica.
Ultrafiltración	Microporosa 1 – 100 μm	Agua, sales disueltas	Macromoléculas, coloides	Diferencia de presión 20 – 100 psi	Remoción de material coloide de aguas residuales, corrientes de proceso alimenticio
Ósmosis inversa	Densas	Agua	Sales disueltas	Diferencia de presión 100 – 1000 psi	Agua potable a partir de agua salada, salobre, subterránea; producción de agua ultra pura para la industria electrónica y farmacéutica
Electrodialisis	Película con carga eléctrica	Agua	Iones	Diferencia de voltaje 1 – 2 V	Agua potable a partir de agua salobre, algunas aplicaciones industriales.
Diálisis	Microporosa	Sales disueltas, gases disueltos	Sangre	Diferencia de concentración	Tratamientos médicos.
Separación de gases	Densas	Gases y vapores permeables	Gases y vapores impermeables	Diferencia de presión 100 – 1000 psi	Separación de nitrógeno del aire, hidrógeno de respiraderos petroquímicos, dióxido de carbono del gas natural.
Pervaporación	Densas	Micro- solutos y solventes permeables	Micro-solutos y solventes impermeables	Presión de vapor 1 – 10 psi	Deshidratación de disolventes (p.e. etanol)

1.5 Membranas de Intercambio Protónico

Las membranas de intercambio protónico (PEMs) juegan un papel preponderante en el desarrollo de nuevos dispositivos prometedores para conversión de energía electroquímica. La tecnología con base en las PEMs ha probado suficiente rendimiento y durabilidad para competir con tecnologías alternas de conversión de energía y, asimismo, es un sistema de generación de energía amigable con el ambiente [22]. Además de tener otras aplicaciones como en la desalinización del agua de mar y agua salobre, tratamiento de efluentes industriales, concentración o separación de comida y productos farmacéuticos con presencia de especies iónicas, en la fabricación de productos químicos básicos de alta pureza, etc. [23,24]

Cualquiera que sea la aplicación de las PEMs, estos materiales tienen que presentar una alta conductividad, alta permeoselectividad, impermeabilidad del combustible y oxidante, impermeabilidad de electrones, buenas propiedades mecánicas y una alta estabilidad química [25]. Por lo tanto, el reto consiste en mejorar estas membranas en sus propiedades mecánicas, conductividad y estabilidad térmica.

Las PEMs usualmente son polímeros que pueden funcionalizarse con grupos sulfónicos (-SO₃H), grupos carboxilo (-COOH), grupos fosfato (-PO₃H₂), y grupos *orto* fosfóricos (-PO₂H₂) los cuales confieren la propiedad de conductividad deseada. Sin embargo, se prefiere funcionalizar con grupos sulfónicos debido a que tienen la propiedad de ser mayor donadores de protones [26].

El polímero más conocido y estudiado aplicado comercialmente como PEM es el Nafion® desarrollado por DuPont Co. (**Figura 1**) donde $6 \leq x \leq 13$ y $y \geq 1$. Este copolímero contiene una estructura perfluorosulfónica la cual presenta una excelente estabilidad química y física, buenas propiedades mecánicas y buena conductividad protónica. Sin embargo, su costo es muy elevado y debido a esto se continúa con la búsqueda de materiales alternos.

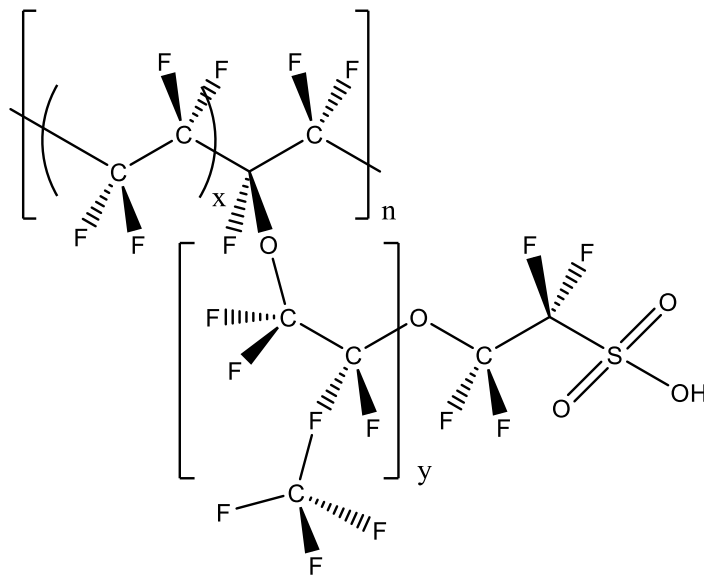


Figura 1. Estructura química del Nafion®.

A partir de este material se han realizado estudios modificando su estructura química y tamaño para mejorar su densidad de potencia [27]. Otros polímeros perfluorosulfonados como el Flemion® y Aciplex®, parcialmente fluorados como el BAM3G de Ballard y no fluorados como el SPEEK, estudiados para aplicación como PEMs son mostrados en la **Figura 2**.

Los ionómeros aromáticos fueron los primeros candidatos para PEMs, pero fueron reemplazados debido a su baja duración de operación comparado con compuestos perfluorosulfonados (**Tabla 2**) [28]. Sin embargo, recientemente se ha reanudado su investigación debido a su menor costo y con el reto de aumentar su vida útil. Aquí es donde entra el papel de otros materiales como los polinorbornenos, que ya han sido estudiados y demostrado ser competitivos contra el Nafion® y otros polímeros comerciales.

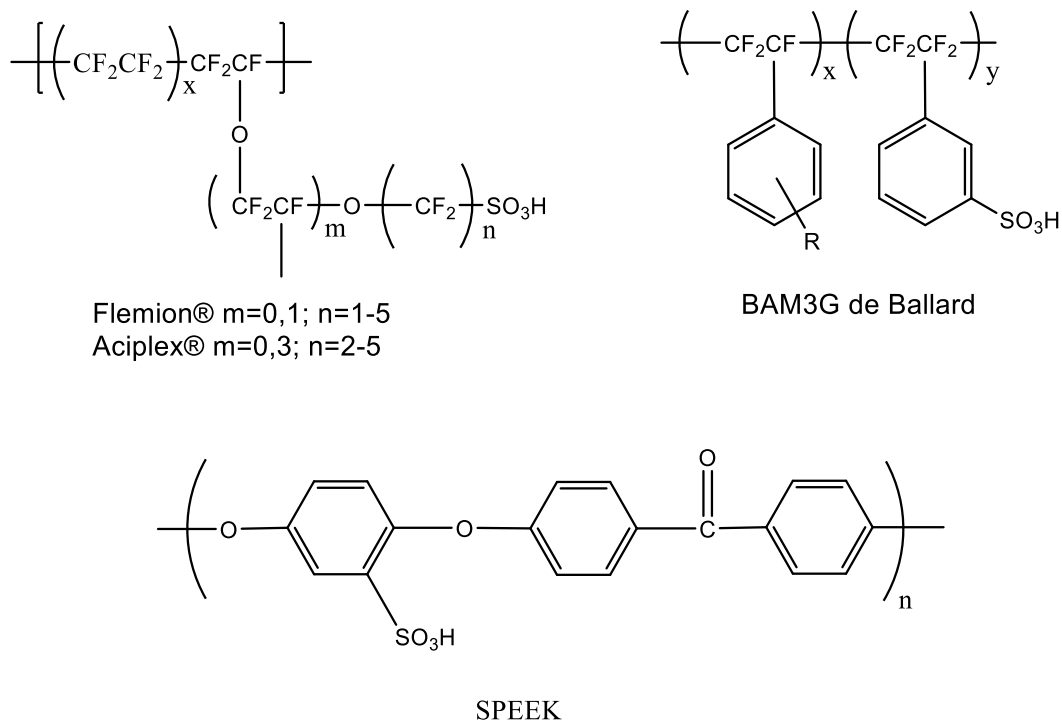


Figura 2. Otros polímeros iónicos estudiados para PEM.

Tabla 2. Avances históricos en membranas de intercambio protónico.

Periodo	Membrana	Densidad de potencia (kW/m ²)	Vida útil (miles de horas)
1959 – 1961	Fenol sulfónico	0.05 – 0.1	0.3 – 1
1962 – 1965	Poliestireno sulfónico	0.4 – 0.6	0.3 – 2
1966 – 1967	Politrifluoroestireno sulfónico	0.7 – 0.8	1 – 10
1968 – 1970	Nafion® experimental	0.8 – 1	1 – 100
1971 – 1980	Nafion® comercial	6 – 8	10 - 100

Los polinorbornenos sulfonados han llamado la atención para su aplicación como PEM recientemente. Trabajos como los de Vicente Compañ et al, quienes estudiaron la sulfonación de un EPDM (Caucho de etileno propileno dieno) demostraron la capacidad de estos materiales para competir con otros polielectrolitos comerciales (**Figura 3**) [29].

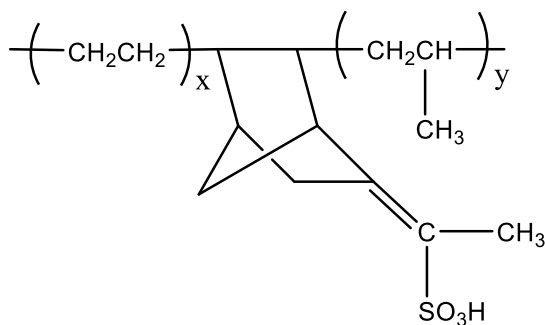


Figura 3. Estructura química del EPDM sulfonado.

Otros trabajos como el de Joel Vargas et al y Leoncio Garrido et al, reportaron la capacidad de una polinorbornén-5,6-dicarboximida (PNDI) sulfonada como candidata alterna (**Figura 4**) [30,31].

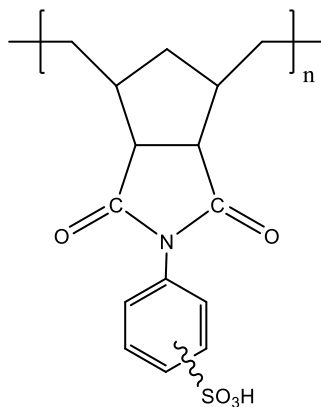


Figura 4. Polinorbornén dicarboximida conteniendo grupo sulfónico.

Por otra parte, Arlette A. Santiago et al, realizaron estudios en copolímeros basados en PNDI conteniendo grupos fluorosulfonados, dando lugar a la mejora de estos materiales (**Figura 5**) [32].

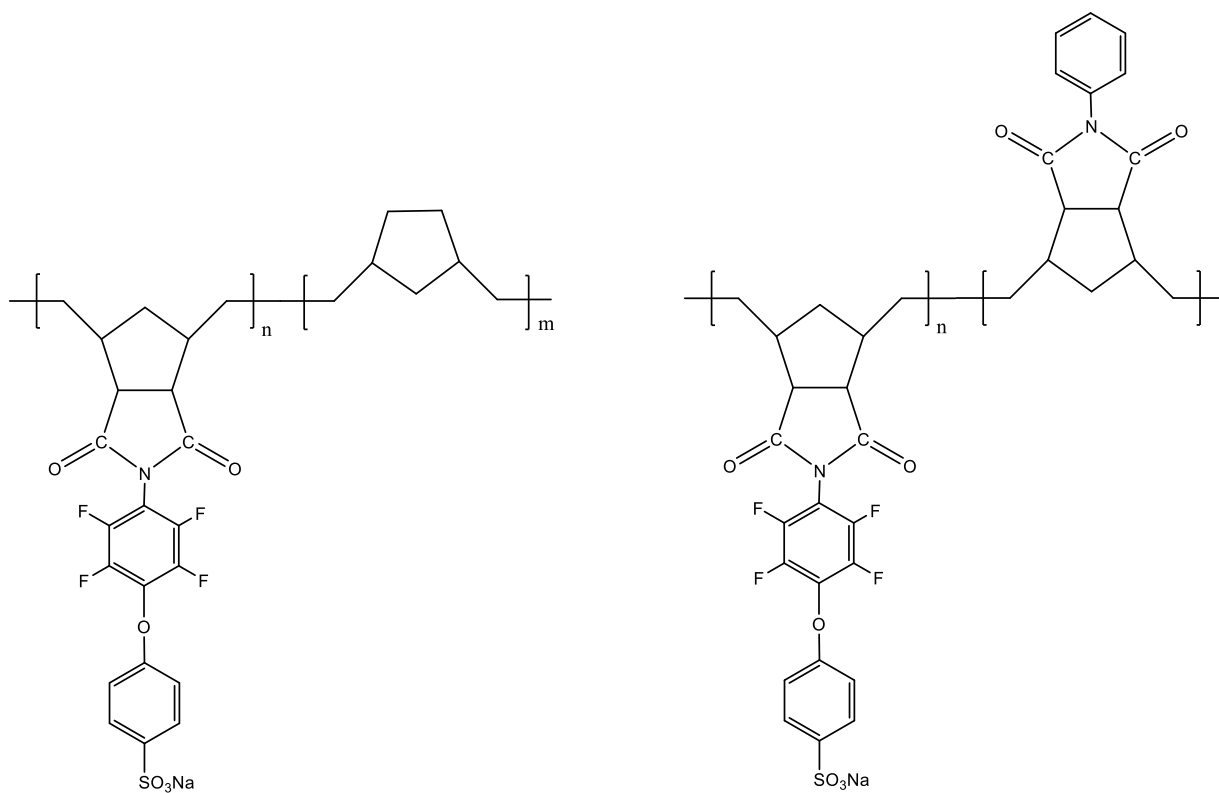


Figura 5 Polinorbornén dicarboximida conteniendo grupos fluorosulfonados.

Trabajos más recientes, como el de Chao Wang et al, han continuado trabajando con la estructura base de los polinorbornenos y además agregando otros grupos como el grupo carboxílico a estas estructuras poliméricas (**Figura 6**) [26].

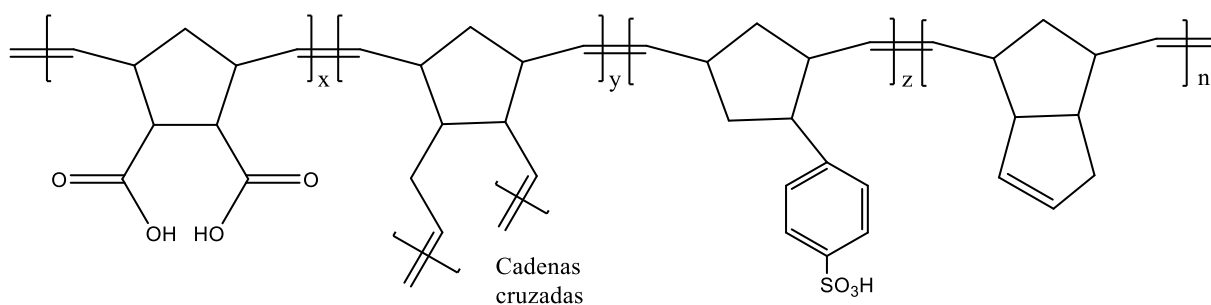


Figura 6 Estructura química del polímero DCNM-NBSC-DCPD.

1.6 Celdas de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico

Las celdas de combustible han ganado bastante reconocimiento en los últimos años debido a la búsqueda de energías alternas, principalmente por la sustitución de combustibles fósiles, ya que actualmente la sociedad depende altamente de ellos. Las celdas de combustible consisten básicamente de un electrolito (PEM), dos electrodos (catalizador), los difusores y un circuito eléctrico externo (**Figura 2**).

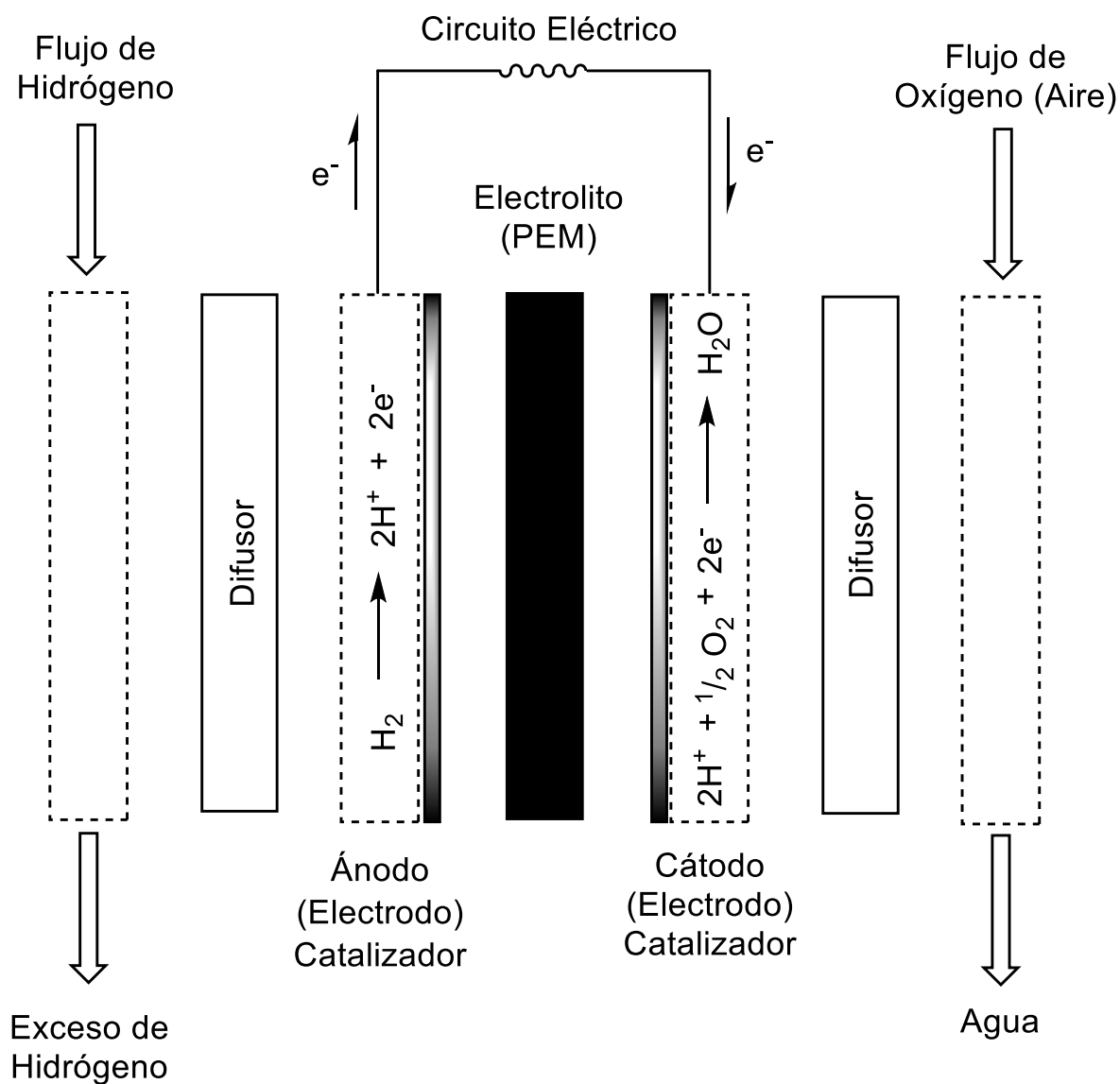


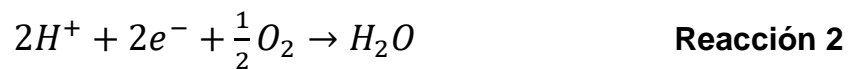
Figura 7. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.

El combustible de estas celdas es comúnmente el hidrógeno, que funciona como agente reductor, mientras el oxígeno funciona como agente oxidante. Al existir un agente reductor y un agente oxidante quiere decir que dentro de la celda ocurre una reacción óxido-reducción.

