



**CONAHCYT**

CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS



**CIOA**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**2024**  
**Felipe Carrillo**  
**PUERTO**

Saltillo, Coahuila a 6 de enero de 2025

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

**PRESENTE**

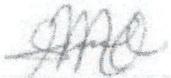
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ titulado "Síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles, sintetizados a partir de copolímeros PS-b-PLA" el cual fue presentado el día 17 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

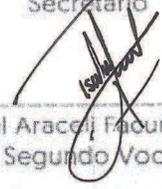
Atentamente,

**SINODALES**

  
-----  
Dr. José Román Torres Lubián  
Presidente

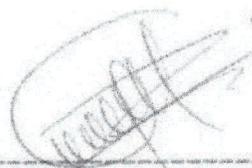
  
-----  
Dr. Enrique Saldivar Guerra  
Secretario

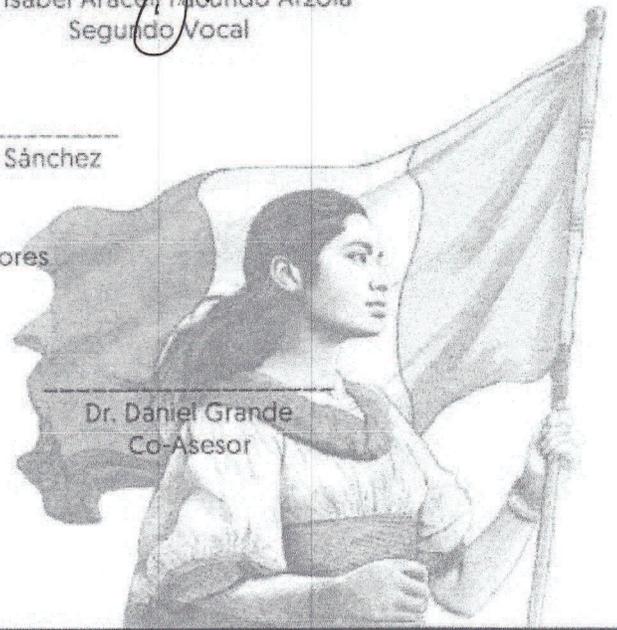
  
-----  
Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz  
Primer Vocal

  
-----  
Dra. Isabel Araceli Faoundo Arzola  
Segundo Vocal

  
-----  
Dr. Luis Marcelo Lozano Sánchez  
Tercer Vocal

Vo. Bo. de los Asesores

  
-----  
Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera  
Asesor



-----  
Dr. Daniel Grande  
Co-Asesor

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ FIRMA 

TITULO: Síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles, sintetizados a partir de copolímeros PS-*b*-PLA

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 17 de diciembre de 2024

  
Sello de la Institución

  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles, sintetizados a partir de copolímeros PS-b-PLA**

***Presentada por:***

**ISIS ESTEFANIA JIMÉNEZ LÓPEZ**

***Para obtener el grado de:***

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

***Asesorada por:***

**Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera**  
**Dr. Daniel Grande**

**Diciembre, 2024**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles, sintetizados a partir de copolímeros PS-*b*-PLA**

*Presentada por:*

**ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ**

*Para obtener el grado de:*

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

*Asesorada por:*

**Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera**  
**Dr. Daniel Grande**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Román Torres Lubián**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Enrique Saldivar Guerra**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Héctor Iván Meléndez Ortiz**  
**Primer Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Isabel Arcefi Facundo Arzola**  
**Segundo Vocal**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Luis Marcelo Lozano Sánchez**  
**Tercer Vocal**

## **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 17 de diciembre de 2024



**ISIS ESTEFANÍA JIMÉNEZ LÓPEZ**

Nombre y Firma

## Agradecimientos

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por todas las facilidades proporcionadas para el desarrollo de mi doctorado.
- Al CONAHCYT por el apoyo financiero para la realización de mi doctorado, mediante el proyecto 256727, “síntesis de polímeros mesoporosos alfa-funcionalizados a partir de reacciones de click o tiol-ene con capacidad de intercambio catiónico”.
- Al Dr. Luis Ernesto Elizalde por el asesoramiento y dirección en el desarrollo del trabajo.
- A la M.C. Gladys de los Santos por su invaluable apoyo, facilitación de reactivos y materiales, asesoramiento en todo momento y sobre todo una gran amistad.
- A la M.C. Aída Esmeralda García Valdez, por su apoyo la conclusión de este proyecto.
- Al M.C. Guadalupe Telles Padilla por su constante apoyo técnico en la utilización de equipos, determinación de gases masas e infrarrojo, prestamos de materiales, ayuda experimental y un excelente compañero de trabajo.
- L.C.Q Jorge Félix Espinoza Muñoz (†) por su apoyo técnico dentro del laboratorio y por su amistad.
- Al M.C. Juan Carlos Romero Cabello por todo su apoyo para la finalización de este proyecto.

- A la M.C. Hortensia Maldonado Textle y 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. Rosario Rangel Rodríguez por su apoyo en la facilitación de equipos.
- A la M.C. María de Lourdes Guillen Cisneros por su apoyo en la técnica de gases masas.
- A la Dra. Raquel Ledezma Rodríguez, por su apoyo y asesoramientos en la reacción de Sonogashira.
- Al Q. José Luis de la Peña Solís y Ing. Daniel Alvarado por su valioso apoyo en la facilitación de material bibliográfico.
- A la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales, por su constante apoyo en las tareas administrativas.
- A mis compañeros de laboratorio Juan José, Quique, Angelica, Asunción, Claudia, Melisa y Juan Carlos que me ayudaron durante mi estancia en el laboratorio.
- 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, por ser unos excelentes padres.

## Dedicatoria

*A mis padres:*

*Por estar siempre a mi lado y apoyarme en todo momento,*

*por ser mi luz y fortaleza siempre.*

*A DIOS por permitirme continuar con mis proyectos.*

## Resumen

El propósito de este trabajo es la obtención de materiales porosos a partir de copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) funcionalizados con grupos triazoles que pudieran proveerle la capacidad de acomplejar metales y así una potencial aplicación en baterías o celdas solares.

Como primera parte del proyecto se buscó la síntesis del 2-bromo-2-metil-2-(4-etinilfenil) propanoato de hidroxietilo. Un compuesto que sería empleado como iniciador para la polimerización de estireno y D-L-lactida mediante técnicas de polimerización controladas. Dicho iniciador también debía contar con una funcionalidad alquino que más tarde pudiera ser empleada para la formación de grupos triazoles. Para la síntesis de dicho iniciador se decidió partir del 4-bromo estireno y mediante una serie de reacciones introducir un grupo  $\alpha$ -Br que permitiera la Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo (ATRP) del estireno, un grupo OH que permitiera la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la D-L-lactida y una funcionalidad alquino mediante la introducción del grupo TMS (trimetilsilil) para su posterior modificación.

La primera parte del proyecto se basa en la síntesis de dicho iniciador, los retos enfrentados y los inconvenientes que imposibilitaron la introducción del átomo de bromo en dicho compuesto. Como una segunda ruta alterna se empleó un compuesto que ya contara con dicha funcionalidad  $\alpha$ -bromo carbonilo, buscando únicamente la introducción del grupo OH y el grupo alquino. El compuesto empleado fue el 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (EBPA), observándose una alta

inestabilidad del  $\alpha$ -bromo en este segundo compuesto, lo que resultó en un pobre desempeño del mismo en la polimerización ATRP.

Debido a los resultados encontrados, se decidió emplear el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxi-etilo (HEBI) para ser empleado como iniciador en reacciones ATRP y ROP de estireno y D,L-lactida respectivamente.

En la obtención de macroiniciadores de poliestireno mediante ATRP empleando HEBI, se probaron distintos complejos catalíticos como el PMDETA (N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina, el HMTETA (1,1,4,7,10,10-Hexametiltriuentriamina) y el M<sub>6</sub>Tren (Tris(2-(dimetilamino) etil amina); para encontrar cuál de ellos proveía una alta funcionalización terminal y un mejor control sobre la polimerización. Dichos macroiniciadores fueron caracterizados mediante RMN y SEC. Posteriormente fueron copolimerizados con D-L-lactida mediante una polimerización controlada por apertura de anillo. Los copolímeros obtenidos fueron funcionalizados con azida de sodio y posteriormente con grupos alquino para la formación de grupos triazoles mediante reacciones de cicloadición de alquino-azida catalizada con cobre (CuAAC).

De los copolímeros PS-*b*-PLA obtenidos se seleccionaron los de mayor peso molecular obtenido para la obtención de películas que serían empleadas para la orientación de los microdominios de cada componente. Para la obtención de dichas películas se probaron dos técnicas. La primera fue mediante la deposición de una solución de los materiales en vidrio, y la formación natural de las películas al evaporarse el solvente. La segunda técnica fue mediante la formación de películas empleando platos térmicos a una presión constante y la posterior orientación a una temperatura cercana a su temperatura orden-desorden ( $T_{ODT}$ ).

Las películas obtenidas y orientadas, se caracterizaron mediante microscopia observándose que las películas generadas mediante la primera técnica obtuvieron dominios de tamaño micrométrico; mientras que las películas obtenidas mediante la segunda técnica tuvieron dominios de tamaño nanométrico. Se realizó la eliminación del bloque de lactida mediante una hidrólisis con NaOH para dar paso a la formación de los mesoporos. La caracterización de dichas películas mediante microscopia demostró poros con diámetros de entre 20-74 nm. Debido a que dichos

materiales poseen grupos triazoles en sus cadenas, estos podrían acomplejar metales, lo que podría ser analizado a futuro como potencial uso en compuestos electrónicos.

## Índice

### Contenido

Agradecimientos .....	1
Dedicatoria .....	3
Resumen .....	4
Índice .....	6
Índice de figuras .....	9
Índice de tablas.....	14
Introducción .....	15
Capítulo 1. Antecedentes.....	17
1. Materiales mesoporosos .....	17
1.1 Síntesis de materiales mesoporosos .....	17
1.2 Síntesis de polímeros mesoporosos .....	19
1.3 Segregación de fases.....	26
1.4 Morfologías de los microdominios .....	27
1.5 Orientación de los microdominios .....	28
1.6 Trabajos previos de copolímeros en bloque poli(estireno)- <i>b</i> -poli(ácido láctico) PS-PLA .....	30
1.7 Química Click .....	35
1.8 Triazoles.....	36
1.9 Polimerizaciones radicálicas desactivadas reversiblemente .....	40
1.9.1 Polimerizaciones Mediadas por Nitróxidos (NMP).....	42

1.9.2 Polimerización Reversible por Adición-Fragmentación mediante agentes de transferencia (RAFT) .....	45
1.9.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) .....	48
1.10 Polimerización por apertura de anillo (ROP).....	57
1.10.1 Polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP).....	59
1.10.2 Polimerización aniónica por apertura de anillo (AROP).....	59
1.10.3 Polimerización por coordinación-inserción (ROMP) .....	60
1.11 Caracterización de materiales mesoporosos .....	60
1.12.1 Determinación del peso molecular mediante RMN.....	61
1.12 Aplicaciones de materiales porosos .....	63
1.12.1 Celdas solares .....	63
1.12.2 Baterías recargables .....	65
Capítulo 2 Planteamiento del problema .....	67
2.1 Definición del problema .....	67
2.3 Hipótesis .....	68
2.4 Objetivo general .....	68
2.5 Objetivos específicos.....	68
Capítulo 3 Parte Experimental .....	69
3.1 Reactivos y solventes.....	69
3.2 Purificación de reactivos.....	71
3.3 Equipos y caracterización.....	73
Capítulo 4 Metodología y Parte Experimental .....	76
4.1 Primera ruta de síntesis.....	78
4.1.1 Síntesis del compuesto 1 [2-(4-bromofenil) propanoato de metilo].....	79
4.2 Segunda ruta de síntesis .....	88
4.2.4 Síntesis macroiniciador de PS .....	90
4.2.5 Síntesis del macroiniciador de PS a partir del .....	91

4.3 Tercera ruta de síntesis.....	94
Capítulo 5. Resultados y discusiones .....	100
5.1 Primera ruta de síntesis.....	103
5.1.1 Obtención del compuesto 1 [2-(4-bromofenil) propanoato de metilo] .....	104
5.1.3 Obtención del compuesto 3 [2-bromo-2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo]. .....	114
Obtención del compuesto 4 [2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)- propanoato de metilo]... ..	116
5.1.4 Obtención del compuesto 4 [2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de hidroxietilo] .....	121
5.1.5 Macroiniciadores de PLA iniciados con el compuesto 4.....	124
5.1.6 Obtención del compuesto 5 [Azidometilbenceno].....	127
5.1.7 Funcionalización Click del macroiniciador IJM1 .....	130
5.1.8 Bromación del macroiniciador de PLA IJM1-Click .....	132
5.1.9 Copolímeros PLA- <i>b</i> -PS.....	134
5.2 Segunda ruta de síntesis.....	144
5.2.4 Macroiniciador de PS a partir del compuesto b .....	151
5.2.6 Reacción de copolimerización de estireno con el macroiniciador de PLA iniciado con el compuesto b.....	156
5.3 Tercera ruta de síntesis.....	166
5.3.1 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI) .....	168
5.3.2 Macroiniciadores de poliestireno a partir de HEBI .....	170
5.3.3 Copolimerización Macroiniciadores PS-HEBI con Lactida .....	174
5.3.4 Funcionalización de los copolímeros PS-PLA con azida .....	176
5.3.5 Funcionalización Click de los copolímeros .....	178
5.3.6 Segregación de fases.....	179
Capítulo 6. Conclusiones .....	183
Referencias .....	i

## Índice de figuras

Figura 1. Síntesis de materiales mesoporosos inorgánicos.....	19
Figura 2. Formación de materiales porosos mediante copolímeros en bloque. ....	21
Figura 3. Morfología inducida por hinchamiento.....	21
Figura 4. Vesículas formadas mediante copolímeros en bloque. ....	22
Figura 5. Morfologías copolímero AB.....	28
Figura 6. Representación de la orientación mecánica utilizando un dado metálico. ....	29
Figura 7. Representación de la orientación con vapor de solvente. ....	30
Figura 8. a) Copolímero PS-b-PLA con la unión carboxilo, b) Micrografía SEM del material obtenido.....	31
Figura 9. a) Copolímero PS-b-PLA con unión disulfuro, b) Micrografía SEM del copolímero orientado.....	32
Figura 10. a) Copolímero PS-b-PLA con unión acetal, b) Microscopia SEM del material obtenido.....	33
Figura 11. a) Copolímero PS-b-PLA, b) Microscopia SEM del material obtenido. ....	33
Figura 12. a) Copolímero poli(D-L-ácido láctico)-b-poli(4-azidoestireno-co-estireno) funcionalizado, b) Micrografía del material orientado con vapor.....	34
Figura 13. Tipos de reacciones Click. ....	36
Figura 14. Tipos de triazoles.....	36
Figura 15. Reacción de Einhorn-Brunner.....	37
Figura 16. Reacción de Pellizzari.....	37
Figura 17. Tipos de Cicloadiciones. ....	38
Figura 18. Formas de coordinación del 1,2,3-triazol con los metales. ....	39
Figura 19. Formas de coordinación del 1,2,4-triazol con los metales. ....	39
Figura 20. Radicales más empleados en AMRP.....	43
Figura 21. Representación del mecanismo AMRP.....	44
Figura 22. Estructura general de los agentes CTA, o agentes RAFT.....	46
Figura 23. Mecanismo de polimerización RAFT.....	48
Figura 24. Mecanismo de la polimerización ATRP.....	54

Figura 25. Mecanismo de ATRP reverso in la presencia de iniciadores radicálicos. ....	55
Figura 26. Polimerización radicalica por apertura de anillo. ....	58
Figura 27. Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de anillo. ....	59
Figura 28. Mecanismo de polimerización aniónica por apertura de anillo. ....	59
Figura 29. Mecanismo de polimerización ROP por coordinación-inserción. ....	60
Figura 30. Reactor de acero inoxidable empleado. ....	74
Figura 31. Esquema de la metodología planteada para este proyecto. ....	77
Figura 32. Esquema de la primera ruta de síntesis planteada para la obtención del iniciador. .....	78
Figura 33. Rutas de síntesis seguida para la obtención del compuesto 2. ....	80
Figura 34. Esquema de síntesis de macroiniciadores de PLA funcionalizados con benzotriazoles. ....	83
Figura 35. Esquema ruta síntesis azidometilbenceno. ....	85
Figura 36. Esquema de la bromación del macroiniciador de PLA y su posterior copolimerización. ....	86
Figura 37. Segunda ruta de síntesis planteada para la obtención de los copolímeros PS-b- PLA. ....	88
Figura 38. Esquema de la tercera ruta de síntesis planteada. ....	94
Figura 39. Segregación de fases de los copolímeros mediante el empleo de esfuerzos de corte .....	99
Figura 40. Síntesis de la primera propuesta para la obtención de los materiales mesoporosos funcionalizado con grupos triazoles. ....	101
Figura 41. Representación del Iniciador planteado para la síntesis de los copolímeros PS- b-PLA. ....	103
Figura 42. Primera ruta de síntesis seguida. ....	104
Figura 43. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo...	105
Figura 44. Espectro <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo...	106
Figura 45. Espectro gases masa del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo. ....	107
Figura 46. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo. .....	108
Figura 47. Espectro de masas del 2(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo. ....	109
Figura 48. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico. ....	110
Figura 49. Espectro comparativo IR del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico y del 2-(4- bromofenil) propanoato de metilo. ....	111

Figura 50. Espectro gases masa del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico.....	112
Figura 51. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo. .....	113
Figura 52. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) espectro del producto de reacción entre el 2- metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo y NBS en CCl <sub>4</sub> . ....	115
Figura 53. Espectro gases masas de un compuesto extraído de la fracción 4 de la columna cromatográfica de producto de reacción entre el 2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo y NBS. ....	116
Figura 54. Reacción de Sonogashira-Hagihara del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo. .....	117
Figura 55. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-propanoato de metilo.....	118
Figura 56. Espectro <sup>13</sup> C (CDCl <sub>3</sub> ,125MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-propanoato de metilo.....	119
Figura 57. Espectro HMQC (CDCl <sub>3</sub> 500MHz 1H, 125MHz 13C) del 2-(4- ((trimetilsilil)etnil)fenil)-propanoato de metilo.....	120
Figura 58. Espectro gases masa del compuesto 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de metilo.....	121
Figura 59. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-propanoato de hidroxietilo. ....	122
Figura 60. Espectro gases masa del 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de metilo. .....	123
Figura 61. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) del macroiniciador de PLA obtenido mediante ROP y 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de hidroxietilo IJM1. ....	125
Figura 62. Espectro IR del macroiniciador de PLA obtenido mediante ROP y 2-(4- ((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de hidroxietilo IJM1.....	126
Figura 63. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) del azidometilbenceno.....	128
Figura 64. Espectro gases masa del azidometilbenceno. ....	129
Figura 65. Espectro IR del azidometilbenceno. ....	130
Figura 66. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) de la funcionalización del macroiniciador IJM1. .....	131
Figura 67. Espectro <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> ,500 MHz) reacción de bromación del macroiniciador IJM1- click. ....	133

Figura 68. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IJM1-click.....	136
Figura 69. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IJM1-click.....	137
Figura 70. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IJM-Click.....	141
Figura 71. Posible reacción de bromación entre la NBS y el macroiniciador IJM1-click.	143
Figura 72. 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (EBPA).....	144
Figura 73. Ruta de síntesis para la introducción del hidroxietilo en el EBPA. ....	145
Figura 74. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del compuesto a. ....	146
Figura 75. Espectro gases masa del ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético. ....	147
Figura 76. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo. ....	148
Figura 77. Espectro gases masa del ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético. ....	148
Figura 78. Síntesis de los macroiniciadores utilizando el compuesto b. ....	149
Figura 79. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del macroiniciador de PLA iniciado con 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo. ....	150
Figura 80. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del macroiniciador de poli(estireno) iniciada con 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo. ....	152
Figura 81. Polimerización del EBPA con estireno. ....	153
Figura 82. Probable reacción secundaria durante el proceso de saponificación de 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de etilo. ....	156
Figura 83. Reacción de copolimerización entre estireno y el macroiniciador de poli(ácido láctico) iniciado con 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo. ....	157
Figura 84. Curva de elución del producto de reacción de copolimerización de estireno y del macroiniciador predecesor. ....	157
Figura 85. Espectros $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) de: (a) 2-bromo-2-fenil acetato de etilo, (b) IJH19 producto de la hidrólisis empleando $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , (c) IJH18 producto de la hidrólisis empleando $\text{NaOH}$ , (d) IJH20 producto de la hidrólisis con $\text{Li}(\text{OH})$ y (e) IJH28 producto de la hidrólisis empleando $\text{NaOH}$ por 72 h; espectro adquirido en ( $\text{DMSO}-d_6$ ). ....	159
Figura 86. Espectros $^{13}\text{C}$ RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ , 125MHz) producto de hidrólisis IJH28 empleando $\text{NaOH}$ durante 72 h. ....	161
Figura 87. Espectro $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la hidrolisis acida del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo. ....	163

Figura 88. Comparativo de los espectros $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de las reacciones de hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo mediante hidrólisis ácida o básica. ...	164
Figura 89. Espectros $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) obtenido a partir del del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo como iniciador ATRP. ....	165
Figura 90. Nueva ruta de síntesis propuesta para la obtención de materiales mesoporosos con capacidad de intercambio catiónico.....	167
Figura 91. Tercera ruta de síntesis seguida. ....	168
Figura 92. Espectros $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) del compuesto 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI).....	169
Figura 93. Espectro HMQC ( $\text{CDCl}_3$ 500MHz $^1\text{H}$ , 125MHz $^{13}\text{C}$ ) del compuesto 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI).....	170
Figura 94. Espectro $^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) del macroiniciador de poli(estireno) MP3. ....	172
Figura 95. Espectro FT-IR del macroiniciador de poliestireno identificado como MP3C. ....	173
Figura 96. Espectro $^1\text{H}$ RMN (500MHz, $\text{CDCl}_3$ ) del copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) identificado como CopA3. ....	175
Figura 97. Espectro FT-IR del copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) muestra identificada como CopA3. ....	176
Figura 98. Comparación de los espectros FT-IR del copolímero PLA-b-PS (espectro en negro) y el producto de reacción PLA-b-PS- $\text{N}_3$ . ....	177
Figura 99. Espectro IR de los copolímeros funcionalizados con grupos triazoles.....	178
Figura 100. Micrografías obtenidas mediante casting a concentración micelar crítica...	180

## Índice de tablas

Tabla 1. Cantidades empleadas para la síntesis de macroiniciadores de PLA a partir del compuesto 4. ....	84
Tabla 2. Reacciones de copolimerización ATRP estireno-Macroiniciador PLA. ....	88
Tabla 3. Cantidades empleadas para los macroiniciadores de lactida a partir del compuesto b. ....	90
Tabla 5. Cantidades empleadas para la obtención de los macroiniciadores de PS. ....	96
Tabla 6. Cantidades y condiciones experimentales empleadas para las copolimerizaciones de los macroiniciadores de PS con lactida. ....	96
Tabla 7. Cantidades y condiciones probadas para la funcionalización de los copolímeros. ....	97
Tabla 8. Cantidades empleadas por la funcionalización de lo copolímeros. ....	97
Tabla 9. Características de los macroiniciadores de PLA obtenidos mediante el compuesto 4. ....	127
Tabla 10. Pesos moleculares del copolímero PLA-b-PS. ....	138
Tabla 11. Reacciones de copolimerización ATRP estireno-Macroiniciador lactida. ....	139
Tabla 12. Tabla de pesos moleculares (g/mol) de los macroiniciadores de PLA sintetizados a partir del compuesto b. ....	151
Tabla 13. Pesos moleculares del macroiniciador de PLA sintetizados a partir del 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo. ....	152
Tabla 14. Tabla de pesos moleculares del macroiniciador de PLA sintetizados a partir del EBPA. ....	153
Tabla 15. Macroiniciadores ATRP de PS iniciados con 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo empleando distintos ligantes. ....	154
Tabla 16. Hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo en THF empleando diversos hidróxidos. ....	159
Tabla 17. Síntesis de macroiniciadores de estireno empleando distintos 3 ligantes a 100 °C. ....	171
Tabla 18. Reacciones preparativas de macroiniciadores de estireno empleando HMTETA a 105 °C. ....	173

Tabla 19. Reacciones de copolimerización de poli(estireno) y D,L-lactida empleando Sn(oct) <sub>2</sub> en tolueno a 115 °C.....	174
Tabla 20. Micrografías de las películas obtenidas mediante esfuerzo de corte. ....	182

## Introducción

Durante la última década, el diseño de materiales orgánicos porosos con buen control en el tamaño y distribuciones de poros, así como con funcionalidades químicas dentro de los mismos; han generado mucha atención de la comunidad científica debido a sus debido los diferentes tamaños y funcionalidades con las que puede ser sintetizados, proveyéndoles múltiples aplicaciones en distintos campos.

Dentro de los métodos reportados para la obtención de materiales nanoporosos, se encuentran los que involucran una clase de materiales autoensamblados, como los copolímeros en bloque. Un requisito indispensable, es que uno de estos bloques pueda ser degradado selectivamente, dando paso a la formación de un poro o hueco en la estructura del material; a este bloque degradable se le conoce como “bloque de sacrificio”. El reto en la obtención de polímeros mesoporosos se encuentra en el diseño de los copolímeros, debido a que los bloques presentan cierto grado de incompatibilidad química. También es importante controlar el tamaño de sus bloques para obtener una composición en volumen deseada, razón por la cual los homobloques deben polimerizarse mediante técnicas de polimerización controlada.

Las polimerizaciones radicáticas controladas permiten obtener materiales con dispersidades estrechas ( $\bar{D} \leq 1.5$ ). Estas polimerizaciones también permiten mantener un control sobre el peso molecular basado en la relación monómero/iniciador ( $[M]/[I]_0$ ), así como una alta funcionalidad terminal.

Dentro de los métodos de polimerización radicática controlada se encuentran la Polimerización Radicática por Transferencia de Átomo (ATRP). Para iniciar la polimerización ATRP se emplea un compuesto halogenado que reacciona con un complejo metálico a través del rompimiento homolítico del átomo de halógeno generando un radical libre que es capaz de reaccionar con el monómero, generando

una especie propagante. Los polímeros sintetizados mediante esta técnica, tienen la peculiaridad de mantener al inicio y al final de su estructura la fracción alquílica del compuesto halogenado empleado como iniciador. Es decir, los grupos funcionales presentes en el iniciador estarán presentes en el polímero al inicio (posición  $\alpha$ ) y término de la cadena (posición  $\omega$ ). Lo que resulta en cadenas poliméricas funcionalizadas con distintos grupos dependiendo del iniciador empleado.

La motivación de este trabajo, es lograr fabricar materiales que cuenten con funcionalidades  $\alpha$ - $\omega$  ya que ofrecen la posibilidad de obtener copolímeros en bloque que tengan versatilidad en la obtención de materiales mesoporosos con un buen control de las características del nanoporo (tamaño, profundidad, orientación y distribución) y con la ventaja de poseer la funcionalidad en las paredes de este.

Es por esta razón que se utilizarán metodologías de polimerización viviente controlada debido a que se puede controlar de mejor manera el grado de polimerización ( $N$ ), la composición en volumen de cada uno de los bloques ( $f$ ), y una estrecha dispersidad. Para ello se planteó sintetizar un iniciador que tenga la capacidad de poder reaccionar mediante polimerizaciones controladas y preservar las funcionalidades  $\alpha$  y  $\omega$ .

Dicho iniciador planteado (2-bromo-2-metil-2-(4-etilfenil)-propanoato de hidroxietilo) sería empleado para la obtención de copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) mediante una combinación de polimerización ATRP y apertura de anillo. Una vez sintetizado el copolímero se dará paso a la segregación de sus fases para obtener una estructura ordenada y bien definida. Como último paso se dará paso a la eliminación de uno de sus bloques para generar la estructura mesoporosa sin sacrificar las funcionalidades presentes en el copolímero predecesor.

Existen muy pocos reportes sobre la obtención de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos que tengan capacidad de acomplejar metales. Por lo que los grupos triazoles que contendrán dichos materiales podrán promover la

acomplejación de metales, abriéndose a su potencial uso en componentes para materiales electrónicos.

## Capítulo 1. Antecedentes

### 1. Materiales mesoporosos

En la actualidad la síntesis de materiales mesoporosos (orgánicos, inorgánicos y poliméricos) ha adquirido un gran interés. Esto debido a las características que poseen estos materiales: como baja densidad, gran área superficial, gran volumen de los poros, etc. Por otra parte, que las características de estos materiales sean ajustables (el tamaño de poro, morfologías, propiedades físicas y químicas) hace que su campo de aplicación sea mayor.

De acuerdo a la IUPAC los materiales se deben clasificar de acuerdo al tamaño del poro en seco. La IUPAC define como materiales microporosos a aquellos materiales porosos con diámetros menores a 2 nm, como materiales mesoporosos aquellos con diámetros de entre 2 y 50 nm y materiales macroporosos a aquellos con diámetros mayores a 50 nm<sup>1</sup>. Cabe destacar que cuando el diámetro libre (distancia entre paredes) es menor a 2.5 Å en al menos tres de sus direcciones ortogonales estos son llamados huecos intersticiales y no son considerados poros<sup>2</sup>.

