

“Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”

Saltillo, Coahuila a 21 de diciembre de 2017


Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ** titulado **Poliestireno poroso funcionalizado con bencil-feniltriazoles empleando química click** el cual fue presentado el día **19 de diciembre de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,


Sinodales



Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Secretario

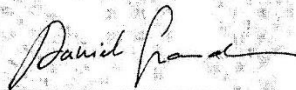


Dra. Diana Morales Acosta
Vocal

Vo. Bo. De los Asesores



Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera



Dr. Daniel Grande

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ

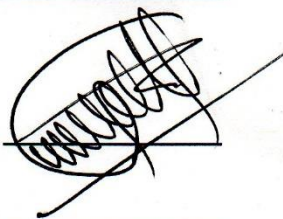
FIRMA



TITULO: Poliestireno poroso funcionalizado con bencil-feniltriazoles empleando química click.

ASESORES: Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera

FIRMA



Dr. Daniel Grande

FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 19 de Diciembre de 2017



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Poliestireno poroso funcionalizado con bencil-feniltriazoles empleando química click

Presentada por:

ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera
Dr. Daniel Grande

SINODALES



Dr. Roberto Benavides Cantú
Presidente



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Secretario



Dra. Diana Morales Acosta
Vocal

Saltillo, Coahuila

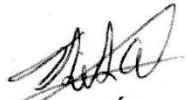
Diciembre, 2017

[Escriba aquí]

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 19 de diciembre de 2017



ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ

Nombre y Firma



Tesis titulada:

Poliestireno poroso funcionalizado con bencil-
feniltriazoles empleando química click.

Presenta:

Isis Estefanía Jiménez López

Para obtener el grado de:

Maestro en tecnología de polímeros.

Saltillo, Coahuila a 19 de Diciembre de 2017.

Agradecimientos

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por todas las facilidades proporcionadas para el desarrollo de mi maestría.
- Al CONACYT por el apoyo financiero durante la realización de mi maestría, así como durante mi estancia en el extranjero mediante el proyecto 256727, “SÍNTESIS DE POLÍMEROS MESOPOROSOS ALFA-FUNCIONALIZADOS A PARTIR DE REACCIONES DE CLIK O TIOL-ENE CON CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO”.
- Al Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), por permitirme realizar una estancia en sus instalaciones.
- Al Dr. Luis Ernesto Elizalde por darme la oportunidad de trabajar en su equipo, por siempre estar al pendiente de mí y por ser un excelente asesor.
- Al Dr. Daniel grande por darme la oportunidad de trabajar en el ICMPE.
- Al Dr. Benjamin Le Droumaguet, por ayudarme durante el trabajo realizado durante la estancia en el centro ICMPE.
- Al Dr. Romain Poupart por ayudarme durante el trabajo realizado durante la estancia en el centro ICMPE, así como durante toda mi estancia en Thias.
- Al M.C. Guadalupe Tellez Padilla y L.C.Q Jorge Félix Espinoza Muñoz por su apoyo técnico dentro del laboratorio.

- A la M.C. María Teresa Rodríguez por su apoyo en la determinación de pesos moleculares mediante la técnica de GPC.
- A la M.C. María de Lourdes Guillen Cisneros por su apoyo en la técnica de gases masas e infrarrojo.
- A la M.C. Mónica Aimé Ceniceros Reyes por su apoyo técnico en microscopía.
- Al Dr. Enrique Díaz Barriga Castro, por su apoyo para la obtención de las microscopias electrónicas de transmisión.
- A mis compañeros de laboratorio Juan José, Quique, Angelica, Claudia, Ángeles, Asunción y Melisa que me ayudaron durante mi estancia en el laboratorio.
- A mis amigos Edgar, José Luis y Fernando por ser mis compañeros de estudio.
- A mi familia por siempre estar siempre a mi lado, a mi madre y a mi padre por siempre darme lo mejor durante toda mi vida, a mi hermano que siempre me ha ayudado y a mi abuelita Luz por siempre haberme querido tanto.

Dedicatoria

*A dios, a mi madre, mi padre y a mi hermano
por estar siempre estar a mi lado e
impulsarme a alcanzar mis metas.*

Resumen

Se sintetizó el iniciador 2-hidroxietil 2-bromo-2-(4(clorometil)fenil)propanoato a partir del 4-cloro estireno. Se sintetizó un segundo iniciador el 2-hidroxietil 2-bromo-2-(4-(mercaptometil)fenil)propanoato. Éste se polimerizó mediante ATRP para generar un macroiniciador de poliestireno. Se sintetizó un tercer iniciador el 2-hidroxietil 2-bromo-2-metilpropanoato (HBMP) también conocido como 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato (HEBI). Dichos iniciadores fueron caracterizados mediante resonancia magnética. A partir del 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato se sintetizó un copolímero poliestireno-b-poliláctico mediante polimerización ATRP y ROP. Se obtuvieron copolímeros con distintas fracciones de ácido poliláctico, los copolímeros fueron funcionalizados mediante reacciones click. Se orientaron los copolímeros mediante dos técnicas: una utilizando un dado metálico y otra mediante una técnica llamada Solvent Vapor Annealing. Dichos copolímeros se caracterizaron mediante resonancia magnética, así como espectroscopia infrarroja. Se eliminaron los bloques de lactida de los materiales, para la formación de poliestireno mesoporoso funcionalizado con benzil-fenil triazoles. Los materiales se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

Índice

| | |
|--|----------|
| Índice de figuras | V |
| Índice de tablas..... | VII |
| Capítulo 1. Antecedentes | 1 |
| Introducción | 1 |
| 1. Polimerización viviente | 3 |
| 1.1 Polimerización aniónica viviente..... | 4 |
| 1.2 Polimerización catiónica viviente | 4 |
| 1.3 Polimerización radicalica controlada | 5 |
| 1.3.1 Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT)..... | 6 |
| 1.3.2 Nitroxide Mediated Polymerization (NMP)..... | 8 |
| 1.3.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) | 9 |
| 1.4 Polimerización por apertura de anillo (ROP) | 12 |
| 1.5 Copolímeros en bloque..... | 13 |
| 1.6 Materiales mesoporosos..... | 14 |
| 1.6.1 Soft templating | 15 |
| 1.6.2 Hard templating..... | 17 |
| 1.6.3 Aplicaciones | 19 |
| 1.7 Separación de fases..... | 19 |
| 1.8 Química click | 21 |
| 1.9 Definición del problema | 23 |
| 1.10 Contribución científica del tema a desarrollar | 23 |
| 1.11 Hipótesis | 24 |
| 1.12 Objetivo general..... | 24 |
| 1.13 Objetivos específicos | 24 |
| Capítulo 2. Parte experimental..... | 25 |
| 2.1 Reactivos y solventes | 25 |
| 2.2 Equipo y caracterización..... | 27 |
| 2.3 Metodología | 31 |
| 2.3.1 Síntesis del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo..... | 33 |
| 2.3.2 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de metilo..... | 33 |

| | |
|--|----|
| 2.3.3 Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de metilo | 34 |
| 2.3.4 Síntesis del ácido 2-(4-(clorometil) fenil) propionico. | 35 |
| 2.3.5 Síntesis del 2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo..... | 36 |
| 2.3.6 Síntesis del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico | 37 |
| 2.3.7 Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo. | 37 |
| 2.3.8 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo | 38 |
| 2.3.9 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo como iniciador ATRP. | 39 |
| 2.3.10 Síntesis del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI). | 40 |
| 2.3.11 Polimerización de estireno empleando el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI) como iniciador ATRP. | 41 |
| 2.3.12 Copolimerización en bloque poli(estireno)- <i>b</i> -poli(ácido láctico)..... | 42 |
| 2.3.13 Funcionalización de los copolímeros poli(estireno)- <i>b</i> -poli(ácido láctico) con NaN ₃ | 43 |
| 2.3.14 Reacción click | 43 |
| 2.3.15 Orientación de los copolímeros..... | 44 |
| 2.3.15.1 Metodología para la orientación utilizando un dado metálico | 44 |
| 2.3.15.2 Segregación mediante película delgada | 46 |
| Capítulo 3. Resultados y discusiones | 47 |
| 3.1 Síntesis del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo | 47 |
| 3.1.2 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de metilo..... | 51 |
| 3.1.3 Síntesis de 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo. | 54 |
| 3.1.4 Síntesis del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico | 57 |
| 3.1.4.1 Reacción de hidrólisis empleando terbutóxido de potasio. | 58 |
| 3.1.4.2 Reacción de transesterificación empleando óxido de calcio/cloruro de litio como sistema catalítico. | 60 |
| 3.1.4.3 Reacción de saponificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propionato de metilo..... | 61 |
| 3.1.5 Síntesis del 2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo..... | 63 |
| Una vez que se cuenta con el ácido..... | 63 |
| 3.1.6 Síntesis del 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo. | 66 |
| 3.1.7 Síntesis del 1-(4-vinilbencil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol molécula con la capacidad de intercambio catiónico..... | 68 |
| 3.1.8 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo como iniciador ATRP. | 70 |
| 3.1.9 Síntesis del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxyetilo (HEBI). | 77 |

| | |
|---|----|
| 3.1.10 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-metilpropanoato de 2-hidroxi-etilo (HEBI)..... | 78 |
| 3.1.11 Copolimerización en bloque poli(estireno)- <i>b</i> -poli(ácido láctico). | 81 |
| 3.1.12 Funcionalización con de los copolímeros poli(estireno)- <i>b</i> -poli(ácido láctico) con NaN ₃ | 84 |
| 3.1.13 Reacción Click | 86 |
| 3.1.14.1 Orientación del copolímero mediante dado metálico | 89 |
| 3.1.14.2 Orientación mediante Solvent Vapor Annealing | 91 |
| Conclusiones..... | 93 |
| Trabajos a futuro..... | 94 |
| Bibliografía..... | 95 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| FIGURA 1: ESTRUCTURA GENERAL DEL AGENTE RAFT. | 7 |
| FIGURA 2: MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN RAFT. | 8 |
| FIGURA 3: MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN NMP. | 8 |
| FIGURA 4: RADICAL TEMPO (2,2,6,6-TETRA-METIL-PIPERIDINOXI). | 9 |
| FIGURA 5: MECANISMO DE LA POLIMERIZACIÓN ATRP. | 11 |
| FIGURA 6: MECANISMOS S_N1 Y S_N2 | 13 |
| FIGURA 7: MORFOLOGÍAS DE UN COPOLÍMERO AB: ESFERAS(S), CILINDROS(C), GIROIDES (G), LAMELAR (L). | 14 |
| FIGURA 8: SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS MEDIANTE LOS MÉTODOS SOFT-TEMPLATING Y HARD-TEMPLATING [35]. | 16 |
| FIGURA 9: REPRESENTACIÓN DEL MÉTODO DE NANOCASTING | 17 |
| FIGURA 10: DESCOMPOSICIÓN ESPINODAL Y NUCLEACIÓN. | 20 |
| FIGURA 11: TIPOS DE REACCIONES CLICK. | 22 |
| FIGURA 12: FORMACIÓN DEL POLÍMERO MESOPOROSO. | 23 |
| FIGURA 13: DADO METÁLICO DE ACERO INOXIDABLE. | 28 |
| FIGURA 14: MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN. | 30 |
| FIGURA 15: SPIN COATER KW-4A. | 30 |
| FIGURA 16: INICIADOR TRIFUNCIONAL. | 31 |
| FIGURA 17: RUTA DE SÍNTESIS PROPUESTA. | 32 |
| FIGURA 18: SÍNTESIS DEL 2-(4-(CLOROMETIL)FENIL)PROPANOATO DE METILO. | 33 |
| FIGURA 19: SÍNTESIS DEL 2-BROMO-2-(4-(CLOROMETIL) FENIL)PROPANOATO DE METILO. | 34 |
| FIGURA 20: SÍNTESIS DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE METILO. | 35 |
| FIGURA 21: SÍNTESIS DEL ÁCIDO 2-(4-(CLOROMETIL) FENIL) PROPIONICO. | 36 |
| FIGURA 22: SÍNTESIS DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO. | 36 |
| FIGURA 23: SÍNTESIS DEL ÁCIDO 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOICO. | 37 |
| FIGURA 24: SÍNTESIS DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO. | 38 |
| FIGURA 25: SÍNTESIS DEL 2-BROMO-2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO. | 39 |
| FIGURA 26: POLIMERIZACIÓN ATRP DEL 2-BROMO-2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO. | 40 |
| FIGURA 27: SÍNTESIS DEL HEBI. | 40 |
| FIGURA 28: SÍNTESIS DEL MACROINICIADOR DEL HEBI. | 41 |
| FIGURA 29: SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO PS-B-PLA. | 42 |
| FIGURA 30: FUNCIONALIZACIÓN DEL COPOLÍMERO PS-B-PLA. | 43 |
| FIGURA 31: REACCIÓN CLICK DEL COPOLÍMERO. | 44 |
| FIGURA 32: DISCO METÁLICO. | 45 |
| FIGURA 33: PRENSA. | 45 |
| FIGURA 34: DADO METÁLICO. | 45 |
| FIGURA 35: HORNO. | 46 |
| FIGURA 36: WAFER DE SILICIO. | 46 |
| FIGURA 37: ESPECTRO 1H RMN 500MHZ, $CDCl_3$, DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 48 |
| FIGURA 38: ESPECTRO COSY 1H RMN 500MHZ $CDCl_3$ DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 49 |
| FIGURA 39: ESPECTRO ^{13}C RMN 125MHZ $CDCl_3$ DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 50 |
| FIGURA 40: ESPECTRO DE INFRARROJO DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 51 |
| FIGURA 41: REACCIÓN DE BROMACIÓN DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 52 |
| FIGURA 42: ESPECTRO 1H DE LA RMN 500MHZ $CDCl_3$ DEL PRODUCTO DE LA BROMACIÓN DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 52 |
| FIGURA 43: REACCIÓN DE SUSTITUCIÓN DEL 2-(4-CLOROMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 54 |
| FIGURA 44: ESPECTRO DE 1H RMN 500 MHZ $CDCl_3$ DEL 2-(4-TIOMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 56 |
| FIGURA 45: ESPECTRO DE ^{13}C RMN 125 MHZ $CDCl_3$ DEL 2-(4-TIOMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 57 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 46: : HIDRÓLISIS CON TERBUTÓXIDO DE POTASIO DEL 2-(4-(CLOROMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO..... | 58 |
| FIGURA 47: : ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ CDCL3 DEL PRODUCTO DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL 2-(4-(CLOROMETIL) FENIL)PROPANOATO DE METILO CON ETILENGLICOL. | 59 |
| FIGURA 48: TRANSESTERIFICACIÓN CON CaO/LiCl DEL 2-(4-(CLOROMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO. | 60 |
| FIGURA 49: SAPONIFICACIÓN DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPIONATO DE METILO. | 61 |
| FIGURA 50: ESPECTRO DE 1H RMN 500 MHZ, 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE METILO..... | 62 |
| FIGURA 51: ESPECTRO INFRARROJO 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE METILO. | 63 |
| FIGURA 52: REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOICO, EMPLEANDO AMA. | 64 |
| FIGURA 53: ESPECTRO DE 1H RMN 500 MHZ DE LA ESTERIFICACIÓN DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOICO..... | 65 |
| FIGURA 54: ESPECTRO INFRARROJO DE LA ESTERIFICACIÓN DEL 2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOICO..... | 66 |
| FIGURA 55: : ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 DEL 2-BROMO-2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO.. | 67 |
| FIGURA 56: REPRESENTACIÓN DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES TIOL-ENE. | 68 |
| FIGURA 57: REACCIÓN CLICK DEL 4-AZIDO ESTIRENO CON FENIL ACETILENO. | 69 |
| FIGURA 58: : ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 DEL 2-BROMO-2-(4-(TIOMETIL) FENIL)PROPANOATO DE 2-HIDROXIETILO... | 70 |
| FIGURA 59: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL COPOLÍMERO PS-B-PLA. | 71 |
| FIGURA 60: ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 DEL MACROINICIADOR SH..... | 73 |
| FIGURA 61: DISTRIBUCIÓN DE MASAS MOLARES DEL MACROINICIADOR SH. | 74 |
| FIGURA 62: MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE RADICAL..... | 76 |
| FIGURA 63: ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 1H DEL HEBI..... | 78 |
| FIGURA 64: ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 DEL MACROINICIADOR HEBI. | 80 |
| FIGURA 65: GRAFICAS DE GPC DE LOS MACROINICIADORES Y SUS COPOLÍMEROS..... | 83 |
| FIGURA 66: ESPECTRO 1H RMN 500 MHZ, CDCL3 DEL COPOLÍMERO PS-B-PLA. | 83 |
| FIGURA 67: ESPECTRO 1H RMN COMPARATIVO DE LAS SEÑALES DEL COPOLÍMERO CON BR Y CON NAN3..... | 84 |
| FIGURA 68: ESPECTRO 1H RMN 500MHZ, CDCL3 DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS. | 88 |
| FIGURA 69: MICROGRAFÍA DEL COPOLÍMERO PS ₆₃ -PLA ₄₂ ORIENTADO MEDIANTE EL DADO..... | 89 |
| FIGURA 70: MICROGRAFÍA DEL POLIESTIRENO MESOPOROSO. | 90 |
| FIGURA 71: MICROGRAFÍA DE LA PELÍCULA PS ₁₀₉ -PLA ₃₁ DEPOSITADA SOBRE EL WAFER DE SILICIO. | 91 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| TABLA 1. CANTIDADES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL MACROINICIADOR..... | 40 |
| TABLA 2. CANTIDADES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DEL MACROINICIADOR DEL HEBI. | 42 |
| TABLA 3. CANTIDADES UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS PS-B-PLA. | 42 |
| TABLA 4. CANTIDADES UTILIZADAS PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS UTILIZANDO NaN_3 | 43 |
| TABLA 5. CANTIDADES UTILIZADAS PARA LAS REACCIONES CLICK DE LOS COPOLÍMEROS..... | 44 |
| TABLA 6. RENDIMIENTO DE REACCIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL 2-(4-TIOMETILFENIL) PROPIONATO DE METILO. | 55 |
| TABLA 7. GRADOS DE POLIMERIZACIÓN DESEADOS. | 71 |
| TABLA 8. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO EMPLEANDO EL INICIADOR ATRP 2-BROMO-2-(4-TIOMETIL) FENIL)PROPANATO DE 2-HIDROXIETILO | 72 |
| TABLA 9. CARACTERÍSTICAS DE LOS MACROINICIADORES HEBI. | 79 |
| TABLA 10. CARACTERÍSTICAS DE LOS COPOLÍMEROS PS-B-PLA. | 82 |
| TABLA 11. RENDIMIENTOS OBTENIDOS PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS PS-B-PLA. | 85 |

Capítulo 1. Antecedentes

Introducción

Los materiales mesoporosos han adquirido gran atención debido a las múltiples aplicaciones en distintos campos como los son la química, ambiental, energética, óptica, electrónica, medica, etc. Esto, debido a que sus estructuras porosas o mesoporosas regulares son útiles en procesos de adsorción, selección, retención, almacenamiento, liberación, entre algunas aplicaciones [1], [2], [3], [4], [5].

Una de las principales características de los materiales porosos es que tienen grandes áreas superficiales que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis, adsorción, purificación y almacenamiento. A pesar de que existen distintos materiales inorgánicos porosos como lo son la silica, alúmina, zeolitas, óxidos metálicos y carbón activado, en las últimas décadas, se han desarrollado materiales mesoporosos de origen orgánico, obteniendo así nuevos materiales con tamaños de poro bien definidos y gran área superficial, con la ventaja que pueden ser funcionalizados.

Dentro de estos nuevos materiales porosos, los polímeros representan un ejemplo exitoso, debido a que poseen enlaces covalentes que pueden funcionalizarse, lo que permite introducir grupos hidrofóbicos, hidrofílicos, polares o cargas.

Para la fabricación de materiales poliméricos mesoporosos, se han empleado diversas técnicas, dentro de ellas, destaca la de auto-ensamblaje de copolímeros en bloque. Por medio de esta técnica, se permite obtener un amplio intervalo de nanoestructuras resultado de la baja solubilidad de los bloques poliméricos que bajo ciertas condiciones, inducen una separación de fases y al final uno de los bloques es removido para generar un material mesoporoso con una topología y estructura bien definida.

Las cavidades de los materiales mesoporosos pueden ser utilizados como microreactores en donde se pueden almacenar, adsorber o movilizar diversos compuestos. Es por esto, que los materiales mesoporosos tienen potenciales aplicaciones en el almacenamiento de energía, separación, catálisis, almacenamiento y liberación de fármacos [6].

Debido a lo anterior, las técnicas de polimerización de copolímeros en bloque con propiedades químicas diferentes toman una gran importancia. Tomando las ventajas de las técnicas de polimerización con carácter viviente, que permiten tener un mayor control sobre el peso molecular, distribuciones molares y composiciones de los bloques. Lo que permite diseñar cualquier tipo de material con morfologías definidas, ejemplos de estas técnicas son: la polimerización controlada con nitróxidos (NMP), polimerización por transferencia de radicales por adición fragmentación (RAFT) polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), entre algunas. Una de las características de este tipo de polimerizaciones es la posibilidad de obtener una funcionalización en estas macromoléculas que les provee propiedades mejoradas, que pueden ampliar su campo de aplicación. Un ejemplo de ello son las funcionalizaciones en donde se emplea la química Click, que es una metodología relativamente nueva que permite obtener altos rendimientos de una manera sencilla.

Dentro de la estrategia de síntesis de materiales mesoporosos a través de copolímeros en bloque, el empleo de bloques de poliestireno es socorrido frecuentemente dentro la comunidad académica, debido a su estabilidad frente a reacciones de degradación de los bloques de sacrificio, aunado a la facilidad de eliminar bloque de ácido poliláctico lo que hace de este un polímero ideal para la fabricación de bloques de sacrificio

1. Polimerización viviente

La polimerización controlada, también llamada viviente, es un mecanismo de polimerización que produce polímeros con composiciones y pesos moleculares controlados, dispersidades estrechas, topologías bien definidas y funcionalidades terminales.

El término polimerización viviente fue acuñado por Szwarc durante la descripción de la polimerización aniónica y se utiliza para describir a un tipo de reacciones de polimerización que tiene ausencia de reacciones terminación o de transferencia.

En la polimerización viviente, se tiene una iniciación lenta y un equilibrio en la formación especies activas e inactivas (durmientes) [7]. Dependiendo del mecanismo involucrado las polimerizaciones vivientes pueden ser clasificados como: polimerización aniónica viviente, polimerización catiónica viviente y polimerización radicalica viviente.

Para que una polimerización pueda ser clasificada como viviente, esta debe cumplir ciertas características como:

- La polimerización debe proceder hasta que se consuma en su totalidad el monómero.
- La adición de más monómero resultará en el crecimiento de las cadenas sin que exista generación de nuevas cadenas.
- El peso molecular de las cadenas puede ser predicho durante todo el proceso de polimerización.
- El número de especies activas debe permanecer constante durante toda la polimerización y el incremento del peso molecular aumenta linealmente con la conversión.
- Se deben obtener polímeros con distribuciones de masas poliméricas estrechas.

- Los grupos finales de los agentes de transferencia, son los grupos que terminan en las cadenas poliméricas.

1.1 Polimerización aniónica viviente

Como se ha mencionado previamente, la polimerización aniónica viviente fue reportada por primera vez en 1956 por Swarc y Levy [8], [9]. La polimerización aniónica viviente procede mediante la formación de carbaniones en la cadena polimérica como un centro activo. Existen dos mecanismos para la iniciación de la polimerización aniónica que puede ser la adición de un ion negativo al monómero, o la transferencia de un electrón de una especie electro-donadora hacia el monómero. El ion reacciona con el monómero para generar un radical que continúa reaccionando con el monómero para generar una cadena en crecimiento [10].

1.2 Polimerización catiónica viviente

La polimerización catiónica viviente procede mediante especies deficientes de electrones que son los centros activos en las cadenas en crecimiento. Los monómeros utilizados deben tener una capacidad donadora de electrones al sitio que será activado [11].

Las polimerizaciones iónicas (aniónica o catiónica) proveen un excelente control sobre la arquitectura debido a que al final de las cadenas en crecimiento, estas tienen cargas similares por lo que se repelen entre ellas lo que previene las reacciones de terminación. Una de las principales desventajas de estos métodos es que son extremadamente reactivos con el oxígeno, agua y dióxido de carbono. Por lo que la mínima concentración de dichas impurezas afecta la polimerización, por lo que dichos sistemas requieren una alta pureza para poder llevarse a cabo. Otra limitación de estos procesos es que éstos se llevan a cabo a bajas temperaturas

generalmente de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ por lo que sólo es posible utilizar ciertos monómeros que puedan ser polimerizados a dichas temperaturas.

1.3 Polimerización radicalica controlada

Cerca del 50 % de los polímeros comerciales son sintetizados mediante polimerización radicalica convencional [12] y más del 70 % de los polímeros vinílicos se sintetizan mediante radicales libres [7]. Esto es debido a la versatilidad de este tipo de reacciones que pueden realizarse en masa, solución, medios dispersos y en un amplio intervalo de temperaturas que va desde los $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, la polimerización radicalica convencional tiene ciertas limitaciones sobre el control de los polímeros obtenidos. Dichas limitaciones pueden ser eliminadas al utilizar la polimerización radicalica controlada.

La IUPAC ha recomendado modificar el termino de polimerización controlada viviente por el de RDRP (Reversible Deactivation Radical Polimerization) debido a que describe mejor el equilibrio entre las especies activas y durmientes [13], aunque el termino polimerización viviente controlada sigue siendo aceptado y es el más comúnmente utilizado.

La polimerización radicalica controlada, permite obtener polímeros con arquitecturas más controladas en comparación con las obtenidas mediante la polimerización radicalica convencional. También permite obtener pesos moleculares controlados, bajas dispersidades, composiciones controladas y distintas funcionalidades. Dicho control sobre las propiedades del polímero proviene debido a que la polimerización controlada la iniciación es casi instantánea por lo que casi todas las cadenas comienzan a crecer al mismo tiempo a diferencia de la polimerización radicalica convencional en la que puede haber iniciación durante todo el proceso de polimerización. Los tiempos de propagación también son distintos, en la polimerización controlada, en donde la propagación es lenta, debido a la desactivación reversible de las cadenas en crecimiento que portan un radical

libre en uno de los extremos de la cadena generando especies durmientes, de la reversión del equilibrio se producen de nuevo las especies activas [7].

Algunas de las características principales de la polimerización radicalica viviente son:

- La rápida iniciación en comparación con la propagación, todas las cadenas inician al mismo tiempo.
- La velocidad de intercambio entre muchas especies activas y especies durmientes, la mayoría de las cadenas propagantes se encuentran desactivadas y sólo una pequeña fracción se encuentra activa.
- No existen reacciones de terminación o de transferencia, por lo que mientras exista monómero presente la polimerización continuará.
- El peso molecular promedio del polímero tiene una relación lineal respecto a la conversión.

Las polimerizaciones radicalicas controladas puede ser divididas en tres tipos:

- ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)
- RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer)
- NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)

1.3.1 Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT)

Es el más reciente de los métodos de polimerización radicalica controlada, el proceso ocurre como una polimerización radicalica convencional de un monómero substituido en presencia de un agente de transferencia llamado agente RAFT o CTA (compuestos tiocarbonados). El uso correcto de dichos agentes produce polímeros con distribuciones estrechas y bajas dispersidades.

Una de sus principales ventajas es la amplia compatibilidad con diversos monómeros como el estireno, acrilatos, metacrilatos y sus derivados [14]. Algunos de los principales agentes RAFT utilizados son los ditiobenzoatos, tritiocarbonatos, ditiocarbamatos, xantatos, entre otros. Estos agentes son compuestos orgánicos que poseen grupos tiocarbonilos ($S=C-S$) que le proveen el carácter viviente. La estructura general del agente RAFT posee un grupo R y un grupo Z (figura 1). En donde el grupo Z es un estabilizador y el R es un radical homolítico. El grupo Z controla la reactividad del enlace $C=S$ y el grupo R es el encargado de re-iniciar la polimerización [15].

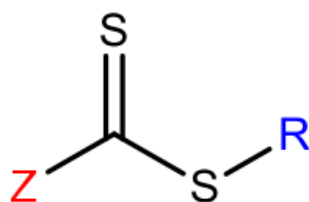


Figura 1: Estructura general del agente RAFT.

Existen ciertos parámetros importantes en la polimerización RAFT como lo es la elección del agente RAFT dependiendo del monómero, la relación agente RAFT/iniciador consumido y un flujo bajo de radicales durante toda la polimerización.

La polimerización comienza con la iniciación mediante la descomposición del radical proveniente del iniciador que se une al monómero M para comenzar la formación de las cadenas propagantes. Las cadenas en crecimiento P_n^* comienzan a crecer a una velocidad k_p . Las cadenas propagantes durmientes que contienen el grupo tiocarbonilo proveniente de agente RAFT liberan al grupo R que es el encargado de re-iniciar la polimerización y generar una cadena en crecimiento activa P_m^* . Las cadenas en crecimiento P_n^* y P_m^* se encuentran en un constante equilibrio entre especies propagantes activas y especies propagantes durmientes (figura 2). Dicho equilibrio les proporciona a las cadenas un crecimiento similar que resulta en dispersidades estrechas [16], [17].

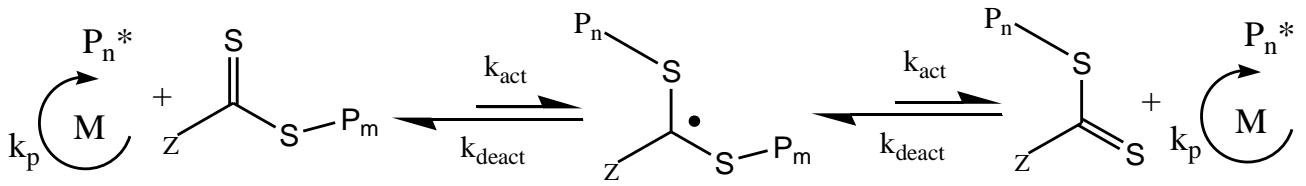


Figura 2: Mecanismo de la polimerización RAFT.