La reacción de oxidación se lleva a cabo en el ánodo de la celda:



por otra parte, la reacción de reducción se lleva a cabo en el cátodo de la celda:



siendo la reacción global:

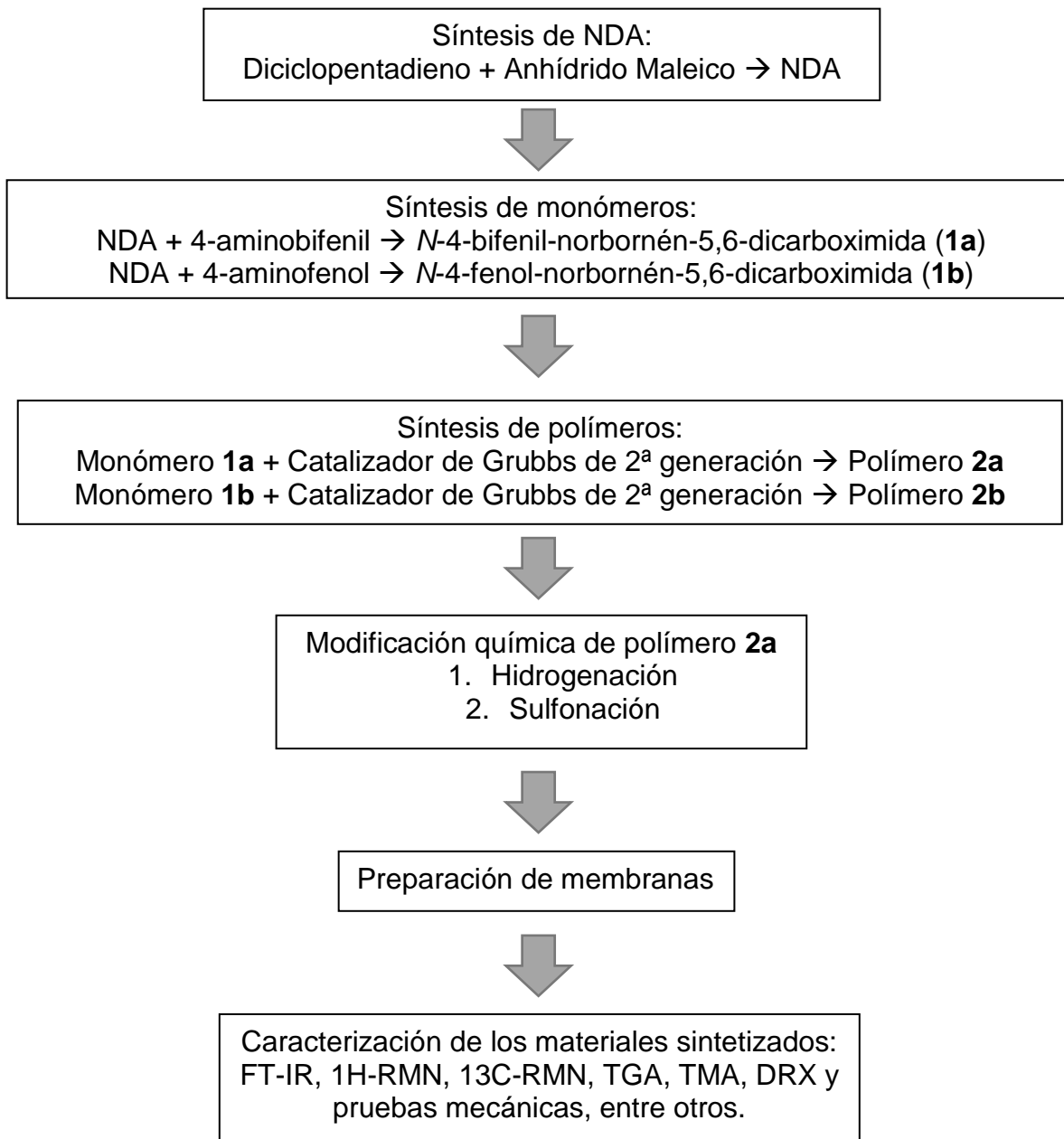


donde el producto de reacción es únicamente agua.

Los electrones (e^-) liberados en la **Reacción 1** son transferidos a través del circuito eléctrico hacia el cátodo, mientras que los protones (H^+) se transportan dentro del electrolito debido al gradiente de potencial (migración) y al gradiente de concentración (difusión), reduciendo al oxígeno como se muestra en la **Reacción 2**. Comúnmente la celda opera con una membrana de intercambio protónico, es decir, un electrolito sólido (polímero). Esta membrana además de conducir los protones funciona como separador de los gases entrantes y de los electrodos [33].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Planificación



2.2 Reactivos

En la **Tabla 3** se muestran los reactivos que fueron adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich Co. Los cuales se usaron tal y como se recibieron.

Tabla 3. Reactivos usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.

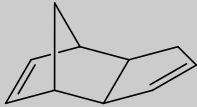
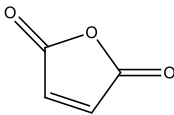
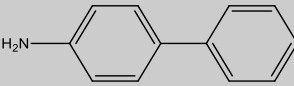
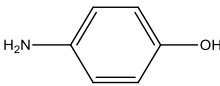
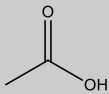
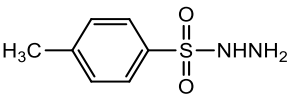
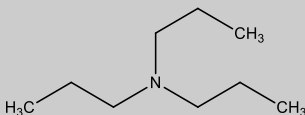
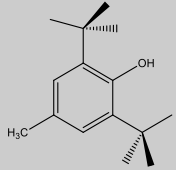
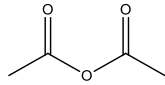
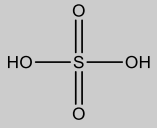
Nombre del Reactivo	Fórmula Química	Estructura Química
Diciclopentadieno	$C_{10}H_{12}$	
Anhídrido maleico	$C_4H_2O_3$	
4-aminobifenil	$C_{12}H_{11}N$	
4-aminofenol	C_6H_7NO	
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	
<i>p</i> -toluensulfonil hidrazida	$C_7H_{10}N_2O_2S$	
Tripropilamina	$C_9H_{21}N$	

Tabla 3. (continuación) Reactivos usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.

Nombre del Reactivo	Fórmula Química	Estructura Química
3,5-di-<i>tert</i>-4-butylhidroxitolueno	$C_{15}H_{24}O$	
Anhídrido acético	$C_4H_6O_3$	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	

Los disolventes mostrados en la **Tabla 4** fueron utilizados sin purificación alguna a excepción del 1,2-dicloroetano, que fue secado con CaH_2 y posteriormente destilado.

Tabla 4. Disolventes usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.


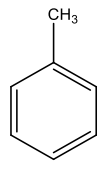
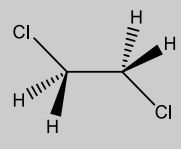

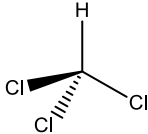
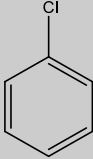
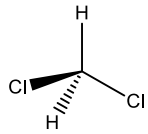
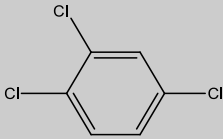
Nombre del Disolvente	Fórmula Química	Estructura Química
Hexano	C_6H_{14}	
Tolueno	C_7H_8	
1,2-dicloroetano	$C_2H_4Cl_2$	

Tabla 4. (Continuación) Disolventes usados en la síntesis de polinorbornén dicarboximidas.

Nombre del Disolvente	Fórmula Química	Estructura Química
Acetona	C_3H_6O	
Cloroformo	$CHCl_3$	
Clorobenceno	C_6H_5Cl	
Diclorometano (cloruro de metileno)	CH_2Cl_2	
1,2,4-triclorobenceno	$C_6H_3Cl_3$	

2.3 Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico

El anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**) fue preparado mediante la reacción de cicloadición de Diels-Alder entre dicitropentadieno y anhídrido maleico como se describe a continuación. 18.0 g (0.18 mol) de anhídrido maleico fueron disueltos en 60 mL de triclorobenceno y calentados a 220 °C. Posteriormente son adicionados 12.0 g (0.09 mol) de dicitropentadieno gota a gota a la solución de anhídrido maleico que se encuentra en agitación. La reacción es mantenida a 220 °C por 3 h. Una vez transcurrido este periodo la mezcla es enfriada. El producto resultante es precipitado en 200 mL de hexano. El sólido obtenido es filtrado y lavado varias veces con hexano.

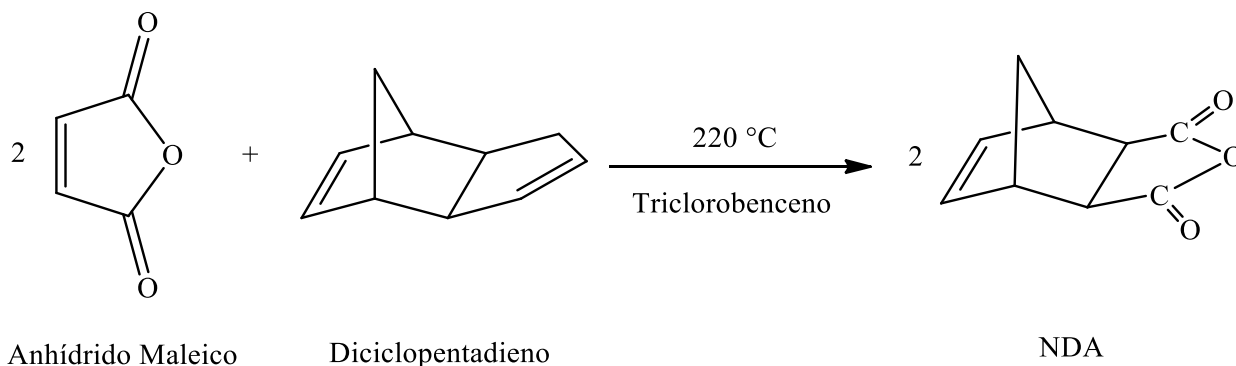
El **NDA** es obtenido después de tres recristalizaciones en tolueno y secado con vacío a 50°C toda la noche. (**Esquema 6**)

Rendimiento = 70%. Punto de fusión = 102-104 °C.

FTIR: ν 3077 (C=C-H ar. str.), 2952 (C-H asym. str.), 2885 (C-H sym. str.), 1860 (C=O), 1777 (C=O), 1650 (C=C str.), 1325, 941, 920, 769 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.33 (2H, t), 6.31 (2H, t), 3.51 (2H, m), 3.0 (2H, s), 1.69-1.65 (1H, m), 1.46-1.43 (1H, d).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 171.5 (C=O), 138.0 (C=C), 48.8, 46.9, 44.1.



Esquema 6. Síntesis del anhídrido norbornén-5,6-dicarboxílico (**NDA**).

2.4 Síntesis de monómeros

Para cada síntesis se toma una base de cálculo de 1.0 g de amina y por estequiometría se calcula la cantidad de **NDA** necesaria.

2.4.1 Síntesis del monómero 1a

1.0 g (0.0059 mol) de 4-aminobifenil y 0.97 g (0.0059 mol) de **NDA** son disueltos en 15 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción es calentada a 130 °C y mantenida con agitación durante 48 h, posteriormente es enfriada a temperatura ambiente y el producto es precipitado en agua con hielo. En seguida es filtrado y secado toda la noche. El producto es recristalizado en hexano y secado a vacío a una temperatura de 50 °C. El monómero puro **1a** es de color blanco (**Esquema 7**).

Rendimiento = 55%. Punto de fusión = 172-174 °C.

FTIR: ν 3074 (C=C-H ar. str.), 2983 (C-H asym. str.), 2880 (C-H sym. str.), 1775 (C=O sym. str.), 1702 (C=O asym. str.), 1502 (C=C str.), 1485, 1377 (C-N str.), 1184, 1108, 877, 840, 793, 764, 755, 696 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.71-7.24 (9H, m), 6.39 (2H, s), 3.55-3.46 (2H, t), 2.91 (2H, s), 1.84-1.53 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.15 (C=O), 141.75, 140.25, 138.04 (C=C), 134.67, 130.91, 128.87, 127.99, 127.27, 126.62, 52.30, 47.95, 45.89, 45.56, 43.03.

2.4.2 Síntesis del monómero 1b

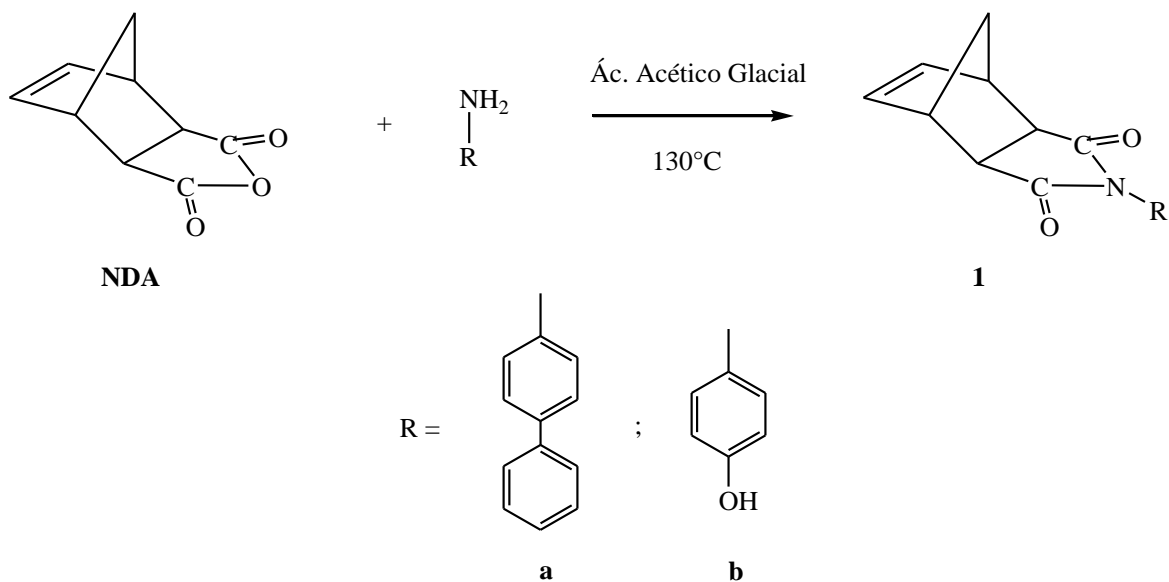
1.0 g (0.0092 mol) de 4-aminofenol y 1.5 g (0.0092 mol) de **NDA** son disueltos en 25 mL de ácido acético glacial. La mezcla de reacción es calentada a 130 °C y mantenida con agitación durante 24 h, posteriormente es enfriada a temperatura ambiente y el producto es precipitado en agua con hielo. En seguida es filtrado y secado toda la noche. El producto recristalizado en tolueno y secado a vacío a una temperatura de 50 °C. El monómero puro **1b** es de color blanco (**Esquema 7**).

Rendimiento = 65%. Punto de fusión = 142-244 °C.

FTIR: ν 3341 (O-H str.), 3070 (C=C-H ar. str.), 2982 (C-H asym. str.), 2877 (C-H sym. str.), 1771 (C=O sym. str.), 1686 (C=O asym. str.), 1594, 1514 (C=C str.), 1439, 1400 (C-N str.), 1325, 1289, 1267, 1184, 1099, 1016, 877, 840, 789, 733 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 10.13 (1H, s), 7.30-7.28 (2H, d), 7.12-7.10 (2H, d), 6.55 (2H, s), 3.71 (1H, s), 3.39 (2H, s), 3.03 (2H, s), 1.69-1.63 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.49 (C=O), 158.12, 138.11 (C=C), 128.43, 124.30, 115.69, 47.94, 45.65, 42.95.



Esquema 7. Síntesis de los monómeros **1a** y **1b**.

2.5 Síntesis de polímeros

La polimerización es efectuada en un matraz con atmósfera de nitrógeno y es utilizado el catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno] (PCy_3) Cl_2 $\text{Ru}=\text{CHPh}$ de 2^a generación de Grubbs (**I**). La polimerización es inhibida al verter la mezcla de reacción en un vaso de precipitados que contiene metanol y 3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Los productos de las polimerizaciones de los monómeros **1a** y **1b** son purificados por redisolución en cloroformo y *N,N*-dimetilformamida (DMF), respectivamente y su posterior re-precipitación en metanol. Finalmente, los polímeros son secados a 50°C por 24 h bajo vacío.

2.5.1 Polimerización del monómero **1a**

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, son disueltos 0.2 g (0.6342 mmol) de monómero **1a** en 1.2 mL de 1,2-dicloroetano (0.8 M). La disolución es mantenida con agitación a 45 °C. Posteriormente, son adicionados 5.384×10^{-4} g (6.342×10^{-4} mmol) del catalizador **I** disueltos en 1,2-dicloroetano (0.01 g / 10 mL). Después de 2 h de reacción, el polímero es precipitado en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol acidificado. Finalmente, es filtrado y secado bajo vacío. El polímero puro obtenido es de color blanco con un rendimiento del 99 % (**Esquema 8**).

FTIR: ν 3030 (C=C-H ar. str.), 2948 (C-H asym. str.), 2855 (C-H sym. str.), 1775 (C=O sym. str.), 1703 (C=O asym. str.), 1520 (C=C str.), 1486, 1370 (C-N str.), 1166, 1009, 966, 837, 758, 695 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.66-7.27 (9H, m), 5.96 (trans), 5.83 (cis), 3.76-2.89 (4H, m), 2.37-1.29 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.27 (C=O), 141.51, 140.03, 130.97, 128.89, 127.84, 127.26, 126.66, 53.26, 51.02, 49.01, 46.26, 44.95, 42.70, 40.74.

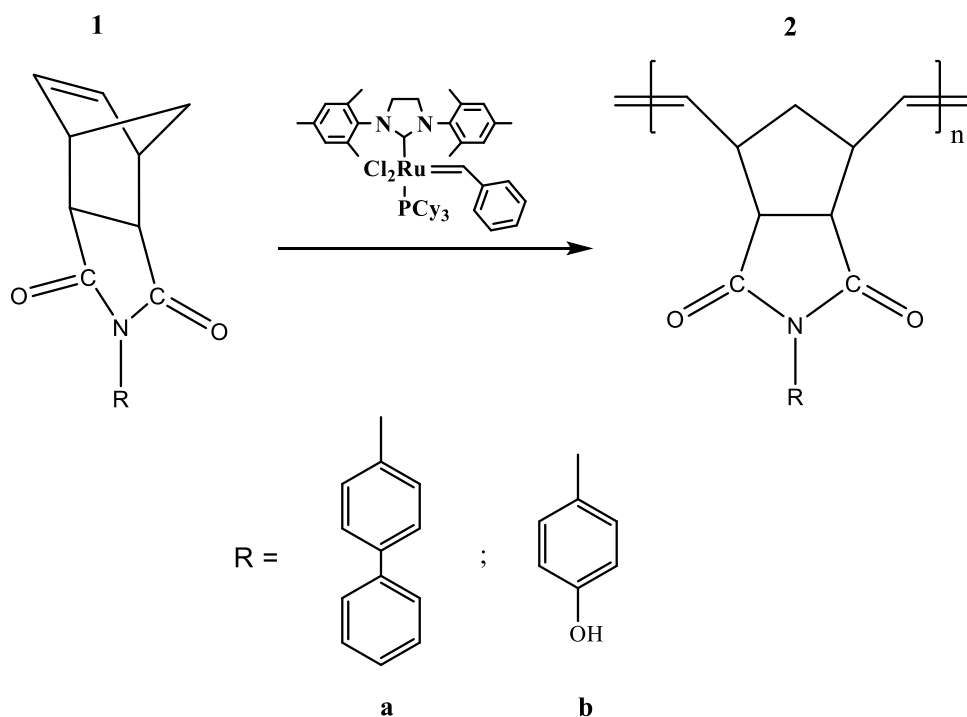
2.5.2 Polimerización del monómero 1b

En un matraz con atmósfera de nitrógeno, son disueltos 0.2 g (0.7835 mmol) de monómero **1b** en 10 mL de acetona (0.08 M). La disolución es mantenida con agitación a temperatura ambiente. Posteriormente, son adicionados 6.652×10^{-4} g (7.835×10^{-4} mmol) del catalizador **I** disueltos en 1,2-dicloroetano (0.01 g / 10 mL). Después de 3 h de reacción, el polímero es precipitado en un vaso de precipitados con 50 mL de metanol acidificado. La suspensión es centrifugada y separada por decantación. El sólido es secado toda la noche a temperatura ambiente. El polímero es re-disuelto en DMF y re-precipitado en metanol. Finalmente, es filtrado y secado con vacío. El polímero puro obtenido es de color blanco con un rendimiento del 85 % (**Esquema 8**).