#### 1.1 Síntesis de materiales mesoporosos

Los materiales inorgánicos porosos como la sílica, alúmina, zeolitas, óxidos metálicos y carbón activado son sintetizados mediante el uso de plantillas, este método consiste en la réplica inversa de estructuras ordenadas mediante el uso de plantillas o precursores. Estas plantillas deben tener cierta compatibilidad con el material que se utilizará, deben ser estructuras bien definidas debido a que son las

que se buscan replicar y deben ser removidas fácilmente. Las plantillas se pueden clasificar como plantillas suaves “soft templating” y plantillas duras “hard templating”.

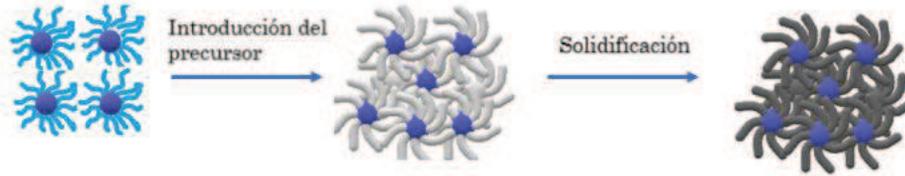
### *1.1.1 Plantillas Suaves (Soft templating)*

Las plantillas suaves también son conocidas en inglés como “surfactant self-assembly” (figura 1a), esta técnica consiste en utilizar tensoactivos en una matriz líquida (emulsiones, vesículas o burbujas de aire) para así dar paso la generación de los poros<sup>3</sup>.

### *1.1.2 Plantillas duras (Hard templating)*

Este método también es conocido como nanocasting (figura 1b) en donde las estructuras se forman utilizando preformas mesoporosas de sílica, carbono u óxidos metálicos<sup>4</sup>. Esta técnica se puede clasificar de acuerdo al modo de preparación del material mesoporoso, que puede ser “exotemplating” o “endotemplating”. En el “exotemplating” la materia prima 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 la materia prima dando como resultado una suspensión, la cual recubre el exterior de la plantilla <sup>5</sup>.

### a) Plantillas Suaves



### b) Plantillas Duras



Figura 1. Síntesis de materiales mesoporosos inorgánicos

En ambas técnicas las plantillas deben ser eliminadas para dar paso a la formación de los poros. La eliminación de dichas plantillas puede ser mediante distintas técnicas, como calcinación, extracción, irradiación con microondas, lámparas ultravioletas de alta energía, soluciones ácidas o básicas.

## 1.2 Síntesis de polímeros mesoporosos

Los polímeros mesoporosos tienen múltiples aplicaciones, estos pueden ser utilizados como soportes para catalizadores metálicos o para catalizadores libres de metales, membranas de separación de líquidos y gases, purificación, adsorción, cromatografía, almacenamiento de energía y gases, liberación de fármacos, diodos emisores de luz, materiales semiconductores, reactores biológicos, etc <sup>6, 7, 8,9, 10</sup>. El enorme interés por la fabricación de estos materiales es debido a sus múltiples aplicaciones posibles.

Los polímeros mesoporosos se pueden sintetizar mediante el uso de plantillas y mediante el uso de copolímeros en bloque.

### *1.2.1 Síntesis mediante plantillas*

Este método es similar a la síntesis de materiales orgánicos previamente mencionados. Consiste en verter una solución que contenga el monómero dentro de una plantilla, generalmente de sílica, después de la polimerización se procede a la eliminación de la plantilla. La degradación de la plantilla da lugar a la formación de los poros. Para la eliminación de las plantillas puede ser mediante su tratamiento con ácido fluorhídrico o hidróxido de sodio. Cabe mencionar que este método es aplicable solo en algunos polímeros como las resinas fenólicas y melaminas que son resistentes a la eliminación de la plantilla de sílica.

### *1.2.2 Síntesis mediante copolímeros en bloque*

Otra forma de sintetizar polímeros mesoporosos es mediante el uso de copolímeros en bloque. En este método se utilizan copolímeros con dispersidades estrechas como precursores para la formación de mesoporos, estos copolímeros están compuestos por dos o más homobloques enlazados covalentemente; estos polímeros se autoensamblan y presentan una microseparación de fases debido a la incompatibilidad entre los componentes que forman los bloques, generando así distintos arreglos <sup>11</sup>.

Un requerimiento necesario de esta técnica es que uno de los bloques debe ser fácilmente eliminado para dar paso a la formación de los poros (figura 2), el polímero de soporte debe ser lo suficientemente estable para no degradarse cuando el otro bloque sea eliminado y en algunos casos el bloque permanente se entrecruza para asegurar una mayor estabilidad de los poros.

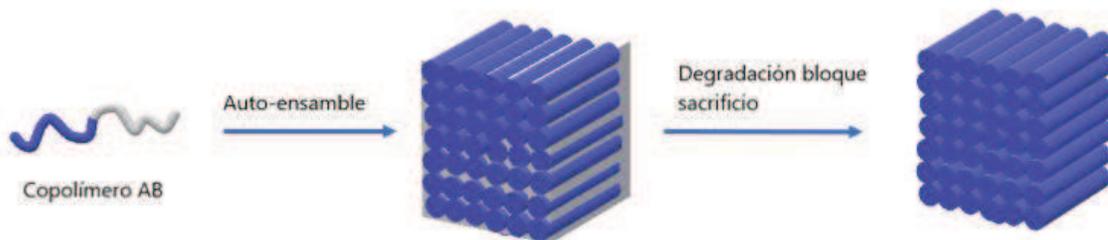


Figura 2. Formación de materiales porosos mediante copolímeros en bloque.

También existe otra metodología en la cual no es necesario utilizar un bloque de sacrificio, el método llamado morfología inducida por hinchamiento (“swelling-induced morphology reconstruction”). En esta técnica se utiliza un disolvente que produce el hinchamiento de uno de los bloques. Para esta técnica se utilizan copolímeros con bloques anfífilos y asimétricos (diferentes grados de polimerización en cada homobloque), en donde el bloque minoritario es selectivamente hinchado y sufre una deformación en comparación con el bloque mayoritario que no se hincha, o se hincha en menor proporción; generalmente se utiliza poliestireno como bloque mayoritario. Este proceso se realiza a temperaturas por debajo de la  $T_g$ , posteriormente se evapora el disolvente, lo que produce que los microdominios colapsen y den paso a la formación de la porosidad (figura 3).

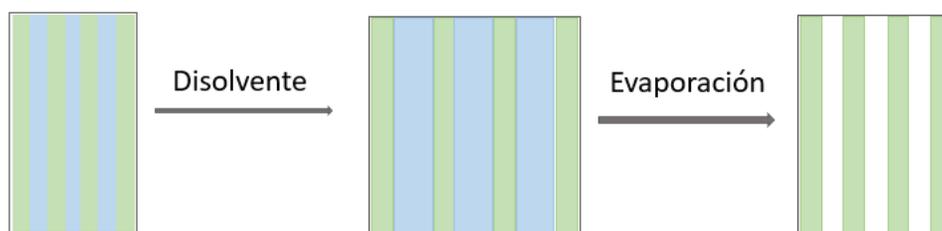


Figura 3. Morfología inducida por hinchamiento.

Empleando copolímeros anfífilos en bloque también es posible la formación de vesículas. La vesícula del copolímero se forma cuando el copolímero es disuelto en un disolvente orgánico y posteriormente se agrega otro disolvente en el cual uno de los componentes del polímero es insoluble (en algunos casos agua). Las partes

hidrófobas e hidrófilas se acomodan de acuerdo a su interacción con el disolvente por lo que el copolímero forma una vesícula (figura 4) <sup>12</sup>.

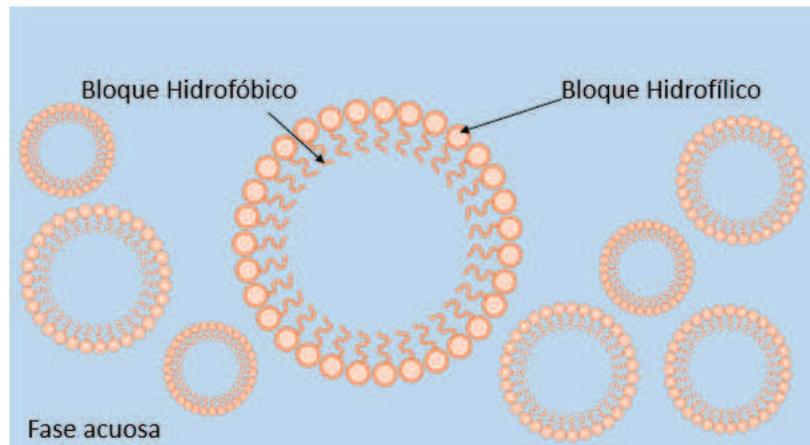


Figura 4. Vesículas formadas mediante copolímeros en bloque.

### 1.2.3 Copolímeros empleados para la síntesis de materiales mesoporosos

Los copolímeros en bloque pueden sintetizarse mediante diversas técnicas como la polimerización secuencial, el uso de macroiniciadores o la unión de polímeros a través de reacciones de acoplamiento<sup>13</sup>. Estas estrategias permiten utilizar diferentes monómeros, los cuales pueden ser polimerizados mediante una amplia variedad de métodos. Además, en función del método empleado, los copolímeros resultantes pueden tener diversas arquitecturas, como bloques lineales, alternados, tipo peine, en forma de estrella, entre otras, y es posible obtenerlos con distintas composiciones según las necesidades específicas.

Mediante el uso de una amplia variedad de monómeros y copolímeros, los polímeros mesoporosos encuentran aplicación en múltiples áreas. En el caso de los materiales poliméricos mesoporosos empleados para el almacenamiento de energía se emplean materiales que contengan bloques de poli(isopreno) (PI),

poli(etileno), poli(4-vinilpiridina) (P4VP), poli(anilina) (PANI), poli(estireno) (PS) y poli(ácido láctico) (PLA), entre otros.<sup>14,15,16,17.</sup>

La amplia variedad de combinación entre bloques, morfologías, funcionalidades, orientación y aplicaciones; hacen que la investigación de los materiales poliméricos mesoporos sea un interesante y amplio campo de investigación.

#### 1.2.4 Bloques de sacrificio

La selección del bloque de sacrificio depende de la aplicación específica para la cual será utilizado. Por ejemplo, en materiales biomédicos, es crucial emplear bloques que puedan degradarse bajo condiciones controladas, como en presencia de agua, a un pH determinado o a una temperatura específica. Además, los productos de su degradación deben ser biocompatibles y no tóxicos para evitar efectos adversos en su entorno de aplicación.

En otras aplicaciones, como la síntesis de materiales inorgánicos mesoporosos, los bloques utilizados como plantillas son seleccionadas con base en su capacidad para resistir temperaturas elevadas o solventes agresivos durante el proceso de fabricación. Esto asegura que el material inorgánico final mantenga la estructura deseada después de eliminar el bloque de sacrificio.

Por esta razón, el bloque de sacrificio determina la facilidad o complejidad con la que será eliminado del material final. Su remoción puede lograrse mediante diversos métodos, que van desde el uso de agua o soluciones ácidas o básicas, hasta la aplicación de altas temperaturas durante procesos de calcinación. La elección adecuada del bloque de sacrificio es clave para garantizar que el procedimiento sea eficiente y que el material resultante mantenga sus propiedades estructurales y funcionales.

Entre los bloques de sacrificio que pueden degradarse con facilidad se encuentran el polivinil alcohol (PVA), polietilenglicol (PEG), poli(ácido láctico) (PLA),

policaprolactona (PCL) y poliácido glicólico (PGA). Estos polímeros pueden eliminarse mediante métodos simples, como el uso de agua, soluciones ácidas o básicas diluidas, o temperaturas bajas.

Por otro lado, bloques como el poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), polibutadieno (PB), polidimetilsiloxano (PDMS), polisopreno (PI) y polivinilpirrolidona (PVP) requieren el uso de disolventes orgánicos más agresivos, como tetrahidrofurano, acetona, hexano, tolueno o cloroformo, para ser removidos.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los métodos de degradación empleados para algunos de estos polímeros<sup>18,19,20,21,22,23</sup> destacando las condiciones necesarias para su eliminación en diferentes aplicaciones.

*Tabla 1. Homopolímeros empleados como bloques de sacrificio y sus métodos de eliminación.*

Polímero	Solventes	Ácidos	Bases	Temperatura	Radiación o UV
Polivinil alcohol (PVA)	Agua	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ácido acético	NaOH, KOH,	250-300 ° C	Sí
Poli(etilenglicol) (PEG)	Agua, etanol, isopropanol	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (concentrados)	NaCl (concentrado)	40-60 ° C	No
Poli(ácido láctico) (PLA)	Agua	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ácido acético (baja concentración)	NaOH, KOH, otras bases (baja concentración)	60-80 ° C	Sí
Policaprolactona (PCL)	Agua	HCl (concentrado)	NaOH (concentrado)	20-300 ° C	Sí
Poliestireno (PS)	No	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	No	200-300 ° C	Sí
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Acetona, metanol, cloroformo, tolueno	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl, NaOH, KOH, NH <sub>3</sub> ,	400-500 ° C	Sí

Polibutadieno (PB)	Ozono	No	No	200-300 ° C	Sí
Polidimetilsiloxano (PDMS)	Acetona, hexano, tolueno, xileno	HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	500-700 ° C	No
Polisopreno (PI)	Hexano, tolueno, cloroformo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH, KOH	400-800 ° C	
Polivinil 2-pirrolidona (P2VP)	Agua, acetona, metanol, DMSO	HCl	NaOH, KOH, NH <sub>3</sub>	300-500 ° C	No

### 1.2.5 Poli(ácido láctico) como bloque de sacrificio

El poli(ácido láctico) (PLA) es un material de sacrificio sumamente atractivo, ya que su monómero proviene de fuentes naturales como el almidón de maíz, el trigo o mediante la fermentación de la caña de azúcar<sup>24</sup>. Este polímero destaca por ser biodegradable y biocompatible, debido a que su descomposición genera un producto no tóxico (ácido láctico), lo cual lo hace ideal para aplicaciones biomédicas y alimenticias.<sup>25</sup>.

Otra característica que lo hace especialmente atractivo es la facilidad con la que puede ser degradado. El PLA se hidroliza fácilmente en contacto con la humedad, iniciando su descomposición. Su eliminación suele realizarse mediante el uso de una solución de hidróxido de sodio en metanol.

### 1.2.6 Poli(estireno) como bloque estable

El poliestireno es una excelente opción como bloque estable debido a que posee una gran estabilidad térmica y química. Es resistente a una gran variedad de solventes y puede ser procesado mediante una gran variedad de técnicas. Es un termoplástico ampliamente utilizado en dispositivos electrónicos debido a que forma estructuras porosas estables que permiten el flujo de gases, líquidos o iones.

Es por las razones antes mencionadas la elección de estos dos polímeros para este proyecto. En donde se busca un material estable que pueda permanecer sin afectaciones después de la eliminación del bloque de lactida para dar paso a la formación de los mesoporos. También considerando que las condiciones de eliminación del bloque de lactida son relativamente sencillas y es un material biodegradable.

### 1.3 Segregación de fases

Debido a la diferencia en propiedades químicas de los homobloques del copolímero estos presentan incompatibilidad entre los distintos segmentos que lo componen lo que genera una microseparación de fases en un intervalo de entre 50 a 1000 Å<sup>26</sup>, sin embargo, las uniones covalentes que existen entre ellos limitan una separación macroscópica. A bajas temperaturas la mayoría de los copolímeros presentan microdominios ordenados debido a la incompatibilidad de sus componentes y al aumentar la temperatura esta incompatibilidad disminuye<sup>27</sup>. Existe una temperatura crítica a la cual ocurre la transición entre el orden y el desorden del copolímero, dicha temperatura es nombrada temperatura de transición de orden y desorden ( $T_{ODT}$ ). Esta temperatura depende de la interacción entre los componentes del copolímero, el peso molecular de los bloques y su composición.

La microseparación de fases genera que los copolímeros puedan adquirir distintas morfologías, estas morfologías están controladas por tres parámetros que son:

- Fracción volumen ( $\phi$ )
- Grado de polimerización volumétrica (N)
- Parámetro de interacción ( $\chi$ ) de Flory-Huggins.

En donde la fracción volumen corresponde a la fracción del polímero B sobre una matriz de polímero A y se calcula de acuerdo a la ecuación 1, el grado de polimerización N se refiere al grado de polimerización en número, y se calcula mediante la relación de la concentración del monómero y la concentración del

iniciador (ecuación 2). El parámetro de interacción  $\chi$  de Flory-Huggins describe el costo energético que provoca que los segmentos se mantengan unidos. El parámetro de interacción  $\chi$  se ve afectado por la temperatura, debido a que es inversamente proporcional a esta (ecuación 3), A y B son constantes y en la literatura existen tablas ya reportadas para los valores de los parámetros.

$$\Phi_{PLA} = \frac{PM_{bloque A}/\rho_{bloque A}}{PM_{bloque A}/\rho_{bloque A} + PM_{bloque B}/\rho_{bloque B}} \quad \text{Ecuación 1.}$$

$$N = \frac{[M]}{[U]_0} \quad \text{Ecuación 2.}$$

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad \text{Ecuación 3.}$$

## 1.4 Morfologías de los microdominios

En el caso de copolímeros en bloque del tipo AB estos pueden adquirir distintas morfologías como lo son esferas, cilindros hexagonales, giroides o lamelas (figura 5). En el caso de fracciones en volumen  $\phi=0.5$  se presentan estructuras lamelares, al aumentar la asimetría se forman cilindros hexagonales y esferas (cúbica centrada en el cuerpo); mientras que los copolímeros con morfologías entre hexagonales y lamelares cerca de su  $T_{ODT}$  forman giroides. La morfología de los copolímeros puede ser predicha mediante un diagrama de fases en donde se grafica el producto de  $\chi N$  contra la fracción volumen del copolímero  $\phi$ .

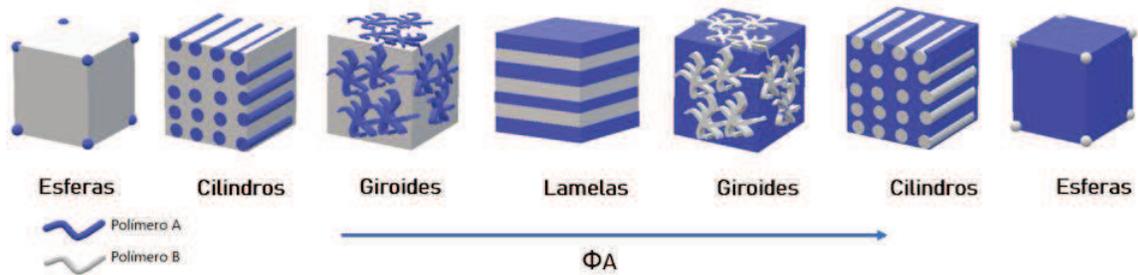


Figura 5. Morfologías copolímero AB.

## 1.5 Orientación de los microdominios

Como se mencionó con anterioridad las fases de los copolímeros en bloque se encuentran en desorden. Para poder obtener estructuras organizadas es necesario permitir el reacomodo de dichos microdominios. Esta orientación puede ser mediante el uso de fuerzas externas como pueden ser: campos eléctricos<sup>28</sup>, campos magnéticos<sup>29</sup>, esfuerzos de corte<sup>30</sup>, gradientes de temperatura<sup>31</sup> o mediante el uso de solventes (Solvent Vapor Annealing)<sup>32</sup>.

### 1.5.1 Orientación mediante esfuerzos de corte

En la orientación mediante esfuerzos de corte se aplica una fuerza constante oscilatoria, unidireccional o bidireccional, elongación, compresión a los copolímeros en estado fundido o en solución para propiciar la orientación de los microdominios<sup>30, 33</sup>.

### 1.5.2 Orientación campos eléctricos o magnéticos

En el caso de los campos eléctricos o magnéticos aplicados estos orientan los microdominios en dirección paralela al campo aplicado, para el caso de

polímeros muy viscosos dicho método puede ser utilizado en solución, para facilitar la orientación.

### 1.5.3 Orientación térmica

En este método de orientación, el copolímero es calentado durante cierto tiempo por encima de la temperatura de transición vítrea del bloque de mayor  $T_g$ , pero por debajo de la temperatura orden-desorden  $T_{ODT}$  del copolímero en bloque. El material a segregar se coloca en un dispositivo termostataado como en el mostrado en la figura 6 en donde se calienta, después, con ayuda de un pistón se aplica una fuerza constante. El espécimen es enfriado a temperatura ambiente manteniendo dicha presión, después es colocado, en una estufa a vacío a una temperatura cercana a la  $T_{ODT}$ ; los tiempos de orientación pueden ser de horas a días. La temperatura permite la movilidad de las cadenas, lo que les permite alcanzar su estado de mínima energía. Los copolímeros con valores de  $\chi$  grandes o pesos moleculares altos presentan mayor dificultad para orientarse mediante esta técnica, debido a que el tiempo de orientación necesario es mayor y pueden presentar cierta degradación por efecto de la temperatura.

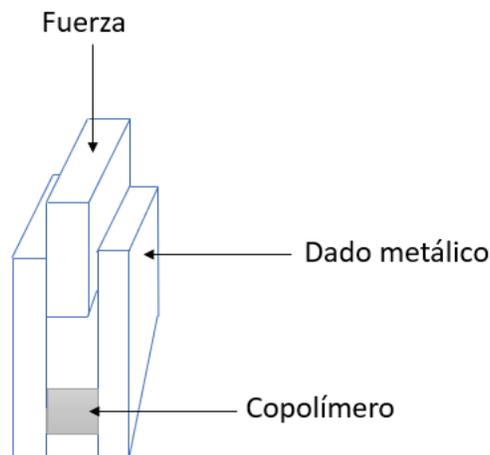


Figura 6. Representación de la orientación mecánica utilizando un dado metálico.

### 1.5.4 Orientación por vapor de solvente (Solvent Vapor Annealing)

El principio básico de este método consiste en exponer películas delgadas del copolímero al vapor de uno o más disolventes (figura 7). En estas condiciones, debido a la diferencia en solubilidad de los homobloques, el material que es más afín al disolvente absorbe el vapor lo que permite que la  $T_g$  del copolímero disminuya, favoreciendo el aumento de la movilidad de sus cadenas lo que promueve que los bloques se orienten <sup>32</sup>. Esta técnica es afectada por diversos factores como son: las propiedades químicas de los homobloques, la distribución y peso molecular de cada homobloque, la presión de vapor del disolvente empleado, el tiempo de orientación y la forma de depositar la muestra <sup>34, 35, 36</sup>.

Esta técnica tiene como ventaja que la orientación es más rápida en comparación con la orientación térmica, y se pueden utilizar copolímeros sensibles a la degradación por efecto de la temperatura.

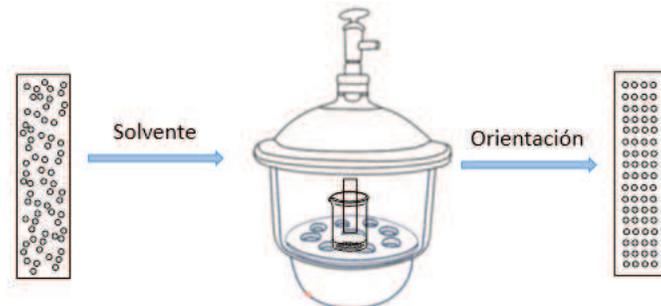


Figura 7. Representación de la orientación con vapor de solvente.

### 1.6 Trabajos previos de copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) PS-PLA

En 2001 Zaluski y colaboradores <sup>37,38</sup> realizaron una copolimerización en masa a partir de un macromonomero de poliestireno que poseía una terminación OH obtenida mediante polimerización aniónica, y mediante su copolimerización con un macroiniciador de poliácido láctico obtuvieron cilindros desordenados dentro de la matriz de poliestireno. Estos cilindros se orientaron mediante la aplicación de un esfuerzo de corte sinusoidal, y después de la eliminación del bloque de PLA

obtuvieron un material poroso con diámetros de 16 nm y una distancia de centro a centro de 32 nm que mantenían la funcionalidad OH del macroiniciador dentro de los poros.

En 2005 Leiston-Belanger y colaboradores<sup>39</sup> desarrollaron un copolímero poli[(estireno)-*r*-(benzociclobuteno)]-*b*-poli(ácido láctico) que fue empleado en la obtención de polímeros mesoporos. En este trabajo, se reporta la reacción al azar de estireno y 4-ciclobutanestireno mediante la polimerización radicalica controlada mediada por nitroxidos. Seguido de la copolimerización de este macroiniciador por apertura de anillo, con D-L-lactida, obteniendo el copolímero en bloque poli[(estireno)-*r*-(BCB)]-*b*-poli(ácido láctico). Este material fue empleado en la preparación de películas que fueron orientadas mediante un proceso de templado (annealing), después se entrecruzó el bloque de poli(estireno) mediante la termólisis del grupo 4-ciclobutilo. Concluyendo con la eliminación del bloque de PLA obteniendo una película con poros con diámetros de 10-14 nm.

El grupo de trabajo del doctor Daniel Grande, ha trabajado en el desarrollo de materiales mesoporosos a partir de materiales poliestireno-poliláctico, Grande y colaboradores<sup>40</sup> sintetizaron copolímeros PS-*b*-PLA con una unión carboxilica (figura 8a). Mediante la hidrólisis para eliminar el bloque de PLA, el grupo carboxílico también se hidrolizó dando paso a la formación de un ácido carboxílico. Obteniendo materiales mesoporosos, con tamaños nanométricos de entre 10 y 30 nm (figura 8b) con ácidos carboxílicos como unión entre bloques.

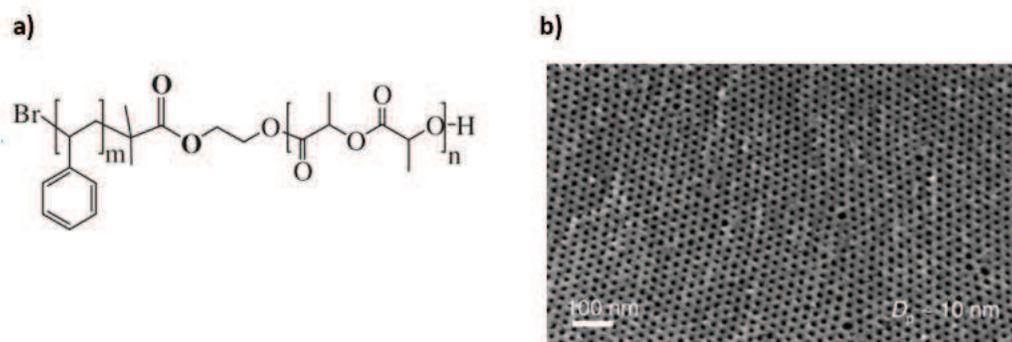


Figura 8. a) Copolímero PS-*b*-PLA con la unión carboxilo, b) Micrografía SEM del material obtenido.

En 2015 Le Droumaguet y colaboradores <sup>41</sup> sintetizaron copolímeros PS-*b*-PLA con una unión disulfuro (figura 9a), que se utilizó para realizar funcionalizaciones tiol-éne para introducir un alilo terminal, obteniendo un material ordenado con un diámetro de poro de 10 nm utilizando una orientación mecánica (figura 9b).

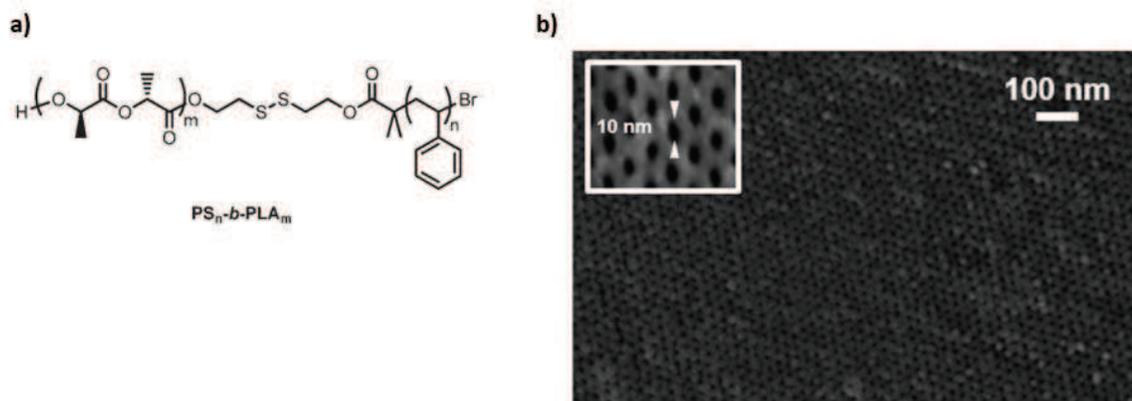


Figura 9. a) Copolímero PS-*b*-PLA con unión disulfuro, b) Micrografía SEM del copolímero orientado.