1.3.2 Nitroxide Mediated Polymerization (NMP)

La polimerización mediada por nitróxidos es una polimerización simple iniciada térmicamente sin necesidad de una fuente radicalica externa o un metal catalizador. Consiste en un radical iniciador (I), monómero (M) y un radical nitróxido (R) que es el encargado de atrapar las especies radicalicas intermedias [18], [19].

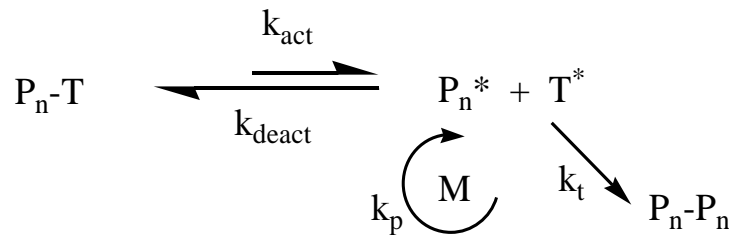


Figura 3: Mecanismo de la polimerización NMP.

Generalmente este tipo de reacciones se llevan a cabo a temperaturas de entre 125 y 140 °C, para la polimerización se pueden utilizar dos tipos de iniciadores: bimoleculares y unimoleculares. En el caso de los iniciadores bimoleculares se puede utilizar AIBN (azobisisobutironitrilo) o BPO (peróxido de benzoilo), para genera un radical primario altamente reactivo que inicia la polimerización del monómero y el radical del TEMPO (figura 4) forma un enlace C-O-N con la cadena en crecimiento que establece un equilibrio entre especies activas y durmientes que depende del enlace C-O-N. En el caso de los iniciadores unimoleculares este genera dos radicales distintos, uno altamente reactivo y otro muy poco activo. El

radical poco reactivo es incapaz de reaccionar con el monómero para generar una cadena propagante, solo es capaz de reaccionar con las cadenas en crecimiento. Este tipo de iniciadores son los hidróxi TEMPO, que se preparan al hacer reaccionar el TEMPO con estireno [7].

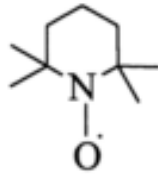


Figura 4: Radical TEMPO (2,2,6,6-tetra-metil-piperidiniloxi).

1.3.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Esta técnica fue desarrollada en 1995 por Matyjaszewski, Wang y Kato [20], [21]. Las reacciones ATRP son sistemas compuestos por monómero, iniciador, catalizador, ligante y un disolvente [22].

- Monómero: se ha logrado la polimerización de una gran variedad de monómeros utilizando este mecanismo, predominantemente acrilatos y metacrilatos que contengan sustituyentes que puedan estabilizar a los radicales propagantes. No ha sido posible realizar la homopolimerización de α -olefinas debido a que estas no poseen sustituyentes capaces estabilizar el radical propagante y éstos son demasiado reactivos provocando reacciones de transferencia y terminación.
- Iniciador: generalmente se utilizan haluros de alquilo (R-X) en donde la estructura del grupo R y el haluro X deben ser cuidadosamente seleccionados de acuerdo al monómero, catalizador y ligante que se utilizarán. También es posible utilizar macroiniciadores poliméricos si estos contienen halógenos activos en sus cadenas. Existen ciertos factores que afectan la velocidad de la iniciación como lo son: la fuerza del enlace entre

los que haluros alquilo. La estabilidad en los radicales formados aumenta al aumentar el número de grupos alquilo por lo que los alquilos terciarios serán mejores iniciadores en comparación con los secundarios y que los primarios.

- **Catalizador:** este es uno de los componentes más importantes en la polimerización ATRP debido a que determina la posición del átomo de transferencia, así como el equilibrio entre las especies durmientes y las especies activas. Existen ciertos requisitos que deben cumplir los catalizadores, estos deben tener estados de oxidación que puedan transferir un electrón, afinidad hacia el halógeno y una fuerza de enlace relativamente fuerte con el ligante.
- **Ligante:** el ligante juega un papel crucial en ATRP ya que controla la solubilidad del complejo en la mezcla y provee estabilidad del complejo con los diferentes monómeros, solventes y temperaturas. Su rol principal es la solubilidad de la sal del metal de transición en el medio orgánico.
- **Solventes:** la elección del solvente es importante debido a las posibles estructuras que el complejo catalizador puede adquirir en diferentes solventes. Los solventes polares mejoran la solubilidad de los complejos catalizadores. No debe existir una mínima transferencia al solvente.
- **Temperatura:** generalmente las reacciones se llevan en un rango de 20 a 150 °C, al aumentar la temperatura se acelera la velocidad de polimerización, debido a que la velocidad de propagación aumenta, así como la constante de equilibrio y la solubilidad del catalizador. Sin embargo, al aumentar la temperatura pueden existir reacciones de transferencia, así como la descomposición del catalizador. Por lo que la temperatura debe ser elegida tomando en cuenta el monómero, el catalizador y el peso molecular deseado.

Las polimerizaciones ATRP son procesos catalíticos en donde intervienen complejos metálicos que pueden ser de Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd y Cu, Siendo el Cu, de acuerdo a la literatura reportada, el más utilizado. Como se ha mencionado previamente, el complejo metálico posee un metal de transición Mt con un estado de oxidación m , que se coordinan con un ligante, que al reaccionar con un compuesto halogenado activo, conduce a una reacción de oxidación y aumenta su estado de oxidación en $m + 1$. Generalmente el ligante L es una base nitrogenada que interacciona con el centro metálico.

El complejo metálico con el estado de oxidación más bajo Mt^mL reacciona con el iniciador ATRP que es un haluro de alquilo RX , el complejo metálico con estado de oxidación mayor $X - Mt^{m+1}L$ se coordina con el halógeno en un proceso llamado activación (k_{act}). Los radicales en crecimiento P_n^* reaccionan con el monómero M con una constante de propagación k_p , también reaccionan con $X - Mt^{m+1}L$ para ser desactivados (k_{deact}) y también pueden terminar (k_t), sin embargo, los radicales X no pueden terminar entre sí, sólo pueden sufrir reacciones de terminación con las especies propagantes. Las cadenas durmientes quedan terminadas con el halógeno y son reactivadas cuando reaccionan con Mt^mL (las constantes k_{act} y k_{deact} dependen del metal de transición, así como el ligante) [23], [24].

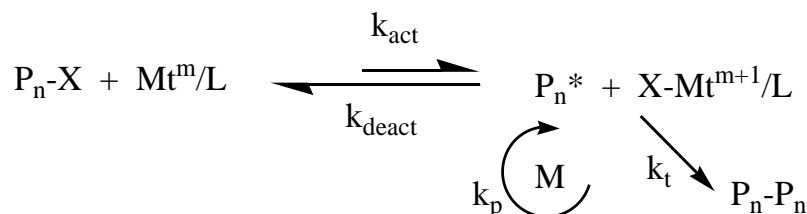


Figura 5: Mecanismo de la polimerización ATRP.

Una de las principales limitaciones de ATRP es el uso de metales de transición como catalizadores, que deben ser removidos del producto. Otra de las desventajas es que los catalizadores son inhibidos en presencia del oxígeno. Debido a estos dos motivos se han desarrollado algunas alternativas de ATRP.

- ICAR (Initiators for Continuous Activator Regeneration)
- AGET (Activators Generated by Electron Transfer)
- ARGET (Activators ReGenerated by Electron Transfer)
- Reverse ATRP.

Dichas variaciones de ATRP eliminan la necesidad de que el proceso ATRP se realice en atmósfera inerte y también permiten utilizar concentraciones menores de catalizadores con los mismos beneficios. La elección de una de estas técnicas depende de la aplicación que se le dará al producto.

1.4 Polimerización por apertura de anillo (ROP)

La polimerización por apertura de anillo ROP, por sus siglas en inglés (Ring Opening Polymerization), tiene gran importancia debido a que muchos polímeros de importancia industrial son sintetizados mediante estos mecanismos [25]. Polímeros como polinorbornenos, óxidos de polietileno, polisiloxanos, poliuretanos, poliglicoles y poliláctidas. Estas dos últimas comienzan a tener gran importancia debido a su bio-compatibilidad y su degradación natural.

Dentro de la polimerización por apertura de anillo existen diferentes mecanismos como lo son la radical (RROP), catiónica (CROP), anionica (AROP) y metatesis (ROMP) [26] [27] [28].

La polimerización radicalica por apertura de anillo (RROP) mediante este mecanismo es posible obtener polímeros con densidades iguales o menores a las de sus monómeros.

La polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP) en donde se involucra una carga positiva intermediaria. Este tipo de polimerizaciones se pueden realizar mediante dos mecanismos en los cuales el crecimiento de un centro catiónico al final de la cadena en donde se agrega el monómero mediante se realiza mediante mecanismos S_N1 y S_N2 .



Figura 6: Mecanismos S_N1 y S_N2 [29].

La polimerización aniónica por apertura de anillo (AROP) consiste en un ataque nucleofílico de una cadena en crecimiento sobre un monómero heterocíclico.

1.5 Copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque están formados por bloques de polímeros, que pueden ser de naturaleza química distinta, si se cumple esta condición, son generalmente inmiscibles y unidos mediante enlaces covalentes. Derivado de la incompatibilidad entre bloques, se provoca una microseparación de fases, mientras que no existe una macroseparación de fases debido a las fuerzas de atracción presentes en sus enlaces covalentes.

Dichos copolímeros se utilizan como termoplásticos, elastómeros, espumas, adhesivos, etc. Debido a las propiedades intrínsecas que le provee cada monómero por separado, producen materiales con propiedades mejoradas dependiendo de las composiciones de cada uno de sus componentes y de los monómeros utilizados.

Existen tres parámetros principalmente que afectan la morfología de los copolímeros que son la fracción volumen de los componentes (ϕ), el grado de polimerización (N) y la interacción entre dichos segmentos que se expresa mediante

el parámetro χ de Flory-Huggins. En la figura 6 se muestran las posibles morfologías que puede adquirir un copolímero del tipo AB, mientras que para un terpolímero del tipo ABC o estrella existen otras morfologías [30].

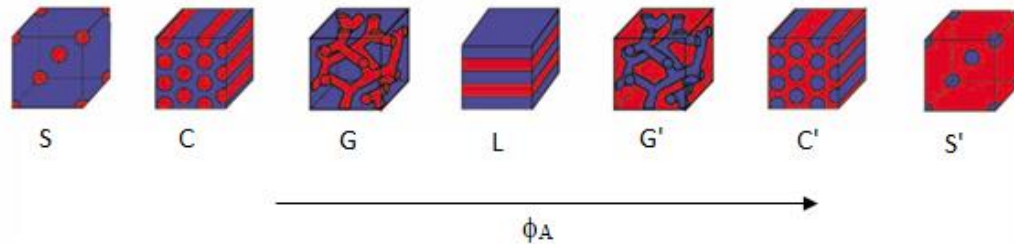


Figura 7: Morfologías de un copolímero AB: Esferas(S), cilindros(C), giroides (G), lamelar (L).

Cuando se tienen una composición moderadamente asimétrica se obtiene una fase de doble giro, al aumentar la asimetría de la composición la fase en menor proporción formara los cilindros hexagonales empacados, las esferas y la cubica centrada en el cuerpo.

1.6 Materiales mesoporosos

Los materiales nanoporosos pueden ser definidos como estructuras orgánicas o inorgánicas con tamaños de poro de 1 a 100 nm. De acuerdo a la IUPAC los materiales se deben clasificar de acuerdo al tamaño del poro. Los materiales microporoso tienen diámetros menores a 2 nm, los mesoporosos diámetros de entre 2 y 50 nm y los macroporosos diámetros mayores a 50 nm [31]. Estos materiales son excelentes adsorbentes, soportes para catalizadores, agentes de intercambio iónico y nanoreactores, han sido ampliamente utilizados en la industria química, petroquímica, separación de gases y en otros campos.

A principios de 1970 científicos franceses reportaron un método para modificar la densidad de la silica en gel utilizando surfactantes catiónicos de cadena larga, dicha síntesis no obtuvo gran atención debido a que no existían métodos de caracterización como los rayos X y la microscopia electrónica de barrido (SEM). Después en 1990 científicos japoneses comenzaron la síntesis de materiales mesoporosos utilizando surfactantes cationes soportados en arcilla que era eliminada utilizando una solución de NaOH [32]. En 1992 comenzó un arduo trabajo de estudio por parte de la compañía Mobil Oil Research que sintetizó materiales de silica mesoporosos utilizando estructuras micelares [33], [34].

En la actualidad la síntesis de materiales mesoporosos (orgánicos, inorgánicos y poliméricos) han adquirido un gran interés debido a sus características como baja densidad, gran área superficial, gran volumen de poro, así como sus características ajustables con tamaños y composiciones controladas y bien definidas. Dichas propiedades son utilizadas en distintos campos como catálisis, adsorción, separación, liberación de fármacos, entre otros.

La síntesis de materiales mesoporosos se basa en la réplica de una nanoestructura en otra mediante el uso de plantillas “templates” que consisten en solidificar una mezcla de dos fases y remover una de ellas para generar los poros. Dichas plantillas pueden dividirse en suaves o duras, “soft templating” y “hard templating”. La regularidad de las estructuras mesoporosas se ven afectadas por el orden estructural de las plantillas y el procedimiento de su preparación [35].

1.6.1 Soft templating

También conocida como “surfactant self-assembly” que consiste en un copolímero en bloques compuesto por dos polímeros inmiscibles, enlazados covalentemente para prevenir la separación de macrofases en estado sólido. Dependiendo de la naturaleza química y de la longitud del bloque, la microseparación de fases será esférica, cilíndrica, lamelar, etc. Cuando uno de los bloques es removido después de la microseparación es cuando se forman los huecos, en muchas ocasiones se

realiza el entrecruzamiento del bloque que permanecerá para asegurar la estabilidad del poro [6].

La estructura de la plantilla orgánica es crítica para la formación de la nanoestructura por lo que son llamadas agentes directores de estructura SDAs por sus siglas en inglés. Es necesario que exista una fuerte interacción entre la SDA y el precursor para así poder evitar la separación de fases a macroescala.

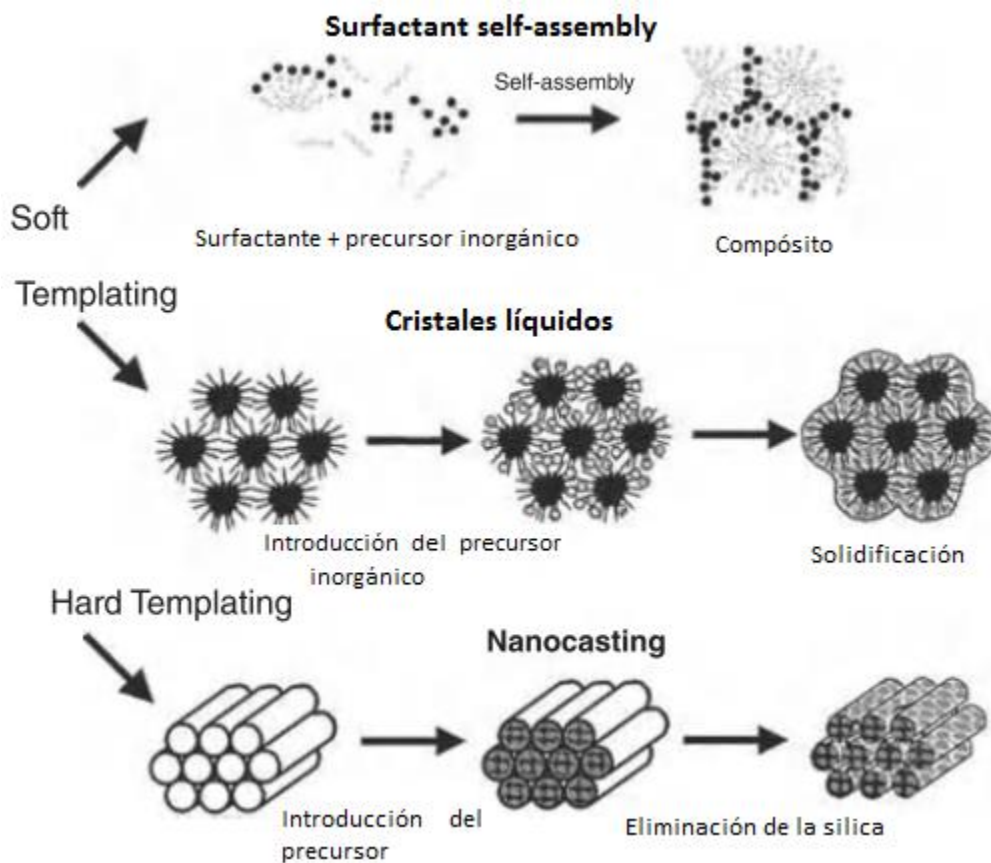


Figura 8: Síntesis de materiales mesoporosos mediante los métodos soft-templating y hard-templating [35].

1.6.2 Hard templating

Este método también es conocido como nanocasting (figura 8) debido a que es un proceso muy similar al método casting. Las estructuras se forman utilizando preformas mesoporosas como la sílica, entre otras [36].

La síntesis se puede clasificar de acuerdo al modo de preparación del material mesoporoso, que puede ser “exotemplating” y “endotemplating”. En donde el “exotemplating” el monómero se incorpora dentro de los poros de la plantilla para formar el poro dentro de la misma, mientras que en el “endotemplating” la plantilla se mezcla en solución con el monómero dando como resultado una suspensión la cual recubre el exterior de la plantilla [37].

El método de “Nanocasting” Consiste en cuatro pasos:

1. Síntesis de la plantilla dura que puede ser preparado al mediante “soft templating” o “Hard templating”.
2. Infiltración del precursor en los mesoporos.
3. Calentamiento o algún otro mecanismo para transformar al precursor en producto.
4. Eliminación de la plantilla dura.

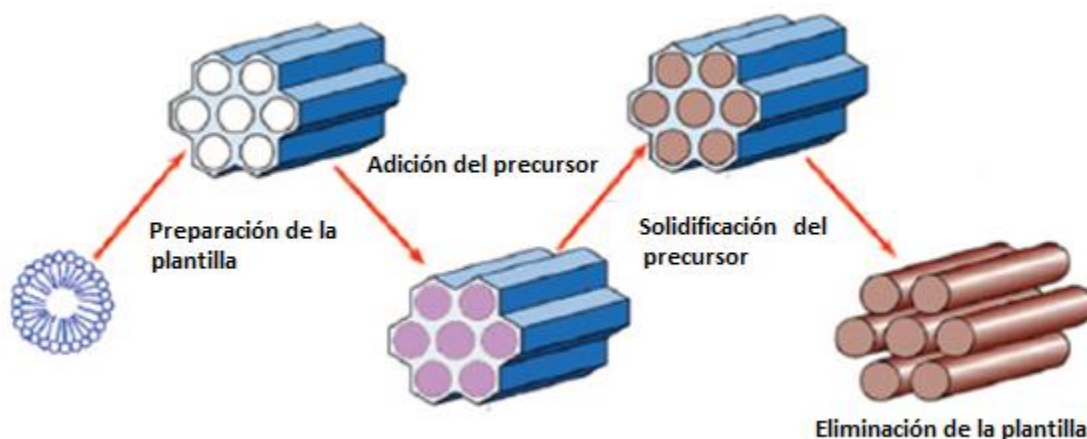


Figura 9: Representación del método de nanocasting [37].

Este método de síntesis es mayormente utilizado para la preparación de materiales inorgánicos mesoporosos, como la sílica, entre otros. Dichos materiales inorgánicos son utilizados para la síntesis de polímeros mesoporosos. Este método es aplicable solo para algunos materiales poliméricos mesoporosos como lo son las resinas fenólicas y melaminas. Los cristales líquidos también son utilizados como plantillas para la síntesis de sílica, óxidos metálicos, organosilicas, carbón y polímeros.

Para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados existen ciertos factores clave como lo son las plantillas, surfactante, concentración, temperatura, medio, el precursor inorgánico, entre otros. Para la síntesis de los materiales porosos es posible utilizar medios acuosos y otros solventes con polaridad similar al agua como puede ser la formamida y la N,N-dimetil formamida (DMF). También se pueden utilizar otros solventes como lo son el etanol, THF, acetonitrilo, entre otras. En algunos casos se puede utilizar una pequeña cantidad de HCl como catalizador para aumentar la velocidad del proceso.

Como último paso es necesario remover las plantillas para poder obtener los poros, para esto existen diferentes técnicas como lo son la calcinación, extracción, irradiación con microondas, lámparas ultravioletas de alta energía, soluciones ácidas y básicas, entre otras [32].

Existen otros métodos de “non-templating” en donde se comienza con una sola fase líquida que presenta separación de fases en algún punto, resultando en una matriz y un fluido porogénico. La eliminación de dicho porógeno da origen a materiales porosos. Ejemplos de estos métodos son los obtenidos mediante inducción térmica de separación de fases, separación de fases durante el entrecruzamiento, inyección de gas y congelamiento [38].

1.6.3 Aplicaciones

Los polímeros mesoporosos tienen múltiples aplicaciones, pueden ser utilizados como soportes para catalizadores metálicos o para catalizadores libres de metales, membranas, separación de líquidos y gases, purificación, adsorción, cromatografía, almacenamiento de energía, liberación de fármacos, diodos emisores de luz, semiconductores, reactores biológicos, etc. [39], [40], [5], [41], [4], [3], [2].

Las resinas fenólicas mesoporosas se utilizan para la preparación de carbón mesoporoso, catálisis, soporte de metales y óxidos metálicos con buena estabilidad. Los polímeros mesoporosos funcionalizados muestran mejores propiedades mejorando la distribución y reduciendo el tamaño de las nanopartículas que se agreguen.

1.7 Separación de fases

Debido a la incompatibilidad termodinámica de los distintos segmentos que conforman el copolímero en bloque, dicho copolímero presenta una microseparación de fases entre los bloques ocurre en un intervalo de 10 nm [42]. Las uniones covalentes que existen entre ellos limitan la separación macroscópica de los bloques y la formación de heterogeneidades microscópicas con intervalo de entre 50 a 1000 Å [43].

A bajas temperaturas la mayoría de los copolímeros presentan microdominios desordenados debido a la incompatibilidad de sus componentes, sin embargo, al aumentar la temperatura dicha incompatibilidad disminuye. Existe una temperatura crítica a la cual ocurre la transición entre el orden y desorden, dicha temperatura es nombrada temperatura de transición de orden y desorden (T_{ODT}). Dicha temperatura depende de la fracción del bloque ϕ , del grado de polimerización N , del parámetro de interacción de Flory-Huggins χ y la conformación de los bloques. El parámetro de interacción χ de Flory-Huggins describe el costo energético que provoca que los segmentos se mantengan unidos.

El equilibrio de las fases es determinado por cuatro factores como lo son la arquitectura, los monómeros, las composiciones (ϕ) y el grado de polimerización (N).

La separación de fases que presentan los copolímeros en bloque se puede dividir en dos categorías: nucleación o crecimiento y descomposición espinodal (figura 9). Dicha separación depende de la composición del copolímero y la temperatura a la cual se da la separación de fases.

En la nucleación la fase minoritaria desarrolla un estado metaestable debido a que las partículas presentan un crecimiento ya sea debido a la difusión o a la maduración de Ostwald. Mientras que en la descomposición espinodal el copolímero se encuentra en un estado termodinámicamente inestable debido a que el estado inestable requiere una barrera energética menor.

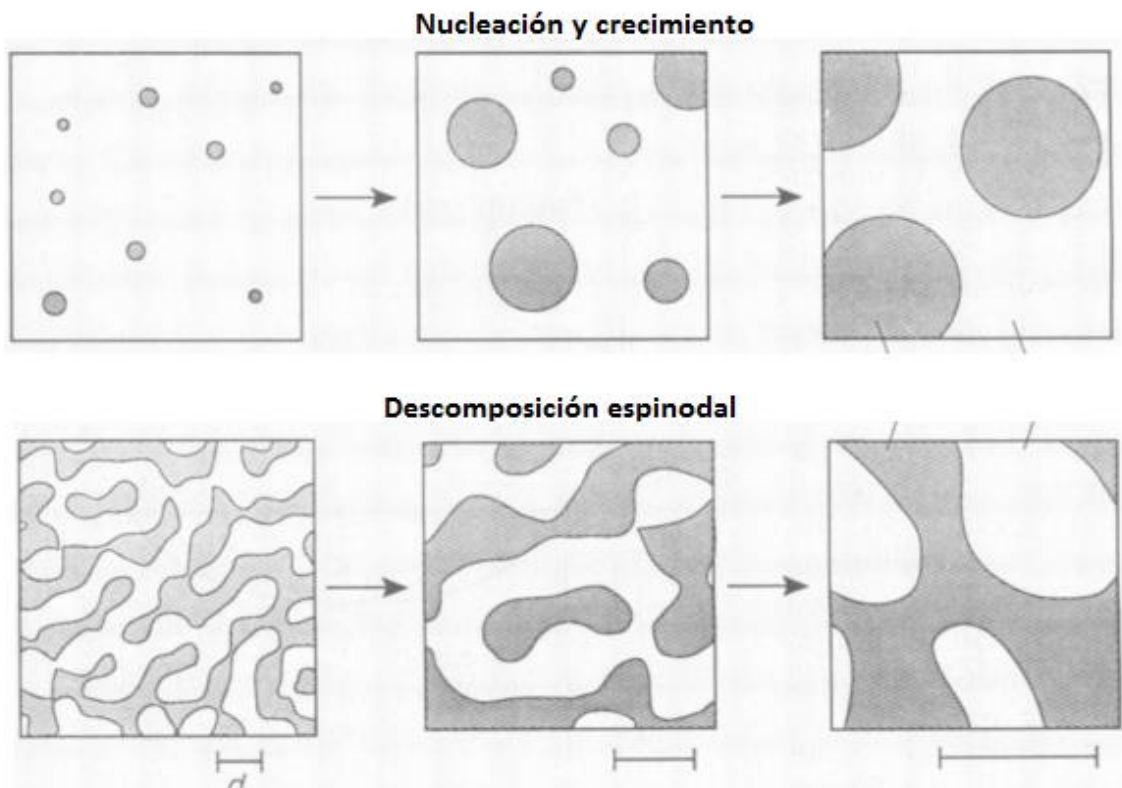


Figura 10: Separación de fases: Descomposición espinodal y nucleación.

La microestructura de los copolímeros en bloque puede orientarse (paralelas, perpendiculares o empacadas) mediante el uso de fuerzas externas como pueden ser campos de flujo, eléctricos o gradientes de temperatura [44].

En el caso de campo de flujo mecánico se aplica cierto esfuerzo de corte constante u oscilatoria, uni-direccional o di-bidireccional, elongación, compresión a los copolímeros en estado fundido o en solución.

En el caso de los gradientes de temperatura se utilizan bloques de calentamiento y enfriamiento en forma de sandwich en el cual el polímero se coloca en el centro y la temperatura permite que se formen microdominios más ordenados.

En el caso de los campos eléctricos estos orientan las microdominios en dirección paralela al campo eléctrico aplicado, para el caso de polímeros muy viscosos dicho método puede ser utilizado en solución para facilitar la orientación.

1.8 Química click

La química click busca imitar las reacciones de la naturaleza en los que se forman sistemas sumamente complejos (proteínas) a partir de pequeños monómeros (aminoácidos) mediante reacciones orgánicas altamente sencillas y eficientes [45].

El concepto de química click desarrollado por Kolb y Sharpless [46], es la adición de heteroátomos en enlaces carbono-carbono C-X-C (X=N, O, S), dichas reacciones dan altos rendimientos, generan subproductos inofensivos que pueden ser purificados por métodos no cromatográficos como cristalización y destilación. Son reacciones que requieren de condiciones simples, altamente exotérmicas, generalmente insensibles al oxígeno y agua, utilizan solventes no tóxicos. Son procesos de fusión (no generan subproductos) o de condensación (generan agua como subproducto). Pueden llevarse a cabo en varias interfases como sólido-líquido, líquido-líquido e incluso sólido-sólido.

Ejemplos de este tipo de reacciones son [46]:

- **Cicloadiciones Diels-Alder**
Reacciones de cicloadición de especies insaturadas.
- **Sustituciones nucleofílicas mediante apertura de anillo**
Son sustituciones nucleofílicas de anillos heterocíclicos tensionados como epóxidos, aziridinas y sulfatos.
- **No aldólicas**
Este tipo de reacciones como la formación de ureas, tioureas, heterociclos aromáticos, oxiamin esterés, hidrazones y amidas.
- **Adición de enlaces múltiples**
Adición de enlaces múltiples como epoxidaciones, dihidroxilaciones, aziridaciones, adición de haluros de nitrosilo y sulfonilo, así como adicciones de Michael.
- **Cicloadiciones 1,3 dipolar**
Son reacciones catalizadas con Cu^{I} (Huisgen) en donde se introducen azidas y alquinos a compuestos orgánicos.