FTIR: ν 3391 (O-H str.), 3035 (C=C-H ar. str.), 2953 (C-H asym. str.), 2859 (C-H sym. str.), 1771 (C=O sym. str.), 1694 (C=O asym. str.), 1601, 1514 (C=C str.), 1449, 1387 (C-N str.), 1270, 1165, 1103, 969, 834, 775 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, DMF-d_7 , ppm): δ 9.90 (1H, s), 7.17-7.13 (2H, t), 6.98-6.88 (2H, m), 5.84 (trans), 5.60 (cis), 3.53 (1H, s), 3.26 (2H, s), 2.96-2.91 (2H, d), 2.16 (1H, s), 1.64 (1H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, DMF-d_7 , ppm): δ 178.15 (C=O), 162.61, 162.32, 162.03, 157.84, 133.69, 132.24, 128.72, 124.54, 115.47, 52.68, 51.58, 51.28, 45.82, 41.56.



Esquema 8. Polimerización vía ROMP de los monómeros **1a** y **1b**.

2.6 Modificación Química del polímero **2a**

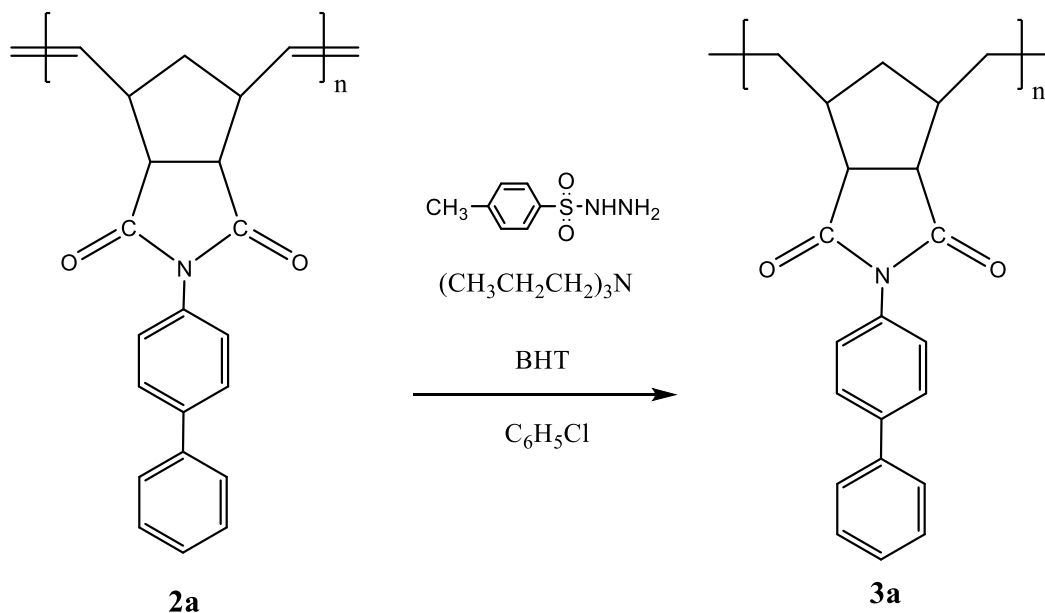
2.6.1 Hidrogenación del polímero **2a**

En un matraz con atmósfera de nitrógeno son disueltos 0.2 g (0.6342 mmol) de polímero **2a**, 0.4168 g (2.2379 mmol) de *p*-toluensulfonilhidrazida, 0.004 g (0.01815 mmol) de 3,5-di-*tert*-4-butil-hidroxitolueno (BHT) y 0.4210 mL (2.2128 mmol) de tripropilamina en 24 mL de clorobenceno. La mezcla de reacción es mantenida con agitación constante a una temperatura de 130 °C durante 24 h. Posteriormente, el polímero es precipitado en 150 mL de metanol caliente. El polímero es re-disuelto en cloroformo y re-precipitado en metanol y secado bajo vacío a una temperatura de 50°C toda la noche. El polímero **3a** es color blanco amarillento (**Esquema 9**).

FTIR: ν 3030 (C=C-H ar. str.), 2947 (C-H asym. str.), 2857 (C-H sym. str.), 1775 (C=O sym. str.), 1703 (C=O asym. str.), 1520 (C=C str.), 1487, 1372 (C-N str.), 1167, 1009, 967, 838, 759, 696 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.65-7.27 (9H, m), 5.81 (trans), 5.57 (cis), 3.74-2.88 (4H, m), 2.36-1.28 (2H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 177.37 (C=O), 141.42, 140.25, 130.89, 128.88, 127.82, 127.24, 126.67, 54.08, 51.05, 48.92, 40.51.



Esquema 9. Hidrogenación del polímero **2a**.

2.6.2 Preparación de sulfato de acetilo

El sulfato de acetilo es preparado para la posterior sulfonación del polímero **2a**, agregando 3 mL de DCM a un matraz con atmósfera inerte y a una temperatura de 0 °C dejando reposar por 10 minutos, transcurrido este periodo se colocan 0.4 mL de anhídrido acético y una vez transcurridos otros 10 min son adicionados 0.18 mL de ácido sulfúrico concentrado.

2.6.3 Sulfonación del polímero **2a**

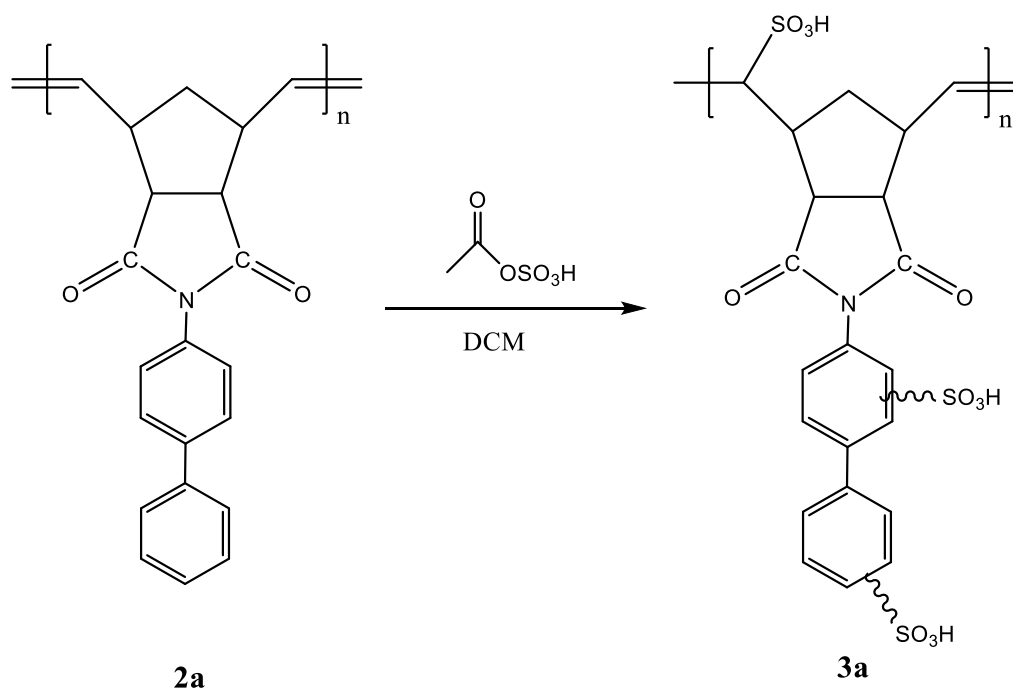
0.2 g (6.342×10^{-4} mol) de polímero **2a** son adicionados en un matraz con atmósfera de nitrógeno y disueltos en 12 mL de 1,2-diclorometano (DCM) con agitación constante. Una vez disuelto son agregados 3.58 mL de sulfato de acetilo, anteriormente preparado y se deja reaccionar durante 18 h. Una vez concluido el tiempo de reacción la mezcla es precipitada en 60 mL de metanol y filtrada. Posteriormente, son realizadas

lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, el producto es filtrado y secado con vacío a una temperatura de 100 °C. El polímero sulfonado es de aspecto fibroso y tiene una coloración oscura. (**Esquema 10**)

FTIR: ν 3465 (O-H str.), 3030 (C=C-H ar. str.), 2929 (C-H asym. str.), 2800 (C-H sym. str.), 1772 (C=O sym. str.), 1704 (C=O asym. str.), 1520 (C=C str.), 1487, 1374 (C-N str.), 1166 (O=S=O asym. str.), 1031 (O=S=O sym. str.), 1001, 823, 760, 696 cm^{-1} .

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 10.28 (1H, s), 10.21 (1H, s), 8.17 (1H, s), 7.70-7.33 (9H, m), 5.75 (trans), 5.53 (cis), 3.54-1.58 (6H, m).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 162.94, 162.64, 162.34, 129.40, 129.32, 127.47, 127.20, 126.62, 35.51, 35.30, 35.10, 30.91, 30.70, 30.49, 30.28, 30.08, 29.87, 29.66.



Esquema 10. Sulfonación del polímero **2a**.

2.7 Preparación de membranas poliméricas

Los polímeros **2a**, **2b**, y **4a** fueron disueltos en cloroformo, DMF y *N,N*-dimetilacetamida (DMAc), respectivamente, para formar soluciones. Dichas soluciones fueron filtradas y depositadas en cajas Petri, las cuales son calentadas (a excepción del cloroformo) y cubiertas para que el disolvente se evapore lentamente y forme una

película polimérica. El producto final es una película de polímero que se seca bajo vacío a 100 °C toda la noche. (**Figura 8**)

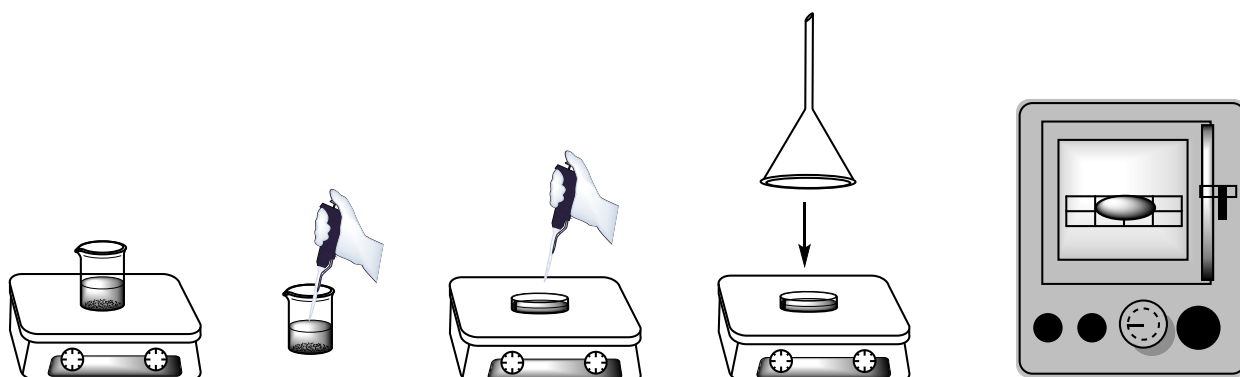


Figura 8. Preparación de las membranas poliméricas.

2.8 Métodos de caracterización

2.8.1 Espectroscopía de Infrarrojo

Con la espectroscopía de infrarrojo fueron confirmados los grupos funcionales de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados. Los análisis de los monómeros fueron efectuados en polvo mientras que los análisis de los polímeros fueron llevados a cabo en películas. Las mediciones fueron realizadas empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

2.8.2 Resonancia Magnética Nuclear

La estructura química de los nuevos monómeros y polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, fueron disueltas las muestras sólidas en cloroformo deuterado, CDCl_3 , *N,N*-dimetilformamida deuterada, DMF-d_7 , y sulfóxido de dimetilo deuterado, DMSO-d_6 , a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) fue utilizado como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN los cuales fueron efectuados a 300 y 75 MHz, respectivamente, en un equipo Bruker modelo Avance III HD.

2.8.3 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X fue efectuada en un difractómetro Bruker modelo D2 Phaser entre 7 y 70 grados de la escala de 2θ , a 300 kV y 25 mA, utilizando radiación de cobre

$K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. La muestra fue analizada en película de 5 cm de diámetro y 1.0 mm de espesor obtenidas a partir de las disoluciones de los polímeros en DMF y DMAc.

2.8.4 Análisis Termomecánico

Las determinaciones de las temperaturas de transición vítrea (T_g) fueron llevadas a cabo mediante análisis termomecánico (TMA) utilizando el equipo Q400 de TA Instruments. Los experimentos fueron efectuados a una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.8.5 Análisis Termogravimétrico

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) fueron determinadas mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un equipo TA Instruments modelo Q5000IR.

2.8.6 Módulo de Young y Resistencia a la Tensión

Los valores de la resistencia a la tensión, σ_u , y el módulo de Young, E , fueron determinados mediante ensayos mecánicos de tensión de acuerdo con la norma ASTM D1708. Las mediciones fueron realizadas a 25 °C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal Instron modelo 1125-5500R.

2.8.7 Densidad

Las densidades de los polímeros fueron medidas a temperatura ambiente por el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s usando etanol como líquido. Las medidas de densidad fueron repetidas 3 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

2.8.8 Fracción de Volumen Libre (FFV)

La fracción de volumen libre fue calculada por el método de contribución de grupo de Bondi de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

Ecuación 3

Donde V y V_0 son, respectivamente, el volumen específico ($1/\rho$) y el volumen ocupado específico. V_0 puede ser calculado a partir del volumen de Van der Waals (V_W) como $V_0=1.3V_W$ utilizando los datos publicados en el libro *Properties of Polymers* de van Krevelen [34].

2.8.9 Porcentaje de Absorción de Agua (% W_u)

La absorción de agua fue determinada por análisis gravimétrico (**Figura 9**). Las membranas son sumergidas en 150 mL de agua destilada en un vaso de precipitados y mantenidas con agitación toda una noche. Después, la membrana es retirada, secada exteriormente y a continuación es pesada ($W_{\text{Húmedo}}$). Esta operación es repetida en 3 ocasiones. Posteriormente, la membrana es secada bajo vacío a 100 °C durante 24 h. Después, la membrana es enfriada hasta alcanzar la temperatura ambiente, el vacío es retirado e inmediatamente es determinado su peso (W_{Seco}). Esta operación de igual manera es repetida en 3 ocasiones.

El % W_u se calcula con la siguiente ecuación:

$$\%W_u = \frac{W_{\text{Húmedo}} - W_{\text{Seco}}}{W_{\text{Seco}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

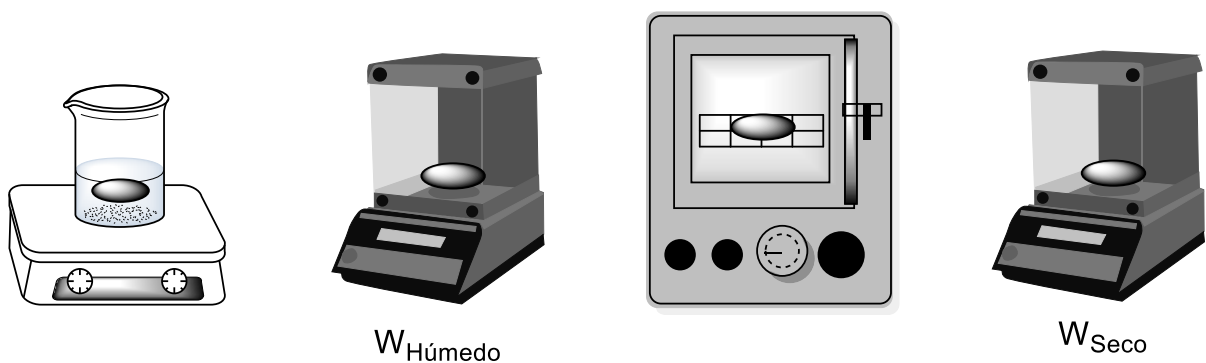


Figura 9. Determinación del por ciento de absorción de agua.

2.8.10 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

La medición de la capacidad de intercambio iónico fue determinada por valoración o titulación química (**Figura 10**). Después de que la membrana es secada con vacío a una temperatura de 100 °C, el peso es determinado y la membrana es colocada en un vaso de precipitados con 100-150 mL de HCl 1M con agitación por 24 h. Posteriormente, la membrana es retirada de la solución y lavada con 500 mL de agua desionizada en repetidas ocasiones hasta alcanzar un pH neutro. Después de realizar los lavados la membrana es depositada en un vaso de precipitados con 50 mL de NaCl 1M y mantenida con agitación por 24 h. Después, la membrana es retirada y son tomadas 3 alícuotas de 10 mL de la solución para titular con NaOH.

El *IEC* es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{\text{mmol}(\text{OH}^-)}{W_{\text{Seco}}}$$

Ecuación 2

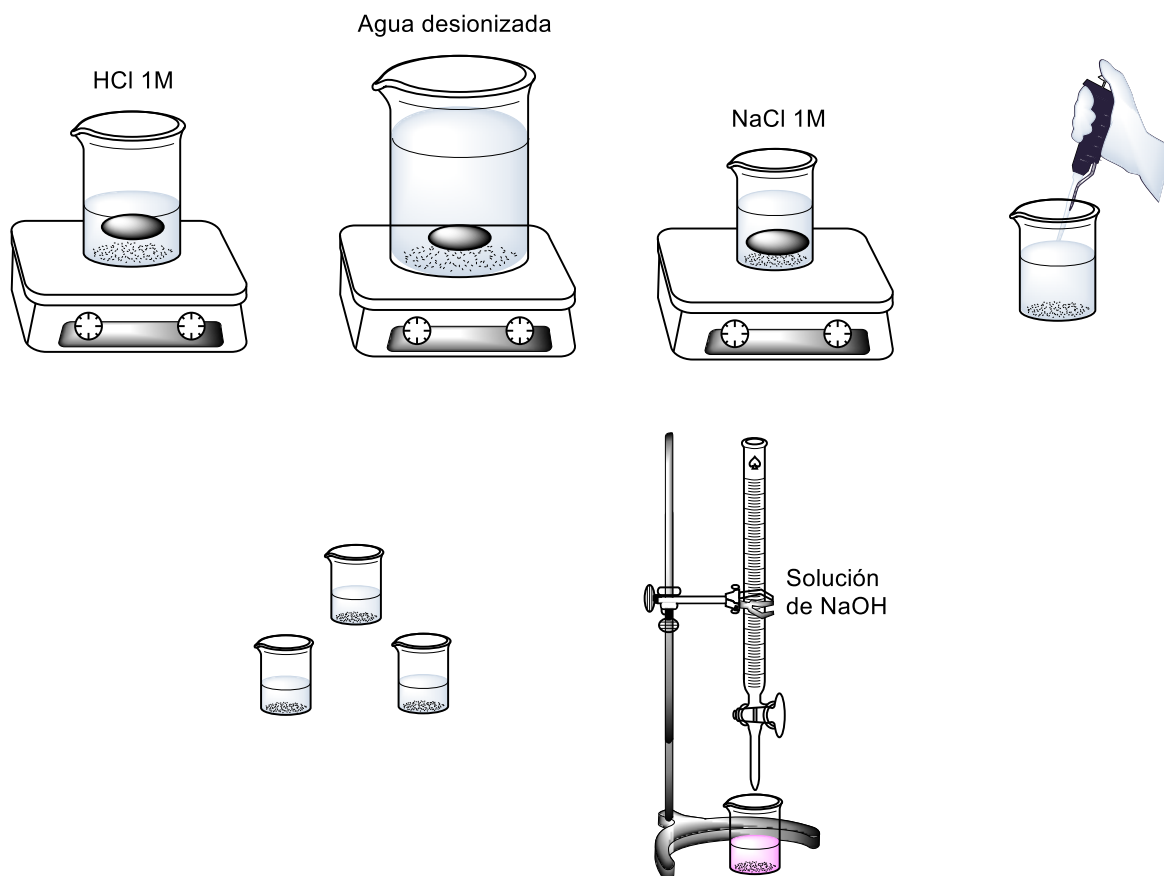


Figura 10. Determinación de la capacidad de intercambio iónico.