En 2017 Poupart <sup>42</sup> desarrolló copolímeros PS-*b*-PLA con una unión acetal (figura 10a), después de la eliminación básica del bloque de PLA, se transformó la unión acetal a un aldehído para después, orientarse mediante la exposición de vapor de solvente. Finalmente obtuvieron materiales microporosos (figura 10b) donde inmovilizaron nanopartículas de oro, para que el material fuera utilizado en sistemas catalíticos.

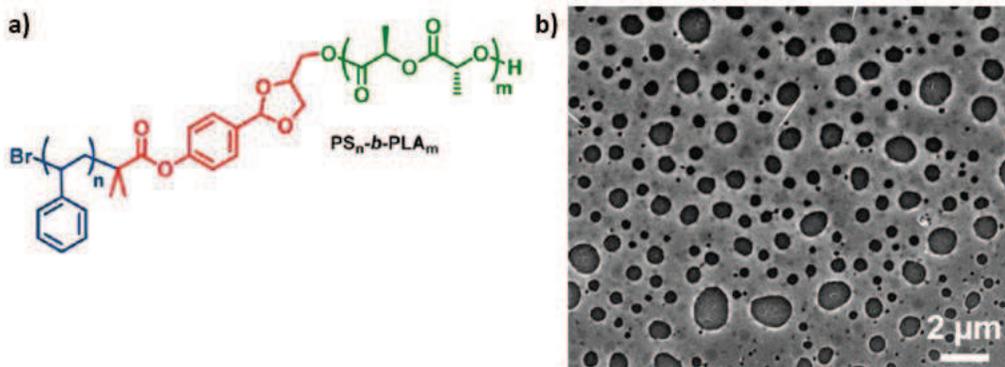


Figura 10. a) Copolímero PS-*b*-PLA con unión acetal, b) Microscopia SEM del material obtenido.

El grupo de trabajo del doctor Luis Elizalde en colaboración con el doctor Daniel Grande continuaron con el desarrollo de estos materiales. En 2016 Arredondo<sup>43</sup> sintetizó un copolímero poli(4-cianoestireno-co-estireno)-poliláctico. En donde el grupo ciano fue transformado a un grupo imidazol (figura 11a). Los materiales fueron orientados mediante un dado mecánico, al final obtuvieron un material nanoporoso con funcionalidad con imidazolinas (figura 11b).

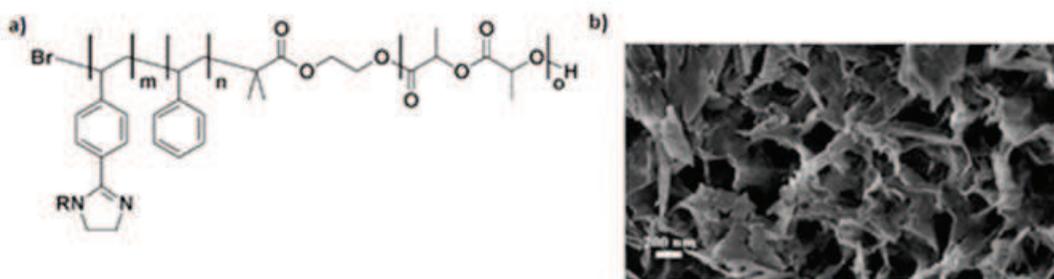


Figura 11. a) Copolímero PS-*b*-PLA, b) Microscopia SEM del material obtenido.

En 2021 Trejo<sup>44</sup> trabajó en el desarrolló de materiales poli(ácido láctico)-*b*-poli(4-azidoestireno-co-estireno), funcionalizados con *p*-tolilacetileno y 3-butin-2-ol (figura 12a), los materiales fueron orientados utilizando vapor de solvente (figura 12b), obteniendo poros en un rango de 100 nm hasta 1 μm.

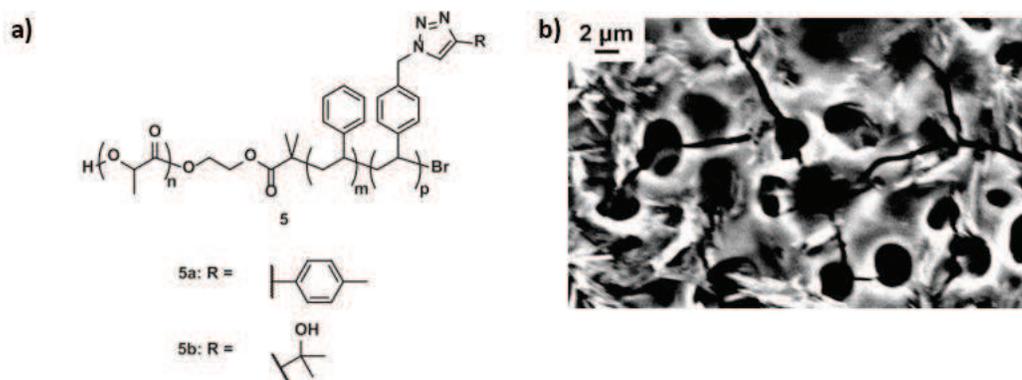


Figura 12. a) Copolímero poli(D-L-ácido láctico)-b-poli(4-azidoestireno-co-estireno) funcionalizado, b) Micrografía del material orientado con vapor.

También dentro del grupo de trabajo Asunción Yescas estudió el desarrollo de materiales mesoporosos a partir de copolímeros poli(dimetilsiloxano)-poli(estireno) PDMS-PS y poli(dimetilsiloxano)-poli(metil metacrilato) (PDMS-PMMA) funcionalizados con grupos azido y, mediante química click fueron funcionalizados con distintos acetilenos. Estos materiales fueron orientados térmicamente, seguido de la eliminación de los bloques de sacrificio con ácido fluorhídrico. Adicionalmente se utilizó la segregación de fases no inducidas por solvente (SNIPS) obteniendo materiales porosos con capacidad para ser empleados como plantillas en la obtención de nanopartículas de ciertos metales, debido a la capacidad de acomplejamiento de los materiales con metales.

Existen otros trabajos reportados con estos copolímeros para la síntesis de nanotubos de carbono, nanoesferas para síntesis de nanopartículas<sup>45,46,47,48</sup> o con otros co-monómeros<sup>49,50, 51</sup>. Dentro de la búsqueda de materiales mesoporosos que tengan un carácter conductor se han publicado trabajos como el de Crossland y colaboradores<sup>52</sup> que desarrollaron una película semiconductor a partir de un copolímero 4-fluoroestireno-lactida con morfología giroide para la fabricación de celdas solares. Crossland<sup>53</sup> también desarrolló una película conductora mesoporosa utilizando grupos laterales trifenilamina dentro del bloque de PS. Esto es algo que nuestro grupo de trabajo busca explorar, la introducción de grupos dentro de los bloques que permitan la conducción en los materiales mesoporosos.

## 1.7 Química Click

Como se mencionó anteriormente, es importante el desarrollo de materiales mesoporosos con distintas funcionalidades que le provean distintas características al material. Esta funcionalidad puede ser incorporada en el material mediante química click. El concepto fue desarrollado en 2001 por Kolb y Sharpless <sup>54</sup>, y se define como la adición de heteroátomos en enlaces carbono-carbono C-X-C (X=N, O, S), dichas reacciones producen altos rendimientos y generan subproductos que pueden ser purificados por métodos no cromatográficos como cristalización y destilación. Las reacciones Click son reacciones basadas en la naturaleza en donde se forman sistemas sumamente complejos (proteínas) a partir de pequeñas unidades (aminoácidos) mediante reacciones orgánicas altamente sencillas y eficientes <sup>55</sup>. Este tipo de reacciones se pueden dividir en cuatro casos, como se muestra en la figura 13:

- **Sustituciones nucleofílicas mediante apertura de anillo**  
Son sustituciones nucleofílicas que involucran anillos heterocíclicos tensionados como epóxidos, aziridinas, sulfatos, iones aziridinius e iones episulfonios.
- **No aldólicas**  
Dentro de este tipo de reacciones se encuentran la formación de ureas, tioureas, heterociclos aromáticos, oxiamin ésteres, 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**

Reacciones de Cicloadición como las 1,3-dipolar o las reacciones Diels-Alder. Son reacciones catalizadas con Cu(I) (Huisgen) en donde se introducen azidas y alquinos a compuestos orgánicos. Las cicloadiciones de azidas-alquinos catalizadas con cobre (CuAAC) son las más utilizadas en química click.

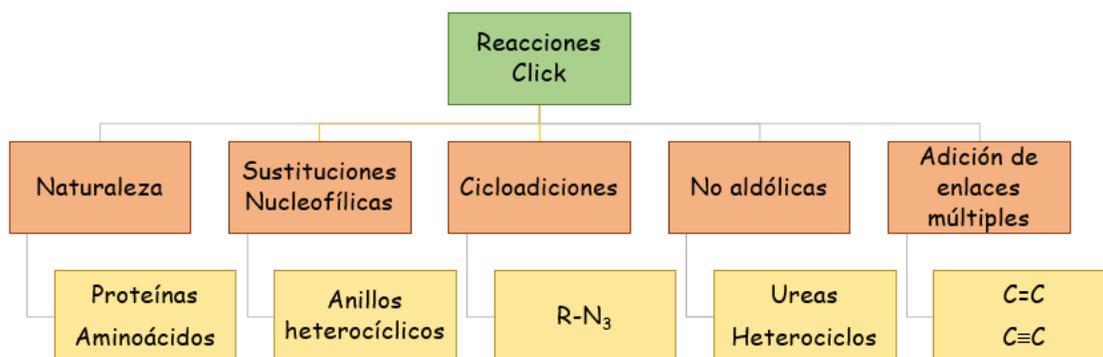


Figura 13. Tipos de reacciones Click.

## 1.8 Triazoles

Los triazoles son anillos de cinco miembros que contienen tres átomos de nitrógeno, estos anillos son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica debido a su utilidad en moléculas anticancerígenas, antituberculosas, antifúngicas, antibacterianas, etc<sup>56</sup>. Estos grupos tienen una gran estabilidad debido a que su formación es irreversible; son grupos que poseen una gran estabilidad a la hidrólisis. Existen dos tipos de triazoles: los 1,2,3-triazoles (figura 14a) y los 1,2,4-triazoles (figura 14b).

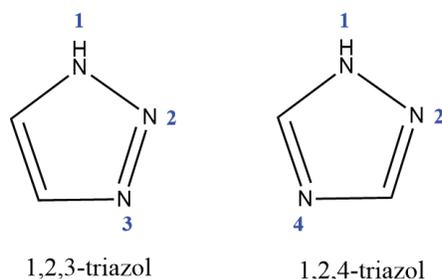


Figura 14. Tipos de triazoles.

Para la preparación de los 1,2,4-triazoles existen dos formas de síntesis como la reacción de ciclación de Einhorn-Brunner (figura 15) en donde el 1,2,4-triazol se sintetiza a partir de un alquil hidrazina y una imida.

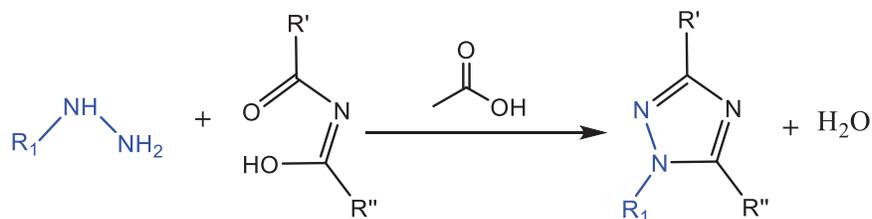


Figura 15. Reacción de Einhorn-Brunner.

La otra forma de sintetizar el 1,2,4-triazol es mediante la ciclación de Pellizzari (figura 16) a partir de un hidrazida de acilo y una amida.

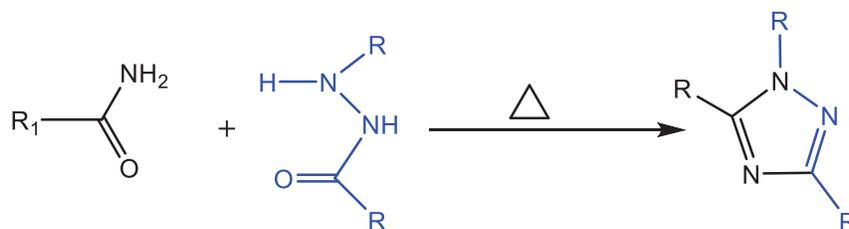


Figura 16. Reacción de Pellizzari.

Para la formación de los 1,2,3-triazoles estos pueden ser sintetizados mediante 3 formas, como se muestra en la figura 17. Mediante la cicloadición de Hiusgen que da paso a la formación de los isómeros 1,4 y 1,5. Mediante la Cicloadición catalizada con  $\text{Cu}^1$  también llamada CuAAC (Copper Azide-Alkyne Cycloadditions) que es estereoespecífica y da paso a la formación del isómero 1,4. Y mediante la Cicloadición catalizada con Rutenio que da paso a la formación del isómero 1,5. Las cicloadiciones de Hiusgen son reacciones lentas y requieren de altas temperaturas. Mientras que las cicloadiciones catalizadas con cobre se pueden realizar a temperatura ambiente y en solventes polares (incluso agua).

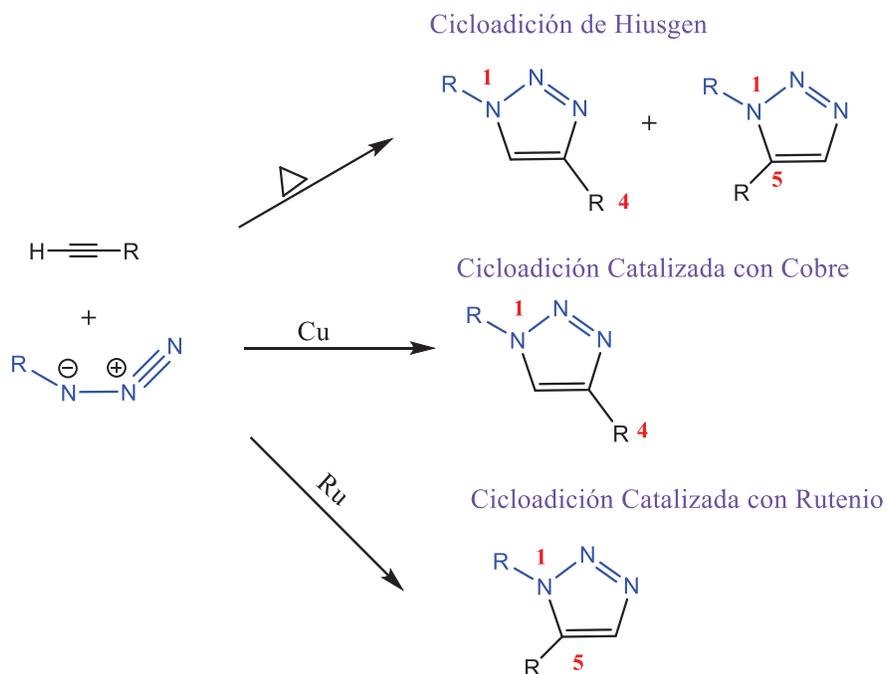


Figura 17. Tipos de Cicloadiciones.

Los triazoles son bases de Lewis capaces de coordinar cationes metálicos y pueden acomplejar aniones mediante la formación de enlaces de coordinación entre el par de electrones no apareados presentes en los átomos de nitrógeno y los orbitales d presentes en los metales. Cuando el anillo sufre una desprotonación se genera un poderoso carbanión capaz de donar electrones. Los 1,2,3-triazoles se pueden coordinar de 5 formas distintas <sup>57</sup>, como se aprecia en la figura 18: a) cuando están en su forma protonada actúan como ligantes dinucleares y b) cuando están desprotonados actuando como ligantes dinucleados o trinucleados.

a) Protonados



b) Desprotonados

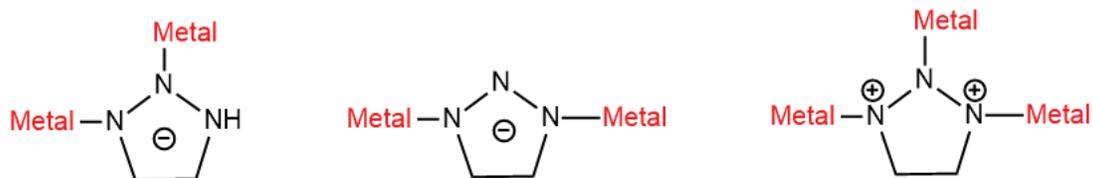
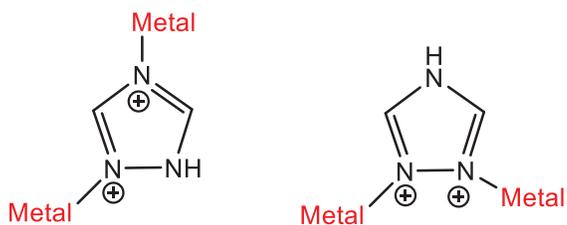


Figura 18. Formas de coordinación del 1,2,3-triazol con los metales.

Los 1,2,4-triazoles también se pueden coordinar en 5 formas distintas <sup>57</sup> (figura 19): a) en su forma protonada como ligante dinucleado y b) en su forma desprotonada como ligantes dinucleares o trinucleares.

a) Protonados



b) Desprotonados

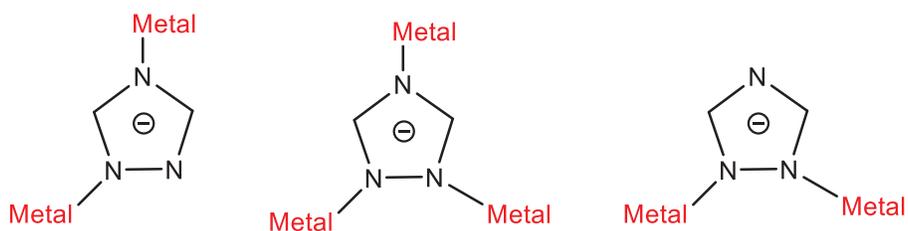


Figura 19. Formas de coordinación del 1,2,4-triazol con los metales.

Para la formación de los mesoporos utilizando copolímeros en bloque es necesario obtener copolímeros con composiciones controladas, pesos moleculares y arquitecturas definidas mediante métodos de polimerizaciones controladas o vivientes.

## 1.9 Polimerizaciones radicáticas desactivadas reversiblemente

Anteriormente se utilizaba el término de polimerización viviente para describir a todo aquel tipo de polimerizaciones en las cuales se presentará una desactivación momentánea de la polimerización que le permitiera un mejor “control” sobre la reacción. Esto era incorrecto debido a que el término de polimerización viviente describía un tipo de polimerización en la cual no existían reacciones de terminación o transferencia. El término viviente fue creado para describir a un tipo de polimerización en la cual no existía terminación, es decir que, al añadir más monómero a la reacción ésta siempre continuaría. Esto es imposible lograr en todos los tipos de polimerizaciones radicáticas ya que debemos recordar que la terminación siempre existirá, ya sea en una baja o alta proporción. Por lo que las únicas polimerizaciones que pueden ser llamadas vivientes, son las aniónicas. Posteriormente, se decidió emplear el término Polimerización Radicática Controlada (CRP) para describir a una variedad de polimerizaciones radicáticas sobre las cuales se podía tener control en la activación/desactivación de especies radicáticas que resultaba en que las macromoléculas obtenidas tuvieran dispersidades controladas, menores a 1.5 ( $\bar{M}_w < 1.5$ ). Sin embargo, se continuaba utilizando el término de polimerizaciones vivientes y radicáticas controladas de manera indistinta.

Es por esto que en 2010 la IUPAC decide introducir el término de polimerización radicática desactivada reversiblemente, RDRP por sus siglas en inglés (Reversible Deactivation Radical Polymerization)<sup>58</sup>, debido a que el término describe mejor el mecanismo de estas polimerizaciones radicáticas. La polimerización radicática desactivada reversiblemente es una polimerización radicática controlada mediante la desactivación reversible de la cadena polimérica

en crecimiento, la cual entra en un estado “durmiente” y mediante la interacción con otro compuesto, esta se reactiva y continúa la adición de monómero. Cabe mencionar que en cada reactivación las unidades monoméricas agregadas a la cadena son pocas debido a que el tiempo en el que las cadenas permanecen activas es corto resultando en procesos de polimerización lentos que pueden ir de horas a incluso días. La iniciación de las especies durmientes debe ser rápida para asegurar que todas las cadenas se reactiven al mismo tiempo, y al estar activas durante cortos periodos esto disminuye la posibilidad de que estas terminen entre sí resultando en distribuciones moleculares estrechas. Cabe mencionar que al ser una polimerización radicalica están presentes reacciones de terminación, sin embargo, la fracción de cadenas terminadas oscila entre el 1 y 10 %<sup>59, 60</sup>.

Las RDRP se pueden ejecutar en una gran diversidad de medios (masa, solución, coloides, sistemas de flujo continuo, etc) así como en una gran variedad de disolventes (próticos, apróticos, agua, líquidos iónicos y CO<sub>2</sub> supercrítico). Sin embargo, es necesario considerar que al tratarse de reacciones con radicales libres son mecanismos sensibles al O<sub>2</sub> y aunque son un poco más tolerantes en las condiciones de reacción, requieren de sistemas desgasificados.

Mediante RDRP es posible polimerizar una gran variedad de monómeros vinílicos (estireno, metacrilatos, acrilatos, vinil ésteres, etc.) con una gran variedad de funcionalidades (ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres y aminas secundarias y terciarias). Además, pueden emplear una gran variedad de iniciadores que pueden ser activados térmicamente, electroquímicamente, mecánicamente, enzimáticamente o fotoquímicamente<sup>61</sup>. Mediante este tipo de polimerizaciones es posible lograr una gran variedad de morfologías (lineales, ramificadas, estrellas, peine, etc.) con distintas composiciones (bloque, gradientes, alternadas y al azar). Pero una de las características que hacen a este tipo de polimerizaciones ampliamente atractivas, es la posibilidad de introducir una gran diversidad de funcionalidades. Al ser posible la modificación de la funcionalidad final de las cadenas, permite que estos materiales encuentren aplicaciones en muy diversos campos del conocimiento.

Este tipo de polimerizaciones comenzó a mediados de los 80's con el desarrollo de la polimerización mediada por nitroxidos, NMP, por sus siglas en inglés (Nitroxide Mediated Polymerization), este tipo de polimerizaciones se catalogan como polimerizaciones mediadas por radicales estables SRMP (Stable-Radical-Mediated Polymerization). Después continuó a finales de los 90's con el desarrollo de la polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP, por sus siglas en inglés (Atom Transfer Radical Polymerization) y con la polimerización reversible por adición-fragmentación con agentes de transferencia de cadena, RAFT, por sus siglas en inglés (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer). Siendo estas dos últimas de las más utilizadas en la actualidad <sup>61</sup>.

### 1.9.1 Polimerizaciones Mediadas por Nitroxidos (NMP)

Esta técnica de polimerización fue desarrollada por Solomon, Rizzardo y colaboradores en 1985. Esta técnica de polimerización radicalica se realiza a altas temperaturas (100-130 °C), en la cual el control lo provee la desactivación reversible de las cadenas en crecimiento al reaccionar con un nitroxido. La IUPAC ha sugerido el uso del término polimerización radicalica moderada por aminoxilo AMRP (Aminoxyl-Mediated Radical Polymerization) <sup>62</sup>, debido a que el grupo aminoxilo (C-ON) y este es el encargado de controlar la reacción.

La polimerización está compuesta por: un radical iniciador (I), monómero (M) y un radical nitroxido (R) que es el encargado de atrapar las especies radicalicas intermedias. Para la iniciación se pueden utilizar sistemas de iniciación bimoleculares y unimoleculares. Los sistemas de iniciación bimoleculares emplean un iniciador radicalico, que puede ser AIBN o BPO (peróxido de benzoilo), y un radical aminoxilo. En donde los radicales libres inician la reacción con el monómero, mientras que el aminoxilo es el encargado de reaccionar con las cadenas en crecimiento estableciendo un equilibrio entre las especies activas y durmientes. Mientras que en los sistemas de iniciación unimoleculares solo se emplea un aminoxilo que al incrementar la temperatura genera dos radicales distintos. El

radical altamente reactivo inicia la polimerización, mientras que el radical poco reactivo solo es capaz de reaccionar con las cadenas en crecimiento controlando así el equilibrio de activación/desactivación. La figura 20 muestra los agentes de control más empleados.

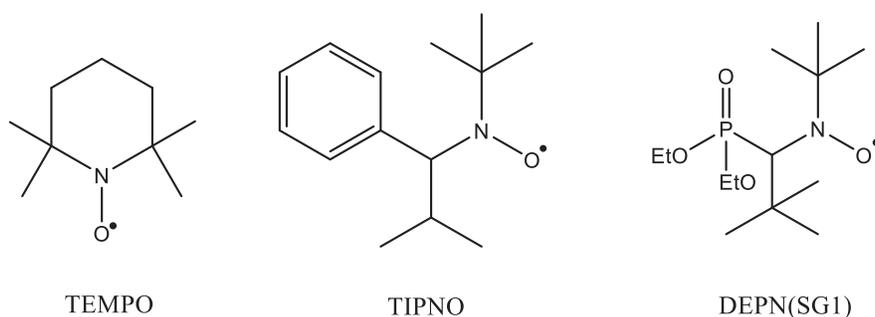


Figura 20. Radicales más empleados en AMRP.

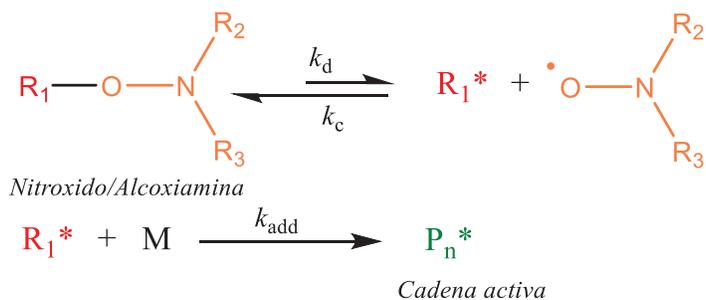
Dentro de los monómeros que se pueden polimerizar se encuentran el estireno y sus derivados, vinilpiridinas, acrílicos, metacrilatos, acrilonitrilo, butadieno e isopreno.

### 1.9.1.2 Mecanismo de polimerización

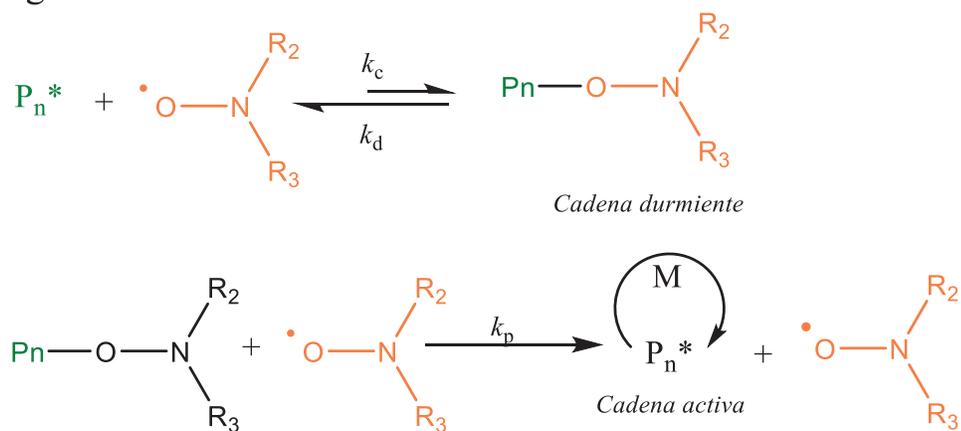
La polimerización inicia con la termólisis del enlace C-O-N de la aminoxilo resultando en la formación de un radical  $R_1^*$  y un radical alcóxiamino ( $*O-N-R_2R_3$ ). Estos radicales pueden recombinarse entre ellos, o pueden reaccionar con el monómero para comenzar una cadena en crecimiento  $P_n^*$ . Las cadenas en crecimiento  $P_n^*$  cuando reaccionan con el radical alcóxiamino ( $*O-N-R_2R_3$ ) se desactivan entrando en un estado durmiente ( $P_n-O-N-R_2R_3$ ). Las cadenas se vuelven a reactivar por efecto de la temperatura generando de nuevo el radical alcóxiamino ( $*O-N-R_2R_3$ ), y el radical polimérico en crecimiento. La terminación entre las cadenas es poco probable debido que los radicales nitróxidos reaccionan a una velocidad mucho más alta que las posibles reacciones de recombinación de radicales. En relación con la reacción por desproporciónación, la probabilidad de

ocurrencia es más elevada a altas conversiones cuando la concentración de monómero es menor. El mecanismo de polimerización se muestra a continuación en la figura 21.