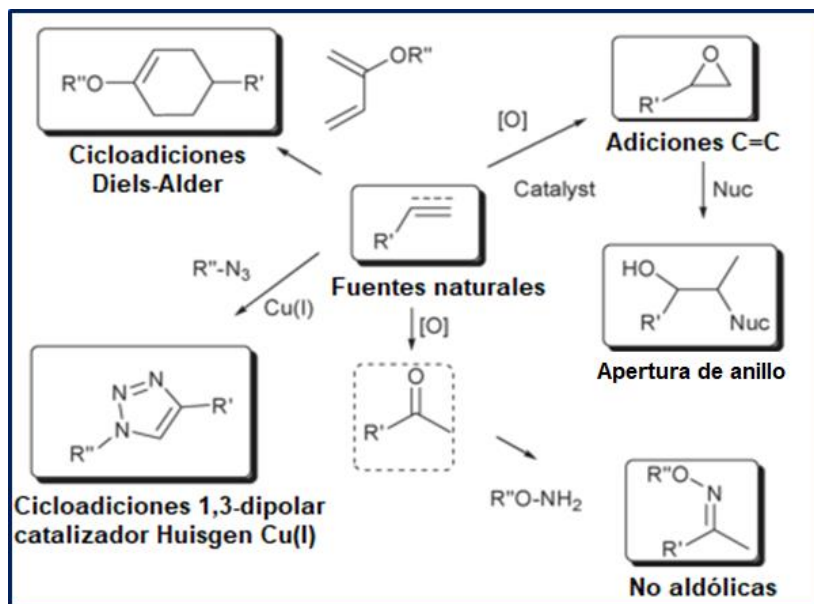


Figura 11: Tipos de reacciones Click.[47].

1.9 Definición del problema

Debido a las múltiples aplicaciones de los materiales mesoporosos existen diversos trabajos sobre su síntesis y aplicaciones. Existen trabajos previamente reportados sobre la síntesis de copolímeros PS-PLA, Grande y colaboradores han desarrollado dichos copolímeros con distintas funcionalidades como ácidos carboxílicos, imidazolininas, aminas y tioles [47],[48],[49],[50],[51]. En este trabajo se busca desarrollar un polímero mesoporoso con funcionalidad triazol, para la síntesis de dicho material se realizará un copolímero PS-PLA, el bloque de PLA será removido generando un polímero mesoporoso de estireno funcionalizado con triazoles utilizando química click. Dicha funcionalidad será capaz de acomplejar metales.

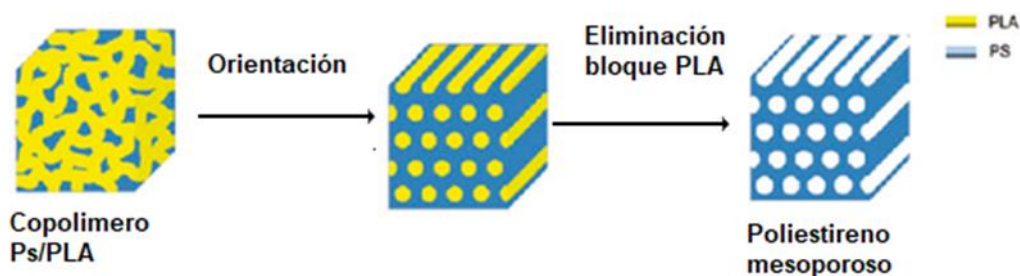


Figura 12: Formación del polímero mesoporoso.

1.10 Contribución científica del tema a desarrollar

El desarrollo de materiales mesoporosos con estructuras y tamaños bien definidos podrían ser utilizados el acomplejamiento de metales. Dichos materiales podrían ser también utilizados en cromatografía, almacenamiento de líquidos, energía, etc.

1.11 Hipótesis

Con el uso de un iniciador trifuncional se podrán obtener copolímeros poliestireno-poli(ácido láctico) de manera controlada de composiciones definidas con alta funcionalidad en las posiciones $\alpha-\omega$, una de ellas con la posibilidad de realizar una reacción de click para la introducción de grupos con capacidad de acomplejamiento catiónico.

1.12 Objetivo general

Desarrollar un iniciador trifuncional con el cual se sintetizaran copolímeros que se funcionalizará con aminas cíclicas por medio de reacciones tiol-ene o click. Uno de los bloques será eliminado de manera selectiva, generando un material mesoporoso.

1.13 Objetivos específicos

- Obtención de un iniciador trifuncional con una funcionalidad Br, OH y SH.
- Síntesis de un macroiniciador estireno $\alpha-\omega$ funcionalizado.
- Obtención de copolímeros en bloque poli(estireno-b-ácido láctico), empleando macroiniciadores estirénicos funcionalizados.
- Funcionalización de los copolímeros de poli(estireno-b-ácido láctico) con fenil triazoles mediante “química click”.
- Orientación de las fases de los copolímeros poli(estireno-b-ácido láctico) para la formación de estructuras ordenadas.
- Hidrólisis de los bloques de lactida de los copolímeros orientados para la formación de los materiales mesoporosos.

- Caracterización de los materiales para determinar el tamaño del poro y topología de los materiales.

Capítulo 2. Parte experimental

2.1 Reactivos y solventes

Todos los reactivos se utilizaron directamente, sin previa purificación, a menos que se indique.

- **Acetona** J.T. Baker® 98% pureza.
- **Ácido clorhídrico** Sigma Aldrich® A.C.S. al 37%
- **Ácido metan sulfónico** Sigma Aldrich® Reagent plus pureza $\geq 99\%$.
- **Alúmina** Sigma Aldrich® tamaño de partícula <50 nm.
- **Azida de sodio** Se liofilizo para eliminar la humedad.
- **Azobisisobutironitrilo** (AIBN) Sigma Aldrich® con una pureza del 99%.
- **Bicarbonato de sodio** Sigma Aldrich® anhídrido A.C.S. grado reactivo.
- **Bis(trifenilfosfina)dicloro paladio** Sigma Aldrich® pureza del 98%.
- **Bromuro de cobre (I)** Sigma Aldrich® con una pureza del 99%. Se agitó en ácido acético durante 24 horas en atmosfera de N_2 . Se lava varias veces con ácido acético (hasta que desaparezca la coloración azul del Cu^{2+}). Cuando la solución se vuelve incolora, se decanta y se lava con metanol dentro de un sistema de filtración en atmosfera de N_2 . Finalmente se lava con éter seco, se filtra a vacío durante toda la noche.
- **Cloroformo** J.T. Baker® 99% pureza.
- **Cloruro de cobre (I)** Sigma Aldrich® con una pureza del 99%. Se agito en ácido acético durante 24 horas en atmosfera de N_2 . Se lava varias veces

con ácido acético (hasta que desaparezca la coloración azul del Cu^{2+}).

Cuando la solución se vuelve incolora se decanta y se lava con metanol dentro de un sistema de filtración en atmósfera de N_2 . Finalmente se lava con éter seco, se filtra a vacío durante toda la noche.

- **Cloruro de metileno** J.T. Baker® 99% pureza.
- **4-cloro vinil estireno** Sigma Aldrich® con una pureza del 99%.
- **Estireno** Sigma Aldrich® >99% con 4-tert-butilcatecol como estabilizador. Se lavó con una solución de NaOH para eliminar el inhibidor, se lavó con agua. Se seco con MgSO_4 y se destiló a vacío con LiAlH_4 .
- **Éter etílico** J.T. Baker 99% pureza, se agregó NaOH, se destiló con LiAlH_4 . Se agregó sodio y benzofenona y se destiló por segunda vez.
- **Etilenglicol** Sigma Aldrich® 99.8% anhidro.
- **Fenil acetileno** Sigma Aldrich® con una pureza del 98%.
- **Hidrosulfuro de sodio** (NaHS) Sigma Aldrich® con una pureza del 90%.
- **Hidróxido de potasio** Sigma Aldrich® 85% A.C.S. grado reactivo.
- **Hidróxido de sodio** Sigma Aldrich® 97% grado reactivo.
- **Hidruro de litio y aluminio** Sigma Aldrich® 95%, grado reactivo.
- **Hexano** J.T. Baker® 99 % pureza.
- **N-bromosuccinimida** Sigma Aldrich® Reagent plus pureza 99%.
- **N,N-dimetilformamida (DMF)** Sigma Aldrich® Reagent plus pureza 98%.
- **D,L-Lactida** Sigma Aldrich® Reagent plus pureza 99%.
- **Metanol** J.T. Baker® 99% pureza.
- **Octanoato de estaño** Sigma Aldrich® con una pureza del 95%.
- **Pentametildietilentriamina (PMDTA)** Sigma Aldrich® 99%

- **Silica** Sigma Aldrich® con un diámetro de poro de 60 Å.
- **Sulfato de magnesio** Sigma Aldrich® anhidro con una pureza $\geq 99\%$.
- **Terbutanol** Sigma Aldrich® Se agregó NaOH y se realizó una destilación fraccionada.
- **Tetracloruro de carbono** J.T. Baker® 99% pureza
- **Tetrahidrofurano (THF)** J.T. Baker® 99% pureza
- **Tolueno** J.T. Baker® 99% pureza.
- **Wafers de silicio**

2.2 Equipo y caracterización

- **Cromatografía de permeación en gel:**
Se utilizó un equipo Waters modelo Alliance 2695 equipado con dos columnas de cama mixta, que tienen capacidad de separar macromoléculas en el intervalo de 500 a 10^6 dalton. Trabajando a una temperatura de 30 °C, y un volumen de inyección de 100 mL. El disolvente empleado en el sistema cromatográfico fue el Tetrahidrofurano (THF), el equipo de cromatografía está equipado con un detector de índice de refracción. La determinación del peso molecular se calculó a partir de los tiempos de elusión al compararlos con los tiempos de elusión de estándares de poliestireno con pesos moleculares en el intervalo de 1,950 hasta 3,250,00 g/mol.
- **Dado:**
Para la orientación del copolímero se utilizó un dado de acero inoxidable de 3 mm de ancho y 60 mm de largo.

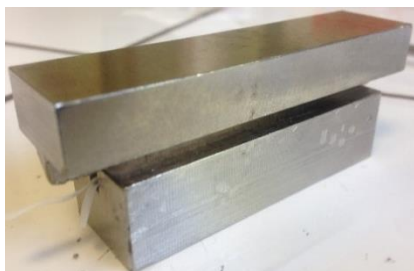


Figura 13: Dado metálico de acero inoxidable.

- **Reactor de acero inoxidable Anton Parr®:**

Para la síntesis del precursor del iniciador 2-hidroxiethyl-2-bromo-2-(4-(clorometil) fenil)propanoato se utilizó un reactor de acero inoxidable, de alta presión Marca Anton Parr® de 250mL modelo 4843.

- **Resonancia magnética nuclear:**

Se utilizó un equipo marca Bruker® Avance III de 11.7 de intensidad de campo magnético en el que la resonancia de ^1H es de 500MHz. Este equipo cuenta con una sonda multinuclear que puede observar resonancia de los núcleos en intervalo de 20-500MHz y puede operar en el intervalo de temperaturas de -100 a 150 °C.

- **Microondas Anton Paar Monowave 300:**

Para la copolimerización se utilizó un equipo de microondas Anton Paar Monowave 300 con doble detector de temperatura (IR y fibra óptica), con viales de cuarzo de 30 ml.

- **Infrarrojo**

Se utilizo un equipo de infrarrojo Nicolet® Magna-IR Spectrometer 550.

- **Microscopía electrónica de barrido**

Para determinar la morfología de los copolímeros se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Leo 1530 con un detector InLens y un detector de electrones secundarios. Las condiciones utilizadas para el análisis de las muestras se utilizó un voltaje 5 kV, 30,000 magnificaciones, un aumento de 6.0 mm. Para su análisis las muestras fueron recubiertas con una capa de una aleación paladio/platino.

También se utilizó un equipo QUANTA 200 3D. Las condiciones utilizadas para el análisis de las muestras se utilizó un voltaje 20 kV, 10,000 magnificaciones, aumento de 6.7 mm y un detector EDT(Everhart-Thornley). Para su análisis las muestras fueron recubiertas con una capa de una aleación paladio/platino.

- **TEM**

Para determinar la morfología se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de la marca FEI-TITAN 80-300Kv. El equipo cuenta con los modos de operación de TEM, convencional y de alta resolución, y el modo barrido-transmisión STEM. Las imágenes obtenidas en STEM se registran con el detector de electrones alto ángulo (HAADF), produciendo imágenes de contraste químico cualitativo, denominadas imágenes de contraste Z. Las imágenes en TEM se colectan con una cámara CCD marca Gatan de 1024X1024 pixeles de resolución digital.

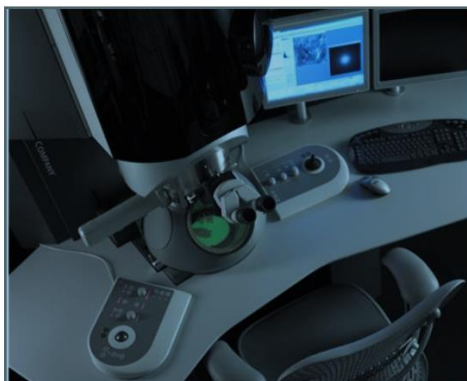


Figura 14: Microscopio electrónico de transmisión.

- **Spin coater**

Para la formación de la película para la técnica de solvent vapor annealing, se utilizó un spin coater KW-4A CHEMAT TECHNOLOGY.



Figura 15: Spin coater KW-4A.

2.3 Metodología

Como parte del proyecto fue la síntesis de un iniciador $\alpha-\omega$ funcionalizado, para este propósito se requiere que el iniciador contenga:

- I. Un grupo que sea el promotor de la polimerización por adición del estireno (promotor del bloque de poliestireno) por medio de la desactivación reversible de radicales.
- II. Un grupo capaz de iniciar la polimerización de la D,L lactida (promotor del bloque del poliláctico) por medio de una reacción electrófila mediante apertura de anillo.
- III. Un grupo funcional capaz de ser intercambiado por otro grupo capaz de promover reacciones de intercambio catiónico.

Con estos requerimientos estructurales, se propuso la síntesis de la molécula 2-(4-clorometilfenil)-2-bromopropionato de 2-hidroxi-etilo, mostrada en la (Figura 16).

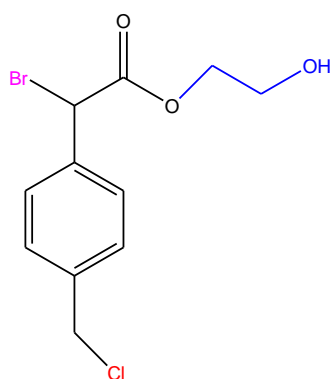


Figura 16: Iniciador trifuncional.

Las características del iniciador serán las siguientes, poseerá una funcionalidad α -Br carbonilo, que se utilizara para una polimerización ATRP, una funcionalidad OH que se utilizará para una polimerización por apertura de anillo y una funcionalidad

Cl que fácilmente puede ser transformada a una funcionalidad tiol que podrá ser empleada en una reacción tiol-ene que mediante química click formará un triazol.

Desafortunadamente, no es posible adquirir la molécula propuesta de forma comercial, por lo que para poder contar con la molécula propuesta es necesario diseñar una ruta de síntesis, en donde debido a la zona geográfica y a las regulaciones judiciales en nuestro país limita las posibilidades de emplear derivados del ácido fenil acético, por lo que fue necesario considerar las reacciones de carboximetilación del 4-clorometil estireno con monóxido de carbono. Una vez que sea obtenido el 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo, se propone una reacción de trans esterificación con etilenglicol seguido de la bromación, esquemáticamente la ruta de síntesis se muestra en la figura 17.

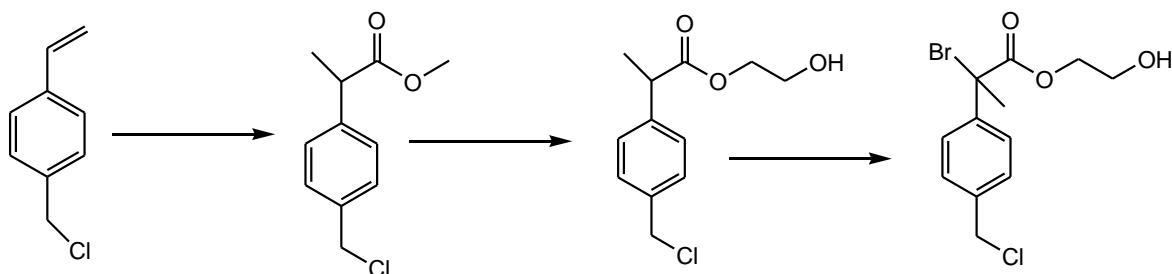


Figura 17: Ruta de síntesis propuesta.

Este iniciador será empleado en la polimerización de estireno empleando la metodología ATRP. Este macroiniciador tendrá la capacidad de poder hacer crecer ácido poli(láctico) mediante polimerización por apertura de anillo (ROP). De esta manera se obtendría un copolímero en bloque al cual se le adicionará un grupo tiol el cual se realizarán reacciones tiol-ene con grupos vinilo. Estos copolímeros funcionalizados se orientarán y se eliminará el bloque de lactida, generando poliestirenos mesoporosos.

2.3.1 Síntesis del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo

Se utilizó un reactor de alta presión de acero inoxidable de 250 mL en el cual se agregaron 10 g (65.52 mmol) de 4-cloroestireno, 12 mL (296.62 mmol) de metanol, 0.1923 g (0.2739 mmol) de bis(trifenilfosfina)dicloro paladio como catalizador y 39 mL (481.34 mmol) de THF como solvente (figura 18). El reactor se cargó con 100 psi de monóxido de carbono, la reacción se calentó a 80 °C durante 24 horas con agitación.

Para la eliminación del catalizador, el producto obtenido se pasó por una columna de silica con una mezcla 90/10 hexano-cloruro de metileno. El producto se concentró, alcanzando una conversión del 91 %.

^1H RMN (CDCl_3 , 500 MHz) δ ^1H /ppm: 7.37 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$); 7.31 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$); 4.59 (s, $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 3.76 (q, CH $J=8\text{Hz}$); 3.68 (s, O- CH_3); 1.52 (d, CH_3 , $J=8\text{Hz}$).

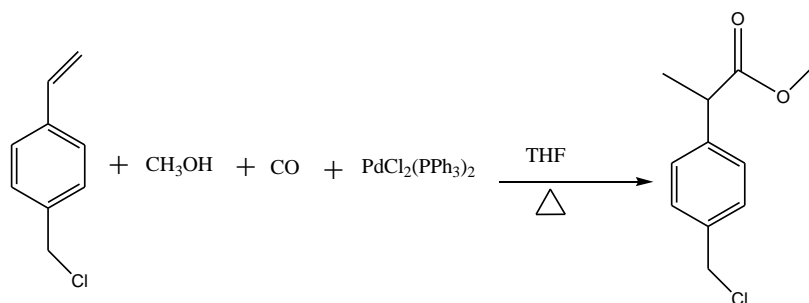


Figura 18: Síntesis del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo.

2.3.2 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de metilo

La α -bromación del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo se realizó al colocar en un matraz de tres bocas de vidrio de 100 mL, 1 g (4.71 mmol) de este producto, 0.9233 g (5.18 mmol) de N-bromosuccinimida, 0.07229 g (0.47 mmol) de AIBN y 5 mL de cloroformo como solvente (figura 19). La reacción se realizó a reflujo, en

atmosfera de N₂ durante 6 horas. El producto se extrajo 3 veces con cloroformo y agua. El cloroformo se secó con MgSO₄, filtró y evaporó.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 7.58(m, 5H); 4.6(s, CH₂-Cl); 3.69 (s, O-CH₃); 2.31 (s, CH₃).

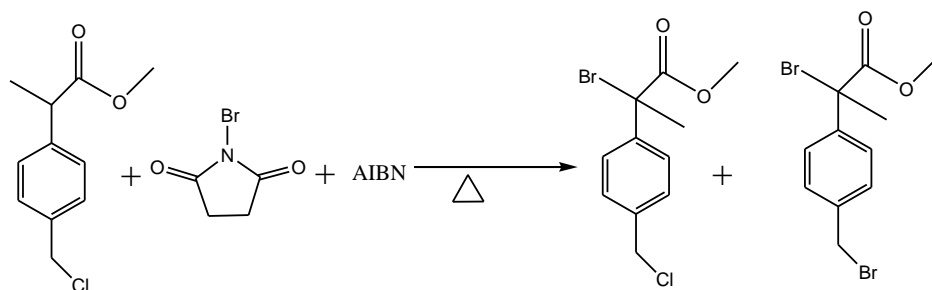


Figura 19: Síntesis del 2-bromo-2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo.

2.3.3 Síntesis del 2-(4-(tiometil)fenil)propanoato de metilo

3.1 g (55.29 mmol) de hidrosulfuro de sodio (NaHS), 5.0629 g (31.24 mmol) de 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo y 15 mL de acetona se colocaron en un vial de 25 mL (figura 20) en un baño de ultrasónido por espacio de 9 horas a temperatura ambiente. Después de ese tiempo, la solución se extrajo 3 veces con 30 mL de agua y 30 mL de éter, la fase etérea se secó con MgSO₄ por espacio de 1 hora, después se filtró y evaporó el disolvente recuperando 2.8 g (95% de rendimiento).

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 7.24 (m, 5H); 3.8 (m, 1H CH); 3.7 (s, 2H CH₂-SH); 3.69 (s, 3H O-CH₃); 1.8 (t, 1H SH); 1.50 (t, 3H CH₃);

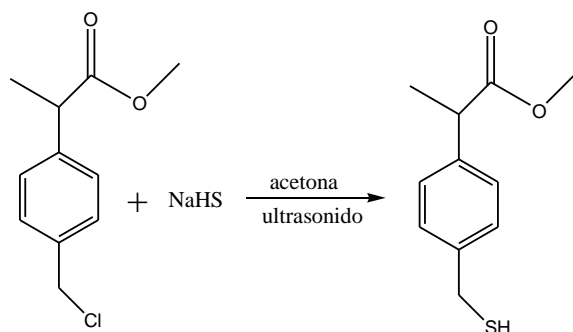


Figura 20: Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de metilo.

2.3.4 Síntesis del ácido 2-(4-(clorometil) fenil) propionico.

A partir de reacciones de hidrólisis del 2-(4-(clorometil)fenil) propanoato de metilo se sintetizó el ácido correspondiente, para ello se probó la siguiente metodología:

En un matraz de 3 bocas equipado con un refrigerante previamente flameado y en atmosfera de N₂, se agregaron 1.8 mL (18.96 mmol) de ter-butanol seco, 0.090 g (2.30 mmol) de potasio y 25 mL de éter seco, el sistema se calentó a reflujo hasta que el potasio se disolviera. Después, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se agregaron 0.32 g (1.33 mmol) del 2-bromo-2-(4-(clorometil)fenil) propanoato de metilo, se calentó a reflujo por cuatro horas (figura 21). Después se extrajo 3 veces con 40 mL de agua destilada y 30 mL de éter. Seguido, se ajustó el pH a 2 de la fase acuosa, utilizando HCl y se volvió a extraer con éter. El análisis de RMN mostró lo siguiente:

¹ H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 10 (s, O=C-OH, 1H); 7.35 (m, 4H); 4.69 (s, 2H, CH₂-Cl); 3.86 (q, 1H CH); 1.47 (d, 3H, CH₃).

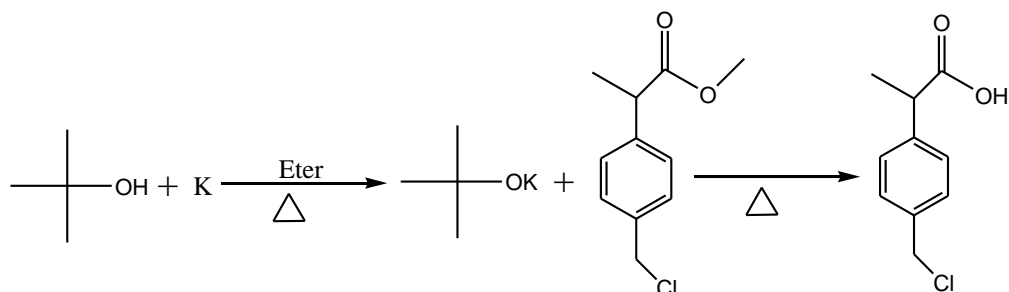


Figura 21: Síntesis del ácido 2-(4-(clorometil) fenil) propionico.

2.3.5 Síntesis del 2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo

1.0643 g (88.69 mmol) de 2-(4-(clorometil)fenil) propanoato de metilo se colocaron en un matraz de 3 bocas de 50 mL seguido de 0.2 mL de etilenglicol (3.54 mmol), 1.0267 g (18.30 mmol) de óxido de calcio y 0.0572 (1.34 mmol) cloruro de litio en atmosfera de N₂ (figura 22). Esta mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 8 horas. Se recuperó un producto viscoso que se extrajo con agua y cloruro de metileno. El cloruro de metileno se secó con MgSO₄, filtró y evaporó.

¹ H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 7.29 (m, 4H); 4.54 (s, CH₂-Cl); 4.30 (m, 1H, CH); 3.75 (s, 3H CH₃-O); 1.5 (d, 3H, CH₃)

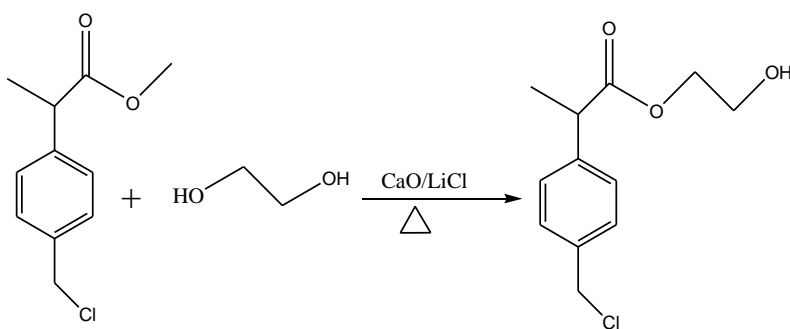


Figura 22: Síntesis del 2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo.

2.3.6 Síntesis del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico

4.4531 g (21.20 mmol) del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de metilo, 0.8630 g (21.62 mmol) de NaOH y 30 mL de metanol se colocaron en un matraz de tres bocas de 100 mL y se llevó a reflujo de metanol durante 16 horas (figura 23). La solución se extrajo con 20 mL de agua y 20 mL éter. La fase acuosa se ajustó el pH a 2 utilizando HCl, se extrajo con cloroformo. El cloroformo se secó con MgSO₄, se filtró y se evaporó para concentrar el producto. Obteniéndose conversiones del 58 %.

¹ H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 10 (s, 1H, O=C-OH); 7.27 (m, 4H); 4.7 (q, 1H, CH); 3.89 (s, 2H, CH₂-SH); 1.47 (d, 3H, CH₃).

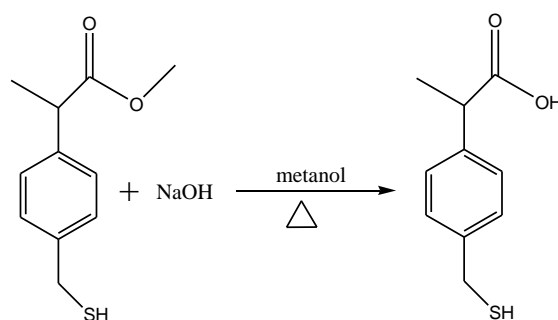


Figura 23: Síntesis del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico.

2.3.7 Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo.

3.3541 g (32.89 mmol) de alúmina, 1.0680 mL (16.44 mmol) de ácido metanosulfónico (MeSO₃H) se agregaron a un matraz de 100 mL y se dejaron en agitación durante 5 minutos [52]. Después se agregaron 2.1504 g (10.97 mmol) del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico en 5 mL de cloruro de metileno y 0.5781 mL (10.33 mmol) de etilenglicol (figura 24). La reacción procedió a reflujo durante 4 horas en atmósfera de N₂. Se dejó que la reacción alcanzará temperatura ambiente y se agregaron 10 mL una solución acuosa de NaCl al 5 % w/w. Se filtró la solución

para eliminar la alúmina y se extrajo con cloruro de metileno. La fase del cloruro de metileno se lavó con una solución al 10 % de bicarbonato de sodio y se acidificó a pH 2 con HCl. Se separaron las fases y el cloruro de metileno se secó con MgSO₄, se filtró y se evaporó. Se obtuvo un rendimiento del 70 %.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 7.27 (m, 4H); 4.7 (q, 1H, CH); 3.75 (s, 3H CH₂-OH); 1.89 (s, 2H, CH₂-SH); 1.5 (d, 3H, CH₃)

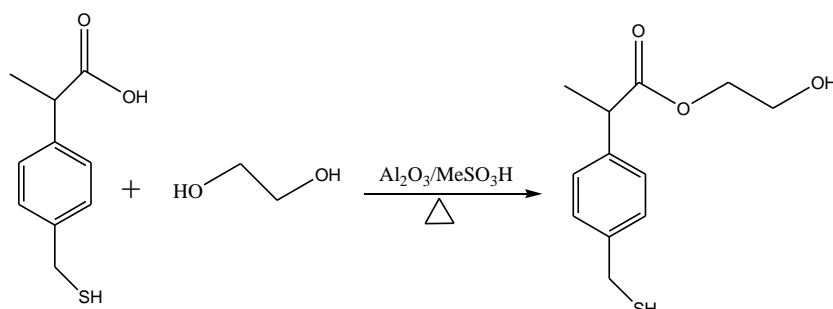


Figura 24: Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxi etilo.

2.3.8 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxi etilo

1.484 g (6.18 mmol) del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxi etilo, 0.1165 g (0.7094 mmol) de AIBN, 1.3594 g (7.63 mmol) de NBS y 7 mL de CCl₄, se colocaron en un matraz de vidrio de tres bocas de 100 mL provisto de un refrigerante y agitación magnética. Esta mezcla se llevó a reflujo, en atmosfera de N₂ durante 7 horas (figura 25). Después de ese tiempo, la reacción se extrajo 2 veces con 15 mL de agua y 20 mL de cloroformo, la fase orgánica se secó, se filtró y se evaporó. Se obtuvo una conversión del 90 %.