2.8.11 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La conductividad protónica (σ) en las membranas es medida mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) usando un Potenciostato-Galvanostato mediante el módulo EIS sobre un rango de frecuencia de 10^6 a 1 Hz, aplicando una amplitud de corriente de 10 mV. (**Figura 11**) Previo a las mediciones, la membrana es hidratada en agua desionizada por 12 h, transcurrido este tiempo es sumergida en una solución de HCl 1 M por un periodo de 12 h y, finalmente, es lavada con abundante agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. A continuación, el agua en exceso de la superficie es eliminada con un papel adsorbente, y la membrana hinchada es colocada rápidamente entre dos electrodos (13 mm de diámetro) de acero inoxidable en una celda de conductividad de teflón Swagelok (esta celda es utilizada para alojar la muestra). El contenido de agua de la membrana permanece constante durante el corto período de tiempo requerido para la medición. Las mediciones de impedancia son realizadas a temperatura ambiente con una humedad relativa del 100 %. La resistencia de la membrana (R_0) es obtenida a partir de la intersección de la curva de impedancia con el eje real en el extremo de alta frecuencia (obtenida a partir de una gráfica Nyquist). A continuación, la conductividad de protones de la membrana, σ (S/cm), es calculada de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_0 A} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde R_0 es la resistencia de la membrana (ohm), L es el espesor de la membrana (cm) y A es el área de la membrana (cm^2), respectivamente.

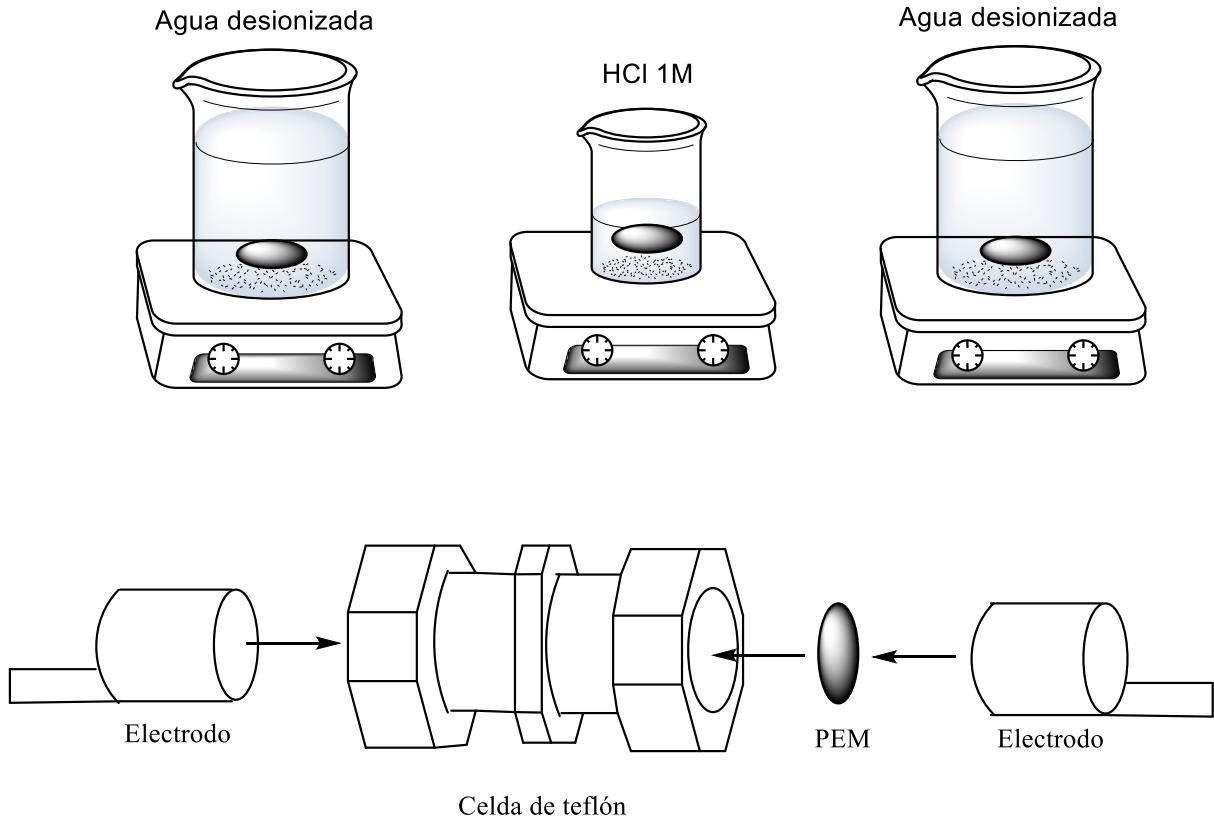


Figura 11. Determinación de la conductividad protónica.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

La **Tabla 5** muestra los rendimientos en peso de las reacciones (**Esquemas 1 y 2**) y puntos de fusión de los monómeros **1a** y **1b** sintetizados.

Tabla 5. Rendimiento en peso y temperaturas de fusión de monómeros sintetizados.

Monómero	Rendimiento de reacción (%)	Temperatura de fusión (°C)
NDA 	70	102 – 104
1a 	55	172 – 174
1b 	65	242 - 244

Una vez obtenidos los nuevos monómeros se llevaron a cabo reacciones de polimerización vía ROMP con el catalizador de rutenio de Grubbs de 2^a Generación. Las polimerizaciones se llevaron a cabo de manera exitosa, los polímeros obtenidos son fibrosos y de color blanco. En la **Figura 12** se muestra las imágenes tomadas del monómero **1a** (**A**), que se puede ver como cristales blancos poco densos, y su correspondiente polímero **2a** (**B**).



Figura 12. Imagen fotográfica de (A) monómero **1a** y (B) polímero **2a**.

A continuación, en la **Figura 13** se presentan las imágenes del monómero **1b** (A) y su respectivo polímero **2b** (B), el monómero **1b** se observa como cristales muy finos y poco densos, similar al algodón. Mientras el polímero se presenta como fibras blancas.

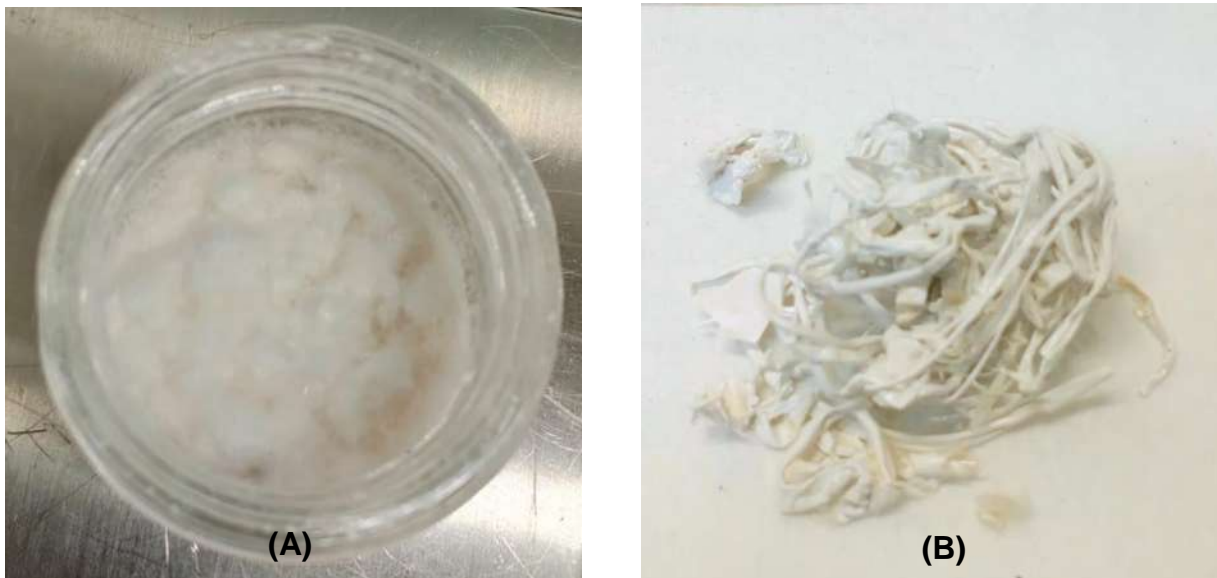


Figura 13. Imagen fotográfica de (A) monómero **1b** y (B) polímero **2b**.

El polímero **2a** fue sometido tanto a reacciones de hidrogenación como a reacciones de sulfonación. En la **Figura 14** se muestra el polímero hidrogenado **3a** como fibras ligeramente amarillentas y quebradizas (**A**) y el polímero sulfonado **4a** como fibras de color marrón más resistentes (**B**).



Figura 14. Imagen fotográfica de (**A**) polímero hidrogenado **3a** y (**B**) polímero sulfonado **4a**.

Los polímeros fueron sometidos a pruebas de solubilidad para los análisis de RMN, así como para la preparación de las membranas poliméricas. En la **Tabla 6** se muestran los resultados de las pruebas de solubilidad efectuadas en los disolventes orgánicos comunes. Con base en estos resultados, se prepararon membranas densas no porosas a partir de los polímeros sintetizados que se muestran en la **Figura 15**. El espesor de las membranas obtenidas fue de 0.09, 0.27 y 0.43 mm para los polímeros **4a** y **2b**, respectivamente.

Tabla 6. Solubilidad de los polímeros sintetizados.

Polímero	Solubilidad	Disolventes				
		CHCl ₃	DMF	DMSO	DMAc	NMP
2a	F	✓	✓	✓	✓	✓
	C	✓	✓	✓	✓	✓
3a	F	✓	✓	✓	✓	✓
	C	✓	✓	✓	✓	✓
4a	F	x	x	x	x	x
	C	x	✓x	✓	✓	✓
2b	F	x	✓	✓	✓	✓
	C	x	✓	✓	✓	✓

F = solubilidad en frío; C = solubilidad en caliente; CHCl₃ = cloroformo;
 DMF = *N, N*-dimetilformamida; DMSO = Sulfóxido de dimetilo; DMAc = *N, N*-dimetilacetamida;
 NMP = *N*-metil-2-pirrolidona.

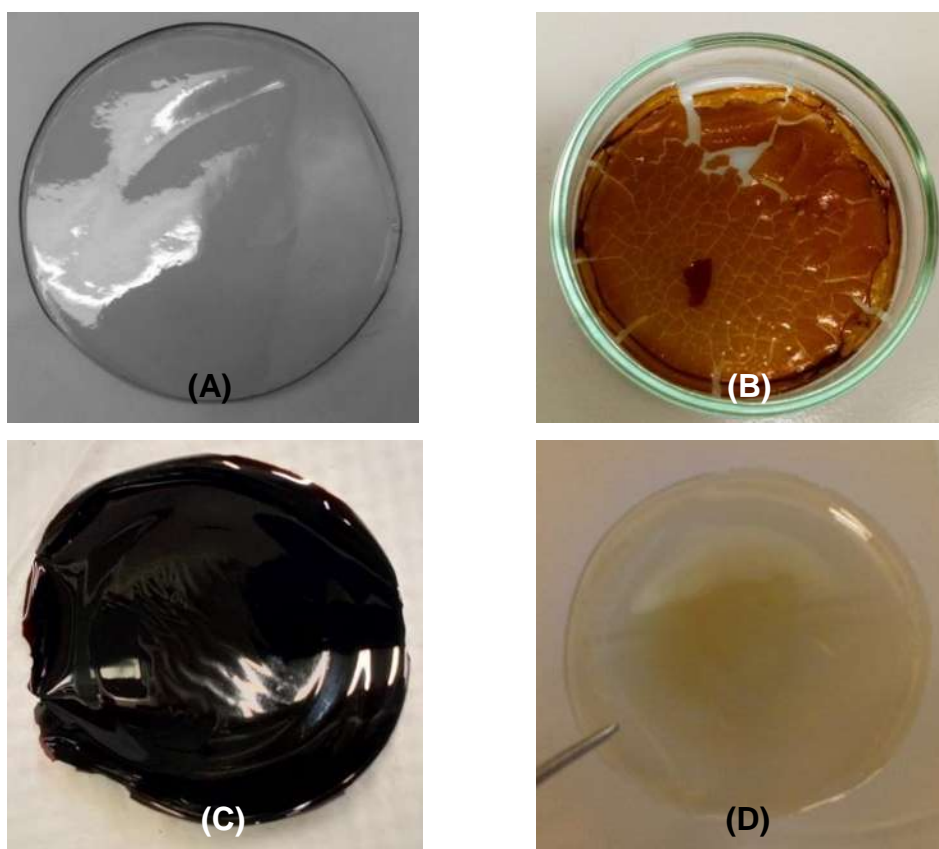


Figura 15. Imágenes fotográficas de (A) polímero 2a, (B) polímero hidrogenado 3a, (C) polímero sulfonado 4a y (D) polímero 2b.

La estructura química de los monómeros y polímeros sintetizados fue determinada a partir de los espectros de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. En las **Figuras 16-19** se muestran los espectros de FT-IR de los monómeros (**1a** y **1b**) y polímeros sintetizados (**2a** y **2b**), con base en ellos se confirmaron los grupos funcionales de las estructuras propuestas. Estos espectros son muy similares entre sí, en ellos se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos C=O en alrededor de 1775 cm^{-1} para la tensión simétrica y 1702 cm^{-1} para la tensión antisimétrica. Las señales correspondientes a la tensión antisimétrica del grupo C-H son observadas en alrededor de 2983 cm^{-1} y la tensión simétrica en 2880 cm^{-1} . La tensión aromática del grupo C=C-H se encuentra en 2983 cm^{-1} . La tensión del grupo C=C es localizada en alrededor de 1520 cm^{-1} y la correspondiente al grupo C-N se observa en 1377 cm^{-1} .

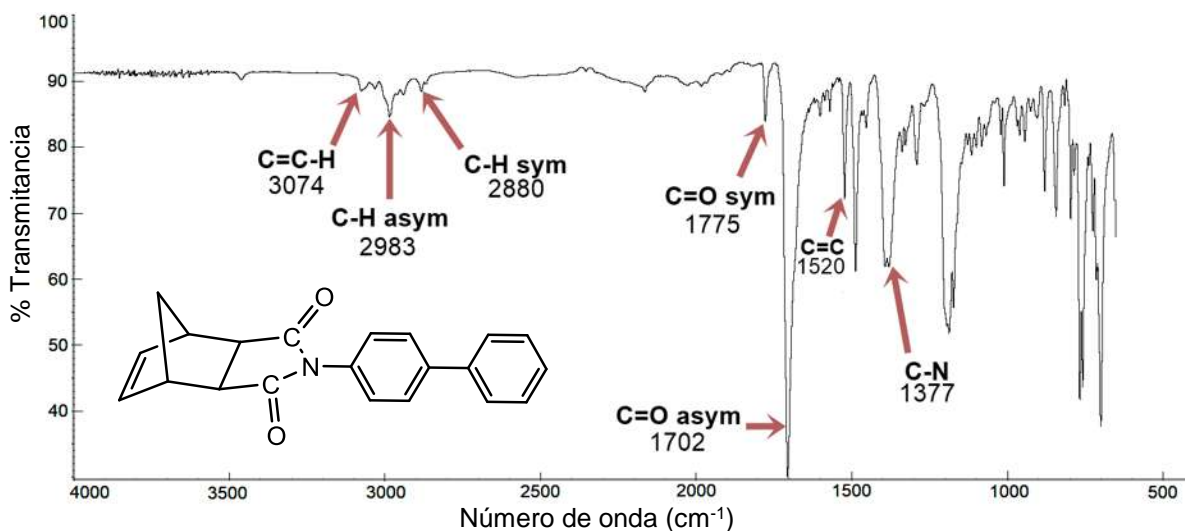


Figura 16. Espectro de FT-IR del monómero **1a**.

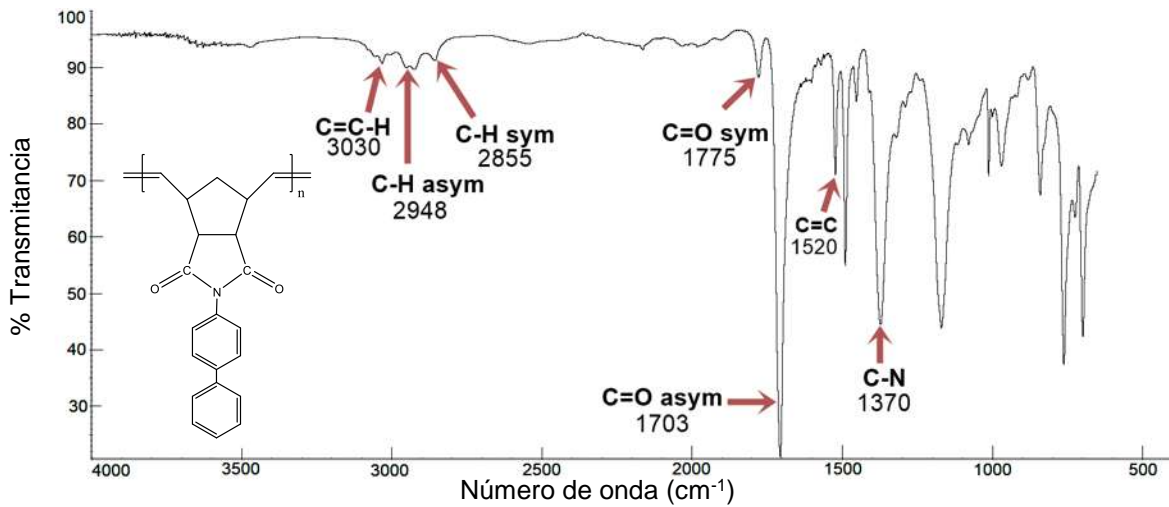


Figura 17. Espectro de FT-IR del polímero 2a.

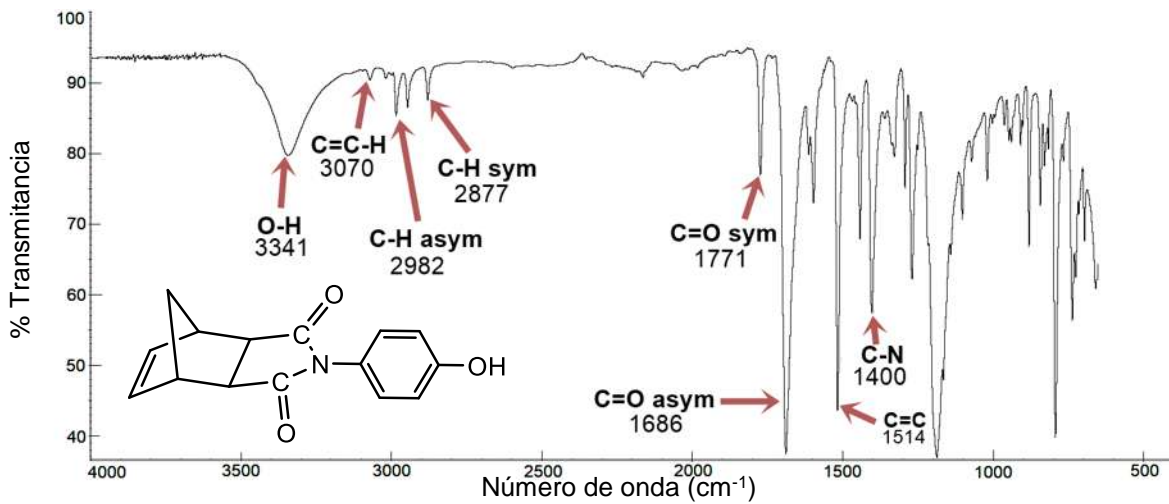


Figura 18. Espectro de FT-IR del monómero 1b.

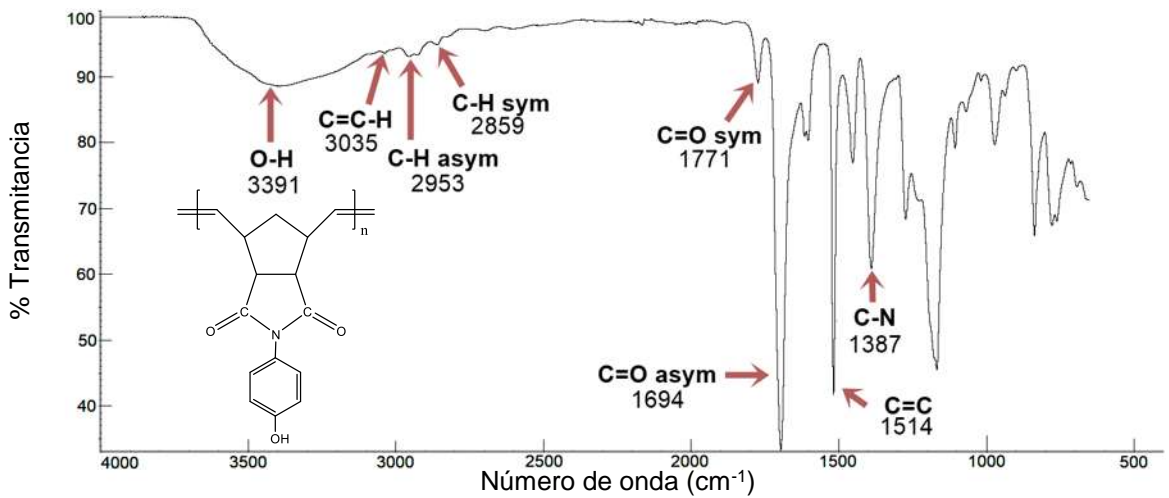


Figura 19. Espectro de FT-IR del polímero 2b.