### Iniciación



### Propagación



### Terminación

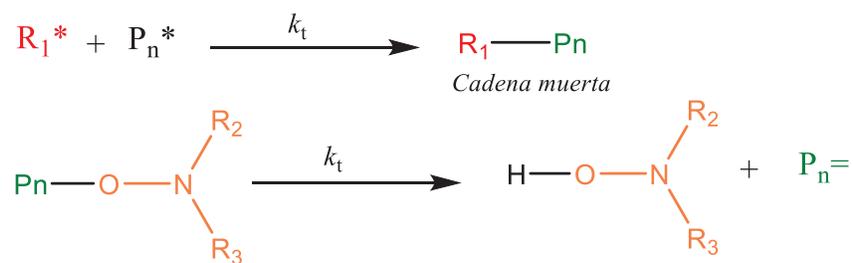


Figura 21. Representación del mecanismo AMRP.

## 1.9.2 Polimerización Reversible por Adición-Fragmentación mediante agentes de transferencia (RAFT)

La polimerización reversible por adición-fragmentación mediante agentes de transferencia fue desarrollada por CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) en 1995 <sup>63,64</sup>. Una de las ventajas de RAFT sobre otros tipos de polimerizaciones RDRP, es que tiene una gran tolerancia a funcionalidades (OH, NR<sub>2</sub>, COOH, CONR<sub>2</sub>) presentes en los monómeros y es posible realizar la polimerización en una gran variedad de solventes y condiciones que van desde los -20 hasta los 150 °C <sup>65,66</sup>.

El éxito en el control de la polimerización recae en el equilibrio entre las especies activas y durmientes mediante el continuo proceso de adición-fragmentación que permite que todas las cadenas crezcan a una velocidad similar. Sus condiciones de reacción son muy parecidas a la polimerización radicalica convencional la diferencia estriba en que se emplean agentes RAFT para proporcionar control sobre la reacción y así obtener distribuciones moleculares estrechas ( $\bar{M}_w \approx 1.1-1.4$ ).

### 1.9.2.1 Iniciadores

Para iniciar la polimerización RAFT se emplean iniciadores radicalicos térmicos (generalmente AIBN), pero también es posible iniciar la polimerización mediante radiación electromagnética, iniciación electroquímica o procesos enzimáticos.

### 1.9.2.2 Monómeros

En esta metodología, los monómeros se clasifican de acuerdo con la reactividad frente a los diversos agentes de control RAFT. Así se propone el concepto de monómeros activos y monómeros menos activos. Dentro de los activos se encuentran el butadieno, isopreno, estireno, vinil piridina, metacrilatos, metacrilamidas y acrilonitrilos. Dentro de los menos activos se encuentran acetato de vinilo, pirrolidona, y alquenos <sup>67</sup>.

### 1.9.2.3 Agentes CTA o agentes RAFT

Son compuestos orgánicos que poseen grupos tiocarbonilos para controlar la reacción, conocidos como agentes CTA (Chain Transfer Agents) o agentes de control RAFT (figura 22). La solubilidad y reactividad de los agentes de control RAFT dependen de los grupos R y Z y como resultado, sus propiedades químicas son más adecuados para ciertos monómeros. El grupo R (grupo saliente) es el encargado de re-iniciar la polimerización y el grupo Z (grupo estabilizador), este el encargado de controlar la reactividad del enlace C=S controlando así la adición de los radicales. Así como la reactividad del agente frente a los diferentes monómeros.

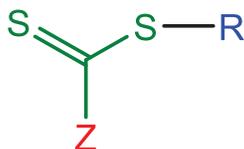


Figura 22. Estructura general de los agentes CTA, o agentes RAFT.

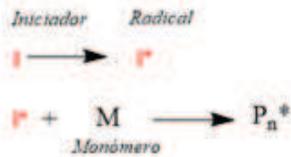
### 1.9.2.4 Mecanismo de polimerización RAFT

La polimerización inicia mediante la generación de radicales libres formados por la descomposición del iniciador, estos radicales libres formados comienzan a reaccionar con el monómero M para la formación de las cadenas en crecimiento  $P_n^*$  que crecen a una velocidad  $k_p$ . Estas cadenas en crecimiento reaccionan con el agente RAFT a una velocidad  $k_{add}$ , generando cadenas durmientes que contienen al grupo tiocarbonilo y liberando al grupo R del agente RAFT a una velocidad  $k_\beta$ . Este grupo R reacciona con otras unidades monoméricas a una velocidad  $k_i$  generando cadenas en crecimiento  $P_m^*$ . Cuando las constantes de adición-fragmentación son mayores que las constantes de propagación, solo una unidad monomérica se añade en cada ciclo de reactivación. Las cadenas  $P_n^*$  y  $P_m^*$  se encuentran en un constante equilibrio entre especies propagantes activas y

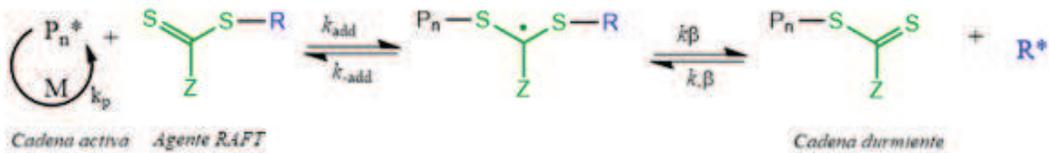
especies propagantes durmientes. Dicho equilibrio les proporciona a las cadenas un crecimiento similar que resulta en dispersidades estrechas.

La polimerización continúa hasta que el monómero se agota, o en su defecto hasta que se detenga la polimerización. El peso molecular aumenta de manera lineal con respecto a la conversión. Las cadenas en crecimiento terminan como en todos los procesos radicálicos, aunque esta terminación de cadenas es en baja proporción, las cadenas  $P_n^*$  y  $P_m^*$  pueden terminar al reaccionar con radicales del iniciador  $I^*$  ó con radicales  $R^*$  del agente RAFT. Al finalizar la polimerización se obtienen cadenas  $\alpha, \omega$  funcionalizadas, las  $\alpha$  funcionalizaciones pueden ser: algunas con el iniciador radicálico empleado y otras con los grupos R del agente RAFT. Mientras que todas las cadenas tienen la misma funcionalización  $\omega$ , es decir los  $Z-C(=S)-S$  del agente RAFT. En la figura 23 se muestra el mecanismo completo de la polimerización.

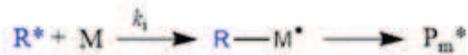
### Iniciación



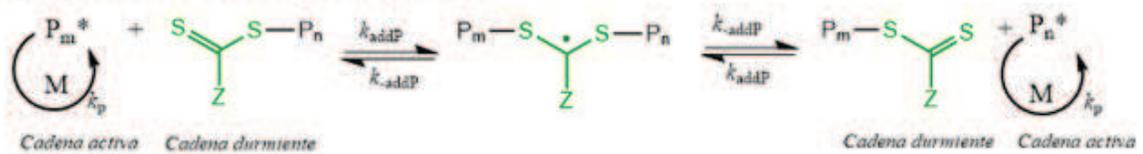
### Transferencia reversible a las cadena/Propagación



### Re-iniciación



### Equilibrio de las cadenas/Propagación



### Terminación



Figura 23. Mecanismo de polimerización RAFT.

## 1.9.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

La polimerización ATRP está basada en la polimerización ATRA (Atom Transfer Radical Addition), la cual genera radicales mediante la transferencia de un átomo de un haluro de alquilo a un complejo metálico. En 1995 Matyjaszewski y Wang<sup>68</sup>, reportaron la polimerización desactivada reversiblemente del estireno empleando un sistema catalítico de cobre. Ese mismo año Kato, Kamigaito, Sawamoto & Higashimuras<sup>69</sup> por su parte, también reportaron la polimerización

desactivada reversiblemente del metilmetacrilato empleando un catalizador de Ru. Estas fueron las bases que sembraron el desarrollo de la polimerización ATRP.

La polimerización ATRP es un proceso radicalico que emplea metales de transición para formar complejos catalíticos que activan y desactivan el crecimiento de las cadenas poliméricas proveyendo así un control sobre la polimerización. Mediante esta técnica es posible sintetizar polímeros con distintas arquitecturas en distintos medios de polimerización (masa, solución o sistemas acuosos) y con una gran variedad de monómeros<sup>70</sup>. Este método provee un excelente control sobre la polimerización esto debido a: i) rápida iniciación, lo que asegura que todas las cadenas crezcan a velocidades similares. ii) la activación intermitente de las especies durmientes a radicales propagantes con una casi inexistente pérdida de radicales mediante terminación radicalica<sup>60</sup>.

### *1.9.3.1 Componentes de la polimerización*

Un sistema de polimerización ATRP consta de 4 elementos principalmente: un haluro de alquilo empleado como iniciador, un metal de transición que pueda oxidarse y reducirse con facilidad, un ligante y monómero<sup>59,71, 72, 73</sup>.

- **Iniciador:** Para iniciar la polimerización se utilizan haluros de alquilo (R-X), pseudo haluros de alquilo (cianuros, cianatos, isocianatos) o macroiniciadores poliméricos que contengan halógenos activos en sus cadenas. Es importante considerar la electronegatividad del átomo de halógeno (I > Br > Cl > F,) ya que afecta la velocidad de la iniciación debido a que durante el primer paso de la reacción ocurre un rompimiento homolítico del enlace halógeno-carbono, esto será afectado por un lado por la electronegatividad del átomo de halógeno además de la estabilidad de los radicales libres formados. Aquí hay que considerar que la estabilidad del radical formado aumenta al aumentar los sustituyentes alquilo. Por lo que los alquilos terciarios serán mejores iniciadores en comparación con los

secundarios y que los primarios<sup>74</sup>. Los haluros de alquilo más utilizados en ATRP son los bromuros de alquilo. Debido a que i) los compuestos Br-Cu<sup>II</sup>/L son mejores desactivadores que los compuestos Cl-Cu<sup>II</sup>/L debido a que el enlace Br es mucho más fuerte comparado con el Cl, por lo que provee un mejor control sobre la polimerización. ii) el Flúor presenta velocidades de activación y desactivación muy lentas <sup>75</sup>. iii) el yodo tiene poca afinidad por las especies con Cu<sup>II</sup>, razón por la cual es difícil que el compuesto entre en su estado desactivado.

- **Catalizador:** El catalizador es uno de los componentes más importantes en la polimerización ATRP debido a que determina la posición del átomo de transferencia, y rige el equilibrio entre las especies durmientes y las especies activas. Son metales de transición, 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. Se pueden emplear complejos de Ti, Mo, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Co, Ni, Pd y Cu <sup>76</sup>, siendo el Cu el mayormente empleado debido a su disponibilidad y precio. Se ha demostrado que los sistemas que utilizan cobre en la polimerización de estirenos, acrilatos, metacrilatos y acrilonitrilos, tienen un buen control sobre la polimerización. Catalizadores a base de rutenio, níquel o aluminio son empleados en la polimerización de metacrilatos, por otro lado, catalizadores de fierro pueden ser empleados en la polimerización de estireno o ésteres metacrilatos. En la mayoría de los casos, el catalizador es empleado en concentraciones del 0.1 al 1 % en relación al monómero <sup>77</sup>.
- **Ligante:** el ligante juega un papel crucial en ATRP ya que además de controlar la solubilidad del complejo en la mezcla de reacción es la pieza clave en la desactivación y reactivación de la reacción de polimerización al controlar el potencial óxido reducción del complejo de metal de transición; además provee estabilidad al complejo con los diferentes monómeros, solventes y temperaturas. El ligante debe tener gran afinidad a los haluros para poder formar el complejo en estado de oxidación más bajo (inactivo)

para proporcionarle control a la reacción. Para los sistemas en los que se emplea aluminio o rutenio se utilizan ligantes como la triarilfosfina, para los de níquel triarilfosfinas o bis-iminioarilo, mientras que para los complejos de hierro se emplean como ligantes trialquilfosfinas, trialquilaminas o una mezcla de 2,2'-bipiridina con trialquilamina. Para los sistemas de cobre, se utilizan ligantes derivados de la bipiridina (bpy), terpiridina (tpy), fenantrolina (phen), dietilentriamina (DETA), tris (2-aminoetil) amina (TREN), entre otros.

- **Monómero:** se ha logrado la polimerización de una gran variedad de monómeros como estireno, acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, dienos, vinil piridinas, acrilonitrilo, acetato de vinilo, etc. Este método es tolerante con grupos funcionales hidroxilo, amino, amido, éster, éter, epóxidos y siloxanos.
- **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 y no debe existir una mínima transferencia al solvente.
- **Temperatura:** generalmente las reacciones se realizan en un amplio intervalo de temperatura que va de 0 a 130 °C, al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de polimerización debido a que, el equilibrio de activación-desactivación se ve alterado incrementando la constante de equilibrio, adicionalmente aumenta la solubilidad del catalizador. Sin embargo, al aumentar la temperatura pueden existir reacciones de transferencia, así como la desactivación del catalizador. Por lo que la temperatura debe ser elegida tomando en cuenta el monómero, el catalizador y el peso molecular deseado.

### *1.9.3.2 Mecanismo de polimerización ATRP*

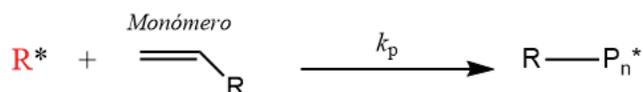
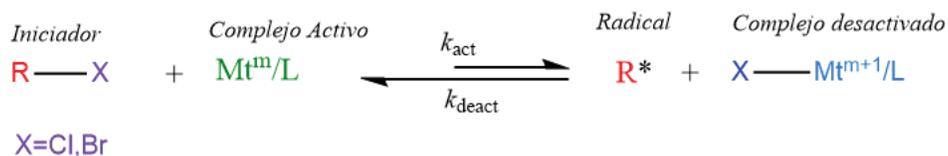
Como se mencionó anteriormente, el control de la polimerización ATRP recae en su sistema catalítico, es decir el complejo metálico ( $Mt^m/L$ ) que forma un metal de transición ( $Mt$ ) y un ligante ( $L$ ). Este sistema catalítico es el responsable de una dispersidad estrecha, debido a que es el encargado de activar y desactivar la polimerización, así brindándole un control al crecimiento de las cadenas y también disminuyendo la posibilidad de terminación, debido a que la mayor parte del tiempo las cadenas se encuentran en su estado durmiente.

En la figura 24 se muestra el mecanismo de la polimerización, esta inicia con el proceso de activación en donde participan un haluro de alquilo, empleado como iniciador, y un complejo metálico con el estado de oxidación más bajo  $Mt^m/L$ . Este complejo metálico reacciona con la molécula de iniciador ocasionando un rompimiento homolítico entre el carbono y el átomo de halógeno a una velocidad de activación ( $k_{act}$ ). Al reaccionar el halógeno con el complejo metálico, se forma  $[L-Mt^{m+1}]X^-$  un complejo con un mayor estado de oxidación y generando un radical libre alquilo ( $R^*$ ) que reacciona con el monómero  $M$  para así comenzar las cadenas en crecimiento  $P_n^*$ . La reacción de iniciación debe ser rápida y cuantitativa para asegurar que todas las cadenas comiencen a crecer al mismo tiempo. Las cadenas en crecimiento  $P_n^*$  rápidamente son desactivadas logrando así la incorporación de unas cuantas unidades monoméricas. Esta desactivación se da debido a la capacidad de óxido-reducción del catalizador, los radicales en crecimiento  $P_n^*$  transfieren un electrón reduciendo al complejo metálico  $[L-Mt^{m+1}]X^-$  a su estado más bajo  $[L-Mt^m]$  liberando así un átomo del halógeno como radical que reacciona con la cadena en crecimiento  $P_n^*$  ( $k_{deact}$ ) formando así cadenas poliméricas durmientes o desactivadas  $P_n - X$ .

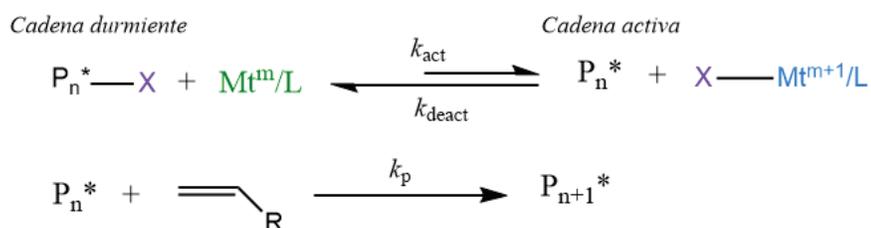
La generación de cadenas propagantes (transferencia del halógeno al final de las cadenas hacia el complejo catalítico), se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos: outer-sphere electron transfer (OSET) o mediante inner-sphere electron transfer (ISET). En las polimerizaciones ATRP catalizadas con Cu la disociación del haluro de alquilo, se da mediante ISET <sup>59</sup>.

En este mecanismo, la transferencia del halógeno entre el complejo catalítico y las cadenas en crecimiento continúa repitiéndose lo que permite que las cadenas sigan reactivándose y continúen su crecimiento a una velocidad de propagación  $k_p$ . Es así cómo mediante este equilibrio de activación-desactivación se limitan a una mínima proporción las reacciones de terminación. Se debe tomar en cuenta que en todas las polimerizaciones radicalicas la terminación existe, incluso en RDRP entre el 1 a 10% de cadenas terminan por despropocionación o recombinación de radicales en donde las cadenas en crecimiento  $P_n^*$  y  $P_m^*$  terminan por recombinación a una velocidad de terminación ( $k_t$ ), perdiendo así la funcionalidad halógeno al final de la cadena<sup>59</sup>. Recordando que la funcionalidad halógena al final de la cadena es de gran interés debido a que estas permiten la posterior modificación de estos materiales ya sea mediante la introducción de grupos funcionales o su copolimerización con otros monómeros.

## Iniciación



## Propagación



## Terminación

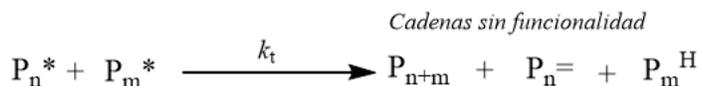


Figura 24. Mecanismo de la polimerización ATRP.

Una de las principales desventajas de ATRP es el uso de metales de transición como catalizadores, es que deben ser removidos del producto. Otra de las desventajas es que los catalizadores son inhibidos en presencia de oxígeno requiriendo siempre condiciones estrictas. Debido a estas dos limitaciones se han desarrollado algunas variantes de ATRP que permiten disminuir la cantidad de catalizador o son más tolerantes a la presencia de oxígeno.

Al disminuir la cantidad de cobre, esto facilita la oxidación del catalizador, razón por la cual se emplean agentes reductores para regenerar al metal en su estado de transición más bajo. Con el paso de los años se han desarrollado algunas variantes a la metodología ATRP y son las siguientes:

- ATRP inversa: Fue la primera variante de ATRP que se desarrolló, en esta reacción se utiliza en los casos en donde es muy difícil desoxigenar los sistemas como en el caso de las polimerizaciones en agua. En este método el complejo catalítico activo y el haluro de alquilo que inicia la polimerización se generan *in situ*. Para ello se utilizan iniciadores radicálicos, generalmente AIBN, que se descomponen térmicamente dando paso a la formación de radicales  $I^*$  que reaccionan con los complejos de  $X[CuL]^{2+}$  de esta reacción se obtiene  $X-[CuL]^{1+}$  y  $X^-$ , que proceden a reaccionar como un mecanismo ATRP normal como se muestra en la figura 25. <sup>60</sup>

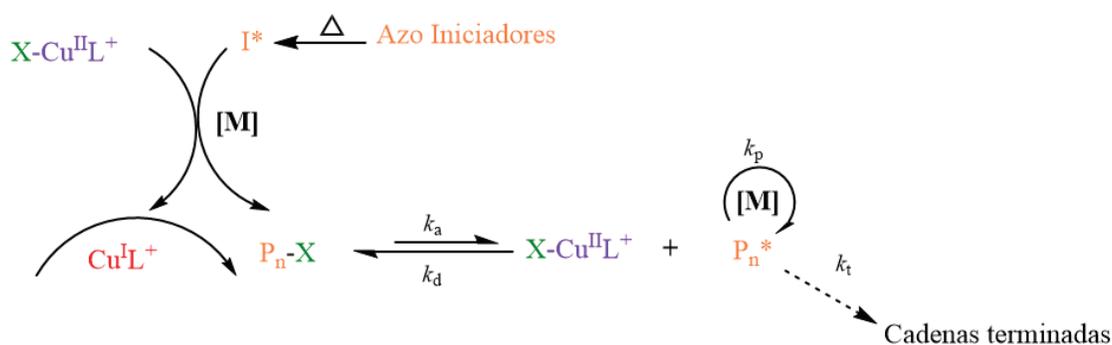


Figura 25. Mecanismo de ATRP reverso in la presencia de iniciadores radicálicos.

- Simultáneamente inversa e iniciada normalmente (SR&NI): Este sistema utiliza  $Me_6TREN$  y también se utiliza un iniciador radicálico. A diferencia de la reverse ATRP esta utiliza una menor cantidad de catalizador. Una vez que el iniciador radicálico es consumido en su totalidad, la polimerización procede como un mecanismo ATRP normal.
- Activada mediante transferencia de electrón (AGET): esta variante de ATRP se parte de un complejo de cobre (II) el cual puede ser manipulado en condiciones un poco menos rigurosas. En esta técnica los compuestos activos se generan *in situ* al emplear agentes reductores como ácido ascórbico, aminas o 2-etilhexanoato de estaño. Una vez obtenido el complejo  $X-[CuL]^{1+}$  podrá reaccionar como un mecanismo ATRP normal. Este método

puede llevarse a cabo con ciertas cantidades límite de aire, al agregar una cantidad suficiente de agente reductor.<sup>78,79,79</sup>

- Activada mediante la regeneración del electrón transferido (ARGET): Este mecanismo también emplea un agente reductor para generar in situ las especies de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Para esto se puede utilizar hexanoato de etilo, ácido ascórbico, glucosa, fenol, hidrazina,  $\text{Cu}^0$  o  $\text{Ag}^0$ . En este mecanismo de polimerización se reduce la cantidad de catalizador a 10 ppm con respecto al monómero. Al existir una baja concentración de cobre y si existen impurezas que generen la oxidación del catalizador, estas no representan un problema, debido que, al utilizar un agente reductor, este provee un sistema de regeneración continua del catalizador activo.
- Iniciadores para regeneración continua (ICAR): Este mecanismo de polimerización es similar a SR&NI, es decir utiliza iniciadores radicálicos como el AIBN para regenerar los complejos  $\text{X}[\text{CuL}]^{1+}$ , sin embargo utilizan concentraciones de catalizador menores a 200 ppm, su mecanismo de polimerización depende de la velocidad de descomposición del iniciador<sup>60</sup>.
- Mediada electroquímicamente (eATRP): esta variante de ATRP utiliza una diferencia de potencial eléctrico para la reducción de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , esto se logra mediante el uso de electrodos. La polimerización siempre debe estar en constante agitación para asegurar la difusión de los electrones y así la reducción del catalizador. La velocidad de reducción depende de la corriente eléctrica administrada. Una ventaja de esta polimerización es que puede ser activada y desactivada al encender o apagar la corriente eléctrica. Esta técnica utiliza catalizador en el orden de ppm.
- Activador suplementario y agente reductor (SARA): El control en este sistema es proporcionado mediante la inmersión de un cable de cobre, la polimerización se detiene cuando este es retirado de la solución de

polimerización. En este mecanismo la activación del haluro de alquilo se da mediante  $\text{Cu}^0$  o  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^+$ .

- Libre de metales: Una de las alternativas más recientes es la polimerización ATRP libre de metales, en la cual se emplea compuestos sensibilizadores a la radiación ultravioleta como la 10-fenilfenotiazina (PTH) o perileno. La mezcla de reacción se irradia con una radiación ultravioleta con una lámpara LED de 380 nm. El control de esta polimerización se establece mediante el encendido y apagado de la luz para proporcionar el estado activo e inactivo. Este tipo de polimerización aún se encuentra en desarrollo por lo que solo se ha logrado la polimerización de un limitado número de monómeros <sup>80</sup>.

## 1.10 Polimerización por apertura de anillo (ROP)

Las lactidas y lactonas pueden ser polimerizadas mediante dos métodos: policondensación o mediante apertura de anillo. La policondensación tiene ciertas desventajas ya que se requieren largos tiempos de reacción, además que no es posible sintetizar polímeros de alto peso molecular debido a que en este método existen muchas reacciones secundarias. Debido a esto se prefiere el uso de la polimerización por apertura de anillo.

La polimerización por apertura de anillo, ROP por sus siglas en inglés (Ring Opening Polymerization), fue desarrollada por Carothers es una técnica donde se polimeriza un monómero cíclico. Esta técnica es ampliamente empleada en los métodos de obtención de polímeros de importancia industrial como poli(norbornenos), poli(óxido de etileno), poli(siloxanos), poli(uretanos), poli(glicoles) y poli(láctidas), estos han adquirido gran importancia debido a que son polímeros biodegradables y biocompatibles.

Dentro de la polimerización por apertura de anillo existen diferentes mecanismos como lo son la radicalica (RROP), catiónica (CROP), aniónica (AROP)

y metátesis (ROMP) <sup>81,82,83</sup>. El mecanismo de polimerización depende del tipo de iniciador utilizado. Mediante esta técnica se polimerizan monómeros cíclicos que contengan grupos vinílicos o grupos exo-metilenos como poliésteres, policetonas. También es posible polimerizar monómeros cíclicos que contengan nitrógeno o azufre. La polimerización de monómeros con grupos vinílicos genera polímeros con insaturaciones dentro de las cadenas, mientras que los monómeros que contengan grupos exo-metilenos producen polímeros con dobles enlaces como grupos pendientes (figura 26).

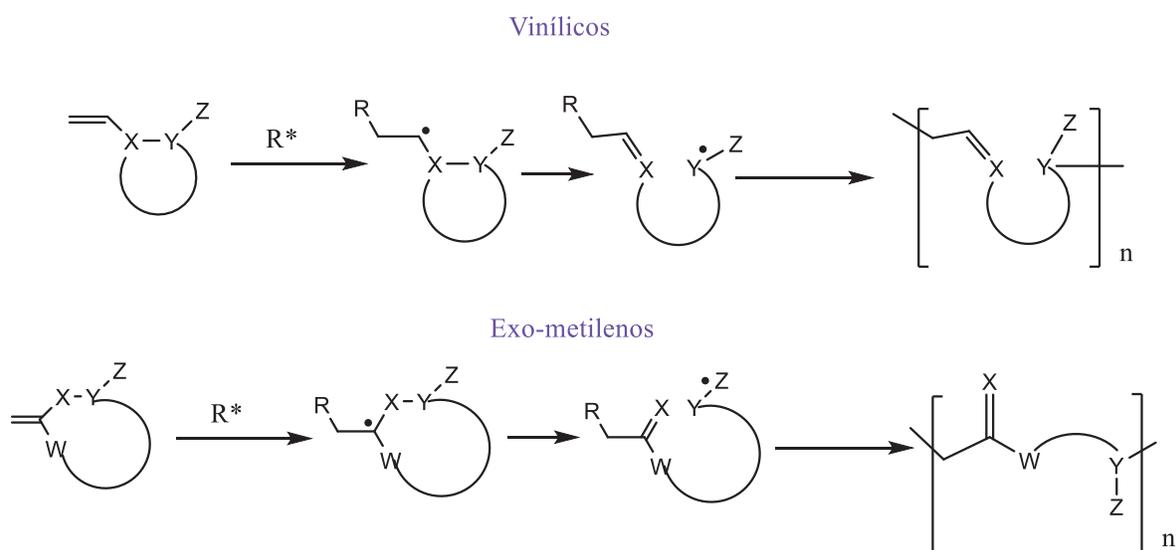


Figura 26. Polimerización radicalica por apertura de anillo.

Uno de los principales retos de esta polimerización es la competencia mediante la polimerización radicalica del doble enlace, sin que ocurra la polimerización por apertura de anillo. Esto puede ser causado cuando la tensión del anillo no es suficientemente alta para producir la apertura del anillo, o cuando el radical alquílico que se produce después de la fragmentación debe ser estabilizado. Una característica de este mecanismo de polimerización es, que es posible obtener polímeros con densidades iguales o menores a las de sus monómeros.

### 1.10.1 Polimerización catiónica por apertura de anillo (CROP)

En este mecanismo se involucra una carga positiva intermediaria y esta reacciona con el monómero. Este tipo de polimerizaciones son iniciadas por ácidos de Brönsted, iones carbonio, foto-iniciadores o iniciadores covalentes. El crecimiento se da a través de un centro catiónico al final de la cadena en donde se adiciona el monómero (figura 27), esta adición puede realizarse mediante dos mecanismos ( $S_N1$  o  $S_N2$ ).

Mediante esta técnica es posible polimerizar poli(acetales), poli(oxiranos), poli(tetrahidrofuranos), poli(silxanos), poli(lactonas), poli(lactamas) y poli(silicones).

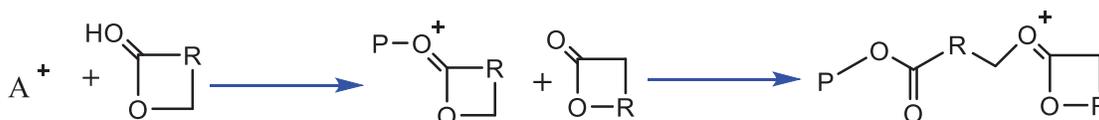


Figura 27. Mecanismo de polimerización catiónica por apertura de anillo.