¹H RMN (CDCl₃, 500 MHz) δ ¹H/ppm: 7.27 (m, 4H); 3.75 (s, 3H CH₂-OH); 1.89 (s, 2H, CH₂-SH); 1.5 (d, 3H, CH₃)

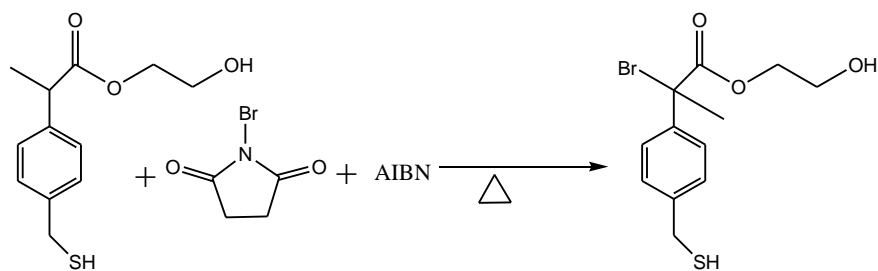


Figura 25: Síntesis del 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxiétilo.

2.3.9 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxiétilo como iniciador ATRP.

En un tubo Schlenk de 100 mL, previamente flameado, se pesaron, dentro de una caja de guantes, se pesó el CuCl, el PMDTA y 2 mL de tolueno, esta mezcla se dejó en agitación durante 15 minutos para formar el complejo. Seguido, se pesó el monómero estireno y se agregó al tubo Schlenk con ayuda de 10 mL de tolueno. Finalmente se agregó el 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil) propanoato de 2-hidroxiétilo, estos reactivos fueron disueltos en 5 mL de tolueno (figura 26), para facilitar su adición, (las cantidades de los reactivos utilizados se muestran en la tabla 1). Después el tubo Schlenk conteniendo la mezcla de reacción fue llevado afuera de la caja de guantes, en donde se desgasifico 3 veces utilizando ciclos de N₂ líquido para congelar la solución y después hacer vacío. La reacción se colocó dentro de un baño de aceite a 90 °C durante 65 horas.

La solución obtenida se hizo pasar por una columna de silica con THF para eliminar el CuCl, la solución se evaporó y concentró. El polímero se precipito en metanol, se filtró y seco a vacío para obtener sólido blanco.

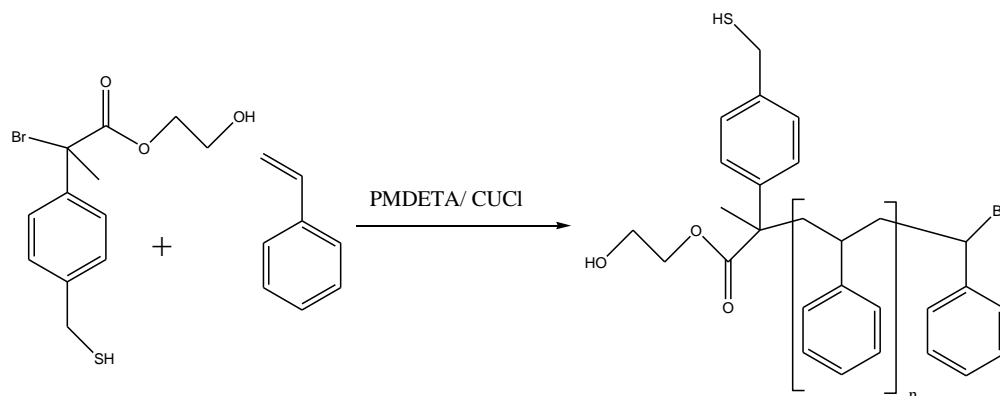


Figura 26: Polimerización ATRP del 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxi etilo.

Tabla 1. Cantidades utilizadas para la síntesis del macroiniciador.

| CuCl | PMDTA | Estireno | Iniciador | Temperatura | Tiempo |
|----------|----------|-----------|-----------|-------------|---------|
| 0.113 g | 0.2784 g | 15.0473 g | 0.3314 g | 90 °C | 65 h |
| 0.0375 g | 0.096 g | 8.121 g | 0.1222 g | 90 °C | 65 h |
| 0.0282 g | 0.079g | 5.607 g | 0.097 g | 95 °C | 29.20 h |
| 0.0300 g | 0.079 g | 5.962 g | 0.105 g | 95 °C | 41 h |

2.3.10 Síntesis del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxi etilo (HEBI).

En un matraz de tres bocas se agregaron 24 mL (0.427 mol) de etilenglicol seco y 100 mL de CH₂Cl₂ seco. Con la ayuda de un embudo de adición, se adiciono lentamente 13.2 mL (0.107 mol) de isobutirilo que fueron diluidos en 40 mL de CH₂Cl₂, la adición fue a 0 °C durante 2 h. Al finalizar la adición, la reacción se dejó durante 3 h a 2 °C (figura 27), obteniéndose una conversión del 100 %. Para la purificación se utilizó una destilación fraccionada.

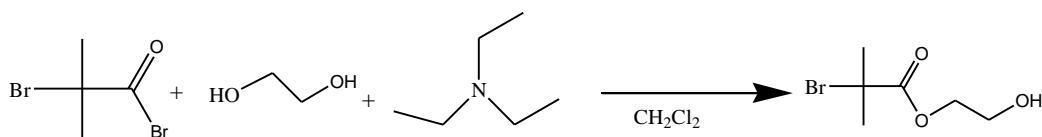


Figura 27: Síntesis del HEBI.

2.3.11 Polimerización de estireno empleando el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI) como iniciador ATRP.

En un tubo Schlenk de 100 mL, previamente flameado, se pesaron, dentro de una caja de guantes, se pesó el CuCl, el PMDTA (tabla 2) y 2 mL de tolueno, esta mezcla se dejó en agitación durante 15 minutos para formar el complejo. Seguido, se pesó el monómero estireno y se agregó al tubo Schlenk con ayuda de 10 mL de tolueno. Finalmente se agregó el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo, estos reactivos fueron disueltos en 5 mL de tolueno, para facilitar su adición (figura 28). Después el tubo Schlenk conteniendo la mezcla de reacción fue llevado afuera de la caja de guantes, en donde se desgasifico 3 veces utilizando ciclos de N₂ líquido para congelar la solución y después hacer vacío. La reacción se colocó dentro de un baño de aceite a 90 °C durante 65 horas.

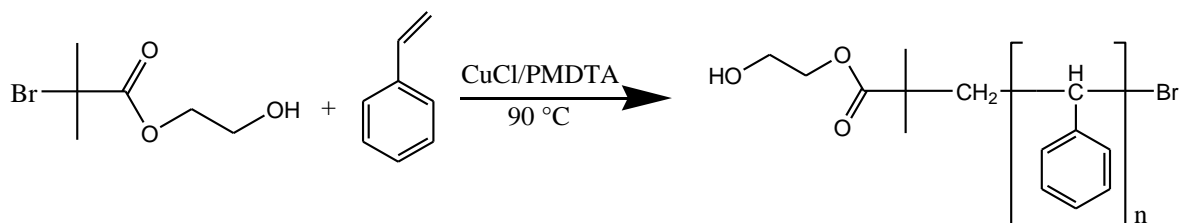


Figura 28: Síntesis del macroiniciador del HEBI.

Después de que se alcanzó el tiempo de reacción, la solución obtenida se hizo pasar por una columna de silica con THF para eliminar el complejo de cobre, seguido, la mezcla de reacción se evaporó y concentró. El Macroiniciador se precipitó en metanol, se filtró y seco a vacío para obtener sólido blanco.

Tabla 2. Cantidades utilizadas para la síntesis del macroiniciador del HEBI.

| CuCl | PMDTA | Estireno | Iniciador | Temperatura | Tiempo |
|----------|----------|-----------|-----------|-------------|---------|
| 0.1297 g | 0.3410 g | 15.1910 g | 0.2740 g | 90 °C | 41.2 h |
| 0.1292 g | 0.3420 g | 15.3040 g | 0.2740 g | 90 °C | 30 h |
| 0.1084 g | 0.2860g | 15.4100 g | 0.2310 g | 90 °C | 42.25 h |
| 0.0693 g | 0.1870 g | 15.0880 g | 0.1480 g | 90 °C | 42.25 h |

2.3.12 Copolimerización en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico)

Dentro de una caja de guantes se pesó la lactida y 5 mL de tolueno en un tubo Schlenk. Seguido, en un vial de 25 mL, se pesó el macroiniciador de poli(estireno) y octanoato de estaño (figura 29) y se agregaron 15 mL de tolueno (las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 3). Ambas soluciones se mezclaron transfiriéndolas a un tubo Schlenk que se desgasificó 3 veces utilizando ciclos de N₂/vacío. Este contenido se transfirió a un vial de cuarzo y la mezcla de reacción se llevó a un microondas Anton Paar Monowave 300 a 110 °C durante 4.30 h. El copolímero se precipitó en metanol, se filtró y se secó.

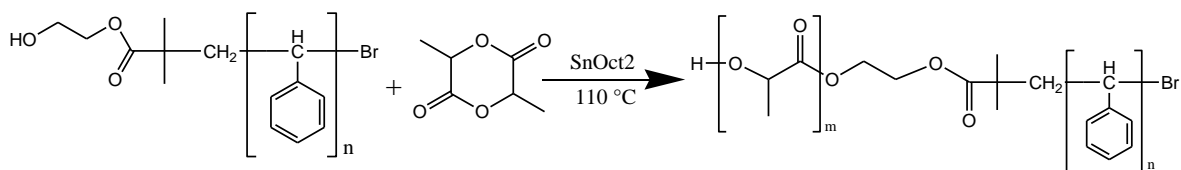


Figura 29: Síntesis del copolímero PS-*b*-PLA.

Tabla 3. Cantidades utilizadas para la síntesis de los copolímeros Ps-*b*-PLA.

| Macroiniciador | Lactida | Octanoato | Temperatura | Tiempo |
|----------------|----------|-----------|-------------|--------|
| 3.392 g | 2.329 g | 0.290 g | 110 °C | 4.30 h |
| 3.390 g | 2.3237 g | 0.282 g | 110 °C | 4.30 h |
| 3.019 g | 1.5130 g | 0.1775 g | 110 °C | 4.30 h |
| 3.019 g | 1.5130 g | 0.1775 g | 110 °C | 4.30 h |
| 2.7515 g | 1.1867 g | 0.1335 g | 110 °C | 4.30 h |
| 2.7515 g | 1.1804 g | 0.1335 g | 110 °C | 4.30 h |

2.3.13 Funcionalización de los copolímeros poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) con NaN_3

Se agregó el copolímero, la azida de sodio (las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 4) y 5 mL de DMF, la solución se calentó a 40 °C durante 5 días (figura 30). Después se precipito dos veces en metanol, se filtró y seco a vacío.

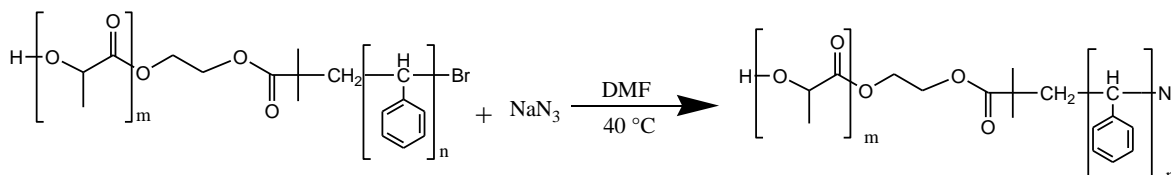


Figura 30: Funcionalización del copolímero Ps-b-PLA.

Tabla 4. Cantidades utilizadas para la funcionalización de los copolímeros utilizando NaN_3 .

| Copolímero | NaN_3 |
|-----------------|----------------|
| 0.0943 g | 0.1081 g |
| 1.4754 g | 0.2869 g |
| 1.2265 g | 0.2052 g |
| 1.4262 g | 0.2346 g |
| 1.2510 g | 0.2446 g |

2.3.14 Reacción click

El CuBr se pesó, se agregó el PMDTA y se agitó durante 15 minutos para formar el complejo CuBr/PMDTA. Después se agregó el copolímero funcionalizado que estaba disuelto en tolueno seco, (las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 5). La reacción se dejó en agitación durante 24 horas, toda la reacción se realizó dentro de la caja de guantes, para asegurar que no existiera la presencia de oxígeno o humedad, que interfiriera con la reacción. Después se pasó por una cama de silica para eliminar el CuBr, se precipitó en metanol y secó a vacío.



Figura 31: Reacción click del copolímero.

Tabla 5. Cantidades utilizadas para las reacciones click de los copolímeros.

| Copolímero | Fenil acetileno |
|------------|-----------------|
| 0.0558 g | 0.20 μ L |
| 1.1256 g | 0.20 μ L |
| 1.2265 g | 0.20 μ L |
| 1.4262 g | 0.20 μ L |
| 1.2510 g | 0.20 μ L |

2.3.15 Orientación de los copolímeros

Para la orientación de los copolímeros, se utilizaron dos técnicas, una utilizando un dado mecánico y otra mediante una técnica en la cual una delgada película es orientada mediante el uso de un solvente.

2.3.15.1 Metodología para la orientación utilizando un dado metálico

Para utilizar esta técnica, primero se realizó la pre-orientación en una prensa a 120°C, donde se colocaron 1.5 gramos en un disco metálico (figura 32) que se colocaba en una prensa (figura 33) durante una hora para obtener una película delgada pre-orientada, que se utilizó para la orientación final. El procedimiento de la pre-orientación se realizó varias veces hasta obtener una cantidad suficiente para el siguiente paso.



Figura 33: Disco metálico.



Figura 32: Prensa.

Una vez obtenida la película del copolímero, esta se fragmento en pequeños pedazos que se colocaron dentro de un dado (figura 34) de 4 mm de diámetro, el dado se colocó en la prensa a 120 °C durante una hora. Se decidió realizar la orientación a 120 °C, debido a que la Tg del PLA es de 60 °C y la del PS es de 105 °C.

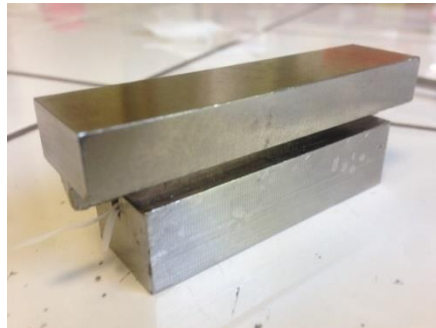


Figura 34: Dado metálico.

Después se colocó el dado en un horno (figura 35) a 160 °C durante 15 horas, utilizando vacío. El procedimiento se realizó varias veces hasta obtener una cantidad suficiente de muestra.

El copolímero orientado, se hidrolizó en una solución de NaOH 3 M agua/metanol en una relación 4:6. El copolímero se colocó en la solución 65 °C durante 1 mes. Después se lavó varias veces con metanol y agua, se secó a vacío durante toda la noche. Para después analizarse por microscopía.



Figura 35: Horno.

2.3.15.2 Segregación mediante película delgada

Para esta técnica de segregación, también llamada “solvent vapor annealing” se utilizó una solución (20 mg/mL) del copolímero en THF, que se colocó con ayuda de una pipeta sobre un wafer de silicio, previamente lavado con solución ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1). El wafer se colocó en un spin coater para lograr que la solución formara una película delgada. Los wafers eran colocados dentro de un recipiente cerrado con THF durante 24 horas para que se orientará con el vapor del disolvente. Los wafers se secaban a vacío durante 2 horas, después se procedió a la hidrólisis del copolímero.



Figura 36: Wafer de silicio.

Para la hidrólisis se preparó una solución de NaOH 3 M agua/metanol en una relación 4:6. Los wafers se colocaron en la solución durante 1 día a 65 °C. Después se lavaron varias veces con metanol y agua, se secaron a vacío durante toda la noche, para después analizarse por microscopía.

Capítulo 3. Resultados y discusiones

Como se ha definido anteriormente, el desarrollo de materiales poliméricos mesoporosos es importante debido a las posibles aplicaciones en diversos campos de la ciencia dentro de los que destacan la liberación controlada de fármacos, plantillas para generar materiales en la escala nano-micrométrica entre algunos. Aunado a lo anterior, si el material nano o mesoporoso contiene además en su estructura, un grupo funcional que permita impartir nuevas características como el de intercambio catiónico sobre la superficie de un nano o microporo, esto le permitirá interactuar con metales, moléculas cargadas, fármacos etc, esto potenciará las posibles aplicaciones de estos materiales.

A continuación se muestran los resultados de la ruta de síntesis llevada a cabo en este trabajo.

3.1 Síntesis del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo

Como se comentó anteriormente en México, existe una restricción legal para el uso y compra de derivados del ácido fenil acético, motivo por el cual se decidió emplear la carboxilación oxidativa de alquenos catalizada con paladio [53]. Para esta reacción se consideró el uso del 4-clorometilestireno y hacerlo reaccionar con monóxido de carbono. Para poder realizar esta reacción se empleó un reactor Parr de 250 mL de acero inoxidable a una presión de 100 psi de monóxido de carbono empleando metanol y THF como disolvente a 80 °C y durante 20 horas. Durante el desarrollo de la reacción, fue necesario de realizar dos recargas de monóxido de carbono a las tres y a las seis horas de reacción debido al consumo de CO. Después de que se alcanzó el tiempo de reacción se recuperó un compuesto que fue caracterizado por métodos espectroscópicos (^1H RMN, ^{13}C RMN y Ft-IR).

El análisis mediante RMN (Figura 37) se pueden apreciar las señales del par de dobletes de los hidrógenos aromáticos en 7.75 y 7.50 ppm, así mismo el metileno bencílico contiguo al átomo de cloro tienen un desplazamiento químico de 4.6 ppm, las señales del grupo metóxido O-CH₃ en 3.76 ppm, las señales del hidrógeno metínico presenta resonancia en 3.89 ppm y finalmente el metilo presenta señal en 1.52.

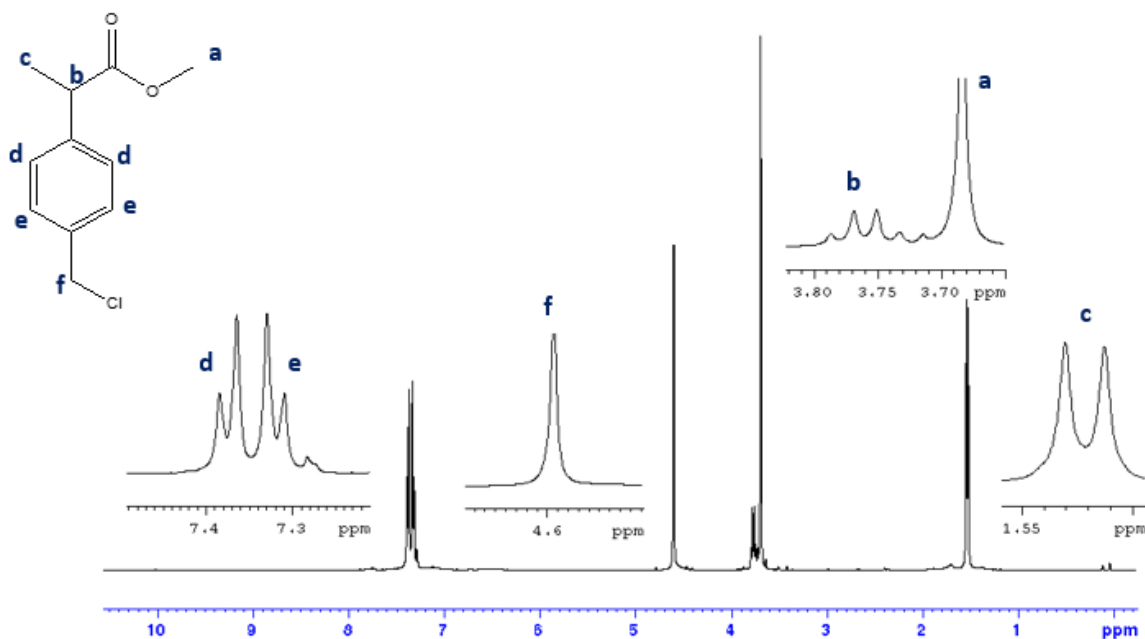


Figura 37: Espectro ¹H RMN 500MHz, CDCl₃, del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

Con el objetivo de corroborar la estructura y confirmar la arquitectura de la molécula obtenida, se realizó un experimento de espectroscopia homo nuclear de correlación (COSY), que se muestra en la figura 38, en donde se puede apreciar el acoplamiento entre el hidrógeno metínico con desplazamiento de 3.76 ppm presenta un fuerte acoplamiento spin-spin con los hidrógenos del metilo con desplazamiento en 1.52 ppm. Esta evidencia nos corrobora la selectividad del catalizador de acetato de paladio que exclusivamente adicionó el grupo carboximetilo en la posición bencílica del estireno. No se encontró evidencia de la presencia de otros isómeros.

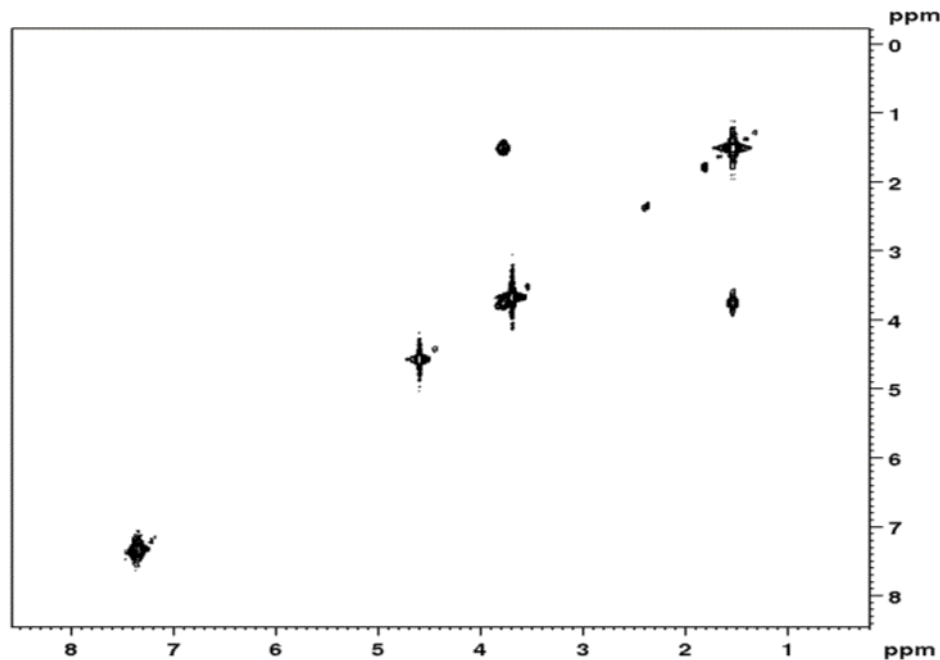


Figura 38: Espectro Cosy 1H RMN 500MHz CDCl3 del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

Adicionalmente y complementando el análisis del producto de reacción se verificó la presencia del grupo carbometoxi, para ello, se realizó experimento de polimerización cruzada (^{13}C -CPD) resonancia de carbono. En la figura 39, se muestra el espectro adquirido resultado de este análisis. En este espectro se puede apreciar una señal en 175 ppm que se asignó al grupo carbometoxi, adicionalmente se puede apreciar la resonancia en 141 y 136 ppm asignadas a los carbonos aromáticos cuaternarios así como el par de señales aromáticas en 128 y 127 ppm. Así mismo, las resonancias del grupo metoxi presenta un desplazamiento químico en 45 ppm y el metileno en la posición 4 vecino al átomo de cloro presenta un desplazamiento químico de 52 ppm.

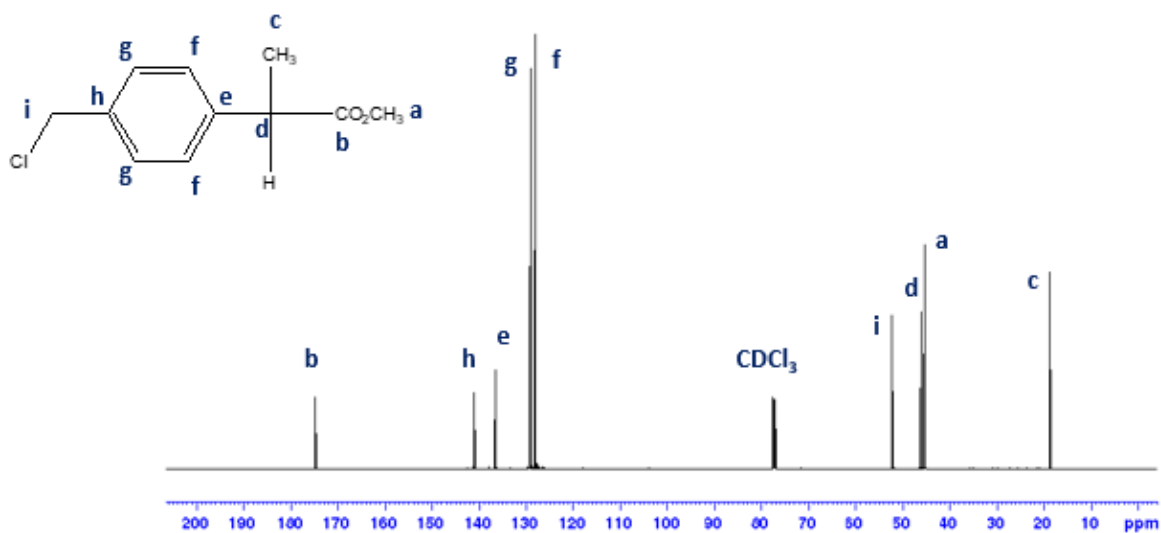


Figura 39: Espectro ¹³C RMN 125MHz CDCl₃ del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

Adicionalmente, se obtuvo el espectro de absorción infrarroja del producto de reacción que se muestra en la figura 40, en él se observan las bandas de alargamiento del enlace C=O alrededor de 1730 cm⁻¹ que corresponden al carboximeto y 1100 cm⁻¹ la señal del alargamiento del enlace C-O del grupo metoxi. Con estas evidencias podemos tener la certeza que el producto sintetizado es el 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

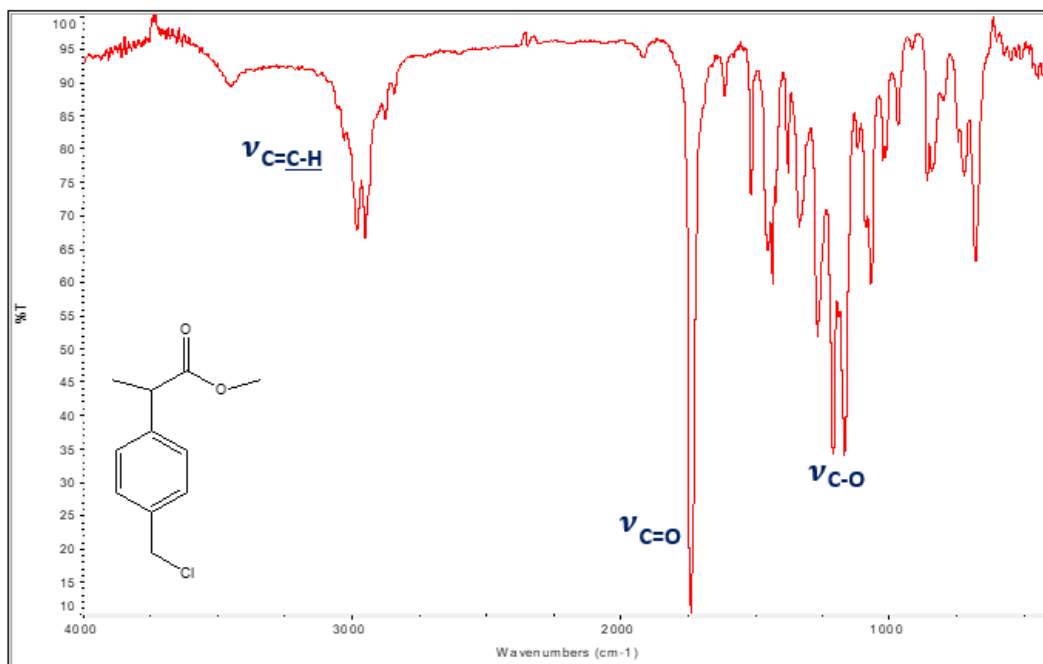


Figura 40: Espectro de infrarrojo del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

3.1.2 Síntesis del 2-bromo-2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de metilo

Con el fin de establecer un procedimiento experimental para la obtención de una molécula trifuncional que se ha mencionado previamente y continuando con el esquema de síntesis mostrado previamente, el siguiente paso de la metodología es la bromación de la posición bencílica del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo, para ello se seleccionó la metodología que involucra la N-bromosuccinimida (NBS) en un disolvente clorado, a reflujo. De acuerdo a esta metodología, el átomo responsable de llevar a cabo la bromación, requiere de un iniciador de radicales libres para poder generar el radical bromo que interactuará sobre los sitios susceptibles a ser bromados, en este caso se empleó AIBN (azobisisobutironitrilo) en concentraciones catalíticas y cloroformo como disolvente, esto de acuerdo con la siguiente reacción:

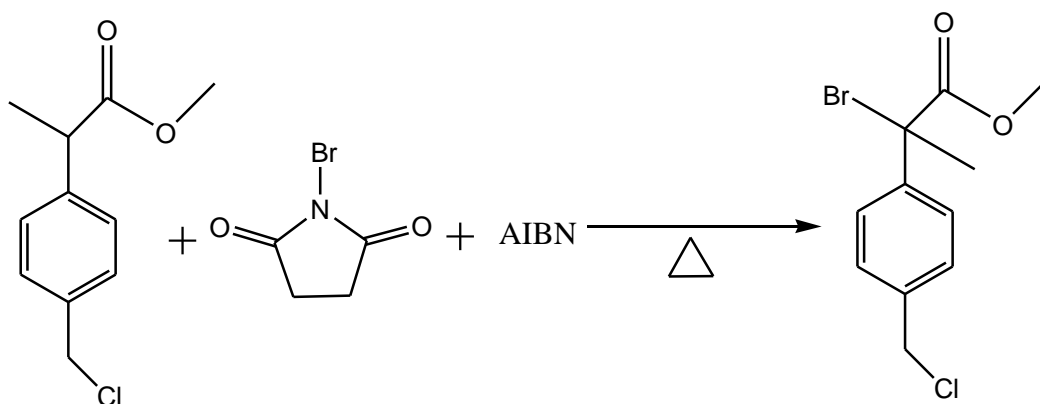


Figura 41: Reacción de bromación del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

La reacción se realizó en un matraz de vidrio durante seis horas, durante este tiempo se observó una ligera tonalidad naranja en la mezcla de reacción, transcurrido este tiempo, la mezcla se extrajo con cloroformo y una solución saturada de cloruro de sodio, recuperando el 90% de un crudo de reacción que fue analizada por medio de resonancia magnética nuclear, el espectro ^1H RMN se muestra en la Figura 42.