Las **Figuras 20** y **21** muestran los espectros de FT-IR de los polímeros **3a** y **4a**, respectivamente. En el espectro FT-IR del polímero **3a** no se observan cambios significativos en las bandas de absorción con respecto a su polímero análogo insaturado **2a**. Sin embargo, en el espectro FT-IR del polímero **4a** si se puede observar notablemente el aumento de las bandas de absorción en 1166 cm^{-1} (estiramiento antisimétrico) y 1031 cm^{-1} (estiramiento simétrico) característico del grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. Además, se observa la presencia del grupo $\text{O}-\text{H}$ en 3465 cm^{-1} .

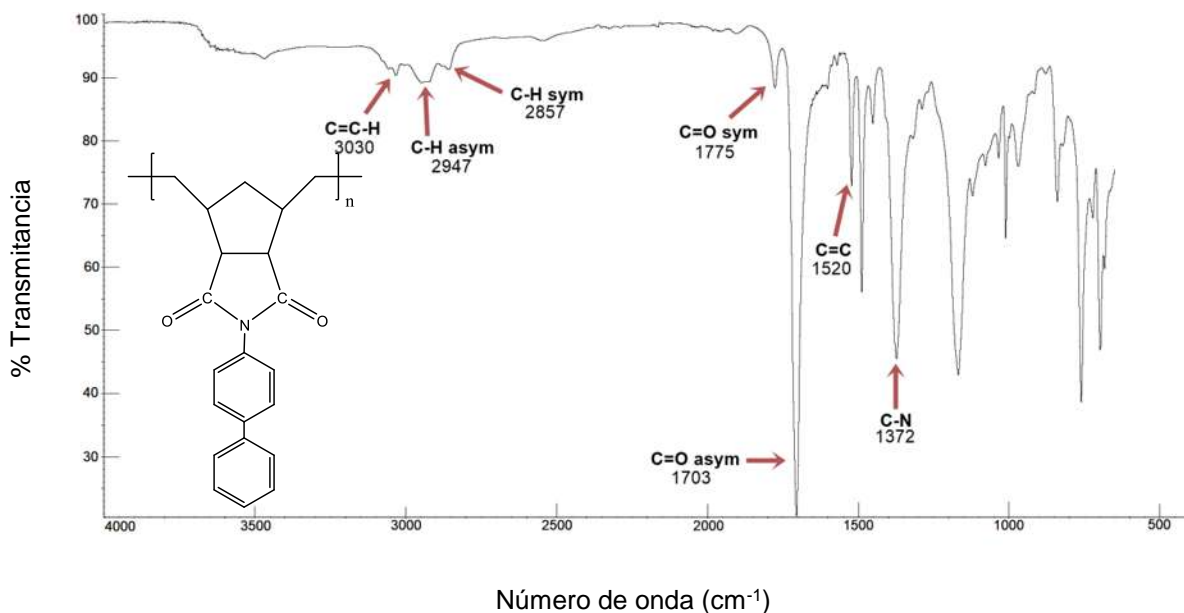


Figura 20. Espectro de FT-IR del polímero hidrogenado **3a**.

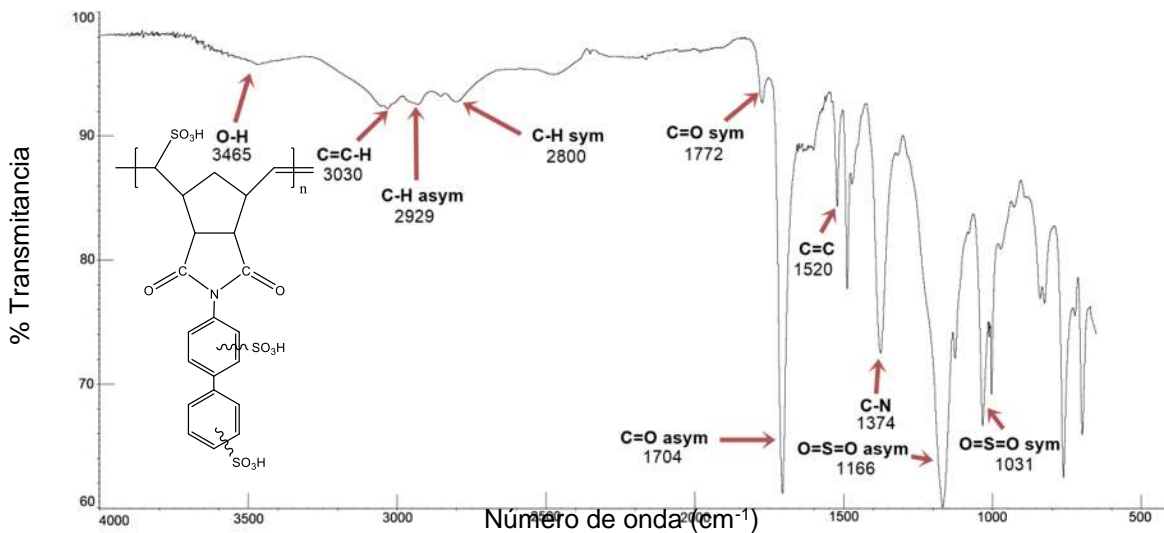


Figura 21. Espectro de FT-IR del polímero sulfonado **4a**.

En las **Figuras 22-25** se muestran los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN de los monómeros sintetizados **1a** y **1b**. En los espectros de ^1H -RMN las señales correspondientes a los hidrógenos del doble enlace carbono-carbono existentes en cada uno de los monómeros son observadas alrededor de 6.4 ppm, los hidrógenos aromáticos se observan en la región de 7-8 ppm, mientras que los hidrógenos metilénicos se localizan entre 1.4 y 1.9 ppm. En los espectros de ^{13}C -RMN también pueden observarse tanto la señal del grupo carbonilo entre 175 y 180 ppm como la del doble enlace entre 135 y 140 ppm. Además, el monómero **1b** presenta señal de agua en 3.7 ppm aproximadamente, debido a que el grupo O-H permite la adsorción de agua asociado con la formación de enlaces por puente de hidrógeno.

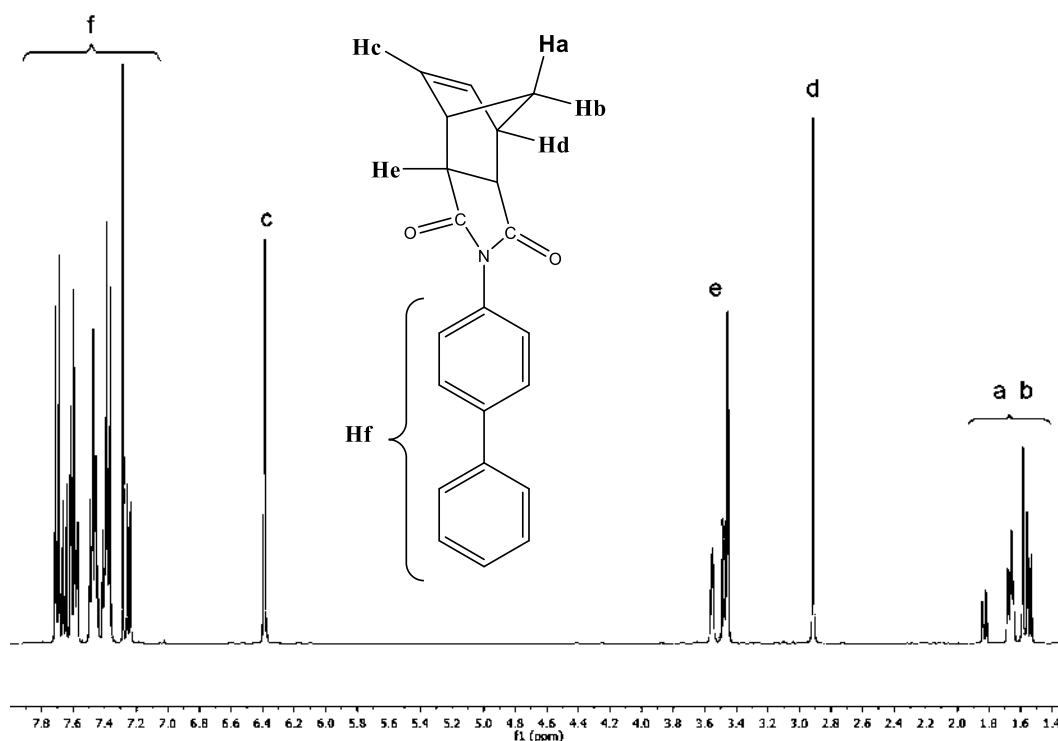


Figura 22. Espectro de ^1H -RMN del monómero **1a**.

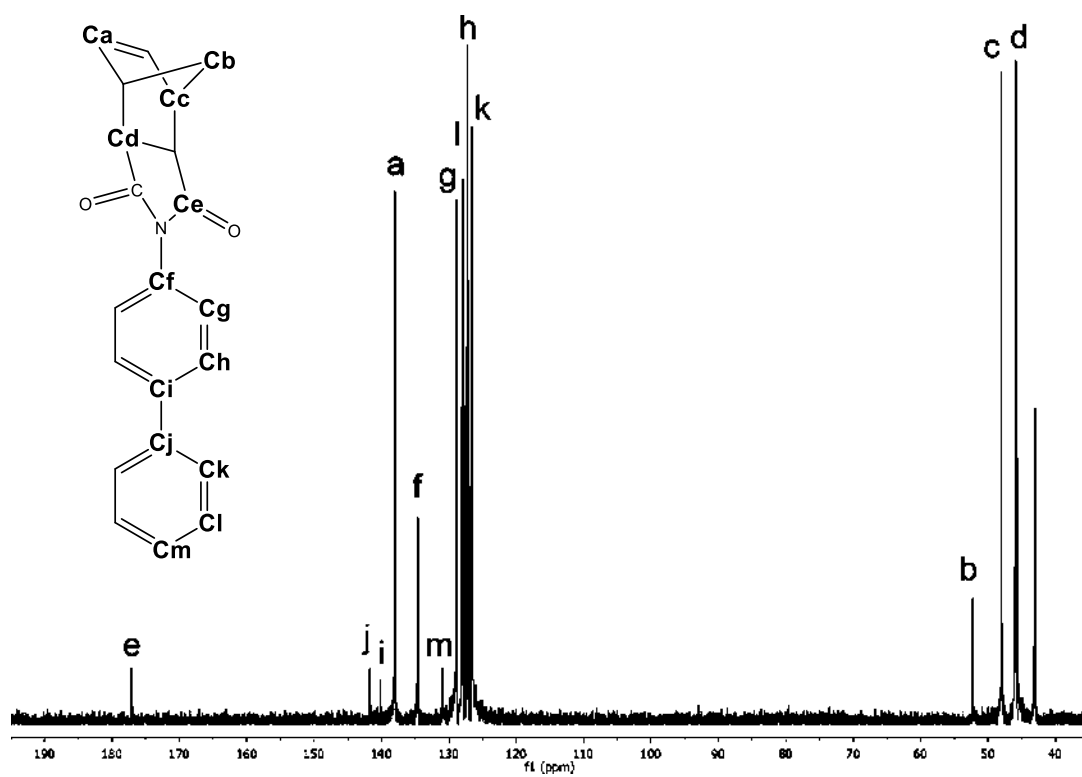


Figura 23. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero 1a.

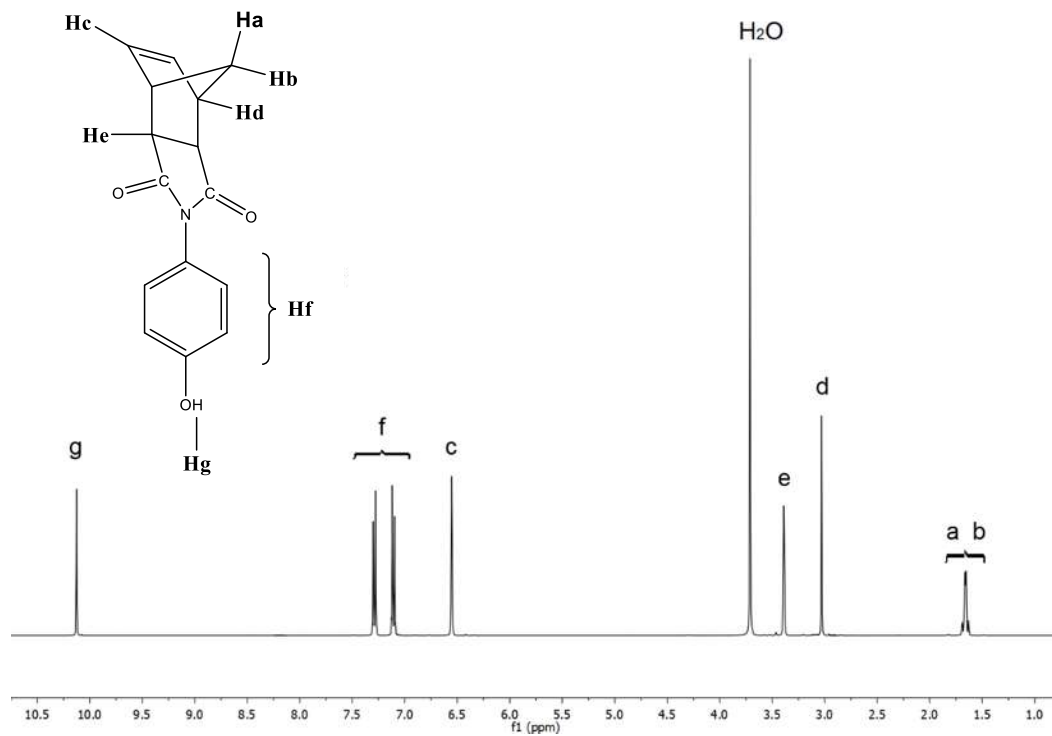


Figura 24. Espectro de ^1H -RMN del monómero 1b.

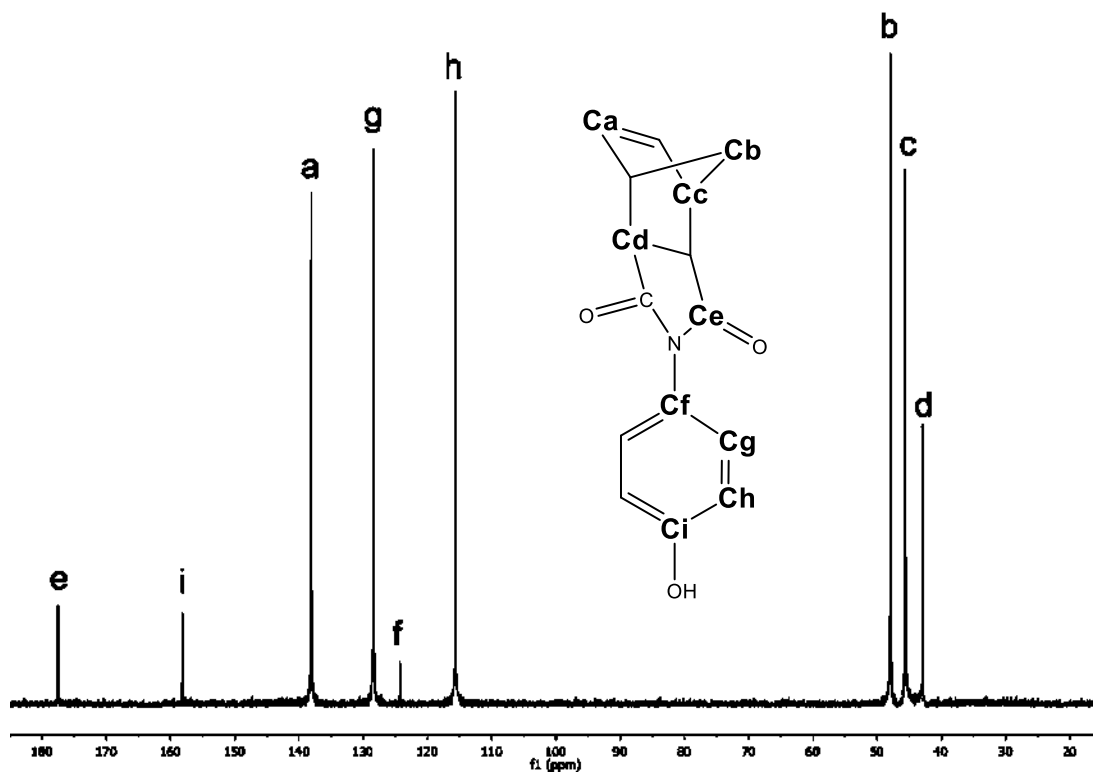


Figura 25. Espectro de ^{13}C -RMN del monómero **1b**.

En las Figuras 26 y 27 se muestran los espectros de ^1H RMN de los polímeros sintetizados a partir de los monómeros **1a** y **1b**. En ellos se observan que la señal del doble enlace carbono-carbono del monómero, alrededor de 6.4 ppm, desaparece y nuevas señales correspondientes a los protones del doble enlace en configuración *cis* y *trans* aparecen entre 5.4 y 6.0 ppm, respectivamente. Además, se aprecian señales más anchas en comparación con las observadas en los monómeros, lo cual indica la obtención de macromoléculas de elevado peso molecular.

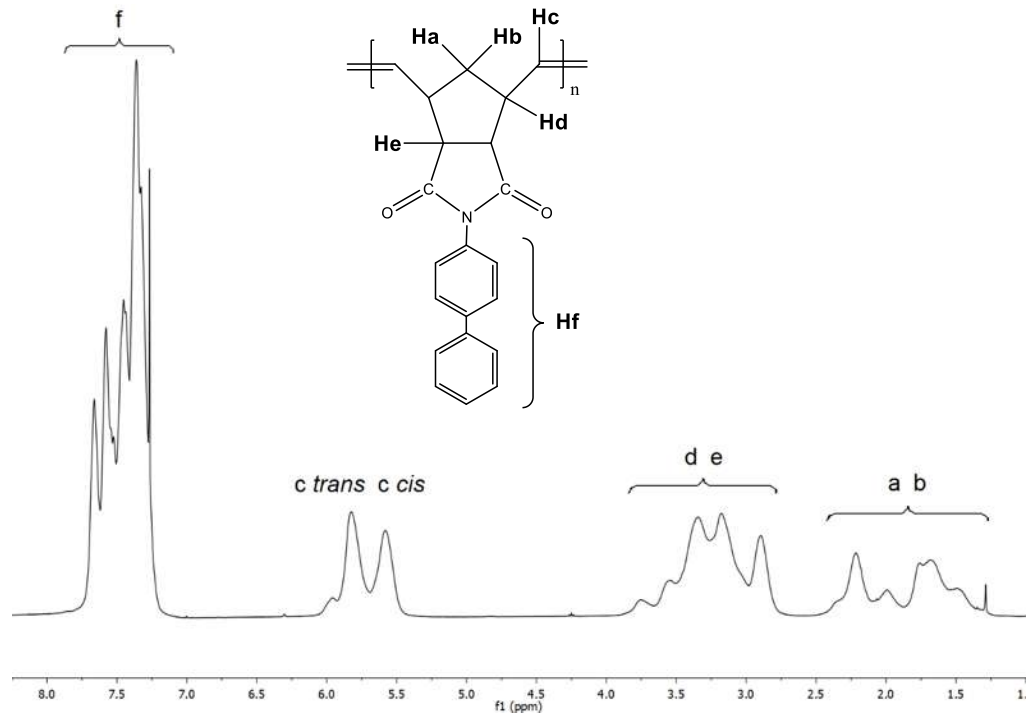


Figura 26. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2a**.