### 1.10.2 Polimerización aniónica por apertura de anillo (AROP)

Este mecanismo consiste en un ataque nucleofílico en el carbono del grupo carbonilo sobre el monómero heterocíclico. Mediante este tipo de polimerización se obtienen poli(ésteres) lineales y es posible polimerizar lactonas, tiolactonas, lactamas, anhídros, carbonatos y silicones. La figura 28 muestra el mecanismo de polimerización mediante esta técnica.

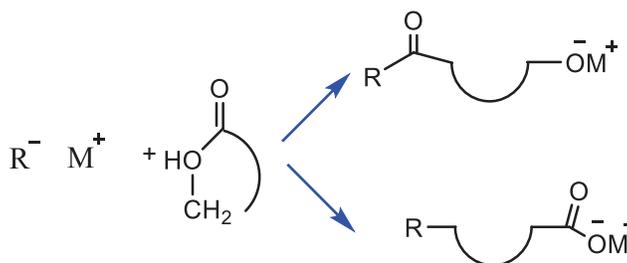


Figura 28. Mecanismo de polimerización aniónica por apertura de anillo.

### 1.10.3 Polimerización por coordinación-inserción (ROMP)

La polimerización por apertura de anillo mediante metátesis, también llamada polimerización por coordinación, es donde el monómero se coordina con un metal para iniciar la polimerización. La propagación se da mediante el rompimiento del enlace metal-oxígeno que permite la inserción de monómero. Los iniciadores más utilizados son alcóxidos y carboxilatos. La figura 29 muestra el mecanismo de polimerización mediante esta técnica.

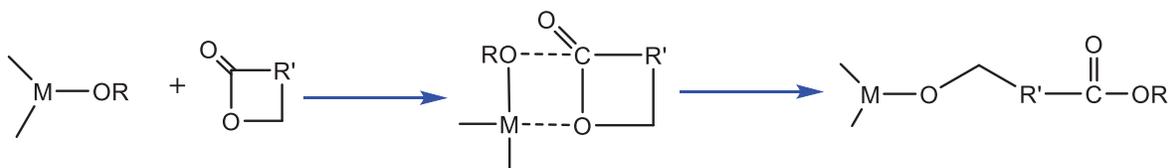


Figura 29. Mecanismo de polimerización ROP por coordinación-inserción.

## 1.11 Caracterización de materiales mesoporosos

Para la caracterización de estos materiales se utilizan principalmente cuatro técnicas que son los rayos X, microscopía electrónica, resonancia magnética nuclear (RMN) y absorción de gases. Los rayos X permiten determinar la distancia entre poros; microscopía electrónica permite analizar la forma del poro, la periodicidad y la morfología del material. La resonancia magnética nuclear permite determinar la composición y el peso molecular. Mediante absorción de gases se obtiene el área superficial, el volumen del poro y la distribución del volumen del poro. Existen otras técnicas como inmersión de agua, intrusión de mercurio, picnometría, entre otras <sup>84</sup>.

Para la caracterización de los materiales es necesario definir términos relacionados a la porosidad, la IUPAC define el tamaño de poro como la distancia entre las paredes opuestas, la porosidad ( $\epsilon$ ) como la relación del volumen del poro

( $V_p$ ) y el volumen aparente del material ( $V$ ). El volumen del poro depende del método mediante el cual se determina. También define la distribución del tamaño del poro como la derivada del área de la pared en función del radio del poro ( $dA_p/dr_p$ ) o la derivada del volumen del poro en función del radio del poro ( $dV_p/dr_p$ ) y en los casos donde los poros no son cilíndricos el radio del poro se reemplaza por la amplitud del poro <sup>1</sup>.

### 1.12.1 Determinación del peso molecular mediante RMN

La técnica más empleada para la determinación del peso molecular en polímeros es mediante la cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) por sus siglas en inglés, también conocida como GPC. Esta técnica tiene ligeros inconvenientes debido a que es un método relativo, el cual emplea el volumen hidrodinámico; y el peso molecular se determina mediante el uso de estándares. Además, que el análisis se ve afectado por el solvente y las columnas empleadas en el análisis. Existen varios métodos para la determinación de pesos moleculares como viscosidad, dispersión de luz, osmometría, MALDI-TOF, entre otros.

Otra técnica mediante la cual también es posible la determinación de pesos moleculares es mediante resonancia magnética ya sea de protón o de carbono, y puede ser en estado líquido o sólido. Esta técnica es muy acertada debido a que la intensidad de las señales es directamente proporcional a la concentración de las especies analizadas.

Izunobi y Higginbotham <sup>85</sup> describen mediante ecuaciones la relación del peso molecular respecto a la intensidad de las señales en resonancia magnética. Recalcando que el peso molecular de algunos polímeros no se puede calcular mediante resonancia magnética de carbono debido a que muchos grupos funcionales no son detectables.

Ellos describen que la determinación del peso molecular mediante <sup>1</sup>H RMN  $M_i$  se da mediante la integración del área  $A_i$  las curvas que es proporcional a la concentración de las especies  $N_{ij}$

$$A_i \propto N_i M_i \quad \text{Ecuación 4}$$

Dicha relación puede reescribirse mediante la siguiente ecuación:

$$A_i = K N_i M_i \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $K$  es una constante de proporcionalidad, asumiendo que  $K = 1$ :

$$A_i = N_i M_i \quad \text{Ecuación 6}$$

Por lo tanto, El peso molecular en número es:

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad \text{Ecuación 7}$$

El peso molecular en peso  $M_w$  depende del peso total y el numero de partículas  $M_n$  que están disueltas en la solución. La determinación de  $M_n$  es equivalente a la relación del peso total de la muestra entre el número total de moléculas que constituyen la muestra.

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} \quad \text{Ecuación 8}$$

Sustituyendo  $w_i = N_i M_i$  la ecuación resultante es:

$$M_n = \frac{\sum A_i}{\sum N_i} \quad \text{Ecuación 9}$$

La ecuación 12 describe la relación entre la intensidad de las señales provenientes de los hidrógenos del polímero <sup>85</sup>. Donde  $M_n$  es el peso molecular promedio en número,  $A_i$  es el área o intensidad del espectro 1H de las especies  $i$  y  $N_i$  es el número de las moléculas de las especies  $i$ .

## 1.12 Aplicaciones de materiales porosos

En la actualidad la síntesis de materiales mesoporosos (orgánicos, inorgánicos y poliméricos) han adquirido un gran interés debido a sus propiedades como baja densidad, gran área superficial, gran volumen de los poros. Por otra parte, las características de estos materiales son ajustables (tamaño de poro, morfologías, propiedades físicas y químicas). Los polímeros mesoporosos tienen múltiples aplicaciones, pueden ser utilizados como soportes para catalizadores metálicos o para catalizadores libres de metales, membranas de separación de líquidos y gases, purificación, adsorción, cromatografía, almacenamiento de energía y gases, liberación de fármacos, diodos emisores de luz, materiales semiconductores, reactores biológicos, etc. Dentro de sus aplicaciones más importantes en el campo electrónico, son su uso en la fabricación de componentes para celdas solares y baterías.

### 1.12.1 Celdas solares

La producción de energía mediante celdas solares es una excelente alternativa a las fuentes no renovables. Estas celdas transforman la luz en energía eléctrica al absorber fotones. Las celdas solares están compuestas por dos electrodos (cátodo y ánodo) y un electrolito. El electrolito es una disolución conductora que facilita el flujo de electrones. El cátodo se reduce al recibir electrones, mientras que el ánodo se oxida al perderlos. Los electrodos deben tener una gran área superficial y permitir el transporte eficiente de electrones, además de contar con suficiente porosidad para facilitar la difusión del electrolito. Los materiales mesoporosos son ideales para ser utilizados como electrodos debido a su gran área superficial, estructuras controladas y poros de tamaño nanométrico. Generando así un gran interés en la exploración de distintos materiales mesoporosos que pudieran ser empleados en la fabricación de las mismas.

Las celdas solares se pueden clasificar de acuerdo a los materiales empleados para su fabricación. Las celdas de primera generación; son fabricadas con obleas de silicio (silicon wafers), son las que dominan el mercado casi en su totalidad, pero su costo es elevado debido a que estos materiales requieren una alta pureza de los cristales y estos son procesados a altas temperaturas. Las celdas de segunda generación: estas están formadas por películas delgadas de silicio (amorfo), cadmio, telurio, indio, galio o selenio, depositadas sobre algún sustrato (vidrio, acero o aluminio). Estas celdas son más baratas en comparación con las de primera generación, pero se encuentran en introducción en el mercado. Las celdas de tercera generación: utilizan nanocristales o nano-poros, este tipo aún se encuentran en desarrollo y todavía no se comercializan. Dentro de estas celdas de última generación se encuentran las de nanocristales (quantum dots solar cells), las híbridas y las celdas solares sensibilizadas por colorantes (dye sensitized solar cells).

Las celdas quantum dot (QDC)<sup>86,87</sup> utilizan nano-cristales de algún metal de transición generalmente Si o TiO<sub>2</sub>, estos nanocristales son mezclados con las películas semiconductoras y son depositadas sobre un sustrato. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (dye-sensitized solar cells DSSC)<sup>88,89</sup> utilizan colorantes que favorecen la absorción de luz en las celdas. Este tipo de celdas funcionan aún en condiciones de nubosidad y los materiales con los cuales son fabricados, son más baratos y su proceso de fabricación es más sencillo debido a que este puede ser realizado a temperatura ambiente.

Las celdas híbridas<sup>90</sup> son mezclas de polímeros y materiales inorgánicos, estos tienen grandes ventajas debido a que son materiales flexibles, ligeros y más económicos. La mayoría de las películas orgánicas utilizadas para celdas solares se producen mediante técnicas de solución o evaporación, en el caso de los polímeros se utilizan técnicas como el spin-coating, doctor blade, screen printing e inkjet printing<sup>91</sup>.

- La técnica de spin-coating es la más utilizada debido a que es posible obtener películas homogéneas, la técnica consiste en depositar una solución sobre un sustrato mientras este se encuentra rotando a cierta velocidad.
- El doctor blade también permite la obtención de películas bien definidas, y consiste en aplicar la solución con ayuda de una navaja a cierta distancia mientras la navaja se mueve de manera lineal sobre el sustrato.
- En la técnica de screen printing se utiliza una malla la cual tiene un diseño, sobre la malla se coloca la solución y esta es distribuida en toda la malla y así se obtiene el diseño deseado sobre el sustrato.
- La técnica de inkjet printing es similar al de las impresoras en la cual se utiliza una cabeza o punta de cerámica que reproduce el diseño digital de una computadora, una de las principales desventajas de esta técnica es la velocidad de impresión es lenta.

Todas estas técnicas anteriormente mencionadas pueden ser aplicadas para la formación de películas poliméricas. Por lo que pueden ser empleadas en la fabricación de películas poliméricas mesoporosas.

### 1.12.2 Baterías recargables

Las baterías recargables son ampliamente utilizadas en dispositivos móviles y otros aparatos portátiles y en carros eléctricos, por lo que es importante el desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas en este campo. Las baterías poseen tres componentes básicos que son el ánodo, el cátodo y el electrolito. Los electrones migran del ánodo al cátodo mediante reacciones de oxidación y reducción también conocidas como reacciones redox. Para aplicaciones que requieren voltajes altos, se conectan varias celdas conectadas en serie para obtener un voltaje mayor, se define una celda como un par individual de electrodos conectados mediante el electrolito. La mayoría de las baterías recargables se basan en el uso de iones de

Li, aunque también se han estado desarrollando baterías orgánicas que posean grupos que puedan llevar a cabo reacciones redox reversibles, los polímeros conductores son capaces de realizar estas reacciones redox. En las baterías orgánicas el electrolito debe permitir el paso de los electrones, ya que los materiales utilizados como electrolitos que deben ser orientados y tener tamaños de poro nanométrico.

En el caso del material mesoporoso que se plantea desarrollar este podría ser utilizado como electrolito para la fabricación de celdas solares o baterías orgánicas, debido a que nuestro material, sería ordenado y la funcionalidad que poseerá dentro del poro le permitiría facilitar el flujo de electrones al poder formar complejos metálicos con los grupos triazol presentes en el material. Estos metales podrían ser de Li, Na, Cd, K, que son los más utilizados en las baterías y celdas solares. Estos materiales pueden ser procesados para formar películas delgadas que pueden adherirse a los sustratos que son empleados como componentes principales en estos dispositivos.

## Capítulo 2 Planteamiento del problema

### 2.1 Definición del problema

En los últimos veinte años, han aumentado considerablemente los trabajos de investigación sobre membranas mesoporosas funcionalizadas (FMMs) preparadas a partir de copolímeros. Estas membranas tienen cierta funcionalidad que les permiten, tener afinidad hacia ciertos metales, gases como CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>S, o con compuestos con actividad biológica.

Como se mencionó anteriormente, desde hace más de veinte años, las membranas mesoporosas funcionalizadas encuentran aplicaciones especializadas en diferentes áreas de la nanotecnología donde se utilizan como plantillas para la obtención de compuestos nanoestructurados, por ejemplo, en microelectrónica<sup>86,87</sup>, síntesis de nanomateriales, almacenamiento de energía fotónica<sup>16,92,93</sup>, purificación de agua<sup>94</sup> y nano-reactores para catálisis entre algunas importantes aplicaciones.

En esencia, el anclaje de grupos funcionales en la pared de los materiales porosos representa un avance significativo en el campo, ya que pueden activar en estos materiales nuevas propiedades y mejorar las características fisicoquímicas existentes como polaridad, área superficial, selectividad, reactividad, entre otros.

Así, es importante considerar el desarrollo de materiales poliméricos mesoporosos que contengan una funcionalidad que permita el flujo de electrones en los materiales para ser empleados en componentes para dispositivos de almacenamiento de energía tales como las baterías recargables o los paneles solares.

## 2.3 Hipótesis

Empleando una combinación de técnicas de polimerización controlada es posible preparar copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) que darán paso a la formación de materiales mesoporosos ordenados funcionalizados al término de la cadena con grupos triazol. Los materiales porosos obtenidos con la funcionalidad triazol, les darían la capacidad de acomplejar metales de transición en su estructura para su potencial uso en baterías y celdas solares.

## 2.4 Objetivo general

Sintetizar copolímeros en bloque PS-*b*-PLA funcionalizados con grupos triazol dentro de sus cadenas, y mediante la degradación del bloque de lactida, formar materiales mesoporosos ordenados.

## 2.5 Objetivos específicos

- Obtener un iniciador trifuncional que permita la polimerización ATRP del estireno, la polimerización ROP de la D-L-lactida y la posterior funcionalización Click de estos materiales.
- Sintetizar copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) mediante la combinación de polimerización ATRP y ROP.
- Introducir grupos triazol en los copolímeros mediante la cicloadición alquinazida catalizada con cobre.
- Orientar los microdominios de poli(estireno) y poli(ácido láctico) para obtener estructuras ordenadas con tamaños de poro nanométrico.
- Eliminar los bloques de poli(ácido láctico) de los copolímeros para formar los materiales mesoporosos.
- Determinar la morfología y el tamaño de poro de los materiales obtenidos.

## Capítulo 3 Parte Experimental

### 3.1 Reactivos y solventes

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

- **Ácido clorhídrico** (HCl, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 37%)
- **Ácido metan sulfónico** (MeSO<sub>3</sub>H, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, ≥99%)
- **Acetato de etilo** (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Acetonitrilo** (CH<sub>3</sub>CN, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 98%)
- **Alúmina** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup> tamaño de partícula <50 nm)
- **Azida de sodio** (NaN<sub>3</sub>, Jalmek, 98%)
- **Azobisisobutironitrilo** (AIBN, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99%)
- **Bicarbonato de sodio** (NaHCO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup> anhidro A.C.S.)
- **Bis(trifenilfosfina)dicloro paladio** (PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 98%)
- **4-Bromoestireno** (Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 97%)
- **2-Bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo** (EBPA, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 97%)
- **Cloruro de cobre (I)** (CuCl, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99%)
- **Cloruro de bencilo** (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Cloruro de metileno** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Cloruro de Litio** (LiCl, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99%)
- **Estireno** (Sigma Aldrich<sup>®</sup>, >99%)
- **Etilenglicol** (Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99.8% anhidro)
- **Hidróxido de potasio** (KOH, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 85% A.C.S. grado reactivo)
- **Hidróxido de sodio** (NaOH, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 97% grado reactivo)

- **Hexano** (J.T. Baker<sup>®</sup>, 99 %, purificado por destilación fraccionada)
- **N-bromosuccinimida** (Sigma Aldrich<sup>®</sup>, Reagent plus 99%)
- **N,N-dimetilformamida** (DMF, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, Reagent plus 98%)
- **N-Metil-2-pirrolidona** (Sigma Aldrich<sup>®</sup>, Reagent plus 99%)
- **D,L-Lactida** (Sigma Aldrich<sup>®</sup> Reagent plus, 99%)
- **Metanol** (CH<sub>3</sub>OH, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Octanoato de estaño** (Sn(Oct)<sub>2</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 95%)
- **Óxido de calcio** (CaO, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 95%)
- **Pentametildietilentriamina** (PMDETA, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99%)
- **Silica** (SiO<sub>2</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup>) con un diámetro de poro de 60 Å
- **Sulfato de magnesio** (MgSO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich<sup>®</sup> anhidro, ≥ 99%)
- **Tetracloruro de carbono** (CCl<sub>4</sub>, J.T. Baker<sup>®</sup> 99% pureza)
- **Tetrahidrofurano** (THF, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Tolueno** (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, J.T. Baker<sup>®</sup>, 99%)
- **Trietilamina** (Et<sub>3</sub>N, Sigma Aldrich<sup>®</sup> anhidro, ≥ 99%)
- **Trimetilsilil acetileno** (Sigma Aldrich<sup>®</sup> anhidro, ≥ 98%)
- **Yoduro de Cobre (I)** (CuI, Sigma Aldrich<sup>®</sup>, 99%)

## 3.2 Purificación de reactivos

De los reactivos empleados, solo los mencionados a continuación fueron purificados previo a su uso, la metodología empleada para su purificación fue basada en el libro “Purification of Laboratory Chemicals” cuarta edición<sup>95</sup>.

- **Acetonitrilo**

El acetonitrilo se secó previo a su uso, agitándolo con  $P_2O_5$  0.5 % w/v para eliminar la humedad presente, posteriormente y se destiló bajo atmósfera de nitrógeno en un sistema previamente flameado para evitar la humedad.

- **Azida de sodio**

Se liofilizó 24 horas para eliminar la humedad presente.

- **Azobisisobutironitrilo**

- Se cristalizó de metanol.

- **Cloruro de cobre (I)**

Se agitó en ácido acético durante 24 horas en nitrógeno. Se lavó varias veces con ácido acético (hasta que la coloración azul del  $Cu^{2+}$  desapareciera). Cuando la solución se tornó incolora se decantó y se lavó (con metanol previamente secó) dentro de un sistema de filtración en nitrógeno. Finalmente se lavó con éter seco, se filtró a vacío durante toda la noche y se almacenó en un vial ámbar dentro una caja de guantes.

- **Estireno**

Se lavó con una solución de NaOH para eliminar el inhibidor, se lavó con agua. Se secó con  $MgSO_4$  y se destiló a vacío (10mmHg) con  $LiAlH_4$ .

- **N-metil-2-pirrolidona**

Se secó previo a su uso, para ello se agitó con  $CaH_2$  y posteriormente se destiló a vacío.

- **D,L-lactida**

La D,L-Lactida se recrystalizó previamente a su uso, para esto se utilizaron 100 gramos de lactida en 200 mL de acetona, se agitó y se calentó la solución hasta que se disolvió en su totalidad. Posteriormente se enfrió la solución utilizando un baño de hielo y los cristales de lactida comenzaron a precipitar,

los cristales se filtraron y se dejaron secando en una estufa de vacío a 40 °C durante toda la noche<sup>96</sup>.

- **Tolueno**

El tolueno se agitó con 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, luego se lavó con agua hasta pH neutro, seguido se lavó con una solución de NaHCO<sub>3</sub> y finalmente se destiló con CaH<sub>2</sub> en nitrógeno.

- **Trietilamina**

La trietilamina se agitó con CaH<sub>2</sub> y destiló en atmósfera de nitrógeno, en un sistema previamente flameado.

- **Trimetilsilil acetileno**

Se destiló fraccionadamente previo a su uso.

- **Yoduro de Cobre (I)**

Para la purificación del yoduro de Cobre (I) se preparó una solución acuosa de NaI al 5%, a esta solución se le agregaron 3 gramos de CuI, se dejó en ebullición durante 30 minutos y se dejó enfriar. Se agregaron 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada y se transfirió la solución a un embudo sinterizado y se filtró a vacío. Se lavó con 50 mL de etanol, 50 mL de acetato de etilo y se dejó secar a vacío toda la noche y se almacenó dentro de la caja de guantes.

### 3.3 Equipos y caracterización

#### - **Cromatografía de permeación en gel**

Para la determinación de pesos moleculares y dispersidades mediante las muestras se prepararon pesando 10 mg de muestra en un vial y se disolvían en 10 mL de tetrahidrofurano (THF). Posteriormente las soluciones se filtraban utilizando filtros de teflón de 0.5  $\mu$  para eliminar contaminantes que pudieran estar presentes.

Las muestras se inyectaron en un equipo Waters modelo Alliance 2695 a 30 °C con un volumen de inyección de 25  $\mu$ L. El equipo cuenta con 2 columnas lineales (PLgel 5 $\mu$ m MIXED-C 300 x 7.5 mm) empleando detectores de índice de refracción Waters 2414.

Se empleó una curva de calibración adquirida bajo las mismas condiciones que la muestras. La curva fue construida con base en 10 estándares de poliestireno (PS) con pesos moleculares de 580 hasta 3,250,000.

#### - **Espectroscopía Infrarroja**

Los espectros de infrarrojo se adquirieron en un equipo ATR (Attenuated Total Reflectance) Thermo-Nicolet iS10 mediante 16 barridos.

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

Para la síntesis del 2-(4-bromofenil)propanoato de metilo, se utilizó un reactor de acero inoxidable, de alta presión Marca Anton Parr® de 250 mL modelo 4843 que se muestra en la figura 30.



*Figura 30. Reactor de acero inoxidable empleado.*

#### - **Resonancia magnética nuclear**

Se utilizó un equipo marca Bruker® Avance III de 11.7 Tesla de intensidad de campo magnético en el que la resonancia de  $^1\text{H}$  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. Los espectros de los compuestos se adquirieron empleando un tiempo de relajación de 6 seg y 15 barridos mientras que los espectros de los macroiniciadores y copolímeros se adquirieron empleando el pulso de 90°, tiempos de relajación de 8 segundos y 80 barridos para poder tener incrementar la sensibilidad de las señales pequeñas provenientes del iniciador. Estas condiciones de adquisición de los espectros están basadas en la publicación de Lutz<sup>97</sup>.

#### - **Microondas Anton Paar® Monowave 300**

Para la copolimerización de la D,L-Lactida se utilizó un equipo de microondas Anton Paar Monowave 300 con doble detector de temperatura (IR y fibra óptica), con viales de borosilicato de 30 ml con septas de Teflón. Se utilizaron rampas de calentamiento de 5 minutos para alcanzar la temperatura deseada.

- **Microondas CEM® MARS 6**

Para las polimerizaciones por apertura de anillo de la D,L-Lactida se utilizó un microondas CEM® Modelo MARS 6 SYNTHESIS 230/60 N° 911100 con vasos de Teflón de 100 mL.

- **Microondas Anton Paar® Monowave 450**

Para las copolimerizaciones finales con la D-L-lactida se empleó un Microondas Anton Paar® Monowave con detector (Rubí e IR), con viales de borosilicato de 30 ml con septas de Teflón. Se utilizaron rampas de calentamiento de 5 minutos para alcanzar la temperatura deseada.

- **Universal Film Maker**

Para la obtención de las películas poliméricas se utilizó un equipo Universal Film Maker de la marca Thermo Spectra-Tech P/N 0016-010.

## Capítulo 4 Metodología y Parte Experimental

Como se mencionó previamente la intención de este proyecto de investigación es el desarrollo de materiales mesoporosos a partir de copolímeros poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) funcionalizados con grupos triazoles. Se plantea que mediante dichos grupos triazoles, los materiales tengan la capacidad de acomplejar metales.

Como primera parte del proyecto se buscó la síntesis de un iniciador multifuncional que permitiera la obtención de copolímeros poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico). Dicho iniciador debería contar con las siguientes funcionalidades:

Una funcionalidad  $\alpha$ -bromo carbonilo, la cual será capaz de iniciar la polimerización ATRP del estireno.

Una funcionalidad hidroxietilo, capaz de iniciar la polimerización de la D-L-lactida mediante ROP.

Una funcionalidad alquino, que le permitiera la posterior introducción de grupos benzotriazol.

Como segunda parte del proyecto se buscaría la obtención de películas a partir de dichos copolímeros para la orientación de los microdominios PS-PLA para poder obtener materiales ordenados.

Como tercera parte del proyecto se buscaría la obtención de materiales porosos con tamaños nanométricos a partir de la degradación del bloque de poli(ácido láctico).

Como última parte del proyecto se buscaría comprobar la capacidad de acomplejamiento de los grupos benzotriazoles reportada en la literatura.

En la figura 31 se puede observar un diagrama que resume la metodología planteada para este proyecto.

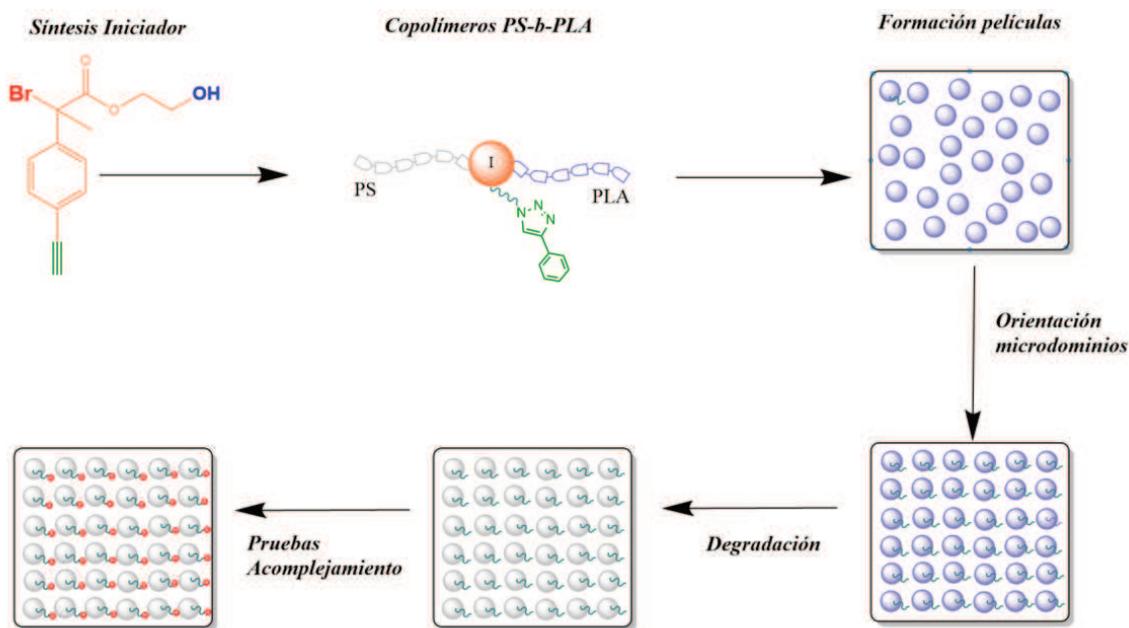


Figura 31. Esquema de la metodología planteada para este proyecto.

La síntesis del iniciador para la obtención de los copolímeros antes mencionados se abordó mediante tres rutas de síntesis. En la sección 4.1 se muestra la primer ruta de síntesis que incluye la obtención de macroiniciadores de poli(ácido láctico) y su intento para la bromación para intentar la reacción de ATRP de estireno. En la sección 4.2 se describen las metodologías experimentales de la segunda ruta de síntesis, empleando el 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**), su modificación química y el estudio en la obtención de macroiniciadores. En la sección 4.3 se describen las metodologías empleando el 2-bromo-2-metil propanoato de 2-hidroxi-etilo (HEBI) para la obtención de los materiales finales en el desarrollo de este proyecto doctoral. Adicionalmente, como parte del proyecto se describe la obtención de películas a partir de dichos copolímeros para la orientación de los microdominios PS-PLA para poder obtener materiales ordenados. Además de la descripción de las metodologías para la obtención de materiales porosos con tamaños nanométricos a partir de la degradación del bloque de poli(ácido láctico).

## 4.1 Primera ruta de síntesis

En esta sección se presentan las metodologías empleadas para completar la primera ruta de síntesis. Se decidió partir del 4-bromoestireno como se muestra en la figura 32, donde se puede observar a detalle la ruta planteada. La ruta planteada debía enfocarse en los siguientes pasos:

1. El primer paso era la carboximetilación del 4-bromoestireno.
2. El segundo paso la introducción del grupo hidroxietilo.
3. El tercer paso la  $\alpha$ -bromación del compuesto.
4. El cuarto paso la introducción del trimetilsilil acetileno en el compuesto.
5. La eliminación del trimetilsilil para dejar el grupo alquino disponible para la posterior formación del grupo benzotriazol.