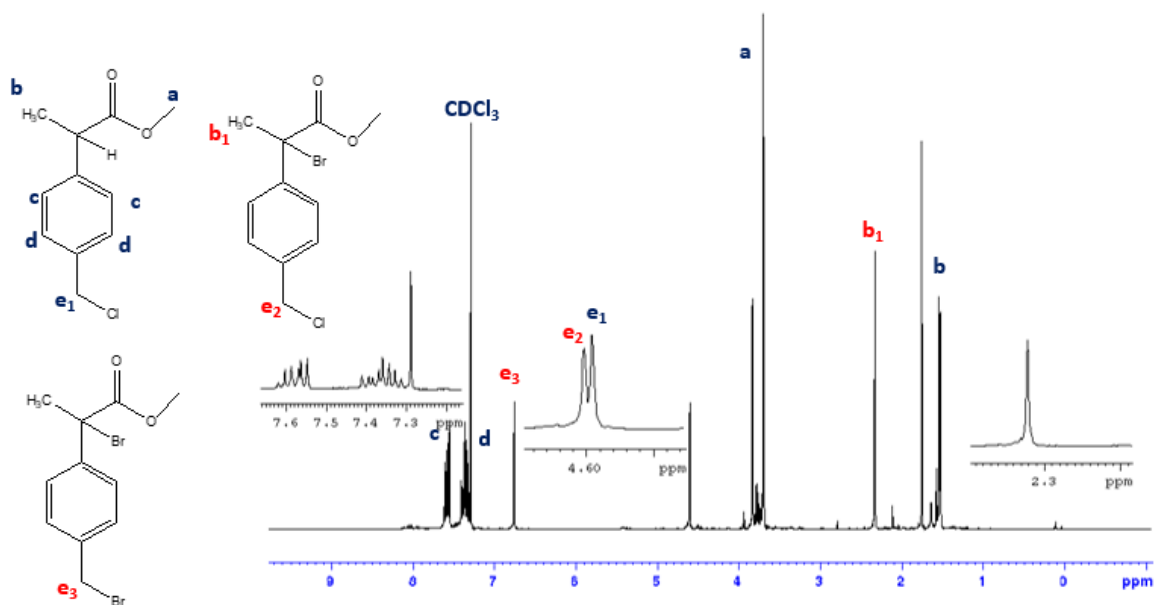


Figura 42: Espectro ^1H de la RMN 500MHz CDCl_3 del producto de la bromación del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

En el espectro se pueden observar el par de resonancias de los hidrógenos aromáticos con desplazamiento químico en 7.56 y 7.43 ppm. Adicionalmente, en este espectro es posible observar un singulete en 6.78 ppm que debido a su enorme desplazamiento hacia campo bajo, fue asignado a un metileno en posición bencílica vecino a un átomo de bromo y a un anillo aromático. Sin embargo, también se observa la resonancia del metileno en la posición bencílica vecino a un átomo de cloro que pudiera ser asignado al producto de monobromación o a la materia prima en 4.6 ppm.

Corroborando la observación anterior, es el par de singuletes asignados a dos diferentes metilos adyacentes al carbono cuaternario que suponemos provienen de la bromación del carbono bencílico terciario, debido al desplazamiento químico que tiene el metilo vecino a un átomo de bromo de este par de señales que probablemente correspondan a dos moléculas diferentes estos metilos tendrían desplazamientos químicos en 2.2 ppm y 1.52 ppm.

La presencia del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo, materia prima, se corroboró debido a la presencia del cuarteto del hidrógeno del metino en 3.85 ppm y el doblete 1.30 ppm perteneciente al metilo en la cadena del propionato. Así podemos mencionar que del espectro de resonancia podemos concluir que la mezcla de reacción está integrada el 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo (materia prima), el 2-bromo-2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo (producto deseado) y el 2-bromo-2-(4-bromometilfenil) propionato de metilo (producto de doble bromación) estructuras que se muestra en la figura 41. Con el espectro se calculó el porcentaje en peso de cada uno de los componentes del producto, por lo que se obtuvo 53% 2-bromo-2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo (producto deseado), 27% del 2-bromo-2-(4-bromometilfenil) propionato de metilo (producto de doble bromación) y 20% de 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo (materia prima).

Los productos de la α -Br del grupo carbonilo son productos esperados bajo las condiciones de reacción ensayadas, sin embargo la bromación en la posición bencílica, aunque es un subproducto lógico, ya que el cloruro bencílico es una

posición reactiva que se puede intercambiar con átomos de bromo presentes en el medio de reacción, sin embargo era un producto que no se había considerado.

Con base en los resultados anteriores, se decidió realizar una serie de reacciones con el fin de intercambiar el átomo de cloro en la posición bencílica que demostró tener una elevada reactividad por un átomo de azufre que se espera tengan una menor reactividad frente a reacciones de intercambio con átomos de bromo.

3.1.3 Síntesis de 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo.

Con el fin de intercambiar el átomo de cloro en la posición bencílica por un grupo tiol, se consideró la reacción con hidrosulfuro de sodio empleando ultrasonido y acetona como disolvente, siguiendo el esquema de reacción mostrado en la figura 43.

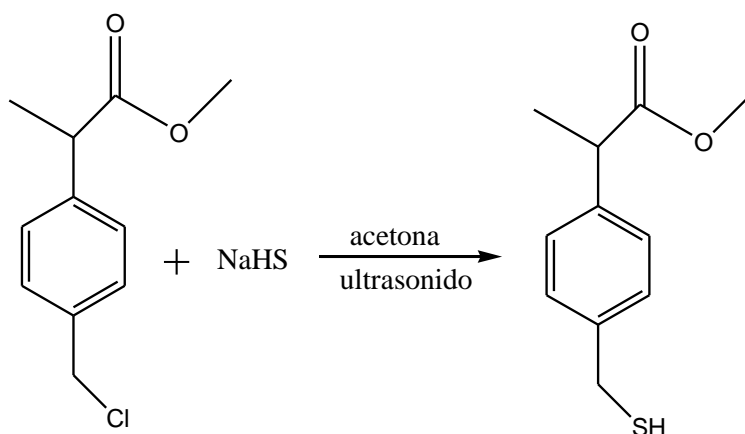


Figura 43: Reacción de sustitución del 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo.

Para poder efectuar esta reacción, se utilizó un baño que genera ultrasonido que transfiere a través de agua las ondas de compresión. Así, en un vial de 50 mL se colocó hidrosulfuro de sodio y el 2-(4-clorometilfenil) propionato de metilo en una relación molar 2:1 y acetona anhidra como disolvente. El vial que contenía la mezcla de reacción se posicionó dentro del baño ultrasónico y la reacción fue monitoreada cada hora por medio de resonancia magnética nuclear al tomar una alícuota que

fue evaporada y extraída con una solución acuosa de cloruro de sodio saturado y cloroformo.

El extracto clorofórmico fue evaporado y caracterizado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear. El rendimiento de la reacción se determinó, considerando el valor de la integral de la resonancia del cloruro bencílico que tiene un desplazamiento químico de 4.59 ppm y la integral de la resonancia del metileno bencílico del tiol que tiene un desplazamiento químico de 3.74 ppm. Así pudo ser determinado el rendimiento de reacción, en la tabla 6 se muestra el comportamiento del rendimiento con respecto al tiempo.

Tabla 6. Rendimiento de reacción para la formación del 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo.

| Tiempo (minutos) | Rendimiento (%) |
|-------------------------|------------------------|
| 60 | 30 |
| 120 | 43 |
| 240 | 58 |
| 360 | 66 |
| 480 | 78 |
| 540 | 86 |
| 600 | 95 |

Una vez establecido el tiempo de reacción, se realizó una reacción a escala preparativa en donde fue posible obtener en buen rendimiento el 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo que fue analizado por medio de ^1H RMN, en CDCl_3 como disolvente, en el espectro RMN (figura 44) es posible observar un par de señales aromáticas en 7.32 y 7.30 ppm que integran para cuatro hidrógenos, el protón metínico presenta un cuarteto con desplazamiento químico de 3.68 ppm, el metileno bencílico del $\text{CH}_2\text{-SH}$ presenta un desplazamiento en 3.74 ppm y el metóxido O-CH_3 presenta un desplazamiento en 3.59 ppm, complementa el espectro de ^1H RMN el protón del grupo SH en 1.50 ppm.

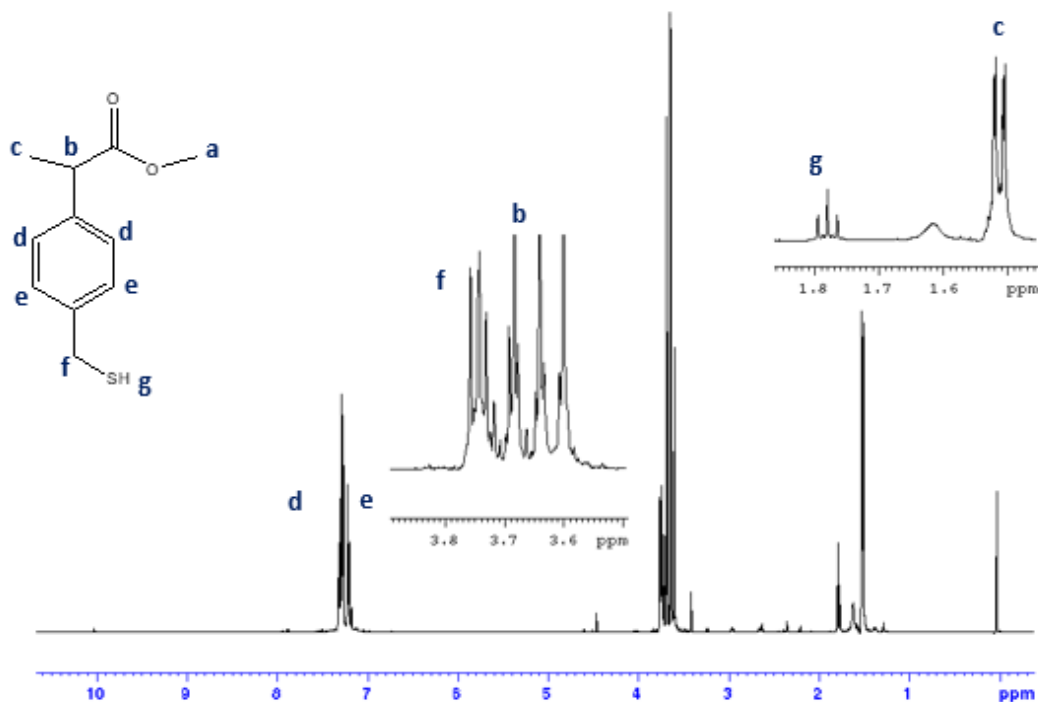


Figura 44: Espectro de ¹H RMN 500 MHz CDCl₃ del 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo.

El análisis del producto de sustitución, se complementó con el análisis de ¹³C RMN, en la figura 45, donde se muestra este espectro del 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo obtenido, en él se puede observar la resonancia del grupo carbonilo en 182 ppm, las señales de los carbonos aromáticos en el intervalo de 140 a 128 ppm, el carbono del metileno bencílico vecino al grupo tiol presenta una resonancia de 41 ppm, a diferencia del desplazamiento para este mismo carbono con sustitución cloro que presenta un desplazamiento de 54 ppm, espectro mostrado en la figura 38. Básicamente el carbono del grupo metóxi no tiene cambios en su desplazamiento químico que es de 45 ppm. Con estas evidencias espectroscópicas podemos mencionar que la reacción de intercambio del cloro por un grupo tiol fue exitosa y el 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo se obtuvo en alto rendimiento.

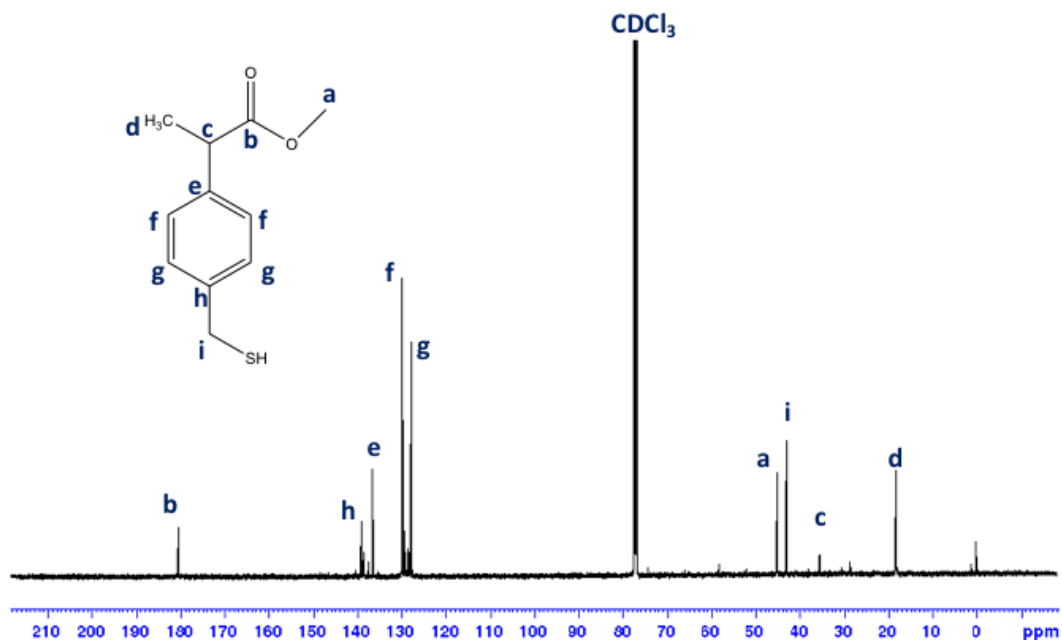


Figura 45: Espectro de ^{13}C RMN 125 MHz CDCl_3 del 2-(4-tiometilfenil) propionato de metilo.

3.1.4 Síntesis del ácido 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico

Una vez que se obtuvo el 2-(4-(tiometil) fenil)propanato de metilo, se puede asegurar que esta molécula tiene el grupo funcional útil para la reacción tior-ene con moléculas insaturadas con grupos capaces de llevar reacciones de complejación de metales. Sin embargo es necesario para continuar con el trabajo para introducir en esta molécula, una funcionalidad capaz de iniciar la reacción de apertura de anillo de la D,L-lactida, para ello se consideró intercambiar el grupo metoxilo por un grupos hidroxietilo.

Para este fin se pueden tomar dos probables estrategias una de ellas es a través de una reacción de transesterificación con etilenglicol y la segunda es la reacción de saponificación del metoxilo, seguido de la reacción de esterificación con etilenglicol. Ambas posibilidades fueron evaluadas empleando ya sea el 2-(4-(tiometil) fenil)propanato de metilo o con el 2-(4-(clorometil) fenil)propanato de

metilo, esto considerando que lo que se va a evaluar es exclusivamente la reacción de hidrólisis del grupo éster presente en estas dos moléculas.

3.1.4.1 Reacción de hidrólisis empleando terbutóxido de potasio.

Para esta reacción de transesterificación se consideró la catálisis de terbutóxido de potasio que fue formado in situ, seguido de la adición del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo de acuerdo a la reacción mostrada a continuación (figura 46):

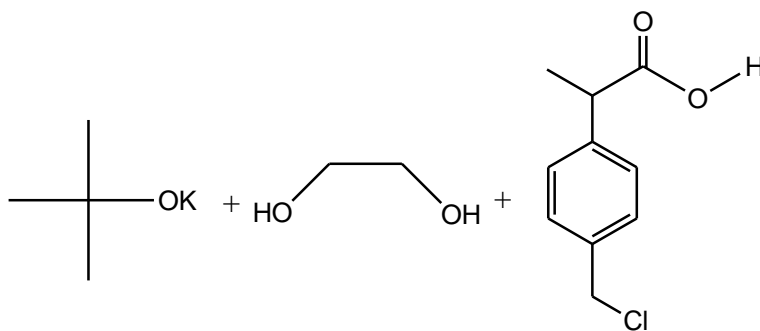


Figura 46: : Hidrólisis con terbutóxido de potasio del 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de 2-hidroxietilo.

Para esta reacción se empleó potasio metálico y para evitar la presencia de hidróxido de potasio, proveniente de la oxidación del potasio por medio de la humedad ambiental, las perlas de potasio utilizado fueron lavadas al ser inmersas en una mezcla de metanol/tolueno en una concentración 10% v/v. Después el potasio fue puesto en tolueno y transferido al sistema de reacción. En un matraz de vidrio, el potasio fue puesto a reaccionar con el terbutanol en éter como disolvente hasta que todo el potasio se disolvió. A la solución de terbutanol se agregó el 2-(4-(clorometil)fenil)propanoato de metilo y etilenglicol la reacción se dejó a a temperatura de reflujo por espacio de 4 horas, la reacción fue monitoreada por

medio de ^1H RMN al tomar una alícuota, acidular la reacción con ayuda de ácido clorhídrico al 10% y extraída con cloroformo. El espectro se muestra en la figura 47.

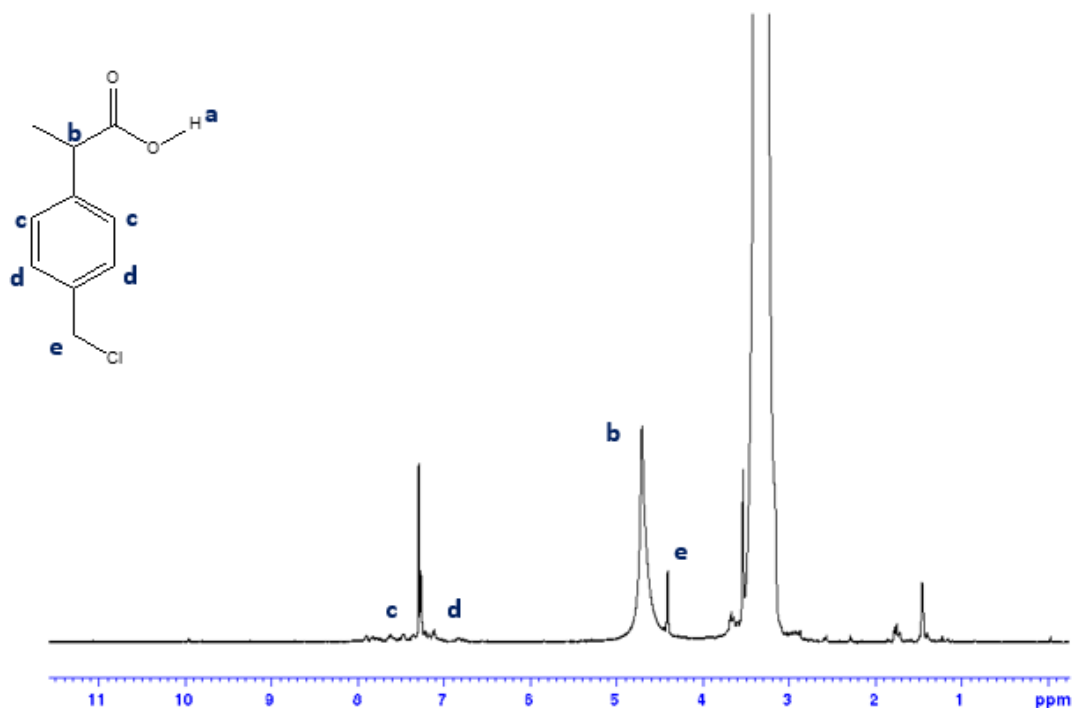


Figura 47: : Espectro ^1H RMN 500 MHz CDCl_3 del producto de transesterificación del 2-(4-(clorometil) fenil)propanato de metilo con etilenglicol.

Como se puede apreciar en el espectro, el principal producto de reacción es el ácido correspondiente ya que se observa la desaparición de la señal del grupo metóxido en 3.59 ppm, sin embargo, no es posible apreciar los dos tripletes entre 4 y 3 ppm representativos del éster hidroxietilo, por lo que se concluye que la reacción de transesterificación no fue exitosa, aunque se pudo observar la saponificación del éster.

3.1.4.2 Reacción de transesterificación empleando óxido de calcio/cloruro de litio como sistema catalítico.

Esta reacción se basó en la patente alemana [54] en donde con catálisis de litio y óxido de calcio es posible la transesterificación de ésteres metílicos para la obtención de ésteres de alcoholes de mayor peso molecular, esto de acuerdo con la siguiente reacción (figura 48):

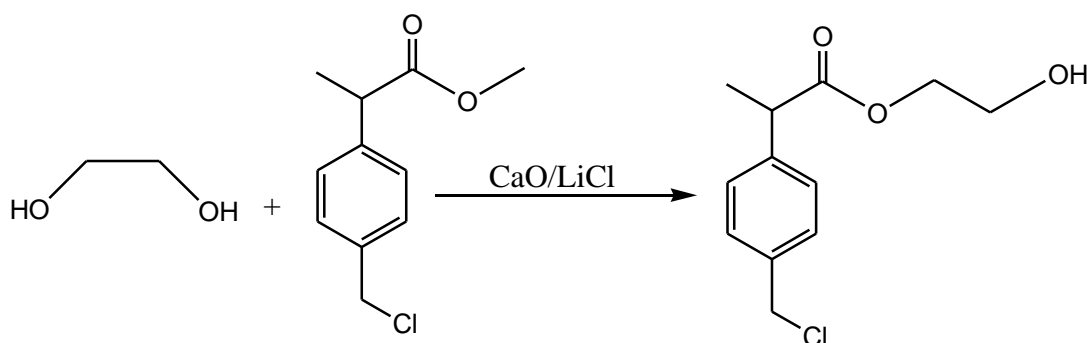


Figura 48: Transesterificación con CaO/LiCl del 2-(4-(clorometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo.

Para esta reacción, se empleó el etilenglicol como disolvente y una temperatura de reacción de 100 °C, de igual manera, la reacción se monitoreó por medio de ¹H RMN, sin embargo después de 56 horas de reacción no se observaron cambios apreciables en el espectro ¹H RMN, es decir la resonancia para el grupo metóxido en 3.59 ppm permanece sin cambio tanto en desplazamiento como en la relación de integración, además de que no se tiene evidencias de los dos tripletes para los metilenos del grupo hidróxietilo.

Debido a que lo anterior, se decidió que la mejor ruta de reacción para la molécula metas, se requiere de una saponificación del éster metílico, seguido de la esterificación del ácido correspondiente con etilenglicol.

3.1.4.3 Reacción de saponificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propionato de metilo

Para realizar esta reacción, se decidió emplear el 2-(4-(tiometil) fenil)propanato de metilo en la saponificación del éster metílico empleando una solución metanólica de hidróxido de sodio a reflujo (figura 49), por espacio de 16 horas. El producto de reacción fue evaporado y extraído con agua y cloroformo, seguido el extracto acuoso fue acidulado con una solución de ácido clorhídrico al 5% v/v y extraído de nuevo con cloroformo, el espectro ^1H RMN se muestra en la figura 50.

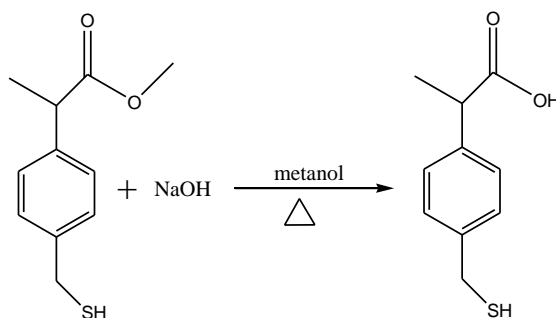


Figura 49: Saponificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propionato de metilo.

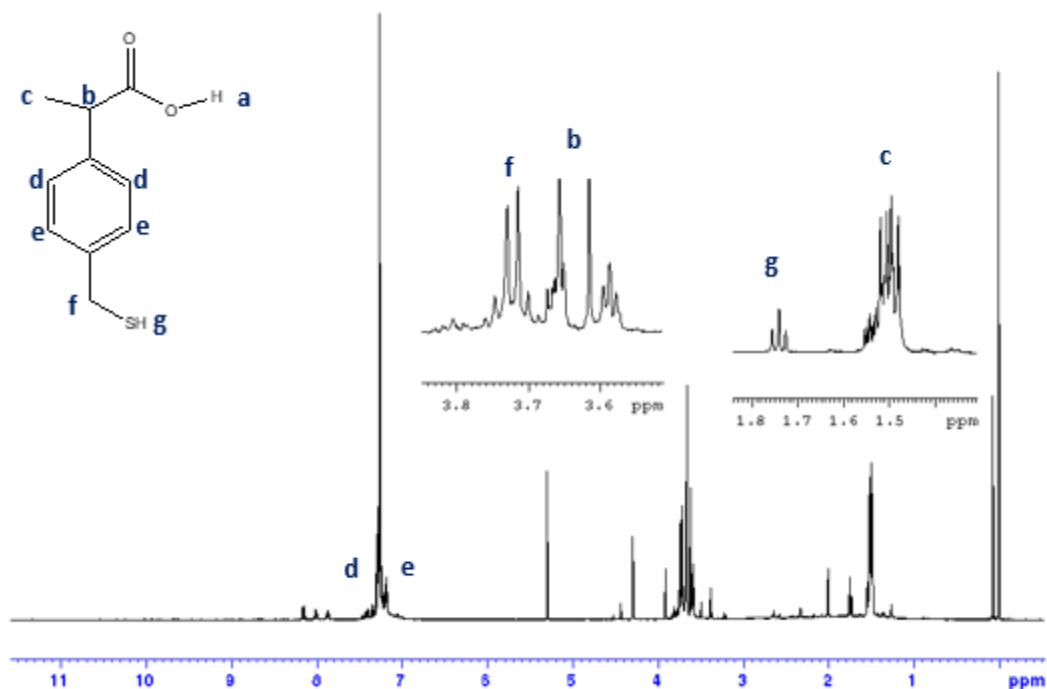


Figura 50: Espectro de ¹H RMN 500 MHz, 2-(4-(tiometil)fenil)propanato de metilo.

Para observar el protón del grupo ácido fue necesario obtener el espectro de infrarrojo al depositar una película de la muestra sobre una pastilla de KBr, y obtener el espectro en modo transmisión. En el espectro (figura 51) obtenido se observa el alargamiento del enlace O-H del grupo ácido, alrededor de 3000 cm^{-1} , esta señal esta asociada con las señales alifáticas C-H. El espectro también muestra el alargamiento del enlace C-O del grupo carbonilo (C=O) que se presenta en 1703 cm^{-1} podemos mencionar que la reacción de hidrólisis del grupo metilo fue exitosa y que el producto durante su análisis tenía una asociación intermolecular. Adicionalmente, el alargamiento del enlace S-H del grupo tiol se presenta en 2562 cm^{-1} .

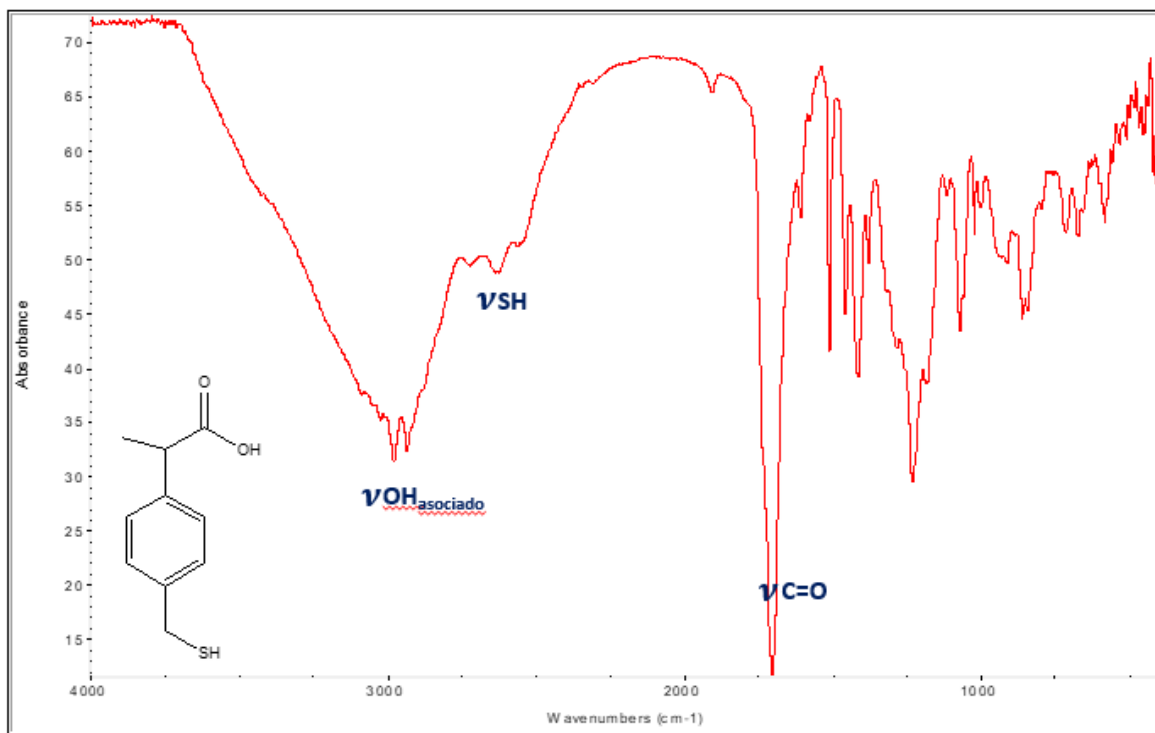


Figura 51: Espectro infrarrojo 2-(4-(tiometil) fenil)propanato de metilo.