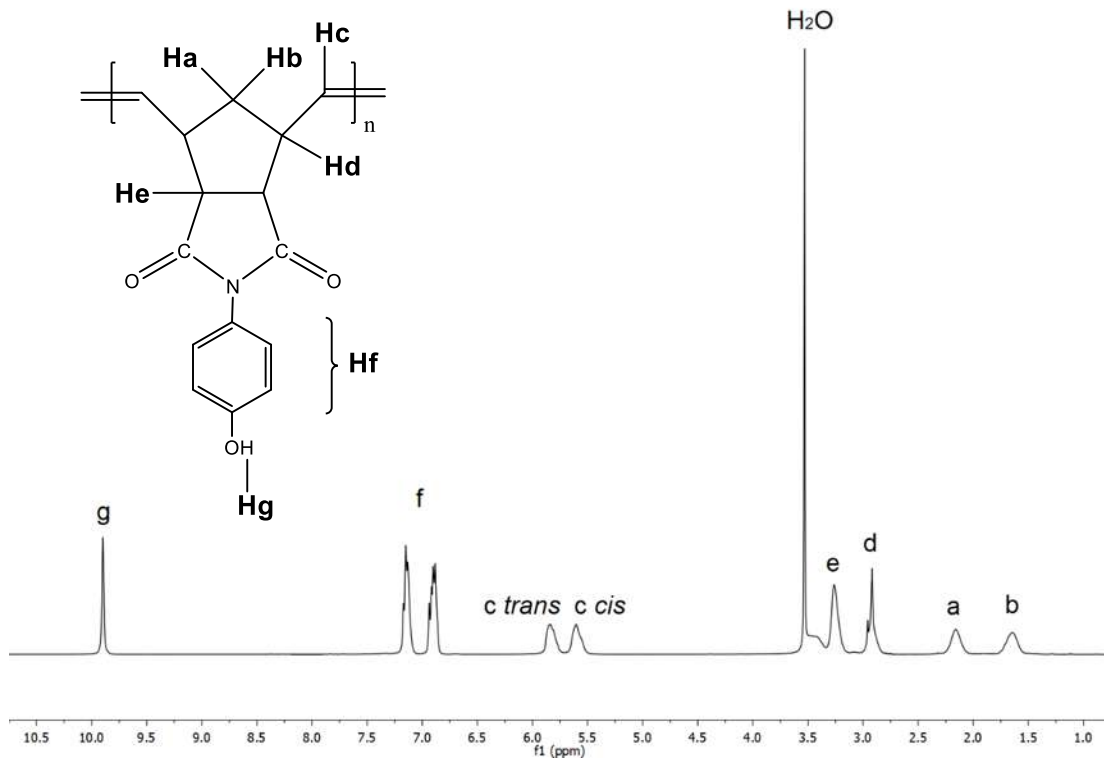


Figura 27. Espectro de ^1H -RMN del polímero **2b**.

Las **Figuras 28** y **29** muestran los espectros de ^1H -RMN de los polímeros **3a** y **4a**, respectivamente. En el espectro de ^1H -RMN del polímero **3a** podemos integrar las señales correspondientes de los hidrógenos *cis/trans* en el doble enlace carbono-carbono para calcular el porcentaje de hidrogenación resultando en un 27%, debido a lo anterior se optó por continuar con las sulfonaciones de manera directa, es decir sin la hidrogenación previa de los dobles enlaces.

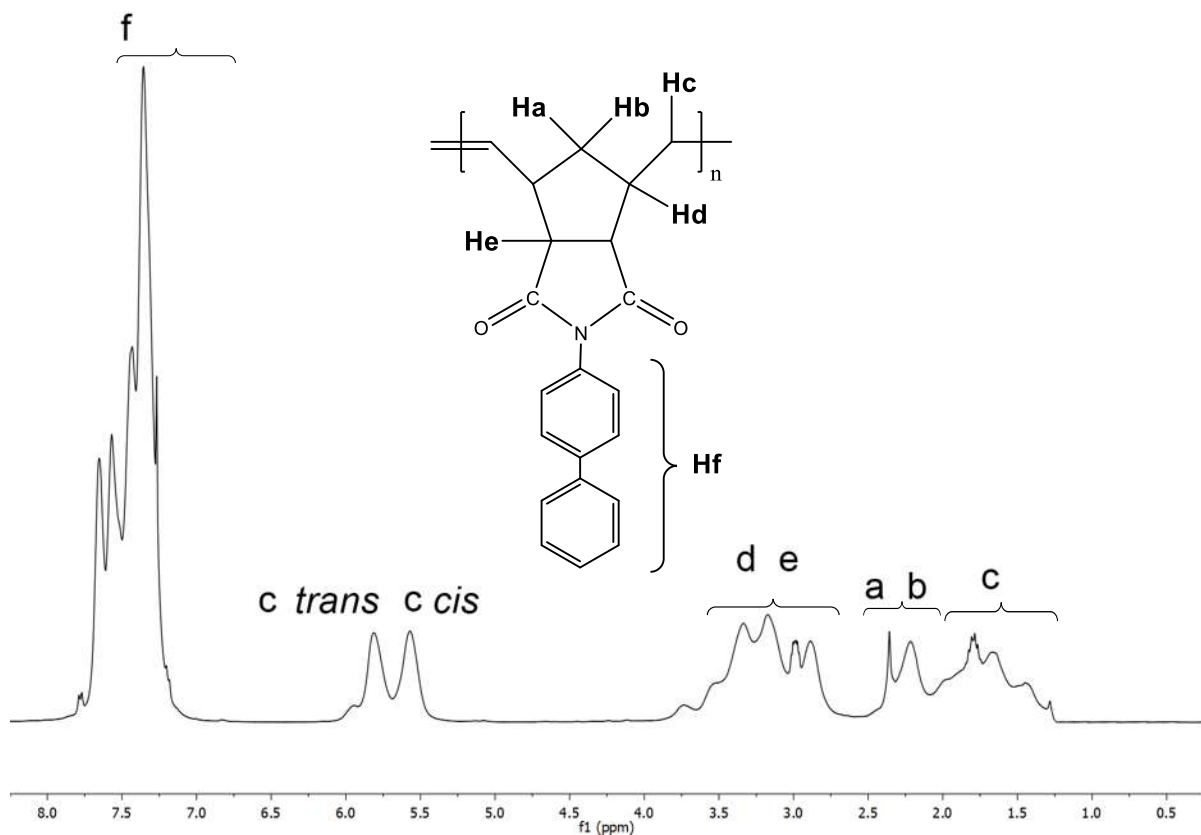


Figura 28. Espectro de ^1H -RMN del polímero parcialmente hidrogenado **3a**.

En el espectro de ^1H -RMN del polímero sulfonado **4a** se observan las señales correspondientes a los grupos sulfónicos que fueron introducidos en la cadena principal en 8.2 ppm y con menor proporción en los anillos aromáticos en la región de 10.0 y 10.3 ppm. Sin embargo, se sigue observando la presencia de hidrógenos *cis/trans* del doble enlace carbono-carbono de la cadena principal, indicando que la sulfonación fue parcial. Realizando la integración de las señales correspondientes a los grupos sulfónicos resulta un grado de sulfonación (DS) de 50%.

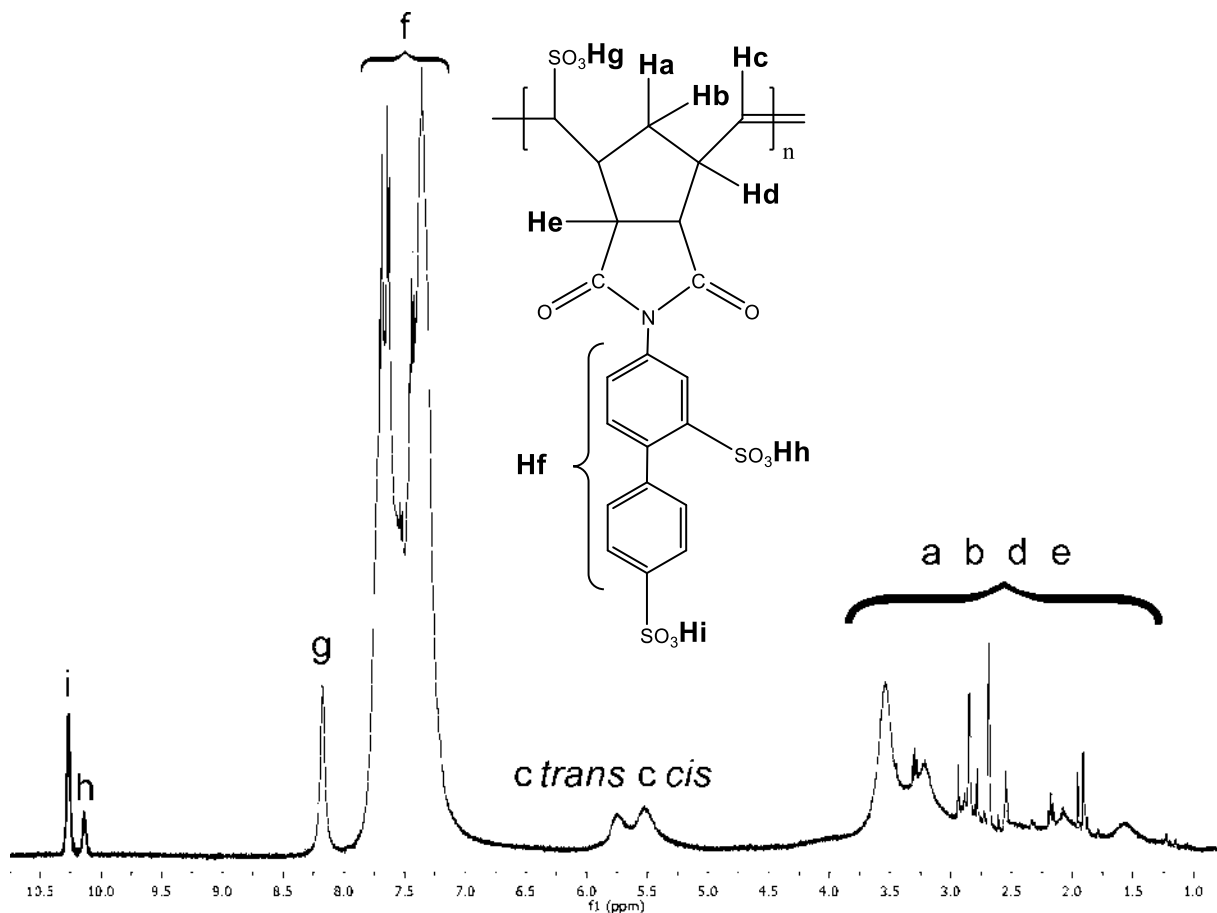


Figura 29. Espectro de ^1H -RMN del polímero sulfonado **4a**.

Las **Figuras 30-32** muestran los difractogramas de Rayos X de los polímeros **2a**, **4a** y **2b**, respectivamente. Estos difractogramas despliegan un patrón típico de difracción de un material amorfo que exhibe un máximo de intensidad de 22.5 , 18.9 y 17.8° en la escala de 2θ , respectivamente. Utilizando la expresión de la Ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \theta$ (con $n = 1$ y $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), obtenemos una distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas, d , con valor de 3.94 \AA , 4.68 \AA y 4.97 \AA , respectivamente. Lo anterior indica que la presencia de los grupos sulfónicos en las cadenas del polímero **4a** incrementa la distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas con respecto a aquella exhibida por el polímero **2a**. Asimismo, estos resultados indican que el grupo bifenilo en el polímero **2a** se empaqueta con mayor eficiencia que el grupo fenilo en el polímero **2b** cuyo grupo hidroxilo genera un impedimento estérico que a su vez incrementa el parámetro d .

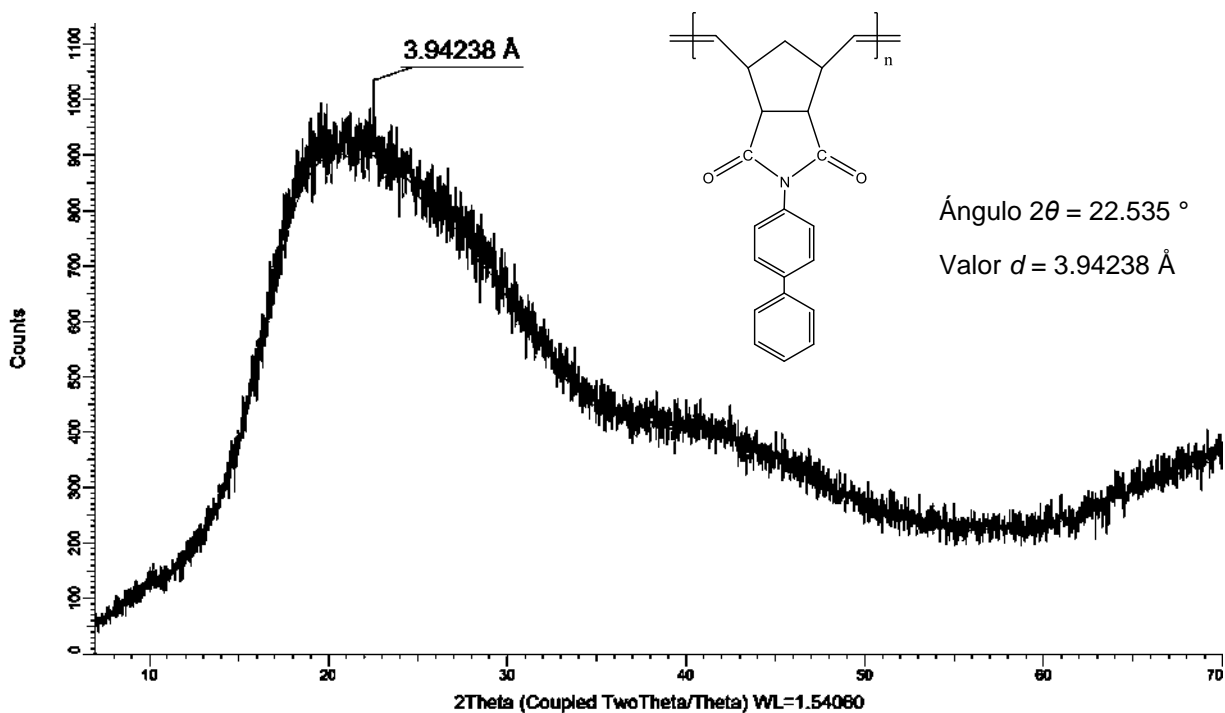


Figura 30. Espectro de Rayos X del polímero 2a.

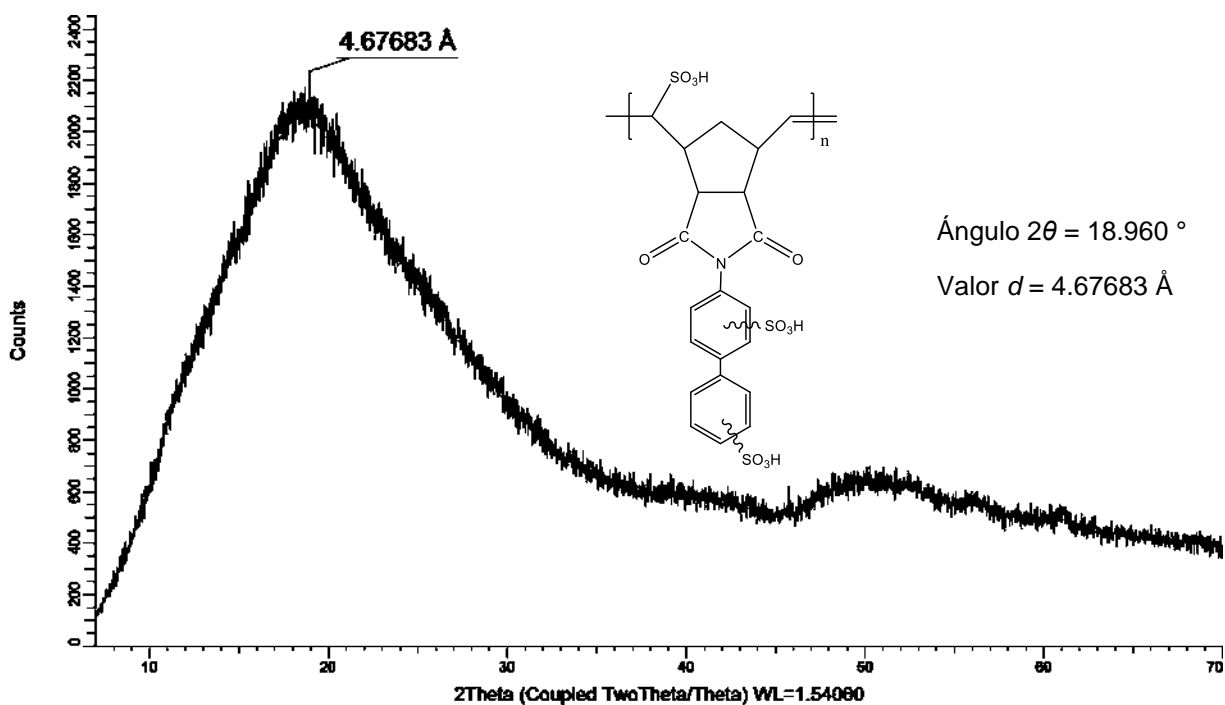
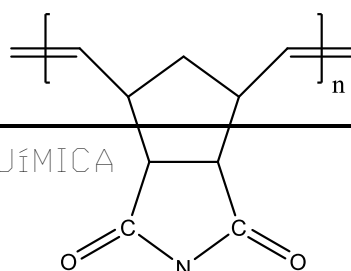


Figura 31. Espectro de Rayos X del polímero 4a.