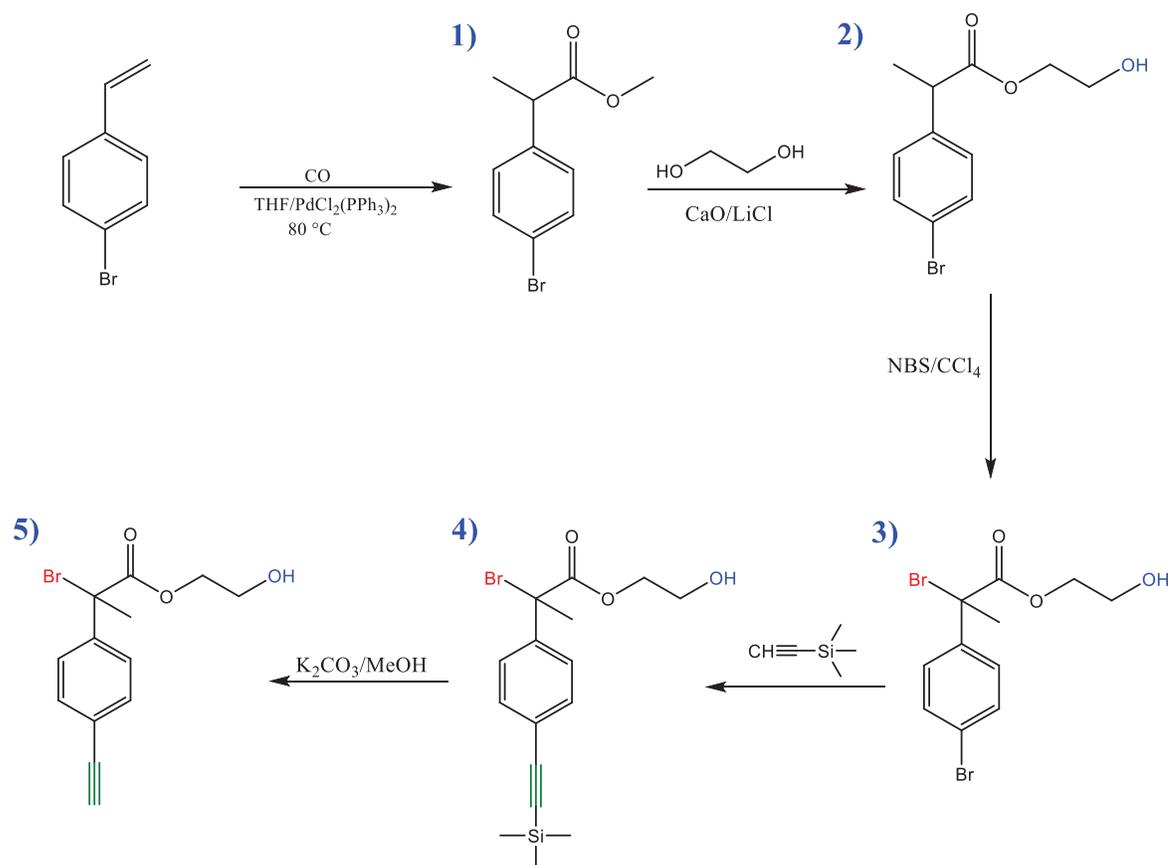


Figura 32. Esquema de la primera ruta de síntesis planteada para la obtención del iniciador.

De acuerdo a lo planteado en el esquema anterior (figura 32) el primer paso de la ruta de síntesis es la obtención del compuesto **1** (2-(4-bromofenil) propanoato de metilo), para ello se empleó la siguiente metodología.

#### 4.1.1 Síntesis del compuesto **1** [2-(4-bromofenil) propanoato de metilo]

El compuesto **1**, fue sintetizado en un reactor de alta presión de acero inoxidable como el que se muestra en la figura 32. Se agregaron 0.7668 g (1.092 mmol) de  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 40 g (218.5 mmol) de 4-bromoestireno, 28.5 mL (704.31 mmol) de metanol y 94 mL (1160.1 mmol) de THF. El reactor se cargó con 600 psi de monóxido de carbono y se calentó a 80 °C durante 16.30 horas<sup>98</sup>. Para la remoción del catalizador, el producto se pasó por una cama de sílica con THF como eluyente; posteriormente se concentró y precipitó en una mezcla 50/50 hexano-metanol, con el fin de eliminar el poliestireno formado como subproducto durante la reacción. La mezcla hexano-metanol obtenida en la precipitación fue evaporada para recuperar 42.47 gramos del producto (rendimiento 80 %).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  /ppm: 7.46 (d, 2H, J =9.12 Hz); 7.20 (d, 2H, J =9.12 Hz); 3.70 (q, 1H); 3.68 (s, 3H); 1.50 (d, 3H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  /ppm: 174.48; 139.49; 131.76; 129.26; 121.10; 52.12; 44.88; 18.44.

#### 4.1.2 Síntesis del compuesto **2** [2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo]

Para la obtención del compuesto **2** se siguieron dos rutas: **a)** la transesterificación directa del compuesto **1** y **b)** mediante la hidrólisis del compuesto **1** y su posterior esterificación, como se muestra en el esquema de la figura 33.

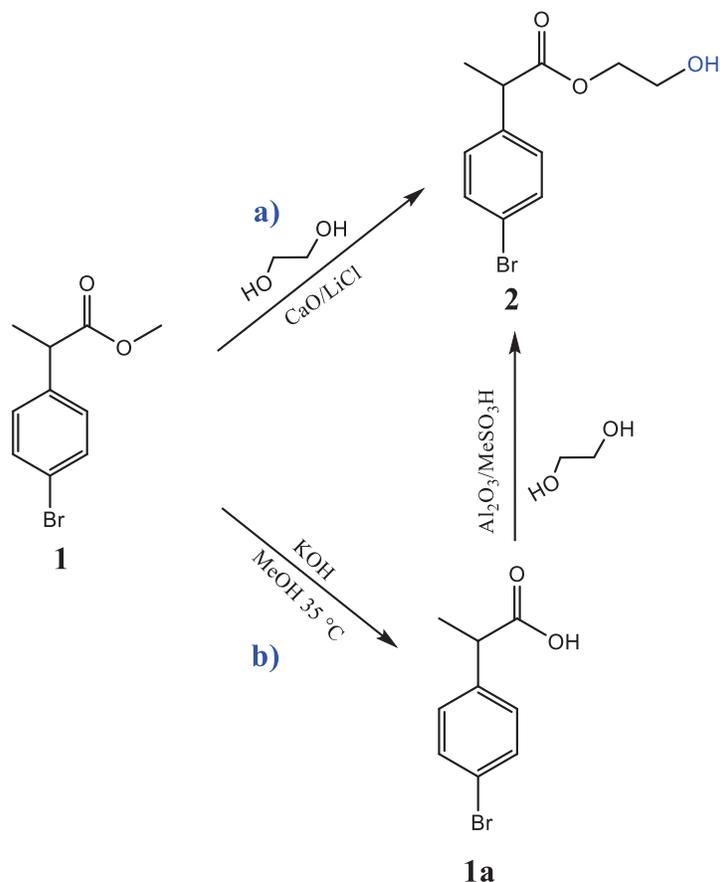


Figura 33. Rutas de síntesis seguida para la obtención del compuesto **2**.

### Ruta a): Transesterificación directa

Para la síntesis del compuesto **2**, se utilizó un matraz de 3 bocas con refrigerante, en donde se agregaron 2.088 g (8.592 mmol) del compuesto **1**, 141 mg (2.51 mmol) de CaO, 59.3 mg (1.398 mmol) de LiCl y 5.5 mL de etilenglicol (98.888 mmol). El sistema se calentó a 90 °C durante 10.30 h, la mezcla se tornó de un color café muy oscuro. Al finaliza la reacción, esta se extrajo con salmuera y cloroformo. La fase orgánica se separó y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Para recuperar el producto, se filtró y concentró, recuperándose 2.3 gramos del producto (rendimiento 60.67 %). La metodología para esta reacción fue basada en la patente de Protzmann<sup>99</sup>.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 7.46 (d, 2H); 7.20 (d, 2H); 4.21 (t, 2H) 3.78 (t, 2H); 3.74 (q, 1H), 1.51 (d, 3H).

## Ruta b): Hidrólisis y esterificación

### Síntesis del compuesto 1a [ácido 2-(4-bromofenil) propanoico]

Para la síntesis del compuesto **1a**, es decir el ácido 2-(4-bromofenil) propanoico se agregaron 0.513 g (2.111 mmol) del compuesto **1**, 0.3042 g (5.421 mmol) de KOH y 1.5 mL de metanol (37.0692 mmol). Las relaciones empleadas fueron elegidas en base a la publicación de Khurana y colaboradores para la hidrólisis de compuestos a temperatura ambiente<sup>100</sup>. Después de 3.2 horas de reacción a 35 °C se obtuvo una solución amarilla que se extrajo con éter etílico. A la fase acuosa recuperada se le agregó HCl hasta obtener un pH de 2, la solución se tornó de un color blanco y se observó la precipitación de un producto amarillo. Esta mezcla se extrajo con cloroformo y agua destilada, la fase orgánica se recuperó y secó con MgSO<sub>4</sub>. Para finalmente filtrarla y evaporarla para concentrar el producto, recuperándose 0.468 gramos de producto (rendimiento del 97.23 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ /ppm: 12 (OH); 7.47 (d, 2H); 7.21 (d, 2H); 3.72 (q, 1H); 1.52 (d, 3H).

### Síntesis del compuesto 2 [2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo]

Para la síntesis del compuesto **2**, se agregaron 0.468 g (2.052 mmol) del compuesto **1a** disueltos en 2 mL de CHCl<sub>3</sub>, 1 mL (17.883 mmol) de etilenglicol, 0.219 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.149 mmol) y 1.026 g (10.675 mmol) MeSO<sub>3</sub>H. Las relaciones empleadas fueron elegidas en base a la publicación de Sharghi y colaboradores para la mono-esterificación de dioles<sup>101</sup>. El sistema se calentó a 80 °C durante 4.10 h, la reacción se finalizó agregando 5 mL de agua destilada. El producto se extrajo con una solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y CHCl<sub>3</sub>, se recuperó la fase orgánica y esta se agitó con MgSO<sub>4</sub> para eliminar restos de agua presentes, se filtró y concentró. Debido a que había mezcla de producto y materia prima se fraccionó mediante cromatografía utilizando una columna empacada con sílica utilizando como eluyente una mezcla

hexano/acetato de etilo en una relación 7:3, recuperándose 0.499 g del producto (Rendimiento del 89.36 %).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.46 (d, 2H); 7.20 (d, 2H); 4.21 (t, 2H) 3.78 (t, 2H); 3.74 (t, qH), 1.51 (d, 1H).

#### **4.1.3 Síntesis del compuesto 3 [2-bromo-2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo]**

De acuerdo con la (figura 32), para la introducción del grupo  $\alpha$ -bromo, se siguió la siguiente metodología. En un matraz de tres bocas, con refrigerante, previamente flameado y en atmósfera de  $\text{N}_2$ , se añadieron 1.4181g (5.2135 mmol) del compuesto 2, 1.7101 g (9.6083 mmol) de N-bromosuccinimida, 0.0864 g (0.5261 mmol) de AIBN y 5 mL de  $\text{CCl}_4$ . La relación materia prima/ N-bromosuccinimida fue 1:1.2 basado en la metodología empleada por Kang y colaboradores<sup>102</sup> para una estructura similar. El sistema se calentó a 80 °C durante 12 h, el producto se extrajo con cloroformo y salmuera; la fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$ , se filtró y concentró. El rendimiento no fue calculado, debido a que el producto no pudo ser purificado a pesar de ser fraccionado.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  /ppm: 7.46 (d, 2H); 7.20 (d, 2H); 4.39 (t, 2H); 3.81 (t, 2H); 2.1 (s, 3H).

#### **4.1.4 Síntesis del compuesto 4 [2-(4-((trimetilsilil)etnil fenil)-propanoato de metilo]**

Para poder sintetizar macroiniciadores de PLA funcionalizados con los grupos benzotriazol se planteó la ruta de la figura 34.

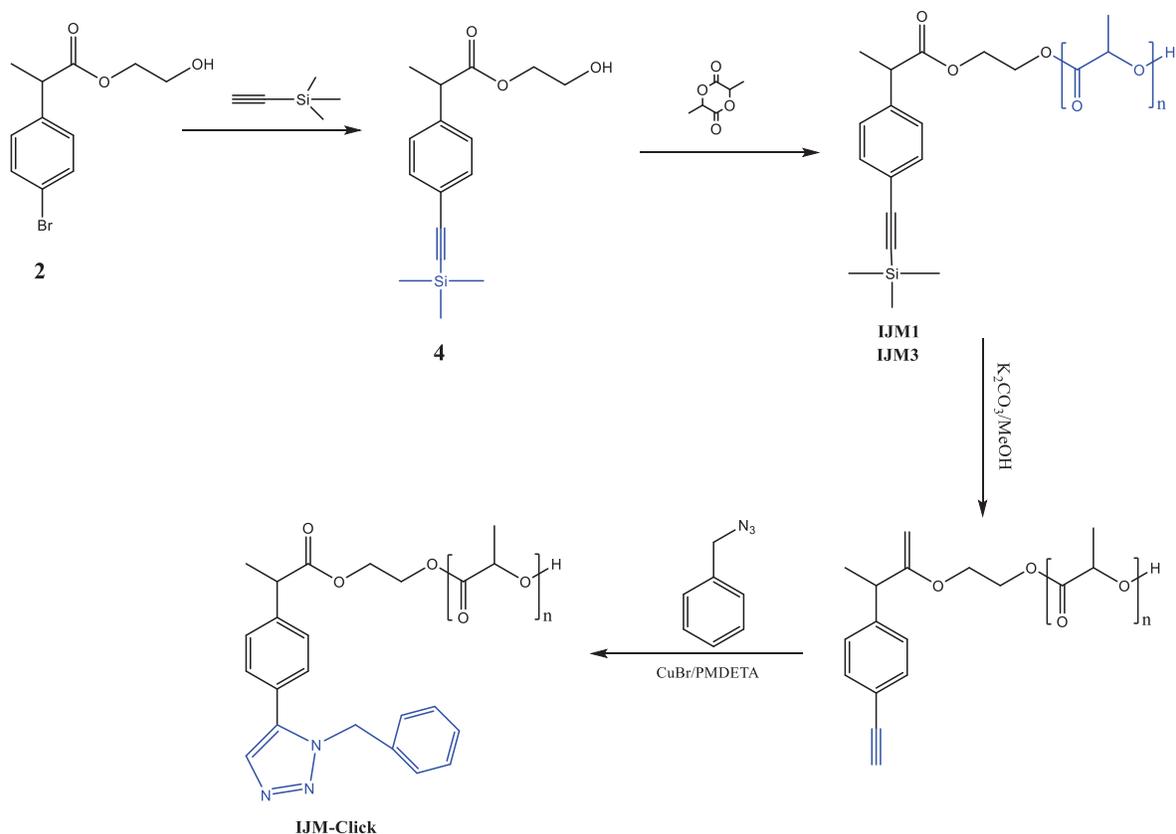


Figura 34. Esquema de síntesis de macroiniciadores de PLA funcionalizados con benzotriazoles.

Para la síntesis del compuesto **4**, el 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de metilo se siguió la siguiente metodología. En un vial previamente flameado y desgasificado se pesaron 0.434 g (2.278 mmol) de  $CuI$ , 0.191 g (0.272 mmol) de  $PdCl_2(PPh_3)_2$ , 0.510 g (2.098 mmol) del compuesto **2**, 0.827 g (8.179 mmol) de trietilamina ( $Et_3N$ ) y 7 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). La solución adquirió un color café oscuro muy intenso, esta se transfirió con ayuda de una pipeta a un Schlenk previamente flameado, y se desgasificó utilizando ciclos congelamiento/vacío. Posteriormente el Schlenk se colocó en un baño de aceite a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 21.15 horas. La elección de la temperatura y solvente para esta reacción fue basada en lo publicado por Lin y colaboradores donde evalúan el uso de diferentes solventes para la reacción de Sonogashira<sup>103</sup>. Al finalizar el tiempo de reacción la solución se evaporó para eliminar el NMP, debido a que el catalizador es soluble en este. Para retirar el catalizador y el  $CuI$  el producto se hizo pasar por

una cama de sílica (2 veces) utilizando una mezcla 1:1 hexano/acetato de etilo, finalmente el producto se concentró obteniéndose 0.484 g de un líquido viscoso amarillo. El producto fue fraccionado usando una columna de sílica con una mezcla 9:1 hexano/acetato de etilo, obteniéndose un rendimiento del 50 %.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.43 (d, 2H); 7.24 (d, 2H); 3.72 (q, 1H) 3.67 (s, 3H); 1.50 (d, 3H); 0.26 (s, 9H).

#### 4.1.5 Síntesis de macroiniciadores de PLA iniciados con el compuesto 4

En esta sección se presentan las metodologías para la polimerización con la D,L-lactida mediante apertura de anillo. Dentro de la caja de guantes, se pesaron las cantidades mencionadas en la Tabla 2 en viales de 25 mL de borosilicato, previamente flameados y desgasificados; después se agregaron a cada uno de los viales 10 mL de tolueno. Las reacciones se realizaron en un equipo de microondas Monowave 400 a 110 °C durante 4.30 h, utilizando una rampa de calentamiento de 5 minutos. Las soluciones obtenidas se evaporaron para eliminar el tolueno, se redisolvieron en cloroformo y precipitaron (2 veces) en una mezcla 1:1 hexano:éter etílico. Los polímeros obtenidos se filtraron y secaron a vacío.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.46 (d, 2H); 7.19 (d, 2H); 5.20 (m, 1H); 4.36 (t, 2H); 4.30 (q, 1H); 3.71 (t, 2H); 1.57 (m, 3H); 1.50 (d, 3H).

Tabla 2. Cantidades empleadas para la síntesis de macroiniciadores de PLA a partir del compuesto 4.

ID	Iniciador	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	D,L-Lactida	$[\text{M}_0]/[\text{I}_0]$
IJM1	0.162 g (0.559 mmol)	0.468 g (1.155 mmol)	4.698 g (32.625 mmol)	57.01
IJM3	0.169 g (0.582 mmol)	0.548 g (1.35 mmol)	3.847 g (26.715 mmol)	44.87

#### 4.1.6 Síntesis del compuesto 5 [azidometilbenceno]

Como siguiente paso se buscó la funcionalización de los macroiniciadores, para esto se sintetizó el azidometilbenceno, a partir del cloruro de bencilo como se muestra en la figura 35.

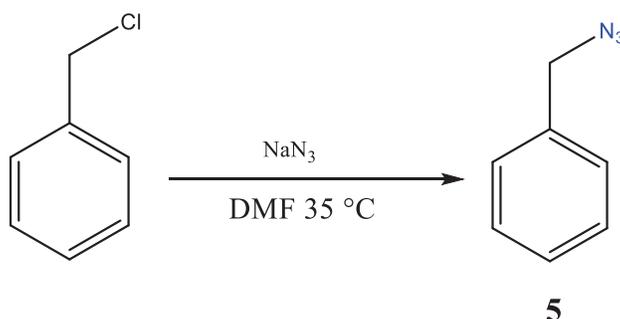


Figura 35. Esquema ruta síntesis azidometilbenceno.

Para la síntesis del compuesto **5**, es decir el azidometilbenceno se añadieron 5.40 g (42 mmol) de cloruro de bencilo, 5.198 g (79.98 mmol) de NaN<sub>3</sub>, 4 mL de DMF en un matraz y se agitaron a 35 °C durante 1 semana<sup>44</sup>. La solución se extrajo con agua y cloroformo. La fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y concentró, se obtuvo 4.748 g, es decir un rendimiento del 84 %.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ /ppm: 7.38 (m, 5H); 4.37(s, 2H).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ /ppm: 55.1; 125.7; 127.5; 128.6; 138.1

#### 4.1.7 Funcionalización Click del macroiniciador IJM1

Una vez sintetizado el azidometilbenceno, este fue empleado para la formación de los triazoles en los macroiniciadores.

Dentro de la caja de guantes y en un matraz previamente desgasificado se pesaron 4.198 g (0.402 mmol) del macroiniciador de PLA (obtenido previamente identificado como IJM1 con un M<sub>n</sub><sup>1H</sup> calculado 10,440 g/mol), 0.235 g (1.75 mmol) del

azidometilbenceno, 0.234 g (1.047 mmol) de CuBr, 0.127 g (0.73 mmol) de PMDETA y 10 mL de DMF. La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante dos días dentro de la caja de guantes. Posteriormente se pasó por una columna de sílica gel utilizando THF como eluyente para eliminar el cobre. El macroiniciador se precipitó en una mezcla 50:50 hexano:éter etílico, el polímero, se filtró, secó y se identificó el producto de reacción como IJM1-click. Con la asignación e integración de las señales se comprueba que la reacción fue exitosa.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 8.18 (s, 1H); 7.54 (d, 2H); 7.52 (d, 3H); 7.46 (d, 2H); 7.19 (d, 2H); 5.20 (m, 1H); 4.33 (t, 2H); 3.72 (t, 1H); 3.48 (q, 3H); 1.50 (d, 3H).

#### 4.1.8 Bromación del macroiniciador Click

Aquí se presenta la reacción de bromación de los macroiniciadores de PLA para su posterior copolimerización con estireno como se muestra en la figura 36.

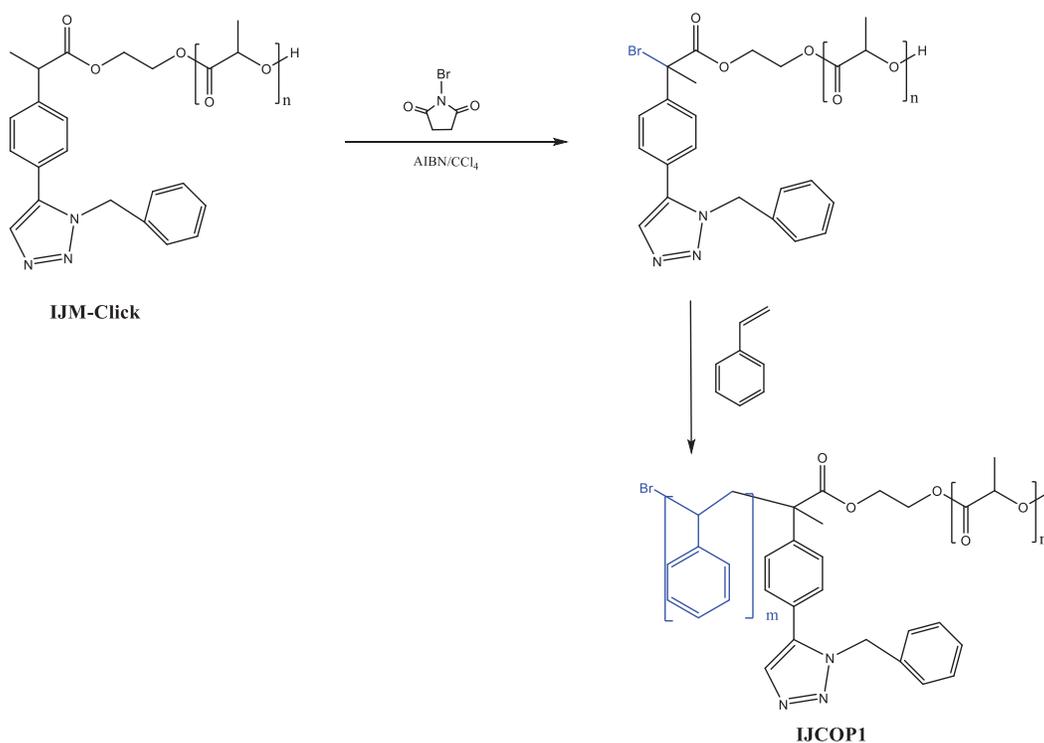


Figura 36. Esquema de la bromación del macroiniciador de PLA y su posterior copolimerización.

En un matraz de tres bocas en nitrógeno, se añadieron 1 g (0.095 mmol) del macroiniciador funcionalizado IJM1-Click, 0.205 g (1.15 mmol) de N-bromosuccinimida, 0.034 g (0.20 mmol) de AIBN y 4 mL de CCl<sub>4</sub>. El sistema se calentó a 80 °C durante 7 h, el producto se extrajo con cloroformo y agua (2 veces) y precipitó en una mezcla fría 50:50 hexano/éter etílico.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 8.18 (s, 1H); 7.37 (s, 1H); 7.31 (d, 2H); 7.10 (d, 2H); 5.20 (m, 1H); 4.27 (t, 2H); 1.48 (m, 3H).

#### 4.1.9 Síntesis de los copolímeros PLA-b-PS.

##### IJCO1

Para la síntesis del copolímero **IJCO1** se agregó en un tubo Schlenk previamente flameado y dentro de la caja de guantes 0.0050 g (0.050 mmol) de Cu(I)Cl, 0.100 g (0.57 mmol) de PMDETA, 1.818 g (17.45 mmol) de estireno y 0.854 g (0.036 mmol) de compuesto IJM1-Click disuelto en 10 mL de tolueno seco. Se desgasificó la reacción con ciclos de congelamiento/vacío (3 veces). La reacción se colocó en un baño de aceite a 90°C durante 39 h. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el tolueno y se disolvió en THF y se pasó por una columna cromatográfica de sílica gel para eliminar el complejo de cobre, seguido, precipitó 2 veces en metanol, el polímero se filtró y secó.

<sup>1</sup> H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 8.18 (s, 1H); 7.33 (s, 1H); 7.26-6.21 (Ar, 5H); 7.31 (d, 2H); 7.10 (d, 2H); 7.02 (s, 5H) 5.20 (m, 1H); 4.27 (t, 2H); 1.48 (m, 3H).

##### IJCO2, IJCO3, IJCO4 e IJCO5

Para la síntesis de los copolímeros **IJCO2**, **IJCO3**, **IJCO4** e **IJCO5** se emplearon las cantidades mostradas en la tabla 3. En ella se indica el peso molecular obtenido mediante SEC de los macroiniciadores utilizados (**M<sub>nSEC</sub>**), la relación molar monómero macroiniciador fijada en cada caso (**[St<sub>0</sub>]/[Ml<sub>0</sub>]**), la temperatura y el

tiempo de reacción. Para todas las reacciones se empleó una relación  $[\text{CuPMDETA}]/[\text{Cl}]/[\text{MI}_0]=1.5$

Tabla 3. Reacciones de copolimerización ATRP estireno-Macroiniciador PLA.

ID	$M_{nSEC}$ (g/mol)	$[\text{St}_0]/[\text{MI}_0]$	Temp (°C)	Tiempo (h)	Conv (%)
IJCO2	9,800	150	95	24	18
IJCO3	9,800	200	95	36	28
IJCO4	10,350	165	100	39	35
IJCO5	10,350	165	105	72	25

## 4.2 Segunda ruta de síntesis

Aquí se presentan las metodologías que se seguirían durante la segunda propuesta de síntesis a partir de un compuesto que contara con un  $\alpha$ -bromo dentro de su estructura. En la figura 37 se muestra la segunda ruta de síntesis planteada para el iniciador.

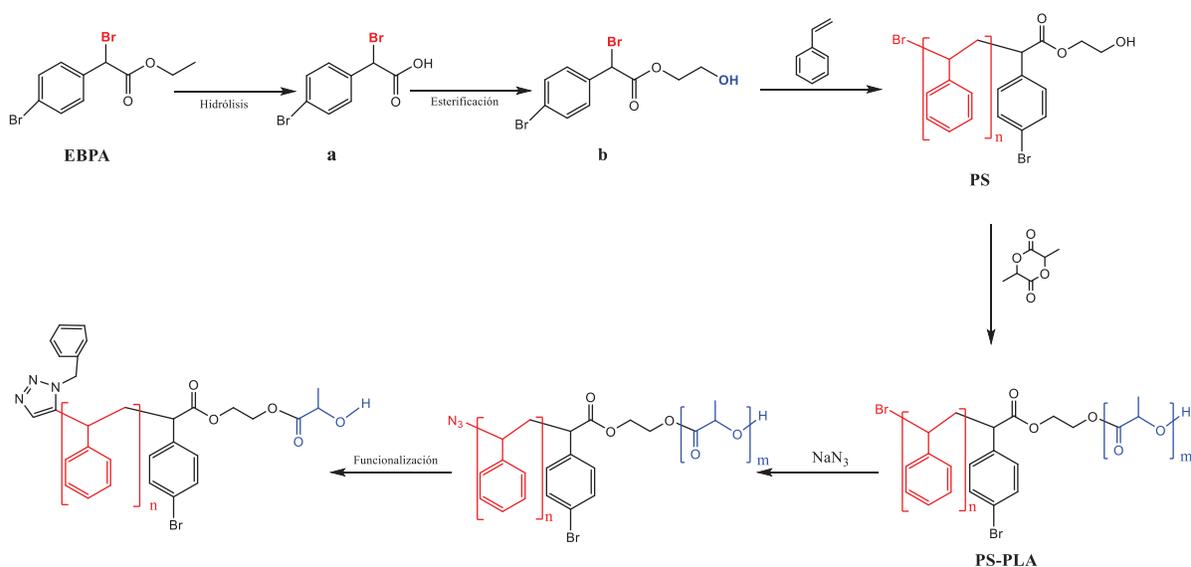


Figura 37. Segunda ruta de síntesis planteada para la obtención de los copolímeros PS-b-PLA.