3.1.5 Síntesis del 2-(4-(tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxi-etilo

Una vez que se cuenta con el ácido el 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico, el siguiente paso en la ruta sintética es la introducción del grupo funcional que conducirá la reacción de apertura anular de la d,l-lactida, como se ha mencionado, el grupo hidróxi-etilo fue el seleccionado para este fin.

Dentro de los métodos de esterificación de ácidos, el más común es la transformación del ácido orgánico, a un haluro de ácido por medio de cloruro de tionilo en cloruro de metileno. Sin embargo la adquisición del cloruro de tionilo para su uso en México, es muy difícil, motivo por el cual se decidió emplear métodos alternos, como el reportado por Sharghi [52] en donde mediante el uso del ácido metan sulfónico soportado en alúmina neutra en una relación molar 1:5 el autor emplea el acrónimo AMA para referirse a la metodología de alúmina/ácido metan

sulfónico) produce selectivamente monoésteres de alcoholes polihídricos a 80 °C por espacio de tres horas. El uso de esta metodología en la esterificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico, empleando etilenglicol, de acuerdo con la siguiente reacción (figura 52):

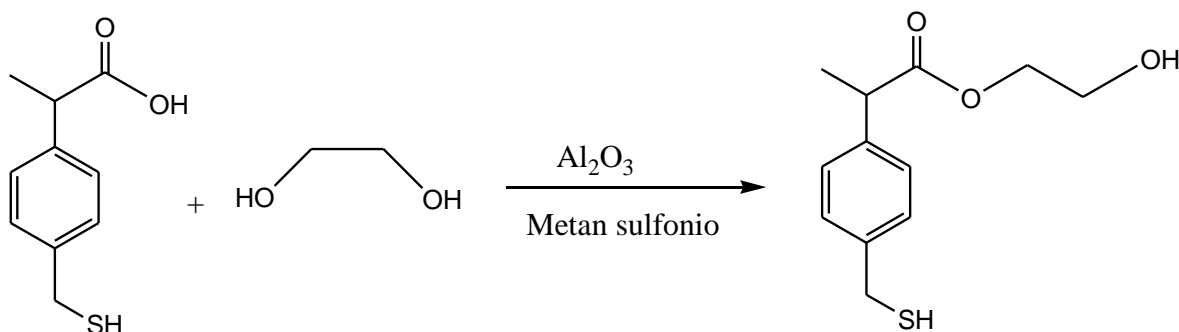


Figura 52: Reacción de esterificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico, empleando AMA.

Para esta reacción se utilizó un matraz de vidrio de 50 mL, agregando los reactivos como ácido metan sulfónico, alúmina y 2 gramos del ácido en 30 mL de cloruro de metileno y el etilenglicol necesario para la reacción a temperatura de reflujo del cloruro de metileno, después de cinco horas de reacción, se dejó que la reacción alcanzará temperatura ambiente y se agregaron 10 mL de una solución acuosa de NaCl al 5 % w/w. Se filtró la solución para eliminar la alúmina y se extrajo con cloruro de metileno. La fase del cloruro de metileno se lavó con una solución al 10 % de bicarbonato de sodio y se acidificó a pH 2 con HCl. Se separaron las fases se filtró y se evaporó. Se obtuvo un rendimiento del 70 % de un producto que el espectro clorofórmico ¹H RMN de 500 MHz que se muestra en la figura 53. En el se puede apreciar además de las señales aromáticas, los dos tripletes del grupo hidroxietilo en 4.32 y 3.83 ppm.

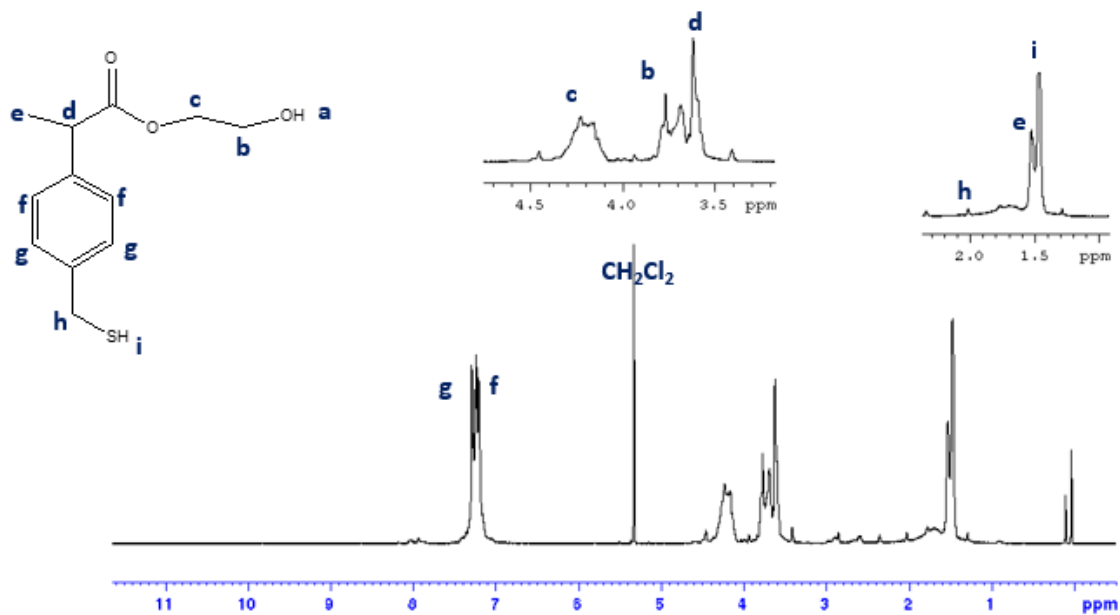


Figura 53: Espectro de ^1H RMN 500 MHz de la esterificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico.

Además, se obtuvo el espectro de absorción infrarroja, en la figura 54 se muestra el espectro en donde se observa el alargamiento del enlace O-H alrededor de 3455 cm^{-1} que demuestra que se cuenta con el monoéster del grupo hidróxietilo, adicionalmente el alargamiento del enlace C=O en 1732 cm^{-1} evidencia de la presencia del grupo éster.

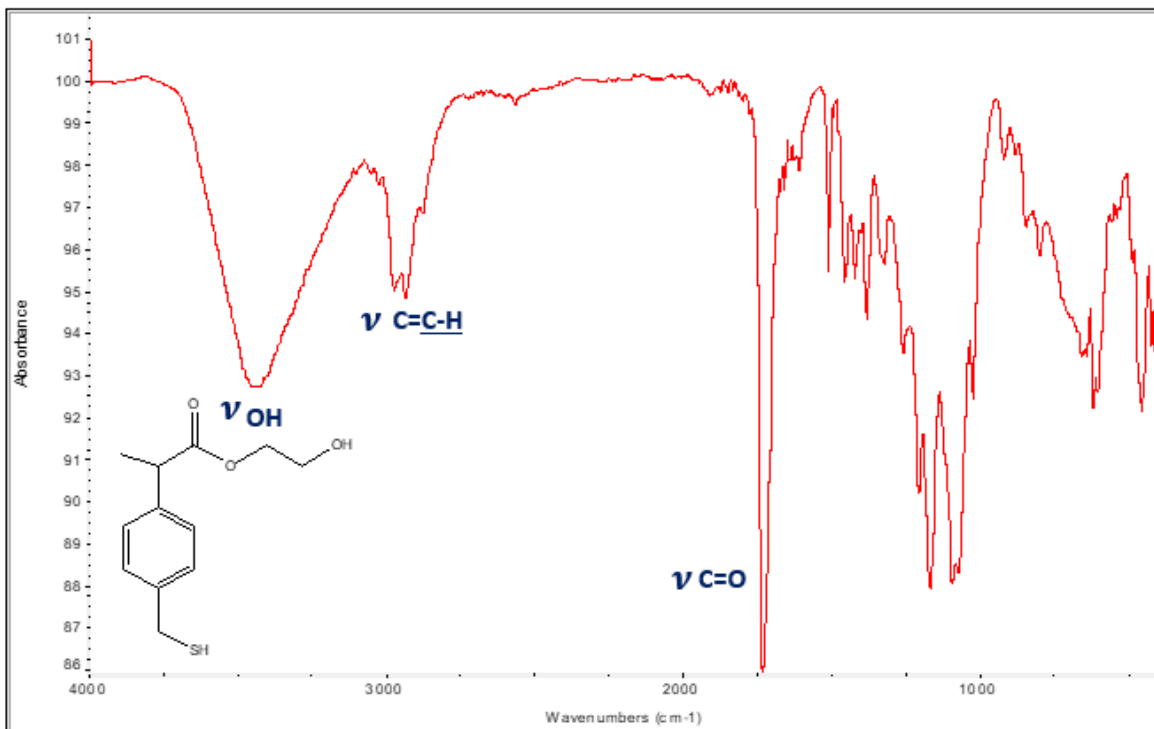


Figura 54: Espectro infrarrojo de la esterificación del 2-(4-(tiometil) fenil)propanoico.

3.1.6 Síntesis del 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxi etilo.

A este momento de la discusión, se cuenta con la molécula 2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxi etilo que tiene dos funcionalidades, una de ellas, el grupo tiol que podrá ser empleada para la reacción tiol ene con una molécula con capacidad de complejar metales o cationes y una segunda funcionalidad, un grupo hidroxi etilo capaz de iniciar la reacción de apertura anular de la d,l-lactida, así que solo faltaría introducir un átomo de bromo en la posición α -carbonilo que pueda iniciar la reacción de polimerización mediante la transferencia de átomo de bromo por efecto de un complejo de cobre (I) con el potencial óxido reducción para poder transferir un electrón al átomo de cobre.

Para ello, se empleó la metodología reportada en la sección experimental, es decir la reacción entre el 2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo con N-Bromo succinimida en tetracloruro de carbono y AIBN en concentraciones catalíticas y tetracloruro de carbono como disolvente. Después del término de la reacción, se recuperó un producto amarillo, obteniéndose un 90% de rendimiento.

El producto de reacción de la bromación del 2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo fue caracterizado por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y se muestra en la figura 55.

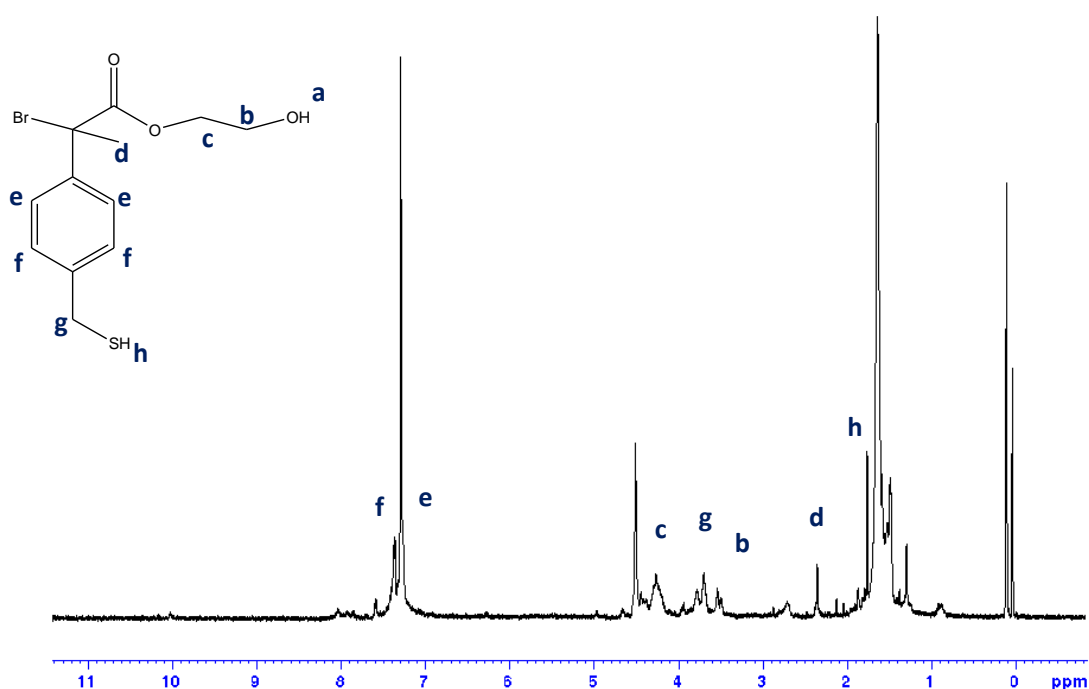


Figura 55: : Espectro ¹H RMN 500 MHz, CDCl₃ del 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo.

En este espectro se puede observar en el intervalo de 4.5 a 3.7 ppm el par de señales de los metilenos del grupo hidroxietilo, en 4.6 el singulete del metileno bencílico que tiene el grupo tiol, el singulete de grupo metilo de la fracción del propanato, con estas evidencias podemos mencionar que el iniciador trifuncional 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo.

3.1.7 Síntesis del 1-(4-vinilbencil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol molécula con la capacidad de intercambio catiónico.

Las reacciones tior-ene es conocida por transcurrir de acuerdo a los conceptos de la química “click”. Esta reacción transcurre de acuerdo al mecanismo mostrado en la figura 56.

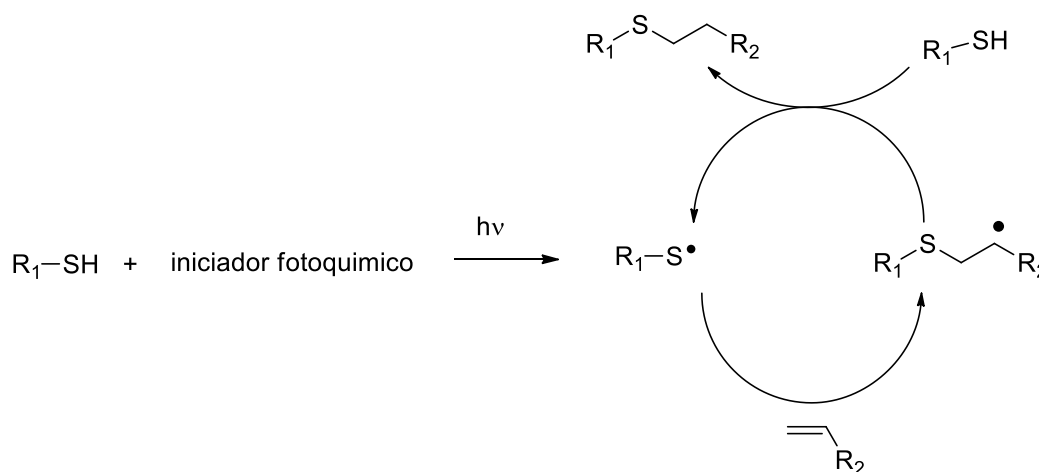


Figura 56: Representación del mecanismo de las reacciones tior-ene.

De acuerdo al mecanismo de reacción se emplea un iniciador fotoquímico que genera un radical libre sobre el átomo de azufre, seguido se adiciona a través de una reacción tipo Michael, es decir adición a un doble enlace activado (carbonilo α,β -insaturado), de esta adición se genera un radical libre estabilizado en la posición α al grupo carbonilo, debido a esta estabilización, el producto de la adición solo podrá tener orientación anti-Markovnikov. Seguido la transferencia de un radical hidrógeno del compuesto tior derivará en el producto de adición.

Una observación importante es que esta reacción también puede efectuarse vía térmica, si se emplea un iniciador térmico adecuado, sin embargo, la mayoría de estos compuestos presentan constantes de disociación apreciables a temperaturas por arriba de los 70 °C. Debido a que se emplean temperaturas más elevadas se pueden emplear compuestos insaturados que no sean activos, es decir que la

reacción de hidro-tiolación de alquenos puede estar presente en alquenos no conjugados, aunque puede estar en juego la regio adición en alquenos no simétricos debido a que el radical generado de la adición puede que no tenga las características estructurales para su estabilización, por ende la adición anti Markovnikov no será la única opción para el producto final [55].

Se planteó que para la funcionalidad del tiol presente en el iniciador trifuncional deberá permanecer en los copolímeros PS-PLA y tendrá la habilidad de llevar a cabo una reacción tiol-ene (estrategia click), para ello se planteó sintetizar 1-(4-vinilbencil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazol mediante la siguiente reacción (figura 57):

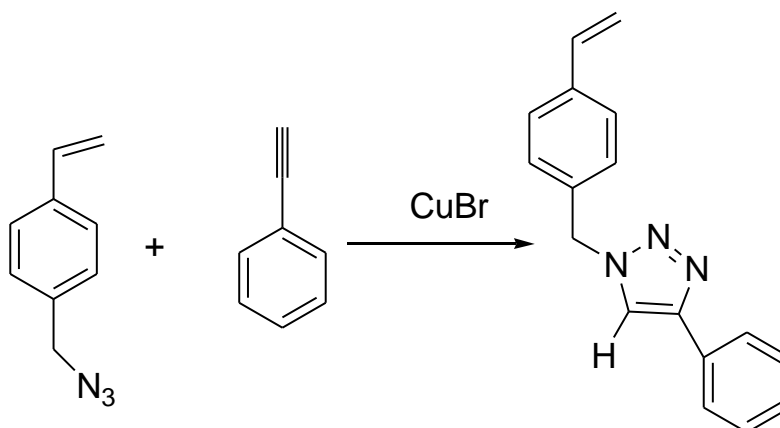


Figura 57: Reacción click del 4-azido estireno con fenil acetileno.

Para esta reacción se realizó empleando el 4-azidometil estireno que fue obtenido del 4-clorometilestireno y azida de sodio en dimetilsulfóxido como disolvente por espacio de 24 horas a temperatura ambiente. La reacción de cicloadición se realizó empleando bromuro de cobre I como catalizador, después de la purificación por medio de cromatografía en columna se recuperó un producto que fue identificado por medio de resonancia magnética nuclear de hidrógeno en un equipo de 500 MHz, en la figura 58 se muestra este espectro.

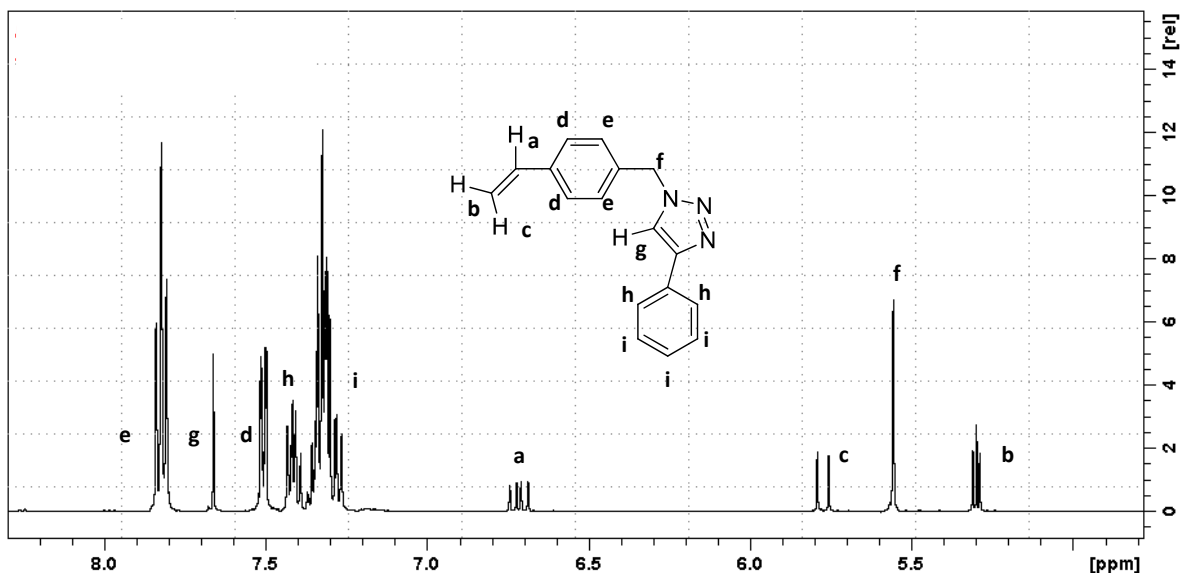


Figura 58: : Espectro $1H$ RMN 500 MHz, $CDCl_3$ del 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo.

En el espectro de resonancia se presenta las resonancias características de los tres hidrógenos vinílicos del estireno, en 5.32 ppm doblete de $J=10$ Hz, en 5.78 ppm doblete $J=18$ Hz y el doble de dobles en 6.75 ppm. Las resonancias para el producto de la estrategia click se puede apreciar por el par de singuletes uno en 5.55 ppm para el metileno bencílico contiguo al grupo benzotriazol y en 7.67 ppm correspondiente al hidrógeno bencílico presente en el anillo del triazol. Las resonancias aromáticas también son apreciadas en este espectro lo que valida del correcta asignación de esta molécula.

3.1.8 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo como iniciador ATRP.

Con el objetivo en mente, y una vez sintetizado el iniciador trifuncional se decidió diseñar los copolímeros en bloque funcionales que sean susceptibles a ser utilizados en la obtención de materiales meso porosos, para ello se seleccionaron copolímeros en bloque poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) en donde la fracción en

volumen del bloque que actuó como bloque de sacrificio (PLA), o dicho de otra manera, del bloque de la fase dispersa oscile entre los 0.3 y 0.4. En donde la fracción volumen se calcula de acuerdo a la ecuación 1, considerando que la densidad del PLA como 1.25 y la del poliestireno como 1.02.

$$\text{Ec. 1: } \phi_{PLA} = \frac{PM_{PLA}/\rho_{PLA}}{PM_{PLA}/\rho_{PLA} + PM_{PS}/\rho_{PS}}$$

Teniendo esta composición y de acuerdo al diagrama de fases, después del proceso de segregación la morfología que se pretende obtener son cilindros. En la siguiente figura 58 se muestran los copolímeros en bloque PS-b-PLA a obtener a partir de la molécula propuesta y donde sería la posición final de la funcionalidad al término de la reacción de polimerización. Adicionalmente, en la tabla 7 se muestra valores de los diferentes polímeros a sintetizar que cumplen con la condición de que el bloque del PLA tenga una fracción volumen de 0.35.

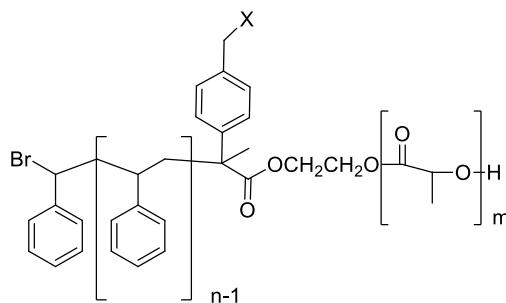


Figura 59: Representación esquemática del copolímero Ps-b-PLA.

Tabla 7. Grados de polimerización deseados.

| Exp | n | m | x |
|--|-----|-----|-------------------------|
| Ps ₁₁₁ PLA ₁₁₂ | 111 | 112 | Cl |
| I-Ps ₁₁₁ PLA ₁₁₂ | 111 | 112 | Tio-etil-bencil-triazol |
| Ps ₁₃₈ PLA ₁₄₀ | 138 | 140 | Cl |
| I-Ps ₁₃₈ PLA ₁₄₀ | 138 | 140 | Tio-etil-bencil-triazol |
| Ps ₂₀₈ PLA ₂₁₁ | 208 | 211 | Cl |
| I-Ps ₂₀₈ PLA ₂₁₁ | 208 | 211 | Tio-etil-bencil-triazol |

Para los ensayos mostrados en la tabla anterior, se decidió evaluar primero, el iniciador 2-bromo-2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo, para ello, se

realizaron experimentos de polimerización de estireno a nivel preparativo en tubos Schlenk a 90 °C empleando tolueno como disolvente. Las relaciones molares de Estireno/iniciador están reportadas en la sección experimental. Los tiempos de reacción oscilaron en el intervalo de 30 a 40 horas, la reacción fue terminada al enfriar la reacción de 90 a 10 °C. Después se intentó precipitar en metanol. sin embargo, debido a los bajos rendimientos, no se pudo observar un precipitado en este medio no solvente, motivo por el cual se tomó la decisión de evaporar el tolueno para poder recuperar polímero y oligómeros que se pudieran haberse formado. En total, la reacción de polimerización fue ejecutada por triplicado empleando las mismas relaciones molares y un ligero incremento en el tiempo de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Reacción de Polimerización de Estireno empleando el iniciador ATRP 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo .

| $[M_0]/[I_0]$] | Mn_{teo}^a (g/mol) | Mw^b (g/mol) | Mn^c (g/mol) | \bar{D} | Rendimiento ^d (%) |
|--------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------------------------|
| 188 | 1,566 | 16,517 | 5,519 | 2.99 | 8 |
| 180 | 562 | 11,667 | 3,153 | 3.70 | 3 |
| 176 | 1,605 | 9,196 | 4,083 | 2.25 | 9 |

^a Mn_{teo} : Peso molecular teórico.

^b Mw : peso molecular obtenido mediante GPC con detector IR.

^c Mn : peso molecular en número obtenido mediante GPC con detector IR.

^d Rendimiento: calculado mediante gravimetría.

Como se puede observar en la tabla anterior, los resultados obtenidos mediante el proceso de polimerización son desalentadores ya que a pesar que los tiempos de reacción son muy largos, los rendimientos, pesos moleculares obtenidos, así como sus dispersidades no corresponden a un proceso de polimerización por desactivación reversible de radicales.

Intentando deducir que fue lo que ocurrió durante el proceso de polimerización, podemos mencionar que de los procesos de iniciación que se pudieran haber presentado, tendríamos:

- 1) Iniciación vía ATRP, que involucra la reacción del iniciador 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo con el complejo de cobre I (PMDETA-CuCl (I)). Cabe mencionar que para prevenir que el sistema de iniciación pudiera presentar algún problema por oxidación del catalizador, el manejo de la sal de cobre I y su complejo, se realizó en caja de guantes que garantiza la integridad del sistema de iniciación.
- 2) Iniciación térmica de estireno: Es conocido que el estireno por efecto de la temperatura puede sufrir reacciones de cicloadición [2+2] a través de los enlaces vinílicos, formando especies cíclicas de 4 carbonos, estas especies por efecto de la temperatura son inestables derivando en reacciones de rompimiento homolítico, los radicales generados tiene la capacidad de iniciar la reacción de polimerización.

Para poder diferenciar entre estas dos posibilidades, se analizó el polímero obtenido en la reacción, para ello el producto obtenido fue separado por medio de cromatografía en columna y el producto analizado por medio de resonancia magnética nuclear, el espectro ^1H RMN de 500 MHz se muestra en la figura 60.

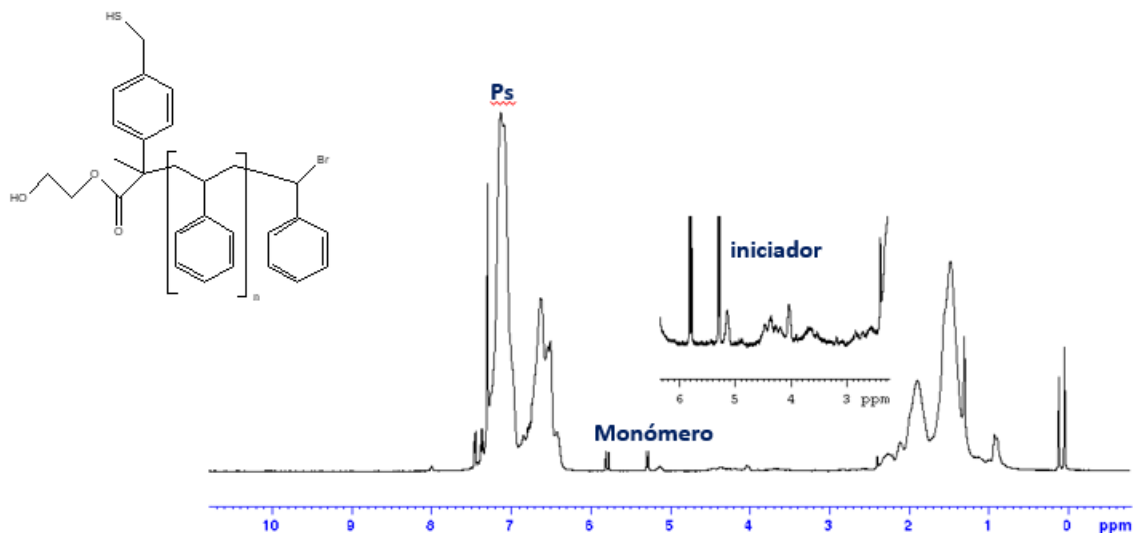


Figura 60: Espectro ^1H RMN 500 MHz, CDCl_3 del macroiniciador SH.

En este espectro es posible observar además de las resonancias del poli(estireno) en la región de 7.30 a 6.85 ppm perteneciente a los cinco hidrógenos aromáticos de la unidad repetitiva y los metinos y metilenos en la región de 2.20 a 1.15 ppm, se puede apreciar claramente las resonancias del par de metilenos del grupo hidróxietilo del iniciador en 4.45 y 3.68 ppm. Esta observación parece indicar que la iniciación por parte del iniciador 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo se llevó a cabo de acuerdo al mecanismo ATRP, previamente mencionado, por lo que la iniciación térmica es un proceso que no se presentó bajo las condiciones de reacción ensayadas.

Con la intención de tener más información del proceso de polimerización, se realizó la cromatografía por exclusión por tamaño, al disolver el polímero recuperado en tetrahidrofurano y eluído en dos columnas mixtas. Las curvas de distribución de masas molares se presenta en la figura 61.