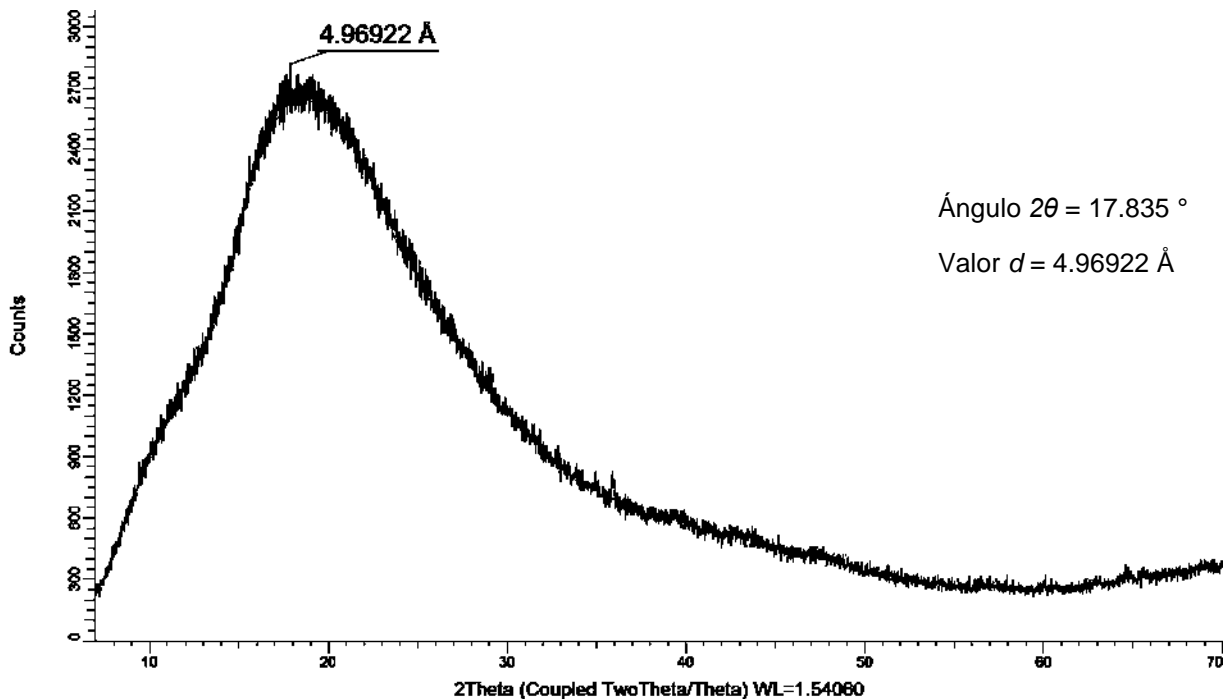
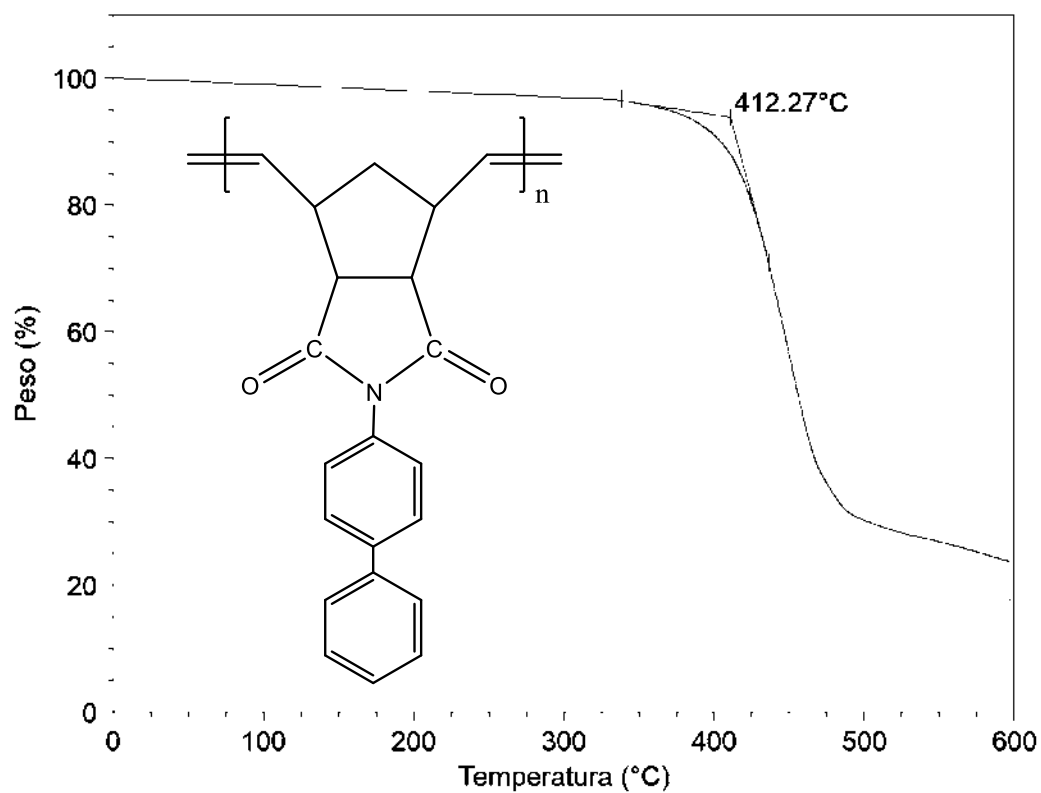
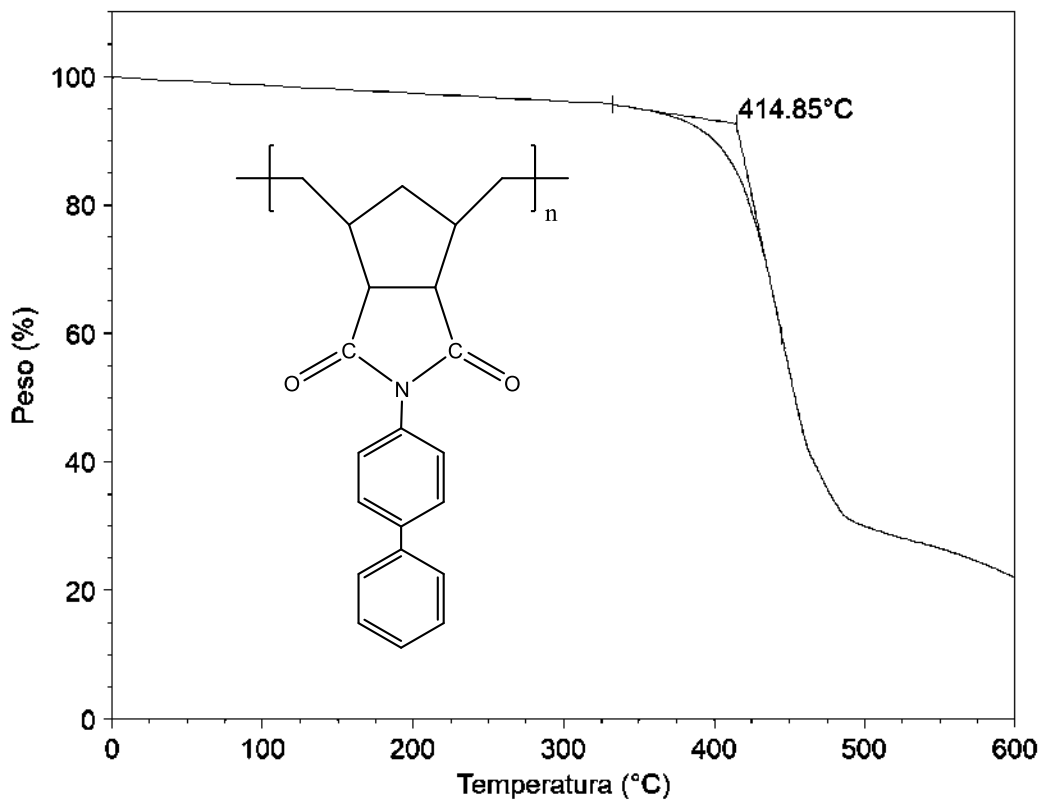


Figura 32. Espectro de Rayos X del polímero **2b**.

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se determinó la temperatura de descomposición, T_d , de los materiales poliméricos obtenidos. En el caso del polímero **2a** su T_d es de 412 °C (**Figura 33**) y la del polímero parcialmente hidrogenado **3a** es de 415 °C (**Figura 34**), lo cual también es indicativo de que no se llevó por completo la hidrogenación de los dobles enlaces en las cadenas poliméricas debido a que ha sido reportado previamente que una hidrogenación cuantitativa de los dobles enlaces de la cadena principal en esta clase de polímeros se ve reflejada en un aumento de alrededor de 30°C en la T_d . [35] El polímero sulfonado **4a** (**Figura 35**) presenta una T_d de 264 °C. Por otro lado, el polímero **2b** (**Figura 36**) presenta dos T_d , la primera T_{d1} de 216 °C es asociada a la pérdida de agua debido a que este polímero al contener un grupo -OH en su estructura es altamente higroscópico, mientras que la segunda T_{d2} de 401 °C es asociada a la pérdida de los grupos sulfónicos.

**Figura 33.** TGA del polímero 2a.**Figura 34.** TGA del polímero parcialmente hidrogenado 3a.

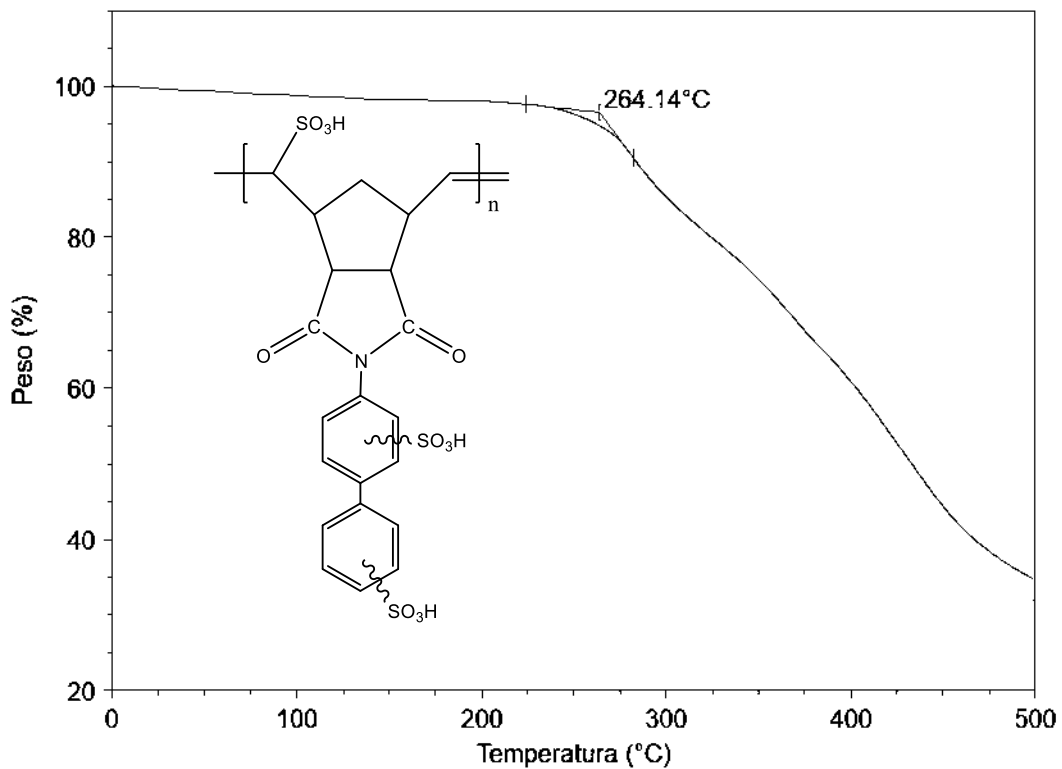


Figura 35. TGA del polímero sulfonado 4a.

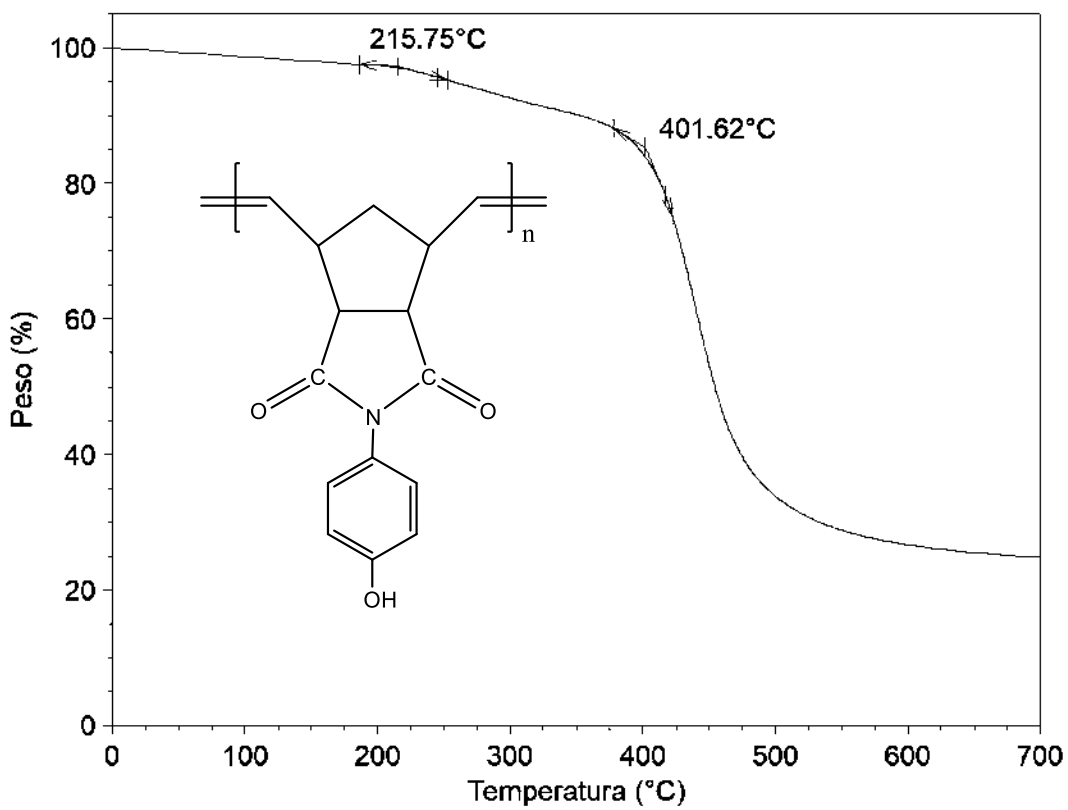


Figura 36. TGA del polímero 2b.

Así mismo, a partir del análisis termomecánico (TMA), es determinada la temperatura de transición vítrea, T_g . Esta temperatura indica, entre otras cosas, la temperatura máxima de operación a la cual un material puede ser aplicado, es decir, podemos conocer si es apto para su aplicación como PEM. El polímero **2a** presenta una temperatura T_g de 235 °C (**Figura 37**). La T_g del polímero sulfonado **4a** es de 254 °C (**Figura 38**) lo cual indica que la introducción de los grupos sulfónicos en la estructura química de la macromolécula incrementa la restricción del movimiento segmental de las cadenas del polímero reflejándose a su vez en un aumento de 20 °C en la T_g . Adicionalmente, en la **Figura 39** se observa que la T_g del polímero **2b** es de 196 °C.

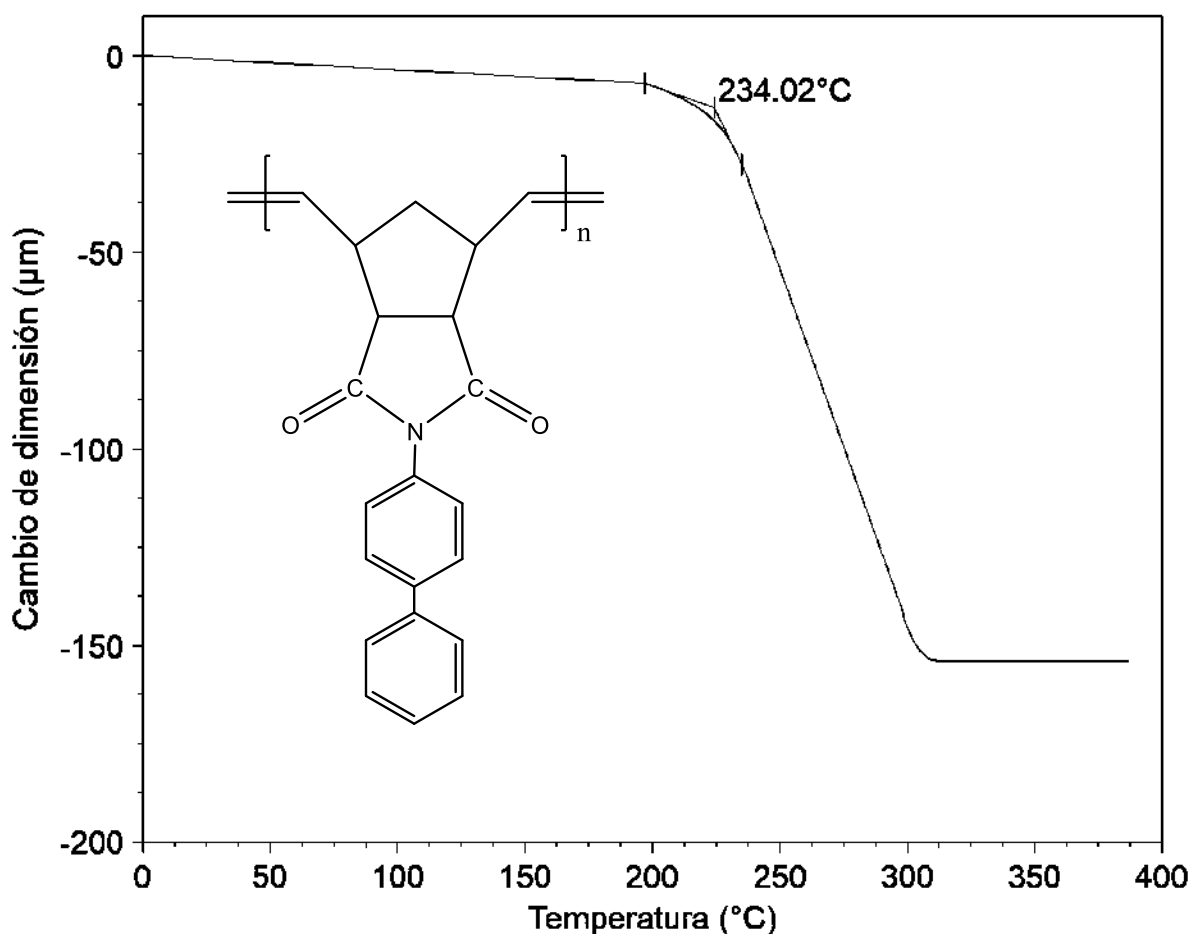


Figura 37. TMA del polímero **2a**.

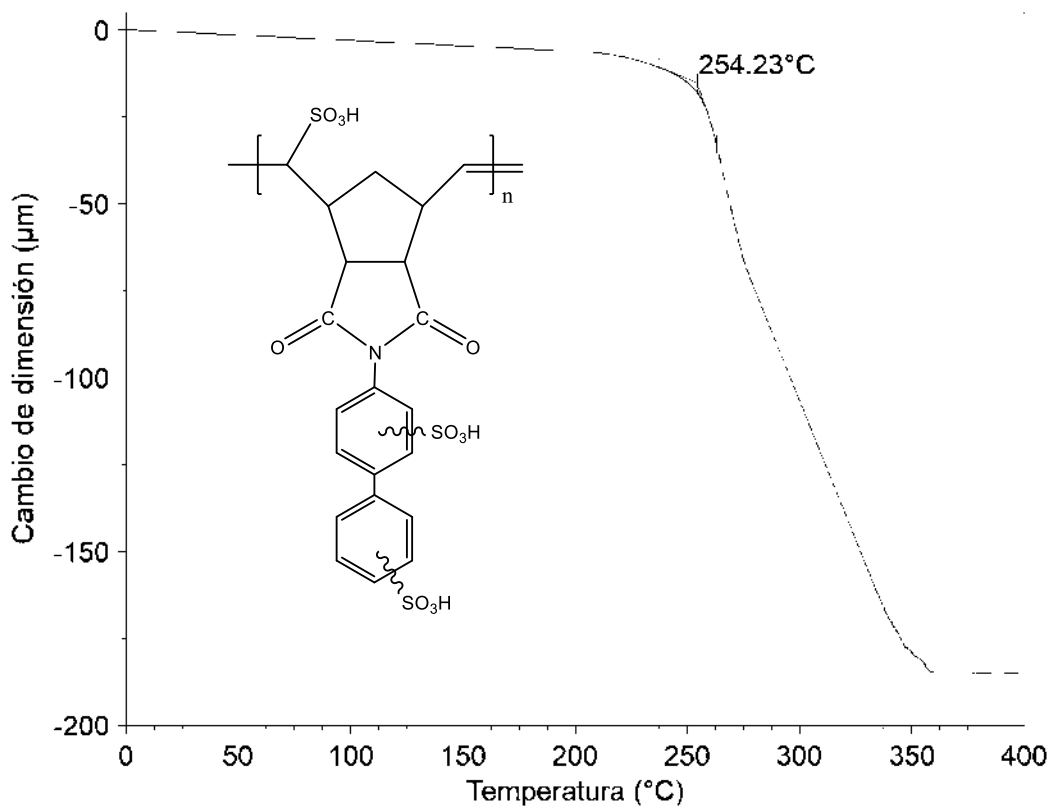


Figura 38. TMA del polímero sulfonado 4a.