#### 4.2.1 Síntesis del compuesto a [ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético]

En un matraz se agregaron 0.557 g (1.72 mmol) de 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**), una solución de 0.196 g (3.49 mmol) de KOH en 3 mL de metanol, esto se dejó en agitación a 35°C durante 4 horas. Posteriormente se agregó agua a la solución para terminar la reacción y la solución se extrajo con CHCl<sub>3</sub> para eliminar restos de materia prima remanentes. Para la recuperación del producto la fase acuosa se acidificó usando una solución de HCl al 35 % hasta pH=1, finalmente se volvió a extraer con CHCl<sub>3</sub>. La fase orgánica recuperada se secó agitando con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y se evaporó el solvente. Se recuperaron 0.364 g del producto (Rendimiento del 72 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 10 (s, 1H); 7.44 (d, 2H); 7.24 (d, 2H); 4.67 (s, 1H).

#### 4.2.2 Síntesis del compuesto b [2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo]

En un matraz de 3 bocas con refrigerante, se agregaron 0.500 g (1.71 mmol) del compuesto **a** disuelto en 3 mL de CHCl<sub>3</sub>, 0.2 mL de etilenglicol (3.57 mmol) y 0.5 mL de HCl; se calentó a 90 °C durante 2.15 horas. El producto se extrajo con una solución de NaHCO<sub>3</sub> al 10% y CHCl<sub>3</sub>, la fase orgánica se recuperó, se secó agitando con MgSO<sub>4</sub>, se filtró y evaporó para recuperar el producto. Se recuperaron 0.434 g del producto (Rendimiento del 75 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 7.44 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 5.38 (s, 1H) 4.71 (s, 1H), 4.19 (t, 2H), 3.72 (t, 2H).

### 4.2.3 Síntesis de macroiniciadores de PLA a partir del compuesto **b**

Dentro de la caja de guantes, se pesaron las cantidades indicadas en la tabla 4, se agregaron 60 mL de tolueno seco y la solución se transfirió a un vaso de Teflón de 100 mL. La reacción se realizó en un reactor de Microondas CEM, se usaron dos potencias (600 y 800 watts) y dos tiempos distintos (15 y 30 minutos). Posteriormente se evaporó el tolueno de las soluciones y se disolvieron en THF para precipitarlas, en una mezcla fría 50:50 hexano: éter etílico. Se recuperaron los macroiniciadores y se transfirieron a un vial para secarse a vacío.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.44 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 5.20 (m, 1H) 4.80 (s, 1H), 4.32 (t, 2H), 3.81 (t, 2H), 1.57(m, 3H).

Tabla 4. Cantidades empleadas para los macroiniciadores de lactida a partir del compuesto **b**.

ID	Iniciador	Sn(Oct) <sub>2</sub>	Lactida	Condiciones	Conversión
IJM8	0.111 g (0.3308 mmol)	0.256 g (0.632 mmol)	3.827 g (26.576 mmol)	15 min, 600 W	68 %
IJM9	0.102 g (0.303 mmol)	0.257 g (0.635 mmol)	4.386 g (30.458 mmol)	30 min, 800 W	72 %

### 4.2.4 Síntesis macroiniciador de PS a partir del compuesto **b**

Para la síntesis de los macroiniciador de PS sintetizados a partir del compuesto **b**, es decir el 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de 2-hidroxietilo se siguió la siguiente metodología. En un tubo Schlenk previamente flameado y dentro de la caja de guantes, se pesó el ligante y el CuCl que se dejaron en agitación durante 5 minutos para que se formara el complejo. Posterior a esto se agregó el estireno y el compuesto **b** y 10 mL de tolueno seco. Las cantidades empleadas para cada reacción, así como condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5. Las reacciones se desgasificaron utilizando ciclos de congelamiento/vacío. Una vez que la reacción alcanzaba temperatura ambiente se colocaban en un baño de aceite. Al finalizar las polimerizaciones, el tolueno se evaporaba y posteriormente se disolvía el polímero en THF para hacerlo pasar por una columna de sílica gel, para eliminar

el complejo de cobre. Los polímeros se precipitaron en metanol dos veces, y fueron secados en una estufa de vacío a 40 °C durante una noche.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.16-6.25 (Ar, 5H); 7.44 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 4.67(t,1H); 4.19 (t, 2H); 3.72 (t, 2H); 2.058-1.19 (s, 1H).

Tabla 5. Cantidades empleadas para los macroiniciadores de PS iniciados por el compuesto b.

ID	Iniciador 6	Estireno	Ligante	CuCl	Condiciones	Conversión
IJM7	0.073 g (0.217 mmol)	6.107 g (58.63 mmol)	PMDETA 0.078 g (0.450 mmol)	0.032 g (0.323 mmol)	100 °C 35 h	51.85 %
IJM42	0.080 g (0.238 mmol)	7.339 g (70.46 mmol)	PMDETA 0.160 g (0.932 mmol)	0.034 g (0.343 mmol)	90 °C 39 h	14.27 %
IJM43	0.081 g (0.241 mmol)	7.755 g (74.45 mmol)	HMTETA 0.111 g (0.481 mmol)	0.040 g (0.404 mmol)	90 °C 38 h	10.44 %

#### 4.2.5 Síntesis del macroiniciador de PS a partir del EBPA

En un tubo Schlenk previamente flameado y dentro de la caja de guantes se agregaron 0.053 g (0.53 mmol) de CuCl (I), 0.153 g (0.88 mmol) de PMDETA, 9.30 g (89.29 mmol) de estireno, 0.110 g (0.34 mmol) de **EBPA** y 10 mL de tolueno seco. Se desgasificó la reacción utilizando ciclos de congelamiento/vacío, la reacción se colocó en un baño de aceite a 90°C durante 32.30 horas. El tolueno se evaporó y posteriormente se disolvió en THF para hacerlo pasar por una columna de sílica gel, para eliminar el complejo de cobre. Se concentró el polímero y se precipitó en metanol dos veces, el polímero recuperado se secó en una estufa de vacío a 40 °C durante una noche, **obteniéndose una conversión del 95 %.**

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$   $^1\text{H}/\text{ppm}$ : 7.59 (d, 2H); 7.41 (d, 2H); 7.16-6.18 (Ar, 5H); 4.98(s,1H); 4.17(q, 2H); 2.20-1.1 (m,1H); 1.21(t, 3H).

#### 4.2.6 Copolimerización de estireno con el macroiniciador de PLA iniciado con el compuesto b

Dentro de la caja de guantes se pesaron 0.842 g (0.57 mmol) del macroiniciador de PS, 0.267 g (0.65 mmol) de Sn(Oct)<sub>2</sub> y 2.637 g (18.29 mmol) de D-L-lactida y 10 mL de tolueno seco. La solución se transfirió a un vaso de Teflón de 100 mL. La copolimerización se realizó en un reactor de Microondas CEM con 1000 watts de potencia durante 30 minutos. La solución obtenida se evaporó para eliminar el tolueno y se disolvió en THF para precipitarse en etanol frío. Posterior a esto se transfirió en un vial para secarse a vacío.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 7.44 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 5.20 (m, 1H) 4.80 (s, 1H), 4.32 (t, 2H), 3.81 (t, 2H), 1.57(m, 3H).

#### 4.2.7 Síntesis del ácido de 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético utilizando ácido acético glacial

En un matraz se agregaron 3.056 g (9.49 mmol) de 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**), 1.91 mL de HCl y 4.44 mL de ácido acético glacial. Se calentó el sistema a 50 °C durante 1 hora y media. Al finalizar el tiempo de reacción se agregaron 50 mL de una solución de NaHCO<sub>3</sub> al 10 % para neutralizar el ácido remanente. A la fase acuosa se le agregó una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 50 % y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica recuperada se secó con MgSO<sub>4</sub>, filtró y concentró. Se recuperó un producto incoloro que cristalizó a temperatura ambiente, se recuperaron 0.822 g (rendimiento del 38 %).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 10 (s, 1H); 7.44 (d, 2H); 7.24 (d, 2H); 4.67 (s, 1H).

#### 4.2.8 Copolimerización macroiniciador PS con Lactida

Dentro de la caja de guantes se pesaron 0.842 g (0.57 mmol) del macroiniciador de PS-EBPA, 0.267 g (0.65 mmol) de Sn(Oct)<sub>2</sub> y 2.637 g (36.60 mmol) de D-L-lactida y 10 mL de tolueno seco. La solución se transfirió a un vaso de Teflón de 100 mL. La copolimerización se realizó en un reactor de Microondas CEM usando 800 w de potencia durante 20 minutos. La solución obtenida se evaporó para eliminar el tolueno y se re-disolvió en THF y para ser precipitadas en metanol (2 veces) y finalmente secarlas.

<sup>1</sup> H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 7.16-6.25 (Ar, 5H); 7.44 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 5.20 (m, 1H); 4.67 (t, 1H); 4.19 (t, 2H); 3.72 (t, 2H); 2.058-1.19 (s, 1H); 1.57(m, 3H).

### 4.3 Tercera ruta de síntesis

Para la tercera ruta de síntesis se propuso utilizar el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxi etilo (HEBI), iniciador mostrado en la figura 38, en donde se propone primero la síntesis de macroiniciadores de poli(estireno), seguido de la copolimerización de estos con D-L-lactida, y la funcionalización de dichos materiales con grupos triazoles.

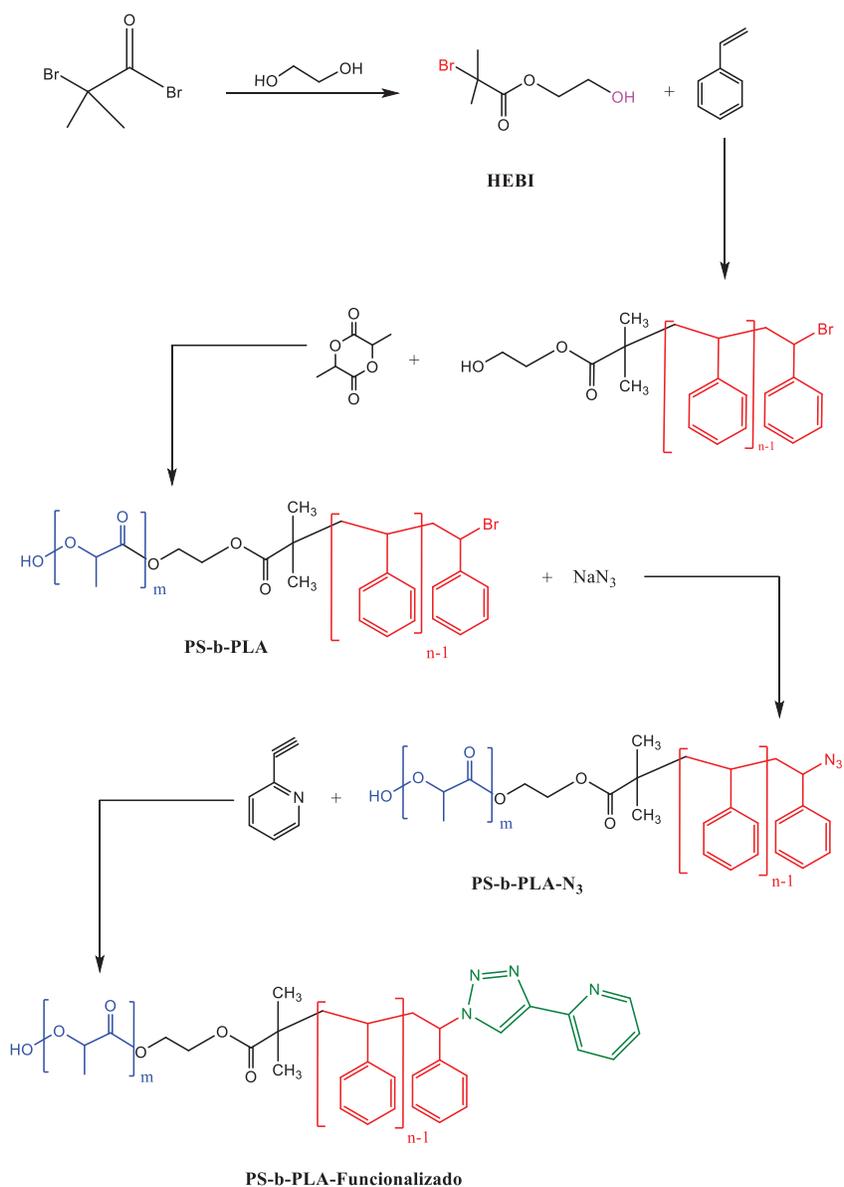


Figura 38. Esquema de la tercera ruta de síntesis planteada.

### 4.3.1 Síntesis del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI)

Para la síntesis del HEBI, se siguió la siguiente metodología<sup>104</sup>. En un matraz de tres bocas con refrigerante se agregaron 16 mL (0.28 mol) de etilenglicol seco y 2 mL (14.3 mmol) de trietilamina que se dejaron en agitación en un baño de hielo durante 1 hora. Mediante un goteo se añadió lentamente 1.9 mL (15.37 mmol) del bromuro de isobutirilo, al finalizar la adición se dejó en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. La solución se calentó a 50 °C durante 5 horas, se procedió a dejar únicamente bajo agitación durante toda la noche. Para terminar la reacción se agregó agua destilada y la solución fue extraída con CHCl<sub>3</sub>, finalmente la fase orgánica se secó con MgSO<sub>4</sub>, filtró y se recuperó 3.30 g del producto. Se obtuvo un rendimiento del 93.37 %. Para la purificación del compuesto se utilizó una separación cromatográfica con una columna de sílica con una mezcla 7:3 hexano/acetato de etilo.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ <sup>1</sup>H/ppm: 4.2 (t, 2H); 3.8 (t, 2H); 1.9 (s, 6H).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ /ppm: 171.3; 64.1; 60.7; 51.4; 33.6.

### 4.3.2 Síntesis de macroiniciadores de PS a partir del HEBI

En un tubo Schlenk de 100 mL, previamente flameado, se pesaron, dentro de una caja de guantes, se pesó el catalizador, el ligante y 2 mL del solvente empleado. 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 la ayuda de una pipeta. El 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI) se pesó en un vial y se disolvió en el solvente restante para ser transferido al Schlenk que contenía la solución previa. Después el tubo Schlenk conteniendo la mezcla de reacción fue llevado afuera de la caja de guantes, en donde se desgasificó 3 veces utilizando ciclos de N<sub>2</sub> líquido para congelar la solución y después hacer vacío. La reacción se colocó dentro de un baño de aceite, las condiciones y cantidades empleadas se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Cantidades empleadas para la obtención de los macroiniciadores de PS.

ID	HEBI	Ligante	Catalizador	Estireno	Condiciones
MPs1	0.02646 g (0.15 mmol)	<b>PMDETA</b> 0.412 g (0.23 mmol)	<b>CuCl(I)</b> 0.01568 g (0.15 mmol)	3.00 g (28.84 mmol)	17.3 mL Tolueno 110 °C, 24 h baño aceite
MPs2	0.0309 g (0.15 mmol)	<b>ME<sub>6</sub>TREN</b> 0.05477 g (0.23 mmol)	<b>CuCl(I)</b> 0.01568 g (0.15 mmol)	3.00 g (28.84 mmol)	17.3 mL Tolueno 110 °C, 24 h baño aceite
MPs3	0.115 g 0.54 mmol)	<b>HMTETA</b> 0.187 g (0.81 mmol)	<b>CuCl(I)</b> 0.117 g (0.81 mmol)	13.00 g (124.81 mmol)	15 mL Tolueno 100 °C, 24 h baño aceite

### 4.3.3 Síntesis de los copolímeros PS-PLA a partir del HEBI

En un vial dentro de una caja de guantes se pesó la respectiva cantidad del macroiniciador de poli(estireno) que se muestra en la tabla 7 y se disolvió en 5 mL de solvente. En otro vial se pesó el octanoato de estaño y la respectiva cantidad de lactida; esto se disolvió en el solvente restante. Con la ayuda de una pipeta se transfirieron dichas soluciones al tubo Schleck. Fuera de la caja de guantes la solución se desgasificó 3 veces usando ciclos de congelamiento/vacío. El contenido del Schlenk se transfirió a un vial de borosilicato de 30 mL. El vial fue colocado en un reactor de microondas Anton Paar Modelo 450. Las cantidades empleadas para cada reacción, así como las condiciones empleadas se muestran en la tabla 7. Transcurridas las horas de reacción el contenido del vial fue transferido a un matraz y fue evaporado. El copolímero fue disuelto en cloroformo y precipitado en metanol, el sólido obtenido fue filtrado y secado a vacío.

Tabla 7. Cantidades y condiciones experimentales empleadas para las copolimerizaciones de los macroiniciadores de PS con lactida.

ID	Macroiniciador	Macroiniciador	Sn(Oct) <sub>2</sub>	Lactida	Condiciones
Cop-A <sub>3</sub>	MPsA3 20,100	2.50 g (0.124 mmol)	0.1005 g (0.24 mmol)	3.6122 g (25.06 mmol)	15 mL Tolueno 115 °C, 8 h microondas
CopB <sub>3</sub>	MPsB3 23, 389	2.50 g (0.13 mmol)	0.1125 g (0.27 mmol)	3.343 g (23.19 mmol)	15 mL Tolueno 115 °C, 8 h microondas
CopC <sub>3</sub>	MPsC3 33,677	2.50 g (0.14 mmol)	0.1161 g (0.28 mmol)	3.304 g (22.9 mmol)	15 mL Tolueno 115 °C, 8 h baño aceite

#### 4.3.4 Funcionalización de los copolímeros PS-PLA con azida

En un matraz se pesaron las cantidades correspondientes del copolímero y azida de sodio y se agregó DMF como solvente. Para la funcionalización se probaron condiciones distintas como las que se muestran en la tabla 8. Al finalizar la reacción se precipitó dos veces en metanol, se filtró y seco a vacío.

Tabla 8. Cantidades y condiciones probadas para la funcionalización de los copolímeros.

ID	Copolímero	NaN <sub>3</sub>	DMF	Condiciones
FA1	2 g MPsA3	0.167 g	20 mL	25 °C, 5 días agitación
FA2	2 g MPsB3	0.112 g	20 mL	25 °C, 5 días agitación
FA3	2 g MPsC3	0.145 g	20 mL	25 °C, 5 días agitación

#### 4.3.5 Funcionalización mediante la ciclo adición alquín-azida catalizada con cobre de los copolímeros

Dentro de la caja de guantes se pesó en un matraz previamente flameado se agregó el CuBr (I), el HMTETA y se dejó en agitación durante 15 minutos para formar el complejo CuBr/HMTETA. Después se agregó el copolímero funcionalizado que estaba disuelto en 13 mL tolueno seco, (las cantidades utilizadas se muestran en la tabla 9). 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 sílica para eliminar el complejo de cobre, seguido de su precipitación en metanol y posterior secado a vacío.

Tabla 9. Cantidades empleadas por la funcionalización de lo copolímeros.

ID	Copolímero	Alquino	CuBr(I)	HMTETA	Condiciones
FC1	1 g MPsA3	Etinil piridina 0.1330 g (1.29 mmol)	0.0056 g (0.3 mmol)	0.0090 g (0.03 mmol)	105 °C, 24 h baño de aceite
FC2	0.85 g MPsB3	3-butin-1-ol 0.0768 g (1.09 mmol)	0.0047 g (0.3 mmol)	0.0075 g (0.03 mmol)	105 °C, 24 h baño de aceite

### 4.3.6 Segregación de fases

#### **-Casting:**

La segregación se realizó empleando una concentración cercana a la concentración micelar crítica, una solución al 8% peso en tolueno<sup>105</sup>. La solución se depositó en cajas de Petri, que se sellaron con su tapa y se expusieron a una temperatura de 30 °C por dos semanas. Trascurridas las dos semanas, las películas se secaron en vacío a 120 °C durante 24 horas.

#### **-Esfuerzo de corte:**

Las películas se prepararon mediante el uso de un equipo llamado *universal film maker* de la marca ThermoSpectra-Tech (figura 39). Para la preparación de las películas se agregaron aproximadamente 250 mg del copolímero en polvo dentro de los platos termostatados (figura 39 A) que previamente habían alcanzado los 120 °C, se dejaron 5 minutos a 120 °C (figura 39 B), posterior a esto se aplicó presión mediante un torniquete por espacio de 60 minutos a 120 °C (figura 39 C) para promover la orientación de las fases de los copolímeros. Las películas se dejaron enfriar a temperatura ambiente manteniendo la presión con el torniquete (figura 39 D). Como última parte las películas orientadas se llevaron a un horno a 160 °C para continuar su proceso de orientación durante 16 horas.



Figura 39. Segregación de fases de los copolímeros mediante el empleo de esfuerzos de corte

#### 4.3.7 Eliminación del bloque de PLA

La hidrólisis de las películas se realizó en una solución de NaOH en Metanol con una relación 6:4 en peso durante 5 días a 50 °C. Posterior a esto las películas fueron lavadas con abundante agua y metanol, para después ser secadas a vacío durante 6 horas.

## Capítulo 5. Resultados y discusiones

Como se mencionó previamente en la sección de Metodología y Parte Experimental, el objetivo de este proyecto es la obtención de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles debido a que este tipo de materiales podrían encontrar aplicación en el campo de las baterías y celdas solares. Para lograr el objetivo, se propone la estrategia de obtención de copolímeros en bloque controlados con el distintivo de que estén funcionalizados en uno de los extremos con grupos triazoles. Además, que uno de los bloques pueda ser eliminado después de la segregación de fases para dar paso a la formación de los mesoporos. Para lograr la consecución de los objetivos se propone la síntesis mostrada en la siguiente figura 40.

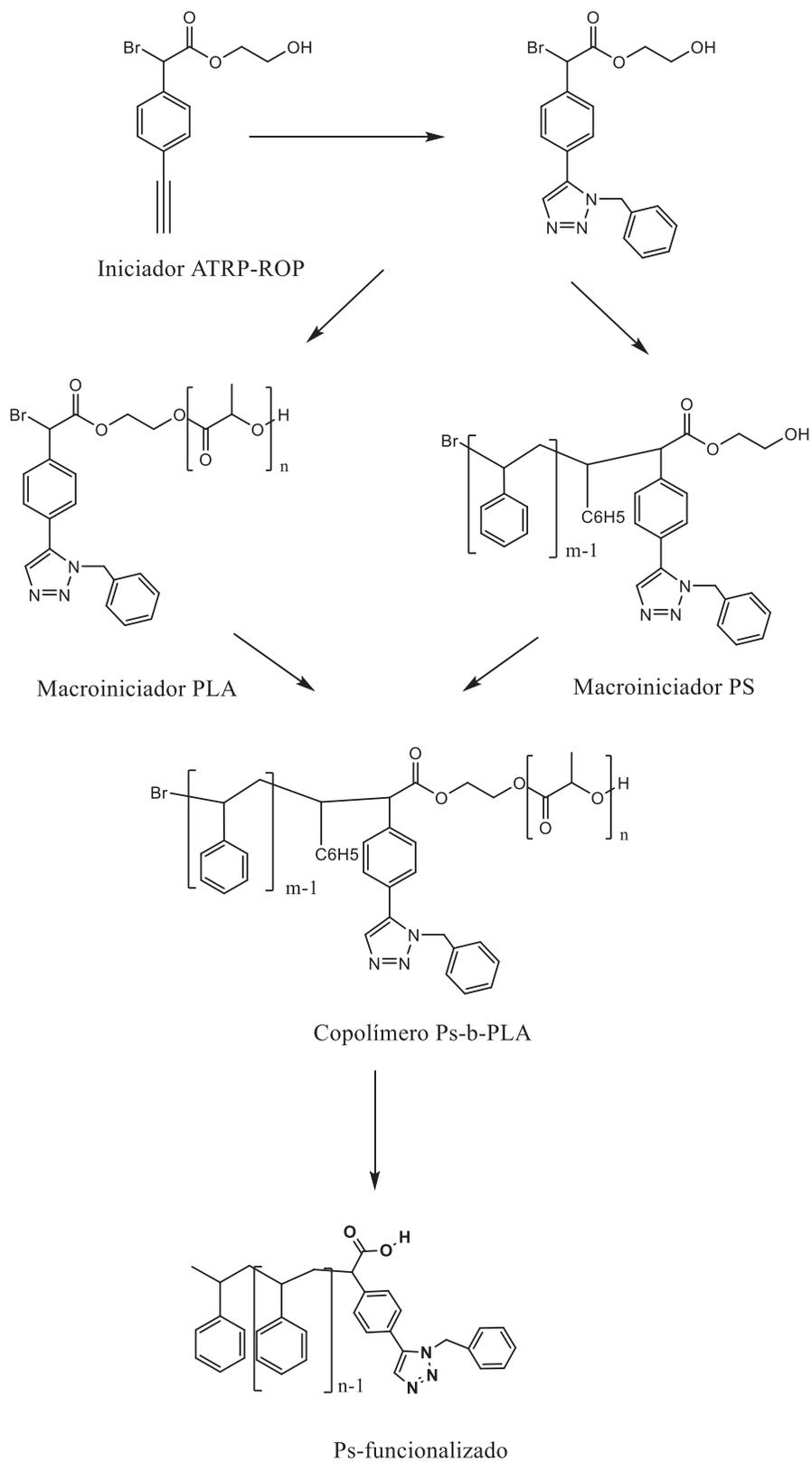


Figura 40. Síntesis de la primera propuesta para la obtención de los materiales mesoporoso funcionalizado con grupos triazoles.

De este análisis se puede apreciar que el material obtenido al final de la ruta propuesta es un polímero de poliestireno funcionalizado con un grupo triazol al término de la cadena. Con base en la literatura y experiencia previa, se sabe que el poli(ácido láctico) puede ser un bloque de sacrificio que mediante hidrólisis puede ser eliminado. Así, un aspecto clave para el desarrollo del presente trabajo es obtener un copolímero en bloques poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) funcionalizado con una fracción del grupo triazol. Este copolímero puede ser obtenido mediante dos metodologías. Una de ellas es a partir de un macroiniciador de poli(ácido láctico) seguido de una polimerización de estireno. La otra es contar con un macroiniciador de poliestireno seguido de una polimerización ROP con D.L-lactida. En ambos casos es necesario tener en cuenta que se requiere de una molécula contenga grupos funcionales para poder realizar ambas reacciones de polimerización de cada homobloque.

De este análisis, se puede concluir que la molécula de partida requerida para el desarrollo del proyecto de investigación debe ser una que contenga las siguientes funcionalidades:

- ❖ Una funcionalidad  $\alpha$ -bromo, la cual será capaz de iniciar la polimerización ATRP del estireno.
- ❖ Una funcionalidad hidroxietilo, capaz de iniciar la polimerización de la D-L-lactida mediante ROP.
- ❖ Una funcionalidad halógena (Br) en la posición 4, para la introducción del grupo alquino mediante la reacción de Sonogashira. Que posteriormente pudiera transformarse en un grupo triazol mediante reacción de ciclo-adición alquin-azida catalizada con cobre.

Así, podemos concluir que para poder obtener los materiales adecuados se requiere contar con el 2-bromo-2-(4-etinilfenil) acetato de 2-hidroxietilo, mostrado en la siguiente figura 41.

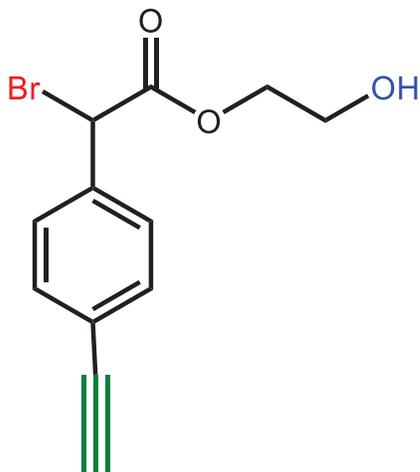


Figura 41. Representación del Iniciador planteado para la síntesis de los copolímeros PS-b-PLA.

## 5.1 Primera ruta de síntesis

Para la primera ruta de síntesis se decidió partir del 4-bromoestireno. Esto debido a que, en México, el Congreso de los Estados Unidos Mexicanos, a través de la Ley Federal para el control de precursores químicos, productos químicos esenciales y máquinas para elaborar cápsulas, tabletas y/o comprimidos, restringe la importación del fenilacetileno y sus derivados dentro de ellos los derivados del ácido fenilacético y sus haluros. Es por ello que se consideró la reacción de carboximetilación del compuesto 4-bromoestireno, el producto sería empleado en la sintetizar el iniciador como se muestra en la en la figura 42.