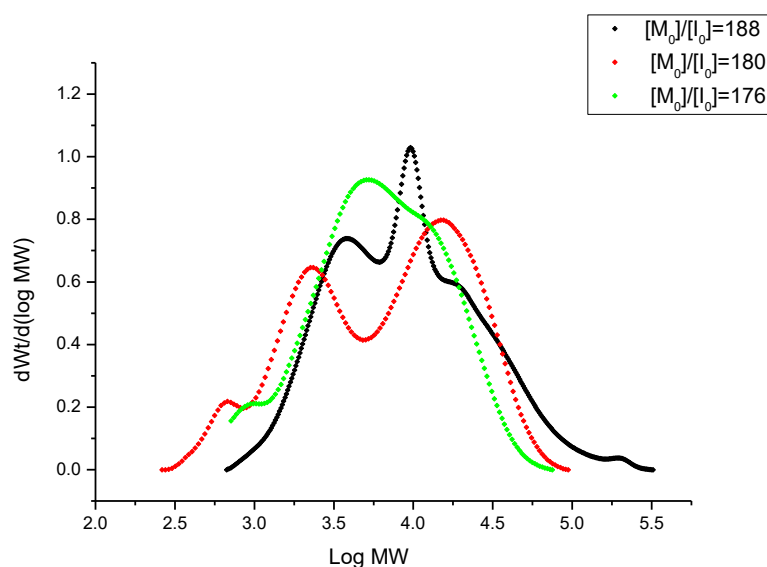


Figura 61: Distribución de masas molares del macroiniciador SH.

Los resultados de la elución por exclusión por tamaño muestran al menos tres poblaciones en cada una de las muestras evaluadas, es decir cada muestra tiene poblaciones de muy bajo peso molecular, de masa media y una de un mayor peso molecular. Al relacionar las curvas de elución con las observaciones anteriores, podemos suponer que la iniciación vía ATRP es promovida por la interacción del complejo de PMDETA-CuCl disuelto en tolueno seguido de la adición del estireno, el radical libre generado de la primera inserción de estireno podrá tener diversas opciones, debido a los distintivos estructurales del iniciador y el sistema ATRP. Dentro de las opciones están:

- 1) La desactivación reversible del radical por efecto del catalizador PMDETA-Cu (II), esta reacción provoca que la concentración de radicales libres sea baja durante el proceso y exista control en el proceso.
- 2) Adición de una segunda molécula de estireno promoviendo el crecimiento de la cadena polimérica sin control sobre el proceso.
- 3) Debido a la presencia de un grupo tiol es probable que el radical libre generado de la inserción pueda transferir el radical al grupo tiol presente, éste tendrá la capacidad de llevar acabo las siguientes reacciones (Figura 62):
 - i) Adicionarse a un radical libre de una cadena en crecimiento, eliminando la posibilidad de la cadena polimérica continúe su crecimiento muy probablemente de acuerdo a la siguiente reacción.
 - ii) Sufrir reacciones de recombinación de los tio-radicales para la obtención de compuestos del tipo di-sulfuro, como se muestra en la siguiente reacción.
 - iii) Adición sobre monómero estireno para continuar con la reacción de polimerización.

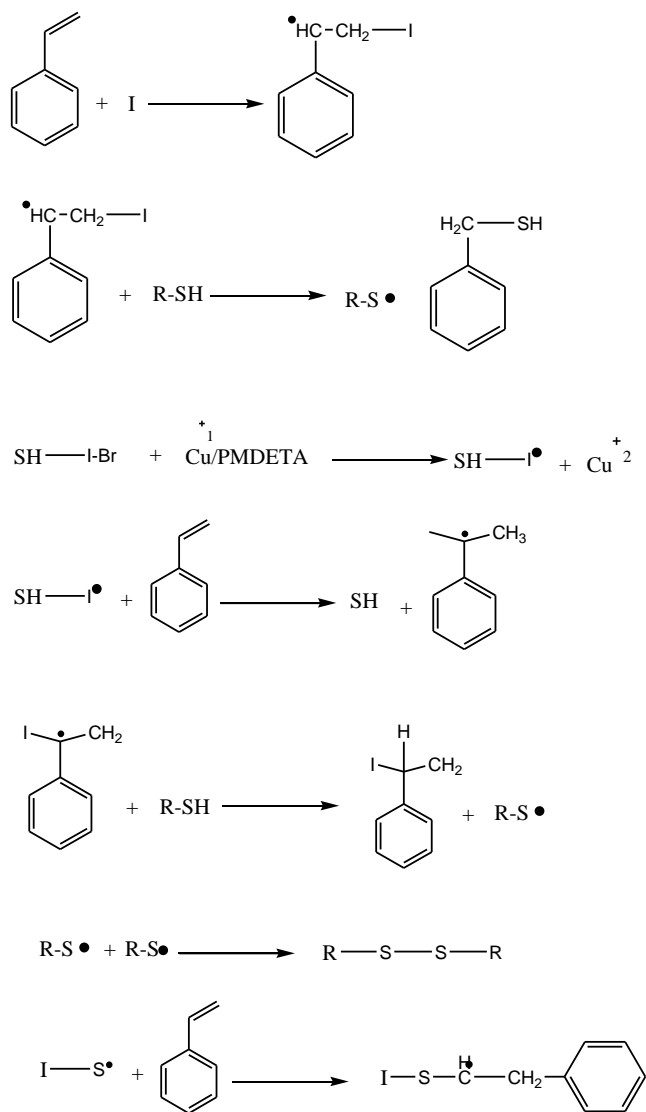


Figura 62: Mecanismos de transferencia de radical.

De las probables reacciones previamente descritas, y con base en los resultados obtenidos, es evidente que la presencia del grupo tiol en la molécula provocó una inhibición de la reacción de polimerización, por transferencia de radical libre hacia el grupo tiol, en donde muy probablemente el radical generado de la transferencia, terminó con la cadena polimérica en crecimiento, imposibilitando así la opción de obtener el macroiniciador mediante el uso del iniciador trifuncional 2-bromo-2-(4-tiometil) fenil)propanato de 2-hidroxietilo.

3.1.9 Síntesis del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxyetilo (HEBI).

Como se ha comentado previamente y con el objetivo de poder cumplir con los objetivos planteados, se decidió emplear para la preparación de los copolímeros en bloque, el iniciador bifuncional 2-hidroxi-2-bromoisobutirato que contiene dos funcionalidades, una de ellas la fracción hidróxietilo y la funcionalidad α -bromo carbonilo, estas funcionalidades tienen la capacidad de iniciar reacciones de polimerización de d,l-lactida vía ROP y la polimerización de estireno vía ATRP respectivamente. Como es conocido, una de las características distintivas de las reacciones de polimerización por la desactivación reversible de radicales, es la alta funcionalidad al término de la cadena, como es el caso de ATRP, la funcionalidad al término de la cadena es un átomo de bromo. Esto se consideró, para tomar ventaja de este hecho al considerar la posterior reacción con azida de sodio seguido de la conversión al triazol por medio de la estrategia click derivado de la interacción con fenilacetileno.

El iniciador HEBI se obtuvo de la reacción entre el bromuro de 2-bromopropanoilo y etilenglicol en cloruro de metileno como disolvente. La caracterización por medio de espectroscopía ^1H RMN de este compuesto obtenido se muestra en la figura 63, en el se observan los tripletes de los metilenos del grupo hidróxietilo O-CH_2 en 4.27 ppm y 3.81, las señales de los CH_3 se observan como singulete alrededor de 1.89 ppm.

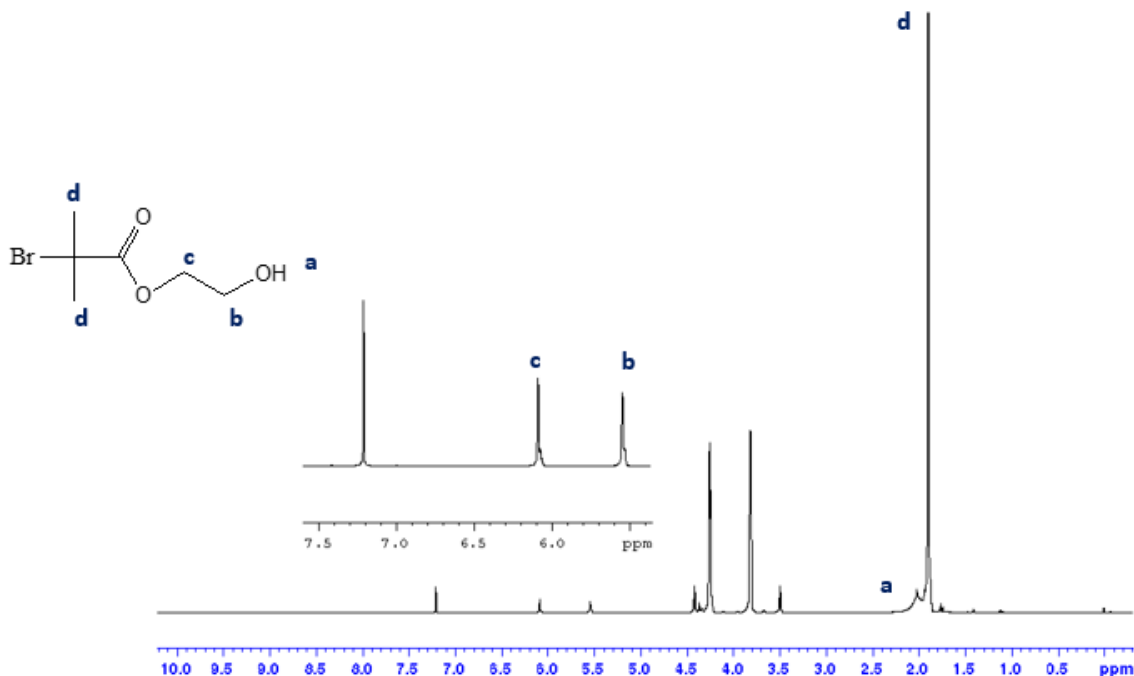


Figura 63: Espectro ¹H RMN 500 MHz, CDCl₃ 1H del HEBI.

3.1.10 Polimerización de estireno empleando el 2-bromo-2-metilpropanoato de 2-hidroxietilo (HEBI).

Con la intención de preparar los macroiniciadores de poli(estireno) que posteriormente llevará acabo la reacción de apertura anular con d,l-lactida y funcionalización con azida de sodio, se decidió emplear el 2-bromo-2-metilpropanoato de 2-hidroxietilo como iniciador ATRP. Hay que recordar que se requiere, para la obtención de materiales mesoporosos una morfología de cilindros de la fase dispersa (PLA) en una fase continua (PS) se requiere una fracción volumen de 0.35 de la fase dispersa, para ello se planeó una serie de reacciones en donde los macroiniciadores de poliestireno tengan al menos dos diferentes pesos moleculares uno que oscile en un intervalo de 12 a 15,000 g/mol y otro, de mayor peso molecular, entre 20 y 25,000 g/mol con el objetivo de evaluar el efecto del peso molecular del bloque de estireno sobre la segregación de fases ya que la

segregación de fases, depende del parámetro de interacción de Flory-Huggins y del peso molecular.

Se realizaron polimerizaciones a nivel preparativo en un tubo schlenck empleando tolueno como disolvente. Todos los reactivos fueron manipulados en una caja de guantes para garantizar que se cuenta con el complejo de cobre (I). Después la mezcla de reacción en el tubo de schlenk se desgasificó mediante la técnica de congelado en nitrógeno líquido-vacío. Después la reacción de polimerización se introdujo en un baño de aceite a 90 °C. Después de 65 horas de reacción, fue súbitamente enfriada a una temperatura de 5 °C, después fue disuelta en THF, pasada sobre una columna de alúmina y precipitada en metanol. Se Secó a vacío, y se pesó de nuevo, fue analizada por métodos espectroscópicos. En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 9. Características de los macroiniciadores HEBI.

| PS_n^a | Mn_{RMN}^b (g/mol) | Mn_{teo}^c (g/mol) | Mw^d (g/mol) | Mn^e (g/mol) | Đ^f | Rendimiento^g (%) | Funcionalidad^h (%) |
|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--|--|
| PS₁₁₆ | 12,300 | 7,300 | 12,052 | 10,000 | 1.20 | 63 | 96 |
| PS₁₇₅ | 18,400 | 10,800 | 17,308 | 14,529 | 1.19 | 91.6 | 99 |
| PS₂₁₈ | 22,900 | 11,100 | 20,775 | 17,864 | 1.16 | 78.45 | 99 |
| PS₂₂₀ | 23,100 | 13,900 | 24,767 | 20,898 | 1.18 | 64.40 | 85 |

^a n: grado de polimerización del bloque de PS calculada mediante ¹H RMN.

^b Mn: Peso molecular en número calculado mediante ¹H RMN.

^c Mn_{teo}: Peso molecular en número calculado teóricamente.

^d Mw: peso molecular obtenido mediante GPC con detector IR.

^e Mn: peso molecular en número obtenido mediante GPC con detector IR.

^f Đ: Dispersidad obtenida mediante GPC.

^g Rendimiento: calculado mediante gravimetría.

^h Funcionalidad: Calculada mediante ¹H RMN.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, los macroiniciador de poliestireno, presenta un muy buen control sobre el peso molecular, así mismo presenta distribuciones molares de masa. estrechas menores a 1.2 (Tabla 9), pesos moleculares mayores a 12,000 g/mol y rendimientos mayores al 63 %. Estas evidencias nos conducen a establecer que el proceso de polimerización vía ATRP trascurrió manteniendo los conceptos de la polimerización radicalica desactivada

reversiblemente debido a que el valor de la dispersidad es menor a 1.2 en todos los casos evaluados y una muy elevada funcionalidad.

Con el objetivo de corroborar la anterior afirmación, se obtuvo el espectro de $^1\text{H RMN}$ 500 MHz el espectro se muestra en la figura 64.

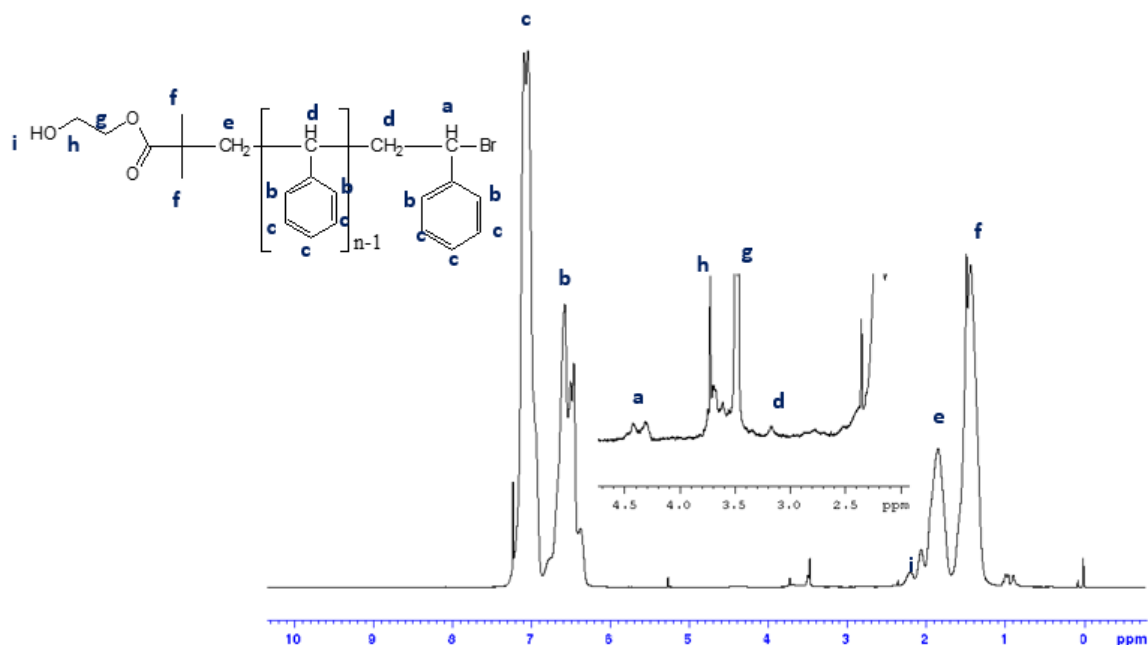


Figura 64: Espectro $^1\text{H RMN}$ 500 MHz, CDCl_3 del macroiniciador HEBI.

En este espectro, se puede apreciar el par de señales del grupo hidroxietilo en el intervalo de 3.75 a 3.5 ppm. Adicionalmente en este espectro, es fácil apreciar el hidrógeno metínico en 4.56 ppm que corresponde al hidrógeno bencílico de la última inserción de estireno y vecino a la funcionalidad bromo. La funcionalidad al término de la cadena se calcula a partir de la relación de integración entre el valor de integración por cada hidrógeno del grupo metino bencílico y el valor de la integración por cada hidrógeno perteneciente al grupo hidroxietilo del iniciador.

Con los datos mencionados anteriormente podemos decir que los macroiniciadores de estireno fueron obtenidos exitosamente, éstos presentan un control sobre el peso molecular, funcionalidad y distribución de masas molares.

3.1.11 Copolimerización en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico).

Una vez que se obtuvieron los macroiniciadores de poliestireno, se realizó la reacción de copolimerización con la D,L-lactida empleando catálisis de octanoato de estaño como catalizador y tolueno como disolvente, se decidió emplear activación de la reacción por medio de microondas debido a que el tiempo de reacción puede ser disminuido a cinco horas a una temperatura de 110 °C.

Como se ha comentado anteriormente, el tamaño del bloque del poli (ácido láctico) se determinó considerando que la fracción volumen de éste debería ser cercano a 0.35 ya que de acuerdo trabajos previos con esta composición al realizar la segregación de fase la morfología obtenida debería ser en forma de cilindros [47].

Así, para realizar las reacciones de copolimerización se tuvo especial cuidado en que la reacción de apertura anular se llevara en condiciones controladas para evitar que se incremente la dispersidad de los copolímeros. Para ello para evitar la presencia de humedad, la D,L-lactida fue liofilizada previo a su uso, además tanto el macroiniciador de poli(estireno), D,L-lactida, octanoato de estaño y tolueno se colocaron en un vial de cuarzo en una caja de guantes. Después, el vial fue sellado y llevado a un equipo de microondas Anthon-Par modelo mono-wave a 110 °C por espacio de 5 horas. Los polímeros fueron purificados al precipitar en metanol una solución de la mezcla de reacción disuelta en THF, el proceso de precipitación se realizó por duplicado.

Los polímeros obtenidos fueron analizados por medio de cromatografía de permeación en gel para conocer su peso molecular, distribución de masas molares y dispersidad, mientras que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear se utilizó para evaluar la composición del copolímero. En la tabla 10 se muestran los resultados de los copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) sintetizados.

Tabla 10. Características de los copolímeros Ps-b-PLA.

| $PS_n-PLA_m^a$ | Mn_{RMN}^b (g/mol) | Mn_{teo}^c (g/mol) | Mw^d (g/mol) | Mn^e (g/mol) | \bar{D}^f | Rendimiento ^g (%) | ϕ_{PLA}^h |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| PS₆₃-PLA₄₂ | 12,800 | 15,700 | 13,017 | 10,834 | 1.20 | 78.28 % | 0.36 |
| PS₁₂₄-PLA₃₈ | 15,900 | 16,700 | 28,152 | 23,581 | 1.19 | 67.34 % | 0.20 |
| PS₉₄-PLA₂₅ | 11,800 | 12,600 | 27,804 | 23,262 | 1.19 | 69.20 % | 0.18 |
| PS₁₀₉-PLA₃₁ | 13,800 | 14,800 | 29,489 | 24,739 | 1.19 | 89.01 % | 0.19 |
| PS₁₃₁-PLA₃₆ | 16,400 | 17,500 | 29,979 | 25,248 | 1.18 | 92.37 % | 0.18 |

^a n, m: Donde n es grado de polimerización del bloque de PS y m del PLA calculada mediante ¹H RMN.

^b Mn: Peso molecular en número calculado mediante ¹H RMN.

^c Mn_{teo}: Peso molecular en número calculado teóricamente.

^d Mw: peso molecular obtenido mediante GPC con detector IR.

^e Mn: peso molecular en número obtenido mediante GPC con detector IR.

^f \bar{D} : Dispersidad obtenida mediante GPC.

^g Rendimiento: calculado mediante gravimetría.

^h ϕ_{PLA} : Fracción volumen de PLA calculada mediante ¹H NMR, densidades PS y PLA 1.02 y 1.25 respectivamente.

La figura 65 se hace la comparación de las distribuciones de masas molares de dos de los copolímeros sintetizados, con los correspondientes macroiniciadores de partida. Donde se puede observar el aumento del peso molecular y que las distribuciones se mantenían monomodales. Las dispersidades obtenidas son evidencia del control sobre la reacción de copolimerización en el intervalo de 1.15 a 1.2 estos valores son adecuados para que el proceso de segregación de fases pueda ser efectiva [47].

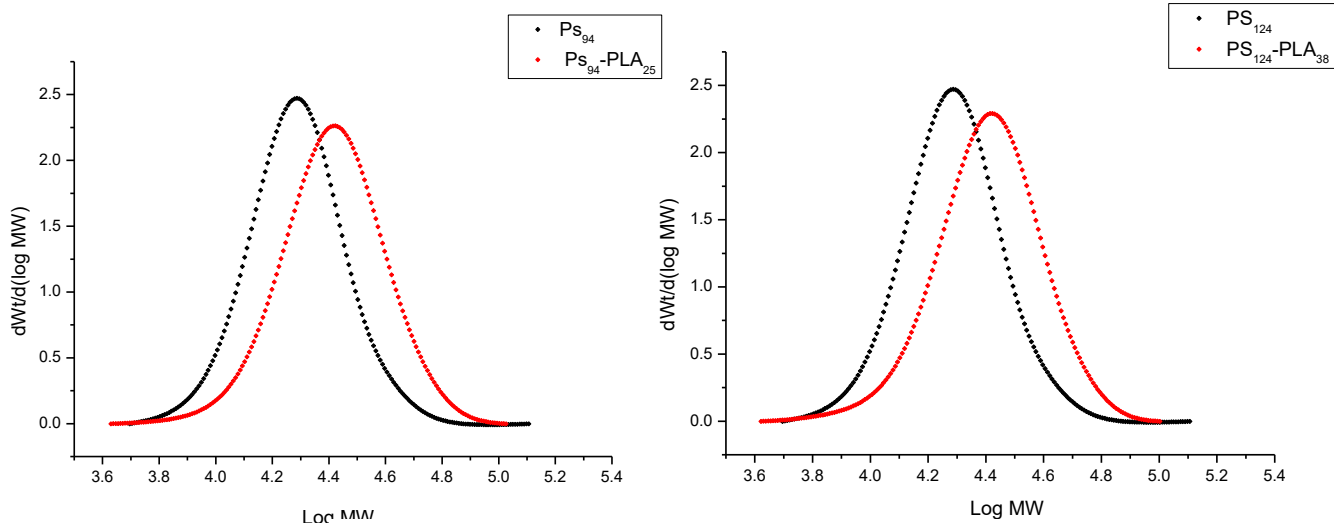


Figura 65: Graficas de GPC de los macroiniciadores y sus copolímeros.

En la figura 66 se muestra la resonancia de protón del copolímero Ps/PLA donde alrededor de 7.2 ppm aparecen los protones aromáticos del poliestireno, en 5 ppm las señales de la lactida y alrededor de 4 ppm las pequeñas señales provenientes del iniciador.

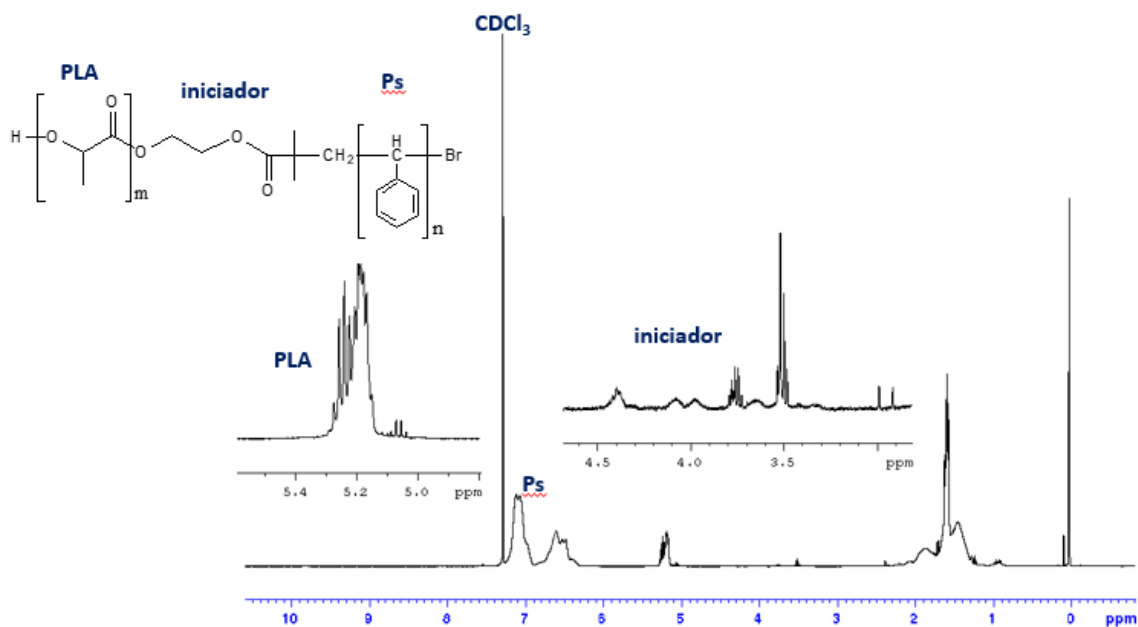


Figura 66: Espectro 1H RMN 500 MHz, CDCl3 del copolímero Ps-b-PLA.

3.1.12 Funcionalización con de los copolímeros poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) con NaN₃

Como siguiente paso en la ruta de síntesis, se realizó el intercambio de grupo funcional, del átomo de bromo, proveniente de la reacción de polimerización radicalica por desactivación reversible, a un grupo azido por medio de una reacción con azida de sodio en N,N-dimetilformamida como disolvente. El copolímero fue disuelto en DMF, seguido de esto se agregó la azida de sodio y se dejó reaccionar por espacio de 120 horas a temperatura ambiente. Después el polímero fue recuperado y purificado por medio de precipitación en metanol, los polímeros fueron analizados por medios espectroscópicos. Los rendimientos de reacción (Tabla 11) se basaron en espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno al integrar la señal del hidrógeno bencílico vecino al átomo de bromo que tiene un desplazamiento en 4.70 ppm. Esto debido a que es el único cambio que se deberá presentar con la introducción del grupo azido en esta posición, en la figura 67 se muestra una comparativa de estos espectros 1H RMN de los copolímero PS-b-PLA que fueron modificados con el grupo azido.

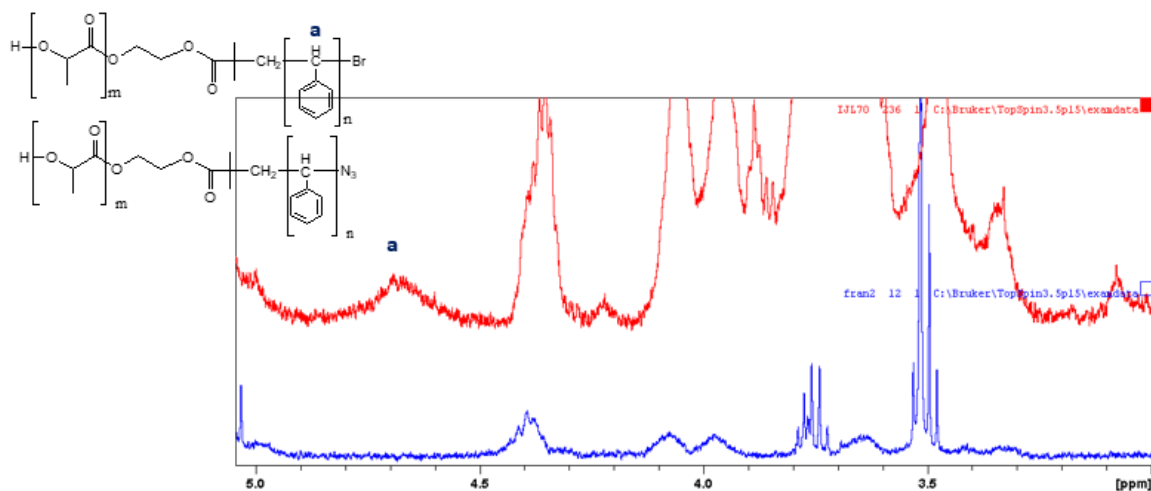


Figura 67: Espectro 1H RMN comparativo de las señales del copolímero con Br y con NaN₃.

Tabla 11. Rendimientos obtenidos para la funcionalización de los copolímeros Ps-b-PLA.

| $\text{PS}_n\text{-PLA}_m^a$ | Rendimiento ^b (%) | Funcionalización ^c NaN_3 (%) |
|-----------------------------------|---------------------------------|---|
| $\text{PS}_{63}\text{-PLA}_{42}$ | 59.17 | 99 |
| $\text{PS}_{124}\text{-PLA}_{38}$ | 76.29 | 99 |
| $\text{PS}_{94}\text{-PLA}_{25}$ | 70.28 | 99 |
| $\text{PS}_{109}\text{-PLA}_{31}$ | 88.68 | 99 |
| $\text{PS}_{131}\text{-PLA}_{36}$ | 91.05 | 99 |

^a n, m: Donde n es grado de polimerización del bloque de PS y m del PLA calculada mediante ^1H RMN.

^b Rendimiento: calculado mediante gravimetría.

^c Funcionalización: calculado mediante ^1H RMN.

La caracterización completa de los copolímeros modificados con el grupo azido se logró gracias a la ayuda de la resonancia magnética nuclear, en la figura 68 se muestra el espectro de uno de los copolímeros modificados con grupo azido.