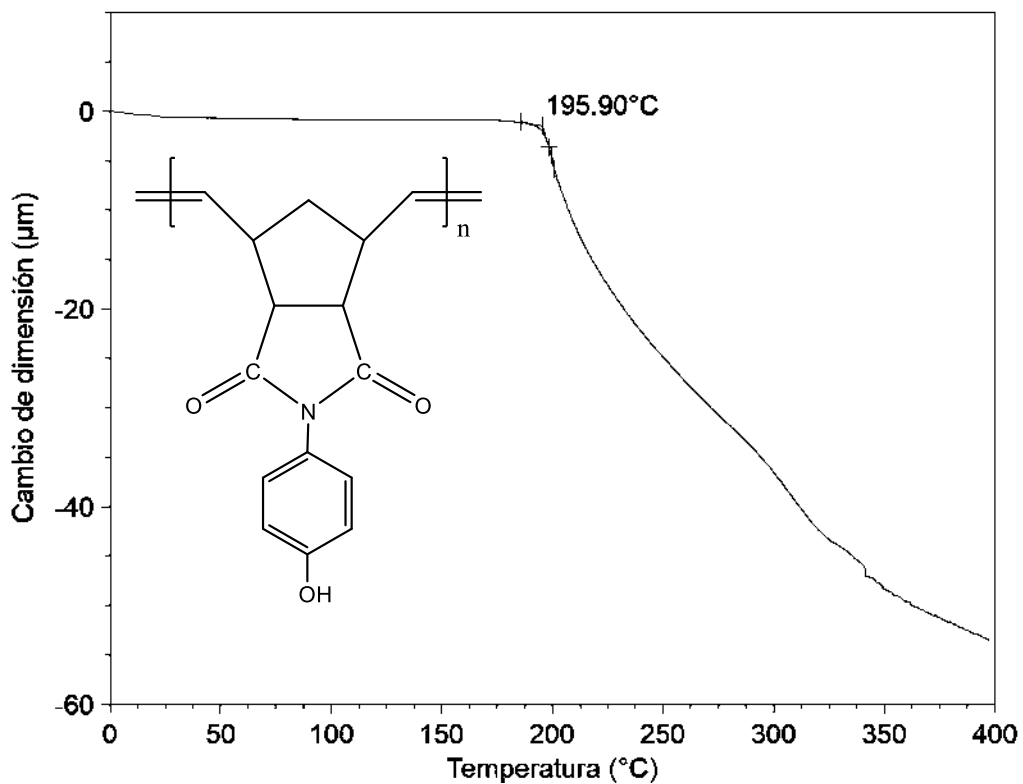
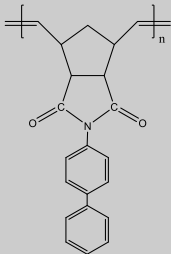
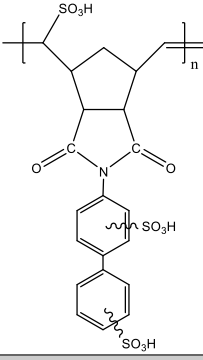
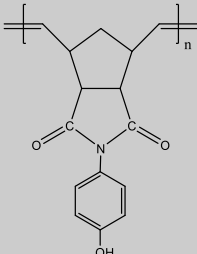


Figura 39. TMA del polímero 2b.

A continuación, en la **Tabla 7** se resumen las propiedades térmicas y mecánicas obtenidas mediante los análisis térmicos y los ensayos de esfuerzo-deformación realizados, respectivamente.

Tabla 7. Propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	T_d^a (°C)	T_g^b (°C)	σ_u^c (MPa)	E^d (MPa)
<p>2a</p> 	412	234	67.7	2,050
<p>4a</p> 	264	254	---	---
<p>2b</p> 	402	196	51.1	2,662

^a Temperatura de descomposición determinada por TGA.

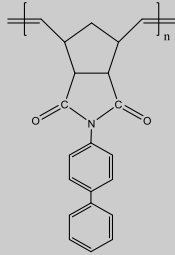
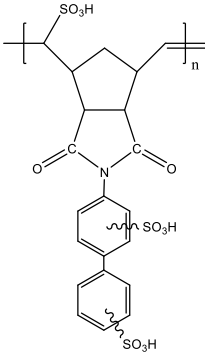
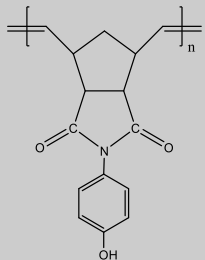
^b Temperatura de transición vítrea determinada por TMA.

^c Resistencia a la tensión obtenida por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

^d Módulo de Young obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación.

Las propiedades mecánicas del polímero sulfonado **4a** no pudieron ser determinadas debido a que el material es muy rígido y no fue posible preparar una probeta dimensionalmente estable a partir de éste. Por otro lado, podemos observar que los parámetros de resistencia a la tensión σ_u y el módulo de Young E del polímero **2b** son bastante altos lo cual le da una ventaja sobre el polímero sulfonado **4a** en cuanto a la resistencia mecánica de la membrana obtenida.

Tabla 8. Algunas propiedades físicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	ρ^a (g/cm ³)	FVV ^b	d^c (Å)
2a 	1.246	0.121	3.94
4a 	1.312	0.154	4.68
2b 	1.304	0.115	4.97

^a Densidad determinada por el método de flotación.

^b Fracción de volumen libre calculada por el método de contribución de grupos de Bondi (ANEXO I)

^c Distancia promedio de separación entre cadenas poliméricas determinada por DRX.

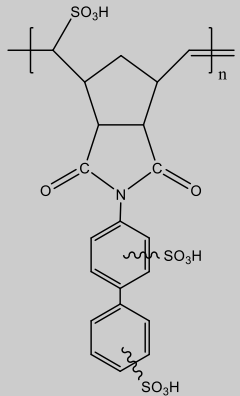
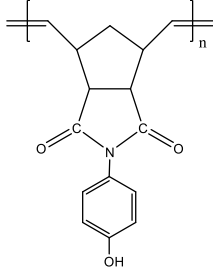
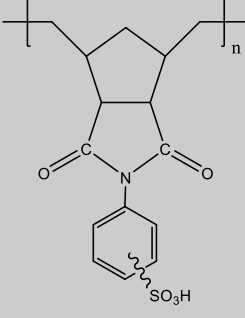
En la **Tabla 8** se presentan las propiedades físicas de los polímeros **2a**, **4a** y **2b**. A partir de la densidad se puede determinar la fracción de volumen libre (*FFV*) y se puede apreciar que la *FFV* varía dependiendo de la estructura química del polímero por la contribución de cada grupo presente.

El $\%W_U$ determinado en las membranas obtenidas de los polímeros **4a** y **2b** fue de 42% y 16%, respectivamente. El mayor $\%W_U$ del polímero **4a** con respecto al polímero **2b** es atribuido a los grupos sulfónicos presentes en la estructura química del primer polímero, los cuales son altamente higroscópicos y por lo tanto conducen a la formación de regiones hidrofílicas dentro de la matriz polimérica.

En cuanto a la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) para el polímero sulfonado **4a** la *IEC* determinada es de 1.469 mmol/g y para el polímero **2b** es de 0.066 mmol/g. Esto debido a que el protón ácido del grupo sulfónico del polímero **4a** se disocian con mayor facilidad en medio acuoso en comparación con el protón ácido del grupo hidroxilo del polímero **2b**.

La conductividad protónica σ , determinada por *EIS*, resultó de 12 mS/cm para el polímero sulfonado **4a** y de 0.11 mS/cm para el polímero **2b**, debido a la presencia de los grupos sulfónicos en el polímero **4a**. Lo anterior indica que el ionómero con el sustituyente bifenilo presenta mejores propiedades de intercambio iónico para ser aplicado como PEM en comparación con el polímero con el sustituyente fenólico. La **Tabla 9** muestra los resultados obtenidos de $\%W_U$, *IEC* y σ para los polímeros con propiedades iónicas sintetizados en el presente estudio, otros polinorbornenos reportados y el Nafión 117.

Tabla 9. Valores de %W_U, IEC y σ de los polímeros sintetizados, de otros polinorbornenos reportados y del Nafión 117.

Polímero	W _U ^a (%)	IEC ^b (mmol/g)	σ ^c (mS/cm)
<p>4a</p> 	42	1.46	12.05
<p>2b</p> 	16	0.06	0.116
<p>P-SHPhNDI^d</p> 	12.4	0.82	0.414

^a Determinado con la **Ecuación 1**.

^b Determinado por valoración o titulación química.

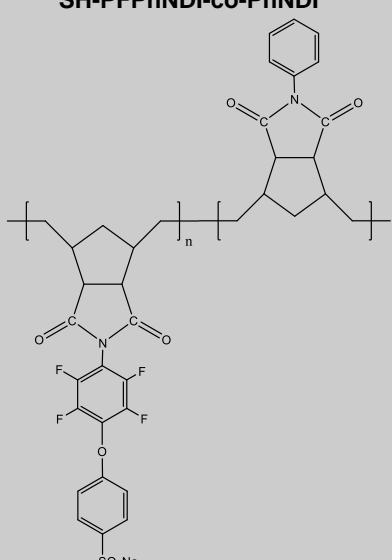
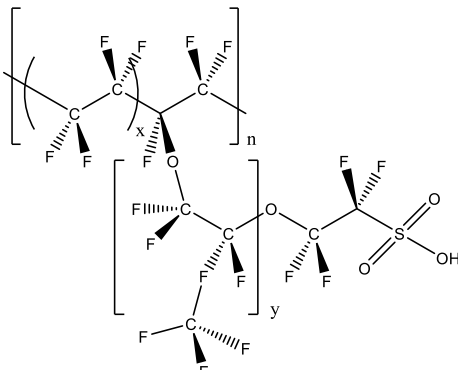
^c Determinado por EIS a temperatura ambiente y 100% de humedad relativa.

^d Datos tomados de la ref. [30].

^e Datos tomados de la ref. [32].

^f Datos tomados de la ref. [36].

Tabla 9. (Continuación) Valores de $\%W_U$, IEC y σ de los polímeros sintetizados, de otros polinorbornenos reportados y del Nafión 117.

Polímero	$\%W_U$ ^a	IEC ^b (mmol/g)	σ ^c (mS/cm) a T_{amb} y 100 % H.R.
<p>SH-PFPPhNDI-co-PhNDI^e</p> 	37.3	0.28	0.135
<p>Nafion 117^f</p> 	38.0	0.95	37.00

^a Determinado con la **Ecuación 1**.

^b Determinado por valoración o titulación química.

^c Determinado por EIS.

^d Datos tomados de la ref. [30].

^e Datos tomados de la ref. [32].

^f Datos tomados de la ref. [36].

4 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron con éxito los monómeros *N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida y *N*-4-fenol-norbornén-5,6-dicarboximida, empleando la metodología propuesta, obteniendo rendimientos del 55 y 65%, respectivamente. Asimismo, se llevaron a cabo satisfactoriamente las polimerizaciones de los monómeros sintetizados mediante ROMP utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación obteniendo rendimientos cuantitativos
- Las estructuras químicas de los monómeros y sus correspondientes polímeros sintetizados fueron confirmadas eficazmente mediante FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN las cuales evidenciaron la presencia de los grupos aromáticos, imida, carbonilo y sulfónico, entre otros. Adicionalmente, la ¹H-RMN reveló que el poli(*N*-4-bifenil-norbornén-5,6-dicarboximida) fue eficazmente sulfonado empleando sulfato de acetilo. Los grupos sulfónicos fueron introducidos principalmente en la cadena principal y en menor grado en los anillos aromáticos.
- Los valores de *IEC*, %*W_U* y σ del polímero sulfonado **4a** determinado son de 1.47 mmol/g, 42% y 12 mS/cm, respectivamente, mientras que estos valores para el polímero fenólico **2b** son de 0.06 mmol/g, 16% y 0.11 mS/cm, lo cual indica que el primer material presenta mejores propiedades de intercambio iónico para ser aplicado como PEM en comparación con el polímero fenólico **2b**. La nueva membrana sulfonada **4a** exhibe propiedades de intercambio protónico superiores a los valores de otras membranas tipo PEM desarrolladas por diversos grupos de investigación.
- La introducción de los grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas y grupos aromáticos de las polinorbornén dicarboximidias permite la obtención de ionómeros cuyas propiedades de intercambio iónicas, *IEC*, %*W_U* y σ , se incrementan a medida que la concentración de grupos sulfónicos, *SD*, también es incrementada en el esqueleto polimérico.

5 RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos de *IEC* y *%Wu* del polímero sulfonado **4a** señalan que este material es un buen candidato para su aplicación como membrana para la adsorción de iones de metales pesados tales como Pb^{2+} y Hg^{2+} a partir de disoluciones acuosas. Para ello se recomienda realizar cinéticas de adsorción en dicha membrana y determinar si este material es viable para esta aplicación.

REFERENCIAS

- [1] K. Ivin y J. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, 1997.
- [2] C. W. Bielawski y R. H. Grubbs, «Living ring-opening metathesis polymerization,» *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 1-29, 2007.
- [3] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy y K. W. Scott, «Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, nº 15, pp. 4133-4140, 1968.
- [4] T. R. Howard, J. B. Lee y R. H. Grubbs, «Titanium metallocarbene-metallacyclobutane reactions: stepwise metathesis,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 6876-6878, 1980.
- [5] J.-L. Hérisson y Y. Chauvin, «Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinas acycliques,» *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 141, nº 3487, pp. 161-176, 1970.
- [6] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert y W. J. Youngs, «Tungsten-oxo alkylidene complexes as olefins metathesis catalysts and the crystal structure of $W(O)(CHCMe_3(PEt_3)Cl_2$,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, nº 13, pp. 4515-4516, 1980.
- [7] L. R. Gilliom y R. H. Grubbs, «Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, nº 4, pp. 733-742, 1986.
- [8] R. H. Grubbs, «Olefin metathesis,» *Tetrahedron*, vol. 60, pp. 7117-7140, 2004.
- [9] B. M. Novak y R. H. Grubbs, «Catalytic Organometallic Chemistry in Water: The Aqueous Ring-Opening Metathesis Polymerization of 7-Oxanorbornene

- Derivatives,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, pp. 7542-7543, 1988.
- [10] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs y J. W. Ziller, «Ring-opening Metathesis Polymerization (ROMP) of Norbornene by a Group VIII Carbene Complex in Protic Media,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 3974-3975, 1992.
- [11] S. T. Nguyen y R. H. Grubbs, «Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 9858-9859, 1993.
- [12] C. J. Schaverien, J. C. Dewan y R. R. Schrock, «A Well-Characterized, Highly Active, Lewis Acid Free Olefin Metathesis Catalyst,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, pp. 2771-2773, 1986.
- [13] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller y R. H. Grubbs, «Eine Reihe definierter Metathesekatalysatoren - Synthese von und Reaktionen mit $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)]$,» *Angewandte Chemie*, vol. 107, nº 18, pp. 2179-2181, 1995.
- [14] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller y R. H. Grubbs, «A series of Well-Defined Metathesis Catalysts - Synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and Its Reactions,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 34, nº 18, pp. 2039-2041, 1995.
- [15] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee y R. H. Grubbs, «Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands,» *Organic Letters*, vol. 1, nº 6, pp. 953-956, 1999.
- [16] P. Dubois, O. Coulembier y J.-M. Raquez, Handbook of Ring-Opening Polymerization, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009.

- [17] Y. Chen, M. M. Abdellatif y K. Nomura, «Olefin metathesis polymerization: Some recent developments in the precise polymerizations for synthesis of advanced materials (by ROMP, ADMET),» *Tetrahedron*, vol. 74, pp. 619-643, 2018.
- [18] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
- [19] E. Nagy, *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*, Elsevier Inc., 2019.
- [20] W. S. W. Ho y K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Springer Science+Business Media, 1992.
- [21] I. D. Wilson, *Encyclopedia of Separation Science*, Academic Press, 2000.
- [22] X. Li, Y. Zhao, Z. Feng, X. Xiang, S. Wang, X. Xie y V. K. Ramani, «Ring-opening metathesis polymerization for the preparation of polynorbornene-based proton exchange membranes with high proton conductivity,» *Journal of Membrane Science*, vol. 528, pp. 55-63, 2017.
- [23] T. Sata, *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*, The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [24] T. Xu, «Ion exchange membranes: State of their development and perspective,» *Journal of Membrane Science*, vol. 263, nº 1-2, pp. 1-29, 2005.
- [25] A. A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev y M. López-González, «Electrochemical performance of membranes based on hydrogenated polynorbornenes functionalized with imide side groups containing sulfonated fluorinated moieties,» *Journal of Membrane Science*, vol. 403 & 404, pp. 121-128, 2012.
- [26] C. Wang, Z. Feng, Y. Zhao, X. Li, W. Li, X. Xie, S. Wang y H. Hou, «Preparation and properties of ion exchange membranes for PEMFC with sulfonic and

carboxylic acid groups based on polynorbornenes,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 29,988-29,994, 2017.

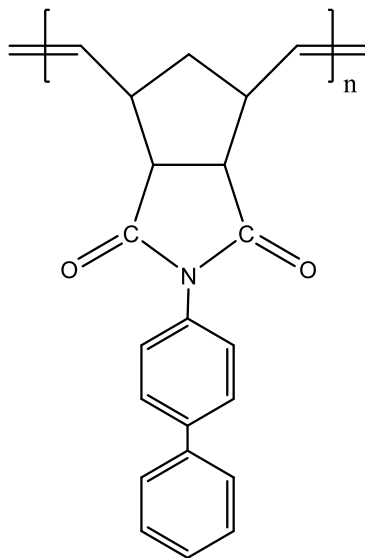
- [27] J. A. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vazquez, S. Borrós y P. Gómez-Romero, «Pilas de combustible de membranas poliméricas,» *Afinidad*, vol. 68, nº 554, pp. 249-258, 2011.
- [28] P. Costamagna y S. Srinivasan, «Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects,» *Journal of Power Sources*, vol. 102, pp. 242-252, 2001.
- [29] V. Compañ, F. J. Fernández-Carretero, E. Riande, A. Linares y J. L. Acosta, «Electrochemical Properties of Ion-Exchange Membranes Based on Sulfonated EPDM-Polypropylene Blends,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, nº 2, pp. B159-B164, 2007.
- [30] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González y E. Riande, «Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups,» *Macromolecules*, vol. 40, pp. 563-570, 2007.
- [31] L. Garrido, M. López-González, M. Tlenkopatchev y E. Riande, «Proton diffusion in polyelectrolytes based on hydrogenated polynorbornenes with imide side groups in the repeat unit as determined by NMR and impedance spectroscopies,» *Journal of Membrane Science*, vol. 380, pp. 199-207, 2011.
- [32] A. A. Santiago, J. Vargas, J. C. Gómez, M. A. Tlenkopatchev y R. Gaviño, «Synthesis and ionic transport of sulfonated ring-opened polynorbornene based copolymers,» *Polymer*, vol. 52, pp. 4208-4220, 2011.
- [33] V. Hacker y S. Mitsushima, *Fuel Cells and Hydrogen. From Fundamentals to Applied Research*, Elsevier Inc. , 2018.

- [34] D. W. van Krevelen y K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4ta ed., Elsevier, 2009.
- [35] J. Vargas, A. A. Santiago, J. A. Cruz-Morales, M. A. Tlenkopatchev, T. d. Lys, M. López-González y E. Riande, «Gas Transport Properties of Hydrogenated and Fluorinated Polynorbornene Dicarboximides,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, nº 22, p. 2607–2615, 2013.
- [36] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir y M. Amjadi, «Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, nº 17, pp. 9349-9384, 2010.

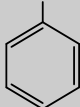
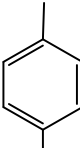
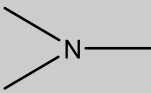
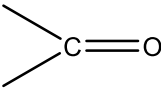
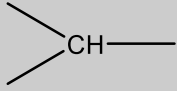
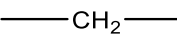
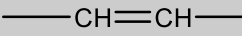
ANEXO

I. CÁLCULO DE FRACCIÓN DE VOLUMEN LIBRE

Para el polímero **2a**, se tiene su estructura química:



Donde los datos de los grupos contribuyentes son tomados de la referencia [34].

Grupo	Cantidad	M (g/mol)	V _w (cm ³ /mol)
	1	77.1	45.85
	1	76.09	43.3
	1	14.01	4.3
	2	28.01	11.7
	4	13.02	6.8
	1	14.03	10.23
	1	26.04	16.9

Donde **M** es la masa molar y **V_w** es el volumen de van der Waals.

Calculando la masa molar de la estructura repetitiva del polímero **2a**:

$$\bar{M} = 77.1 + 76.09 + 14.01 + 28.01 * 2 + 13.02 * 4 + 14.03 + 26.04 = 315.37 \frac{g}{mol}$$

Calculando el volumen de van der Waals:

$$V_w = 45.85 + 43.3 + 4.3 + 11.7 * 2 + 6.8 * 4 + 10.23 + 16.9 = 171.18 \frac{cm^3}{mol}$$

De la **Tabla 8** la densidad del polímero **2a** es de 1.246 g/cm³.

Recordando la **Ecuación 3**:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

Donde el volumen específico se multiplica por la masa molar para que haya consistencia de unidades:

$$V = \frac{1}{\rho} * \bar{M} = \frac{315.37 \frac{g}{mol}}{1.246 \frac{g}{cm^3}} = 253.1 \frac{cm^3}{mol}$$

Además

$$V_0 = 1.3 * V_w = 1.3 * 171.18 \frac{cm^3}{mol} = 222.5 \frac{cm^3}{mol}$$

Por lo tanto

$$FFV = \frac{253.1 \frac{cm^3}{mol} - 222.5 \frac{cm^3}{mol}}{253.1 \frac{cm^3}{mol}}$$

$$FFV = 0.121 \frac{cm^3}{mol}$$