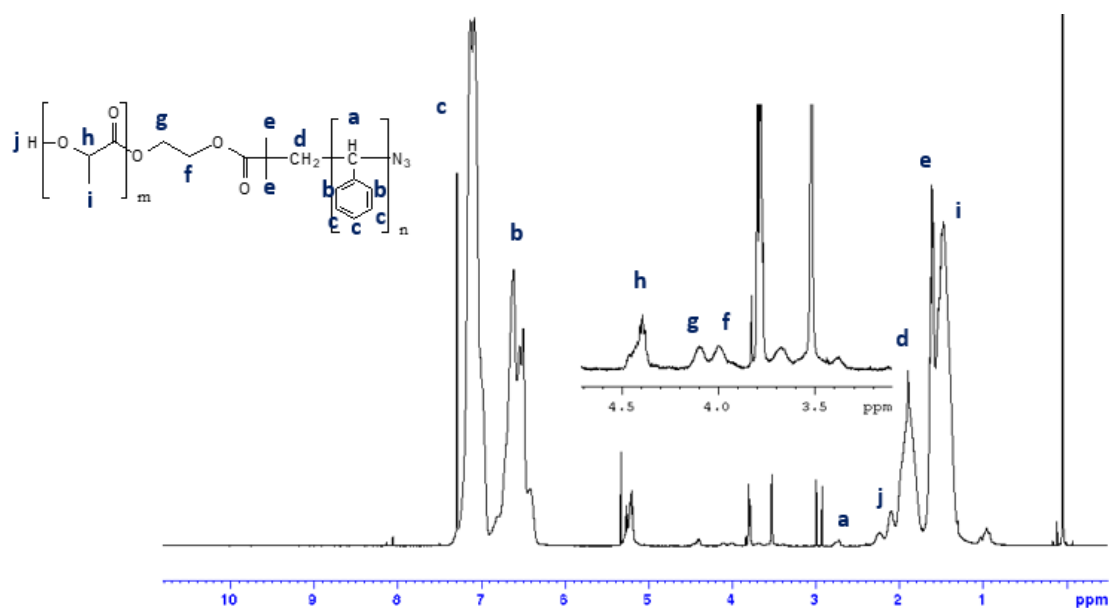


Figura 68: Espectro ^1H RMN 500 MHz, CDCl_3 de los copolímeros poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) con NaN_3 .

Así mismo se obtuvieron los espectros infrarrojos de los copolímeros, debido a que el alargamiento del enlace grupo azido es fácilmente apreciable en el 2090 cm^{-1} . En la figura 69 se observa el espectro infrarrojo de la funcionalización del polímero con azida de sodio. Se puede comprobar que la funcionalización si se llevó a cabo al observar una señal alrededor de 2098 cm^{-1} .

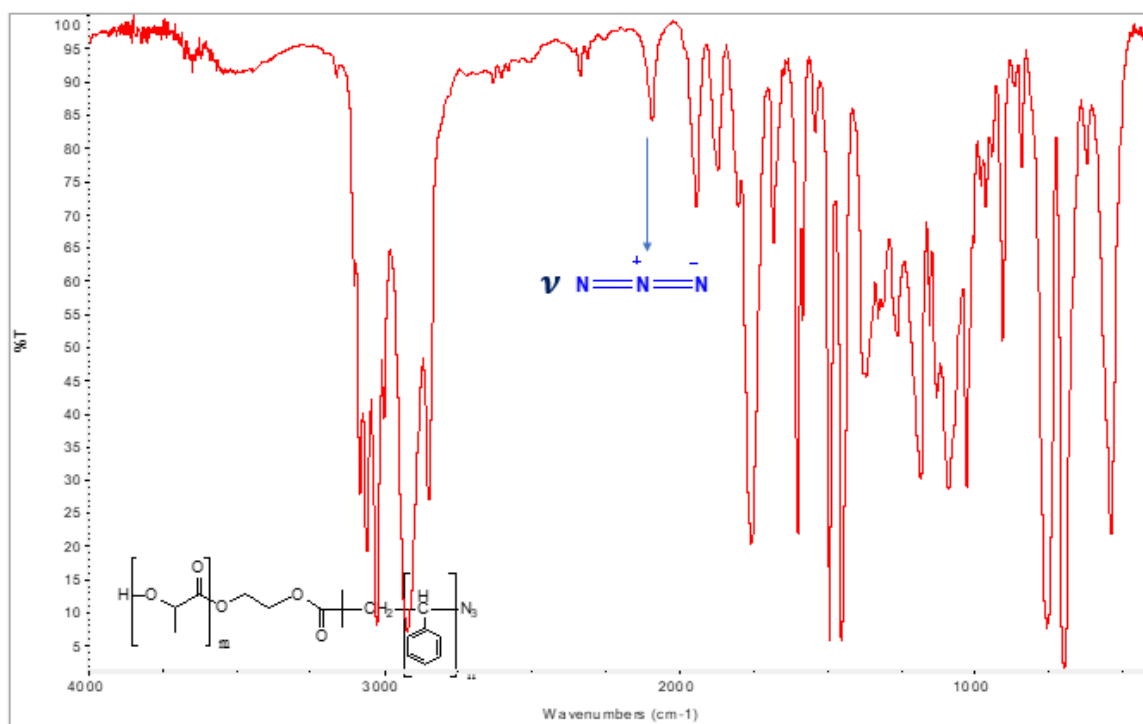


Figura 69: Espectro infrarrojo de la funcionalización con NaN_3 .

3.1.13 Reacción Click

Una vez que tuvieron los copolímeros poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) funcionalizados al término de la cadena con un grupo azido, se realizó una reacción de cicloadición dipolar 1-3 utilizando fenilacetileno para la obtención del anillo del triazol, que tendrá la capacidad de intercambio catiónico. Se decidió emplear la catálisis de bromuro de cobre (I), esperando que esta funcionalización tenga la peculiaridad que se encuentra al término de la cadena del copolímero.

Los copolímeros obtenidos fueron puestos a reaccionar bajo las condiciones descritas en la sección experimental, para seguir el transcurso de la reacción se consideró la espectroscopía infrarroja al observar la disminución de la banda del alargamiento del enlace del grupo azido en 2098 cm^{-1} .

En la figura 70 se observa el espectro infrarrojo de la reacción click en donde se comprueba que se llevó a cabo, debido a que la señal de azida de alrededor de 2098 cm^{-1} desaparece.

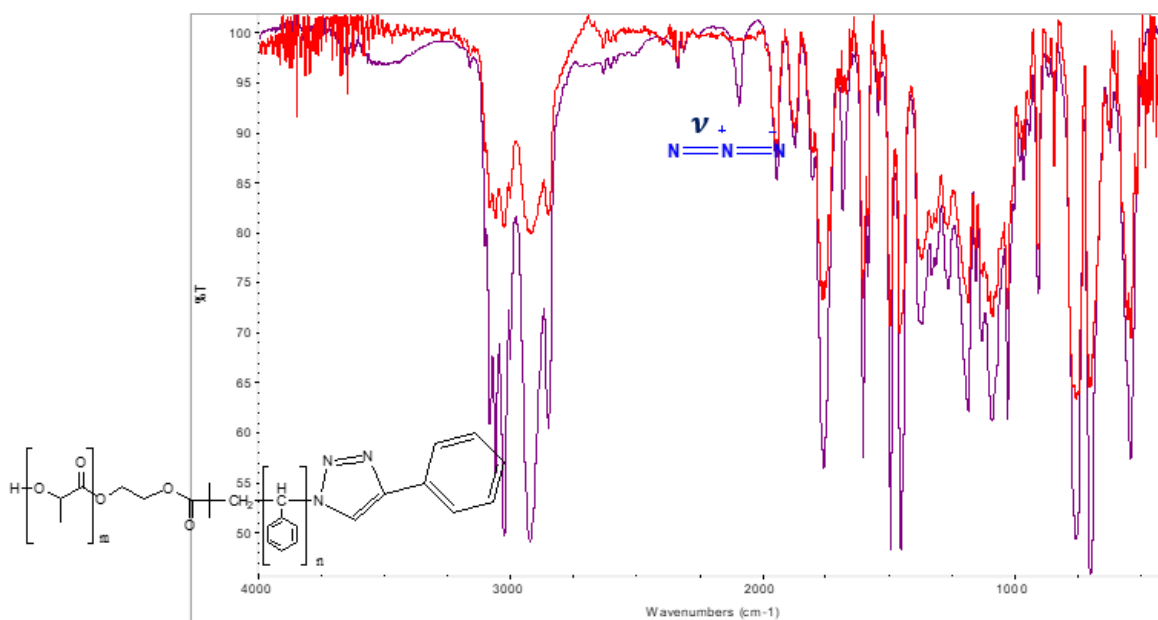


Figura 70: Espectros infrarrojos de la funcionalización click del copolímero.

En la figura 71 se observa el espectro del copolímero de Ps-b-PLA funcionalizado con el triazol. En donde se observa en 7.7 ppm la señal perteneciente al N que une al ciclo con la cadena del copolímero.

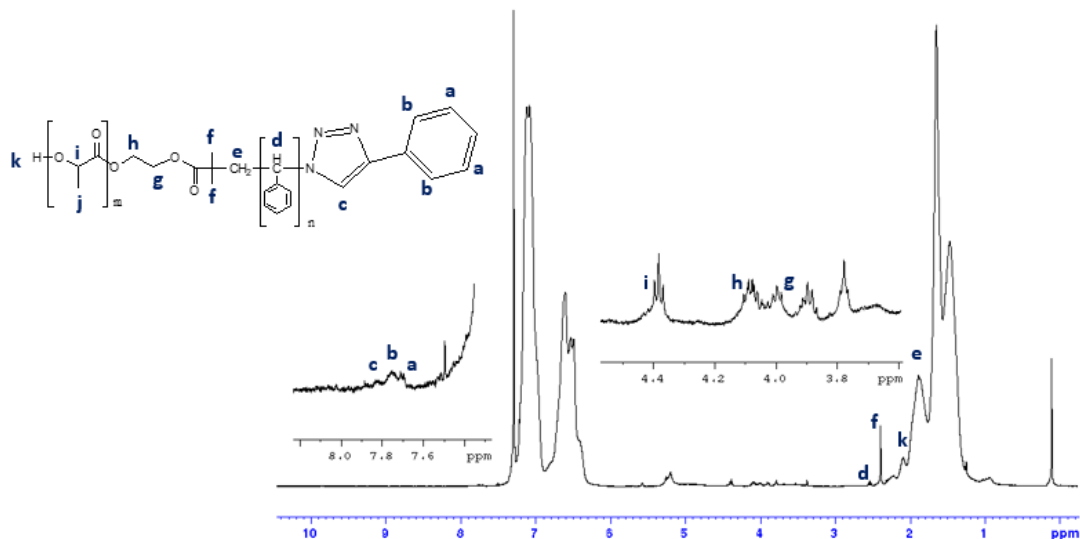


Figura 68: Espectro ^1H RMN 500MHz, CDCl_3 de la funcionalización de los copolímeros.

Para la orientación de los copolímeros funcionalizados se utilizaron dos métodos de orientación, la primera técnica para la orientación fue mediante el uso de un dado metálico en el cual los copolímeros eran prensados. Mientras que la segunda técnica llamada Solvent Vapor Annealing era mediante la formación de una película del copolímero y utilizando vapor de un solvente.

Tabla 12. Rendimientos obtenidos para la funcionalización click de los copolímeros Ps-b-PLA .

| $\text{Ps}_n\text{-PLA}_m^{\text{a}}$ | Rendimiento $^{\text{b}}$ (%) | Funcionalización $^{\text{c}}$ click (%) |
|---------------------------------------|----------------------------------|---|
| $\text{Ps}_{63}\text{-PLA}_{42}$ | 98 | 99 |
| $\text{Ps}_{124}\text{-PLA}_{38}$ | 97 | 99 |
| $\text{Ps}_{94}\text{-PLA}_{25}$ | 97 | 99 |
| $\text{Ps}_{109}\text{-PLA}_{31}$ | 98 | 99 |
| $\text{Ps}_{131}\text{-PLA}_{36}$ | 98 | 99 |

$^{\text{a}}$ n, m: Donde n es grado de polimerización del bloque de PS y m del PLA calculada mediante ^1H RMN.

$^{\text{b}}$ Rendimiento: calculado mediante gravimetría.

$^{\text{c}}$ Funcionalización: calculado mediante ^1H RMN.

3.1.14.1 Orientación del copolímero mediante dado metálico

Para la orientación de los copolímeros con el uso del dado, primero se realizó una pre-orientación en donde el copolímero se prensaba a 120 °C en un disco metálico, para la formación de una película. Dicha película pre-orientada se colocó dentro de un dado metálico de 4 mm de diámetro, el cual se prensó a 120 °C durante una hora.

Los copolímeros orientados se analizaron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM). En la figura 71 se muestra la micrografía obtenida en el SEM en el cual se observan cilindros de 1 y 2 nm de PLA dispersos en la matriz de Ps. Dichos cilindros no se muestran orientados, pero si muestran la segregación de fases del material. Por lo que se puede decir que la orientación con el dado no se realizó de la manera correcta. Esto pudo haber sido debido a que el material quizá no alcanzó el tiempo suficiente para poder alinearse correctamente.

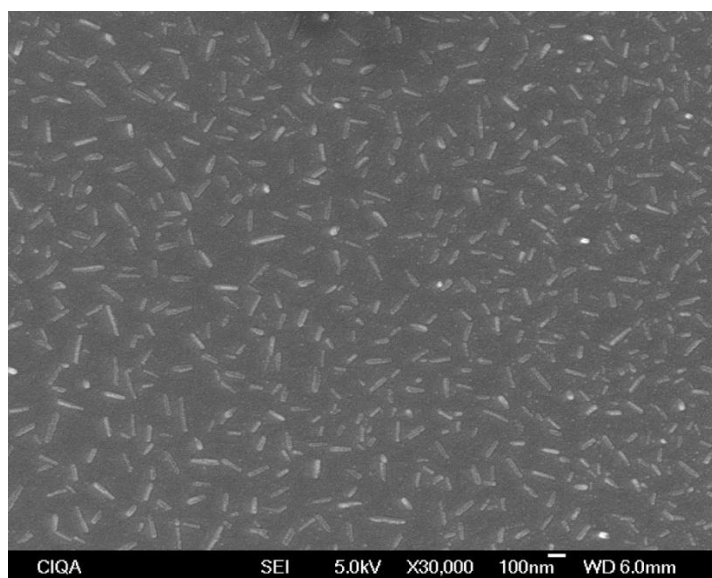


Figura 69: Micrografía del copolímero Ps_{63} - PLA_{42} orientado mediante el dado.

Para la formación de los huecos sobre el material es necesario la eliminación o remoción de uno de los componentes del copolímero para dar paso a la generación de dichos huecos. Para esto se realizó el sacrificio del bloque de PLA, la eliminación

de dicho bloque se realizó al agregarle al copolímero orientado en una solución básica de NaOH agua/metanol durante 1 mes, con una temperatura de 65 °C.

Para comprobar que la eliminación del bloque de PLA se había realizado se analizó el material mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la figura 72 se muestra la micrografía obtenida del material. Donde se puede apreciar la porosidad del material producto de la eliminación del bloque de PLA. El poliestireno mesoporoso obtenido tiene una porosidad de tamaño nanométrica.

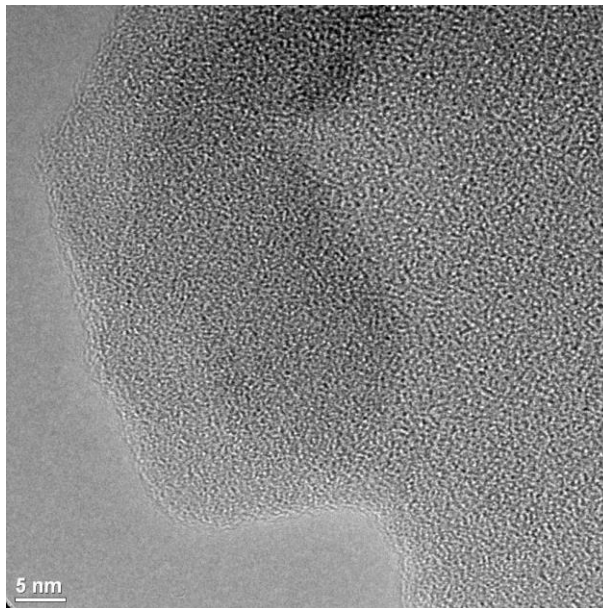


Figura 70: Micrografía del poliestireno mesoporoso.

3.1.14.2 Orientación mediante Solvent Vapor Annealing

Para la segunda técnica de orientación de los materiales poliméricos se utilizó la técnica de solvent vapor annealing en la cual mediante el uso de un spin coater se formó una delgada película sobre un wafer de silicio. La película se formó utilizando una solución del copolímero en THF (20 mg/mL). Dicha película depositada sobre el wafer, utilizando el spin coater para formar una película delgada. El wafer fue colocado en un recipiente cerrado con THF (el wafer no estaba en contacto con el solvente). La orientación se da mediante los vapores del disolvente, dicha orientación fue realizada durante 24 horas.

En la figura 73 se muestra la micrografía obtenida mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). En la micrografía se observan círculos de tamaño micrométrico que se presume serán los encargados de la formación de los poros.

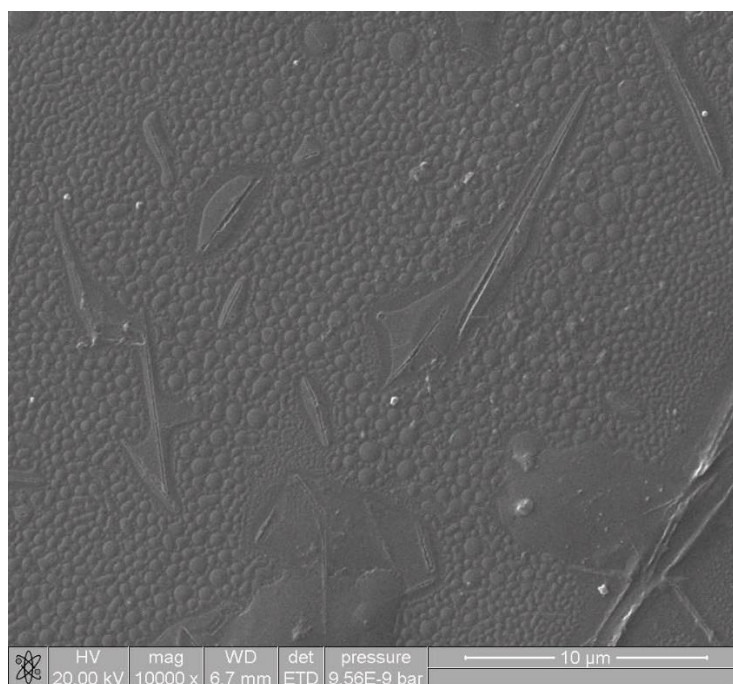


Figura 71: Micrografía de la película $PS_{109}-PLA_{31}$ depositada sobre el wafer de silicio.

No se pudieron obtener las micrografías de la película hidrolizada debido a que no existía disponibilidad de los equipos de micrografía.

Se obtuvieron copolímeros funcionalizados al final de la cadena, se logró la segregación de los bloques del copolímero. Resultado de la degradación del bloque de PLA, se logró la formación de un polímero mesoporoso. Se utilizaron dos técnicas de segregación en las cuales se obtuvieron poros nanoporosos y microporosos.

Dichos copolímeros con la funcionalidad benzilfenil triazol, serán utilizados para la complejación de metales, faltando por realizar dichas pruebas en soluciones metálicas, para comprobar que dichos materiales son capaces de acomplejar metales catiónicos.

Conclusiones

Se realizó la síntesis de un iniciador trifuncional, el 2-(4-(tiometil) fenil)propanoato de 2-hidroxietilo, a partir del 4-cloroestireno en el cual se obtuvo una funcionalidad Br, OH y SH.

Se sintetizó un segundo iniciador, el 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato a partir del isobutirilo, que posee una funcionalidad Br y OH.

Ambos iniciadores se polimerizaron mediante ATRP para la formación de macroiniciadores de poliestireno. Dichos macroiniciadores fueron caracterizados mediante técnicas de cromatografía de permeación en gel (GPC) y resonancia magnética (RMN).

Se observó un mejor desempeño de los macroniciadores sintetizados a partir del 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato, observándose dispersidades menores a 1.2 en comparación con las obtenidas con el otro macroiniciador sintetizados con el 2-(4-(tiometil) fenil) propanoato de 2-hidroxietilo con los cuales se obtuvieron dispersidades mayores a 2 y muy bajas conversiones. Por lo que se decidió no realizar copolímeros con dichos macroiniciadores.

A partir de los macroiniciadores producidos mediante el 2-hidroxietil 2-bromoisobutirato, dichos macroiniciadores se copolimerizaron con lactida mediante apertura de anillo. Los copolímeros obtenidos contenían distintas fracciones de PLA, los copolímeros poliestireno-b-ácido poliláctico fueron funcionalizados mediante química click para la formación de benzil-fenil triazoles. Dicha funcionalidad será la encargada de acomplejar metales.

Después de la obtención y funcionalización de los copolímeros, se realizó a orientación de los copolímeros fue mediante una técnica mecánica y mediante la técnica de Solvent Vapor Anneling.

Después de la orientación de los copolímeros se realizó la eliminación del bloque de ácido poliláctico para dar paso a la formación de los mesoporosos. Algunos de los polímeros mesoporosos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las microscopías obtenidas del polímero orientado con el dado mostraron un material con porosidades nanométricas y bien distribuidas.

Trabajos a futuro

Como trabajo a futuro se realizará la caracterización de todos los materiales mesoporosos obtenidos utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

También se realizarán las pruebas de acomplejamiento metálico para probar la capacidad de dichos de acomplejar cationes metálicos.

Realizar pruebas de absorción de nitrógeno (BET) para la calcular el volumen del poro.

Bibliografía

- [1] S. H. Kwon, S. H. Piao, and H. J. Choi, "Electric Field-Responsive Mesoporous Suspensions: A Review," pp. 2249–2267, 2015.
- [2] A. Taguchi and F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*, vol. 77, no. 1, 2005.
- [3] M. Moritz and M. Geszke-Moritz, "Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications," *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, vol. 49, pp. 114–151, 2015.
- [4] M. Vallet-Regí, L. Ruiz-González, I. Izquierdo-Barba, and J. M. González-Calbet, "Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 1, p. 26, 2006.
- [5] Y. Ye, C. Jo, I. Jeong, and J. Lee, "Functional mesoporous materials for energy applications: solar cells, fuel cells, and batteries.," *Nanoscale*, vol. 5, no. 207890, pp. 4584–605, 2013.
- [6] Y. Li and J. Shi, "Hollow-structured mesoporous materials: Chemical synthesis, functionalization and applications," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 20, pp. 3176–3205, 2014.
- [7] H. S. Bisht and A. K. Chatterjee, "Living Free-Radical Polymerization—a Review," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 139–173, 2001.
- [8] S. Zwart, "Living polymers," *Nature*, vol. 178, pp. 1168–1169, 1956.
- [9] M. Szwarc, M. Levy, and R. Milkovich, "Polymerization Initiated By Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, pp. 2656–2657, 1956.
- [10] M. Szwarc and M. Levy, "Electron-Spin Resonance Studies of Anionic Polymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 521–254, 1960.
- [11] S. Aoshima and S. Kanaoka, "A renaissance in living cationic polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5245–5287, 2009.
- [12] K. Matyjaszewski and J. Spanswick, "Controlled/living radical polymerization," *Mater. Today*, vol. 8, no. 3, pp. 26–33, 2005.
- [13] A. D. Jenkins, R. G. Jones, and G. Moad, "Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called 'controlled' radical or 'living' radical polymerization," *Pure Appl. Chem.*, vol. 82, no. 2, pp. 483–491, 2009.
- [14] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis," *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 5, pp. 1079–1131, 2008.
- [15] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living radical polymerization by the RAFT process A second update," *Aust. J. Chem.*, vol. 62, no. 11, pp. 1402–1472, 2009.
- [16] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living radical polymerization by the RAFT process," *Aust. J. Chem.*, vol. 58, no. 6, pp. 379–410, 2005.

- [17] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Living Radical Polymerization by the RAFT Process—A First Update," *Aust. J. Chem.*, vol. 59, no. 10, p. 669, 2006.
- [18] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, "Nitroxide-mediated polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 63–235, 2013.
- [19] C. J. Hawker, A. W. Bosman, and E. Harth, "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 12, pp. 3661–3688, 2001.
- [20] J. S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/'living' radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 6, pp. 5614–5615, 1995.
- [21] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimuras, "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthedum(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization1," *Macromolecules*, vol. 28, no. li, pp. 1721–1723, 1996.
- [22] V. Mishra and R. Kumar, "Living Radical Polymerization: a Review," *J. Sci. Res.*, vol. 56, pp. 141–176, 2012.
- [23] K. Matyjaszewski, "Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives," *Macromolecules*, vol. 45, no. 10, pp. 4015–4039, 2012.
- [24] W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 1, pp. 93–146, 2007.
- [25] E. Goethals, *Advances in Polymer Science*. 1977.
- [26] O. Nuyken and S. D. Pask, "Ring-opening polymerization-An introductory review," *Polymers (Basel)*, vol. 5, no. 2, pp. 361–403, 2013.
- [27] A. Tardy, J. Nicolas, D. Gigmes, C. Lefay, and Y. Guillaneuf, "Radical Ring-Opening Polymerization: Scope, Limitations, and Application to (Bio)Degradable Materials," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 1319–1406, 2017.
- [28] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, and J. L. Hedrick, "Organocatalytic ring-opening polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 12, pp. 5813–5840, 2007.
- [29] P. S. Bailey and C. A. Bailey, *Química orgánica : conceptos y aplicaciones*. 1998.
- [30] W. Zheng and Z.-G. Wang, "Morphology of ABC Triblock Copolymers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 21, pp. 7215–7223, 1995.
- [31] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [32] Z. Dongyuan, W. Ying, and Z. Wuzong, *Ordered Medoporous Materials*. Singapore: Wiley VCH, 2013.
- [33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt,

- C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 114, pp. 10834–10843, 1992.
- [34] P. Nursing and A. H. Source, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-," *Letters to Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [35] A. Vinu, "Mesoporous Non-Siliceous Materials and Their Functions," in *Advances in Nanoporous Materials*, vol. 1, no. 1, Elsevier Inc., 2009, pp. 151–235.
- [36] A. Thomas, F. Goettmann, and M. Antonietti, "Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic material," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 738–755, 2008.
- [37] F. Schüth, "Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 42, no. 31, pp. 3604–3622, 2003.
- [38] S. D. Kimmins and N. R. Cameron, "Functional porous polymers by emulsion templating: Recent advances," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 211–225, 2011.
- [39] A. Qu, X. Xu, Y. Zhang, Y. Li, W. Zha, S. Wen, H. Xie, and J. Wang, "A nitrogen-rich mesoporous polymer for photocatalytic hydrogen evolution from water," *React. Funct. Polym.*, vol. 102, pp. 93–100, 2016.
- [40] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, and H. Zou, "Recent advances of mesoporous materials in sample preparation," *J. Chromatogr. A*, vol. 1228, pp. 193–204, 2012.
- [41] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, and M. Gong, "Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Monolayers," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 161–165, 1998.
- [42] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, and Y. Kim, "Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1325–1349, 2010.
- [43] F. S. Bates, "Polymer-Polymer Phase Behavior," *Source Sci. New Ser.*, vol. 251, no. 4996, pp. 898–905, 1991.
- [44] C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, "Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 22, pp. 6725–6760, 2003.
- [45] P. Thirumurugan, D. Matosiuk, and K. Jozwiak, "Click Chemistry for Drug Development and Diverse Chemical – Biology Applications," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 4905–4979, 2013.
- [46] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, 2001.
- [47] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, and R. Denoyel, "Author's personal copy Microporous and Mesoporous Materials Functionalized ordered nanoporous polymeric materials : From the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 140, pp. 34–39, 2011.

- [48] B. Gorzolinik, P. Davidson, I. Beurroies, R. Denoyel, and G. Daniel, "Novel functional mesoporous materials obtained from nanostructured diblock copolymers," *Macromol. Symp.*, vol. 287, no. 1, pp. 127–134, 2010.
- [49] B. Le Droumaguet, R. Poupart, and D. Grande, "Polymer Chemistry adsorption of gold nanoparticles and subsequent use as efficient catalytic supports †," *R. Soc. Chem.*, vol. 33, no. 0, pp. 8105–8111, 2015.
- [50] D. Grande, J. Penelle, P. Davidson, I. Beurroies, and R. Denoyel, "Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: From the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuring and their selective degradation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 34–39, 2011.
- [51] B. Le Droumaguet, R. Poupart, and D. Grande, "'Clickable' thiol-functionalized nanoporous polymers: from their synthesis to further adsorption of gold nanoparticles and subsequent use as efficient catalytic supports," *Polym. Chem.*, vol. 33, no. 0, pp. 8105–8111, 2015.
- [52] H. Sharghi and M. H. Sarvari, "Al₂O₃ / MeSO₃H (AMA) as a new reagent with high selective ability for monoesterification of diols.," *Tetrahedron*, vol. 59, pp. 3627–3633, 2003.
- [53] B. El Ali, "Effect of heteropolyacids on the hydrocarboxylation of styrene: comparative study on hydrocarboxylation and hydroesterification reactions.," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 227–236, 2002.
- [54] G. Protzmann, Bensheim, H. Trauthwein, and J. Knebel, "United States Patent Application Publication," US 20100204509A1, 2010.
- [55] X. Q. Pan, J. P. Zou, W. Bin Yi, and W. Zhang, "Recent advances in sulfur- and phosphorous-centered radical reactions for the formation of S-C and P-C bonds," *Tetrahedron*, vol. 71, no. 40, pp. 7481–7529, 2015.