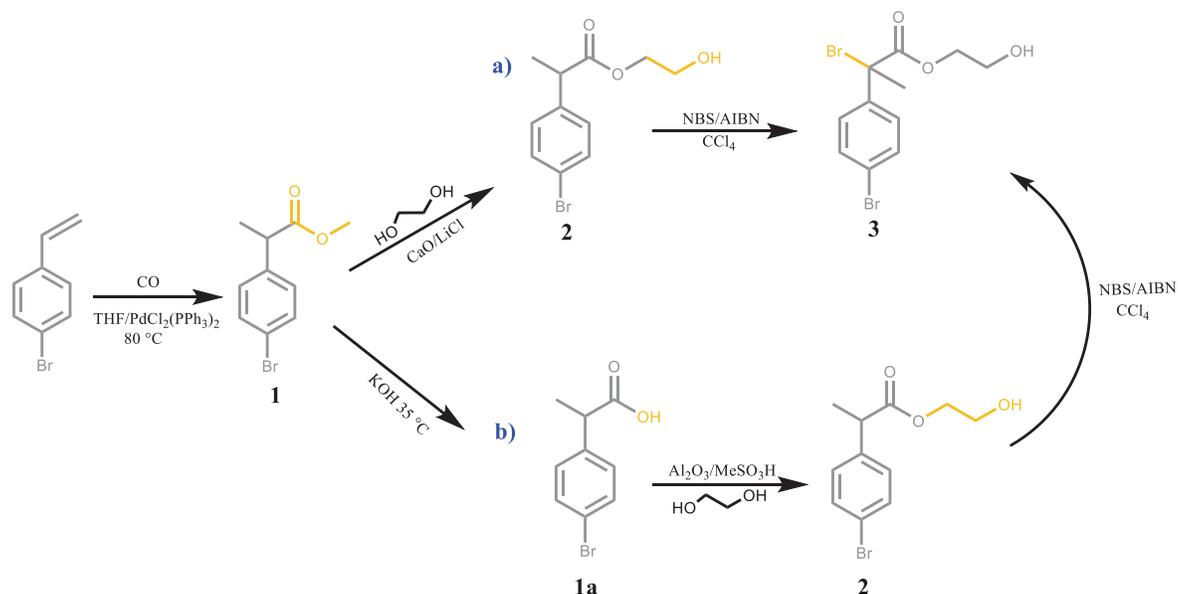


Figura 42. Primera ruta de síntesis seguida.

### 5.1.1 Obtención del compuesto 1 [2-(4-bromofenil) propanoato de metilo]

De la carboximetilación del 4-bromoestireno utilizando monóxido de carbono, THF y PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como catalizador<sup>98</sup>, se recuperó un líquido café rojizo con un rendimiento del 80 %, que se caracterizó mediante RMN <sup>1</sup>H (figura 43) y <sup>13</sup>C (figura 4). En la figura 43 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H RMN donde es posible comprobar la carboximetilación del 4-bromoestireno mediante la desaparición de sus señales vinílicas (6,72, 5.76 y 5.25 ppm) y mediante la aparición de un cuarteto en 3.60 ppm proveniente del grupo CH en posición 2 de la cadena del propil, mediante el singulete en 3.58 ppm perteneciente a los protones del grupo (O-CH<sub>3</sub>) en posición 1 y mediante el doblete en 1.40 ppm perteneciente al grupo CH<sub>3</sub> en posición 3 de la cadena del propanoato. También es posible observar los dos dobletes en 7.36 y 7.09 ppm de los protones del anillo aromático en posición 4 y 5.

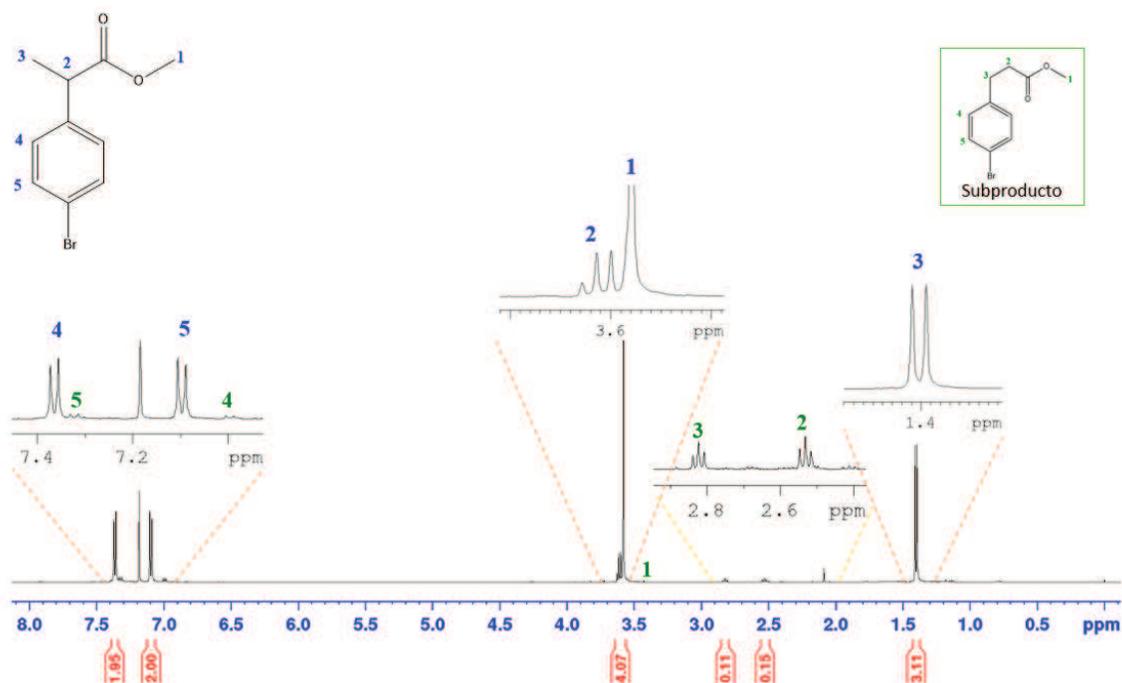


Figura 43. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo.

Como parte de la reacción se forma un subproducto lineal en baja proporción, calculando mediante la integración de las señales del subproducto lineal respecto a las señales del producto ramificado se puede determinar que la relación producto/subproducto determinando que es 95:5. Las señales del subproducto también se encuentran marcadas en el espectro de resonancia en la figura 43.

También se analizó el producto obtenido mediante  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), en la figura 44, se observa una resonancia en 174.48 ppm asignada para carbono perteneciente al  $\text{C}=\text{O}$  nombrada como 2 en el espectro, en 139.49 ppm la señal del carbono aromático que une el anillo aromático con el grupo propanoato nombrada como 5 en el espectro. En 131.76 y 129.26 ppm aparece la resonancia para los carbonos aromáticos, en posiciones *orto* y *meta* con respecto al grupo propanoato. La resonancia del carbono aromático sustituido con el átomo de bromo en la posición *para* al grupo propanoato presenta un desplazamiento de 121.10 ppm. En 52.12 ppm aparece el carbono del grupo ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ) del grupo carboximeto, en 44.88 ppm el carbono del grupo  $\text{CH}$  en posición bencílica y finalmente en 18.44 el carbono

del otro grupo metilo. Las señales del subproducto también son observadas y se encuentran marcadas en la figura 44.

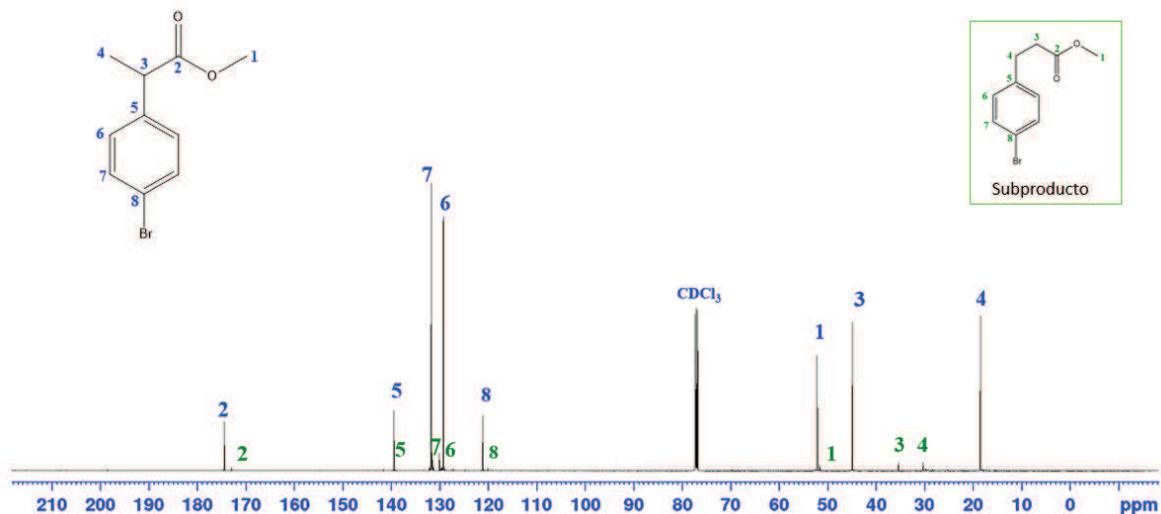


Figura 44. Espectro  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo.

Como última parte de la caracterización el compuesto se analizó mediante cromatografía de gases equipado con un detector de masas, el espectro obtenido se muestra en la figura 45. El análisis de este espectro considera que el ion molecular  $[\text{M}^+]$  de 242 m/z y tiene un pico isotópico en 244 m/z con intensidad superior al 90% en su abundancia relativa, característico de los compuestos bromados, asignando una fórmula molecular de  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Adicionalmente se observa un ion fragmento en 182.93 m/z que corresponde al ion fragmento  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}^+$  que es ion derivado de la pérdida del catión cetilo  $[\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3]^+$ . La presencia de isótopo  $[\text{M}+2]$  y el ion fragmento resultado de la pérdida de catión cetilo son datos que en conjunto con la  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN corroboran la presencia del 2(4-bromofenil) propanoato de metilo.

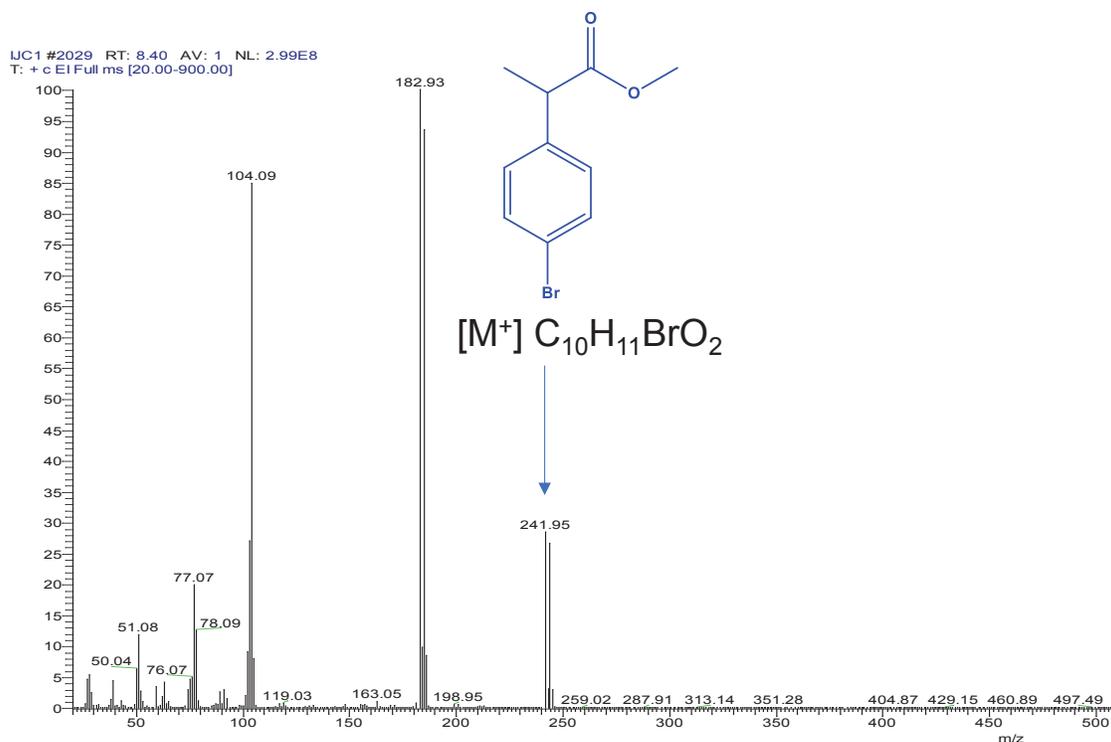


Figura 45. Espectro gases masas del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo.

Continuando con la ruta de síntesis es necesario el intercambio de grupo funcional de un grupo metoxi a un grupo hidroxietilo, este grupo tiene un hidrógeno activo que será capaz de iniciar la reacción de apertura de anillo (ROP) de la D-L-lactida. La introducción de dicho grupo se evaluó mediante dos rutas muestra en la figura 33. La ruta **a)** considera la transesterificación directa del compuesto **1** y en la ruta **b)** primero la saponificación del éster para la obtención del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico (compuesto **1a**). Seguido de la esterificación con etilenglicol.

## 5.1.2 Obtención del compuesto 2 [2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo]

### Ruta a): Transesterificación directa

De la transesterificación del compuesto **1** con etilenglicol, óxido de calcio y cloruro de litio, se obtuvo un líquido viscoso café oscuro en un rendimiento del

60.67 %. En la figura 46 puede observarse el espectro de resonancia  $^1\text{H}$ , en donde se comprueba la transesterificación del producto mediante las resonancias en 4.21 y 3.78 ppm con una integración para dos protones respectivamente, estas señales se asignaron al par de metilenos del grupo hidroxietilo donde la señal en 4.21 se asignó al metileno vecino al oxígeno en el grupo éster y la señal en 3.78 al metileno vecino al hidroxilo. Cabe mencionar que para el caso de la señal de 3.78 ppm esta presenta una integración de 3, esto debido a que esta se traslapa con la señal de 3.74 ppm perteneciente al CH bencílico del grupo propanoato que corresponde a 1 protón. En cuanto a los dobletes de las señales aromáticas del anillo bencénico estas se presentan en 7.37 y 7.11 ppm, sufriendo un mínimo desplazamiento comparadas con su posición en el compuesto anterior. Para la resonancia de los hidrógenos del grupo metilo tienen un desplazamiento de 1.43 ppm que tiene una multiplicidad doble ya que se acoplan con el hidrógeno en posición bencílica. En este mismo espectro aparece una señal simple con desplazamiento en 2.1 ppm que se podría identificar como acetona que fue empleada durante el proceso de purificación.<sup>106</sup>.

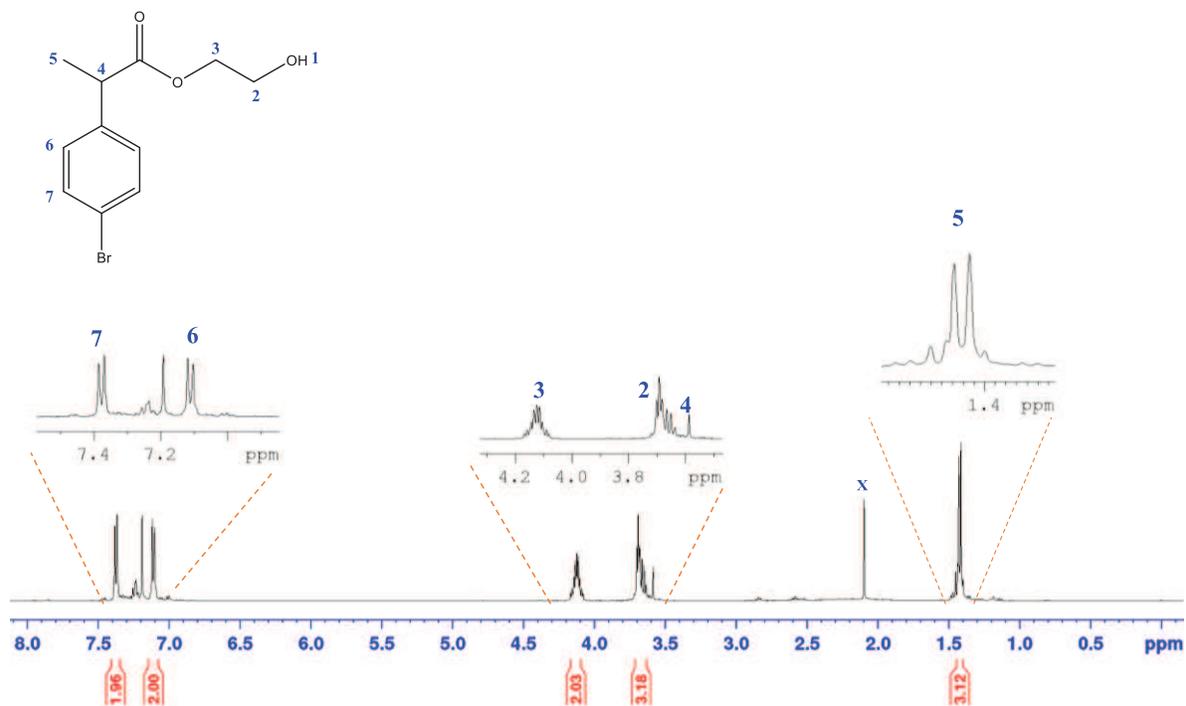


Figura 46. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo.

La transesterificación del compuesto también se corroboró mediante cromatografía de gases (GC-MS) para el compuesto 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo ( $C_{11}H_{13}BrO_3$ ). En el cromatograma se pudo apreciar un pico cromatográfico en 15.1 minutos que presenta un espectro de masas, que se muestra en la figura 47. En este espectro se puede identificar el ion molecular  $[M^+]$  en 272.01 m/z además presenta un ion isotópico en 274 m/z característico de los compuestos mono-bromados. Además, se observa el ion padre en 183 m/z que proviene del rompimiento del radical cetilo con la pérdida del radical  $[C_3H_5O_3]$  y la obtención el cation bencílico  $[C_8H_8Br]^+$  además del ion isotópico en 185 m/z. Adicionalmente se observa el re-arreglo de McLafferty en 228 m/z. Con esas evidencias podemos concluir que el producto fue obtenido con éxito mediante la reacción de trans-esterificación del 2(4-bromofenil) propanoato de metilo con etilenglicol.

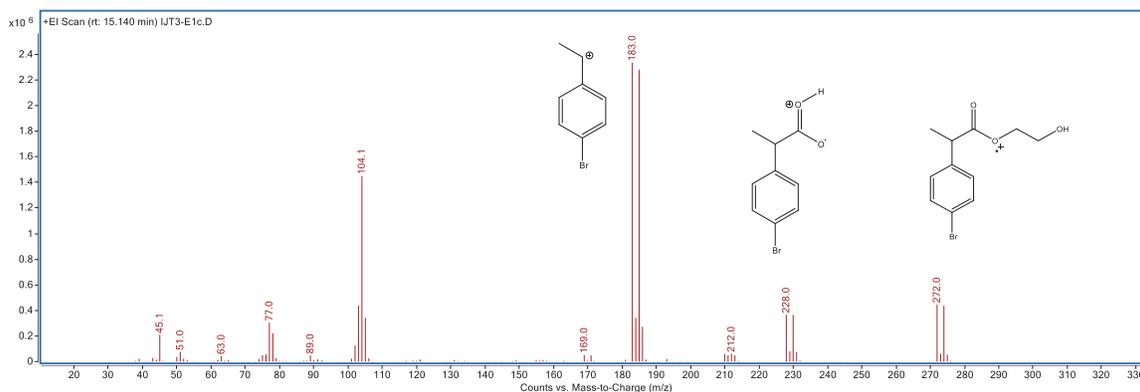


Figura 47. Espectro de masas del 2(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo.

## Ruta b): Hidrólisis y esterificación

### Obtención del compuesto 1a [Ácido 2-(4-bromofenil) propanoico]

En esta estrategia, el compuesto **1** fue saponificado con hidróxido de sodio para generación del ácido 2(4-bromofenil) propanoico. De esta reacción se recuperó

un líquido amarillo con un rendimiento del 91 %. La hidrólisis del compuesto se analizó mediante RMN, en la figura 48, el espectro del producto muestra claramente la resonancia del hidrógeno ácido que se observa en alrededor de 11 ppm una señal ancha característica de los ácidos carboxílicos. También es posible comprobar la hidrólisis del compuesto mediante la desaparición del singulete del metilo, señal que aparecía en 3.58 ppm. Mientras que las señales restantes del producto, es decir las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos en 7.48 y 7.21 ppm se siguen observando. Además, el cuarteto en 3.74 ppm del hidrógeno en posición bencílica y el doblete en 1.56 ppm correspondiente al metilo contiguo a la posición bencílica también continúan observándose, indicando que la reacción de saponificación para la obtención del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico fue exitosa.

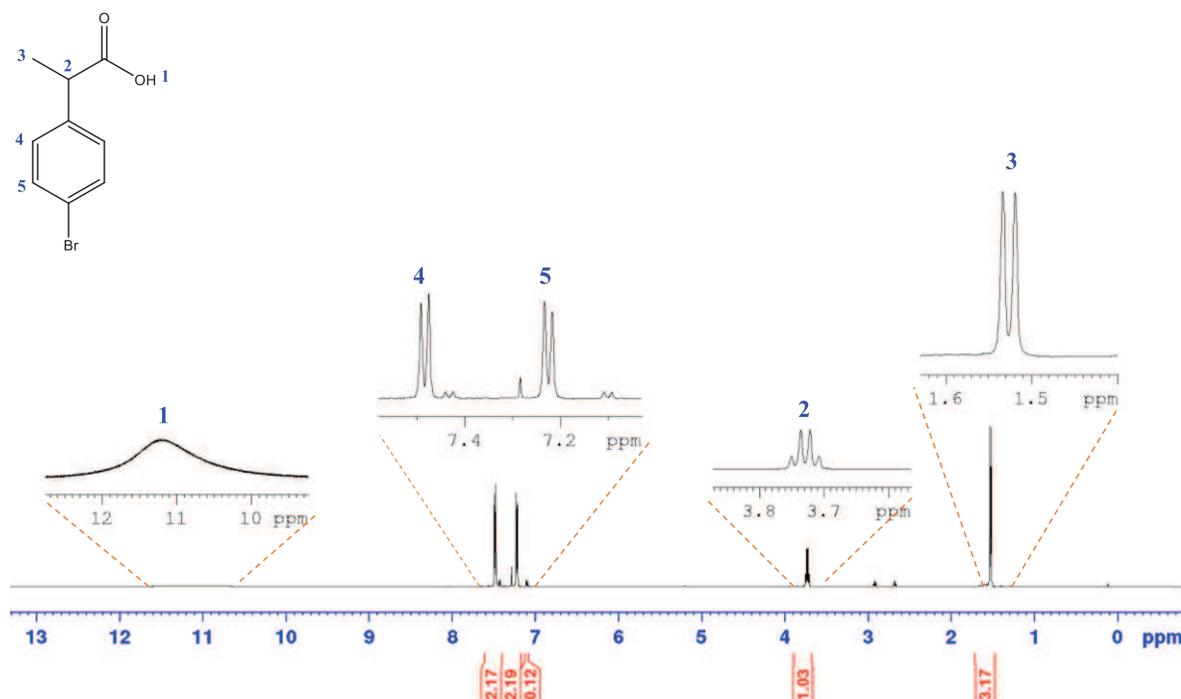


Figura 48. Espectro <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico.

La formación del compuesto **1**, también se comprobó mediante espectroscopia infrarroja, la figura 49 muestra el espectro IR del ácido y del compuesto anterior. En él es posible apreciar claramente la aparición de una señal ancha en alrededor de 3100 cm<sup>-1</sup> característica del alargamiento del enlace O-H de

un ácido carboxílico. También es posible observar cómo la señal del carbonilo al ser desplazada a  $1692\text{ cm}^{-1}$  cuando anteriormente en el compuesto carboximetilado se observaba en  $1734\text{ cm}^{-1}$  evidenciando la presencia del compuesto ácido.

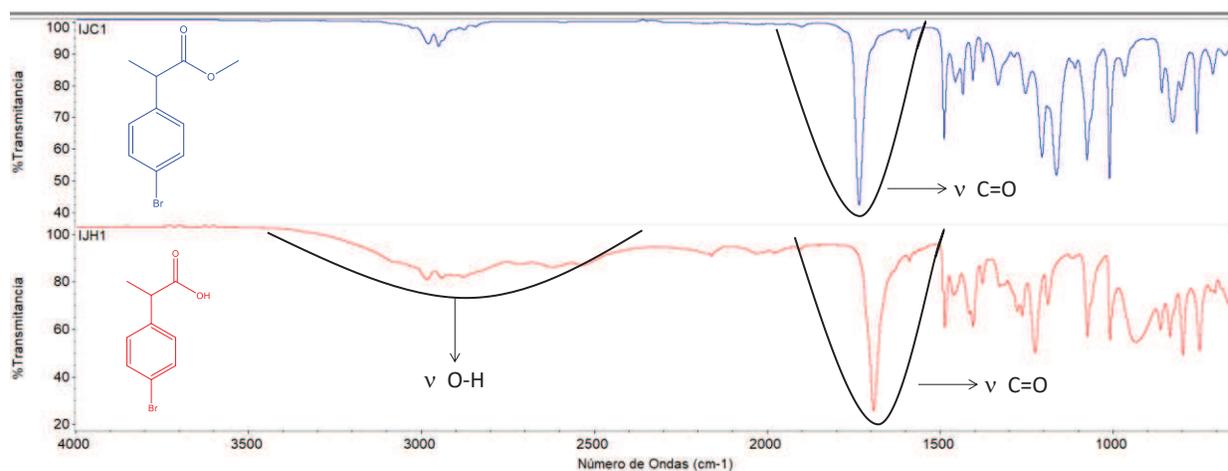


Figura 49. Espectro comparativo IR del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico y del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo.

Por último, el compuesto se analizó mediante gases-masas: durante el análisis mediante cromatografía de gases se logró identificar un pico en 17.23 minutos de tiempo de elución el cual tiene un espectro de masas mostrado en la figura 50. En este espectro se logró asignar el ion molecular  $[M^+]$  en  $228\text{ m/z}$  y un ion isotópico en  $230$  calculado para una fórmula condensada de  $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$ . Adicionalmente se identificó el ion padre en  $183\text{ m/z}$  que proviene del rompimiento del radical cetilo con la pérdida del radical  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3]$  y la obtención del catión bencílico  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}]^+$  además de su correspondiente ion isotópico en  $185\text{ m/z}$ . Con estas evidencias, aunadas a las encontradas en espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN y FT-IR podemos concluir que se corrobora la presencia del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico.

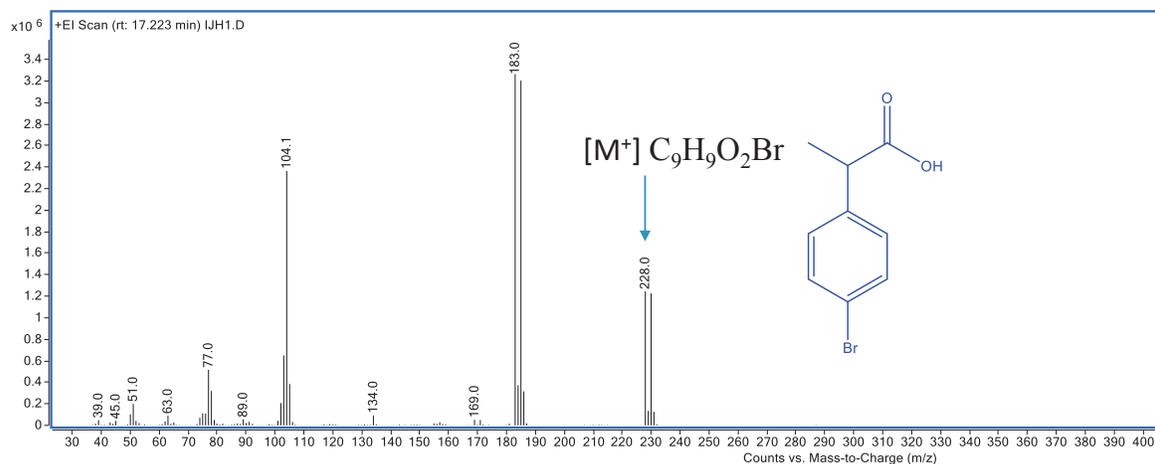


Figura 50. Espectro gases masas del ácido 2-(4-bromofenil) propanoico.

### **Obtención del compuesto 2 [2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo]**

Una vez comprobada la formación del compuesto **1**, se realizó la esterificación del compuesto usando “AMA”<sup>101</sup>. Se recuperó un líquido viscoso de color amarillo oscuro, con un rendimiento del 89.36 %. Para comprobar la estructura del compuesto **2**, se realizó su caracterización mediante resonancia magnética de protón. En la figura 51, se presenta el espectro obtenido, en el que es notorio la aparición de dos señales en 4.21 y en 3.74 ppm estas provenientes de los grupos O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH (asignados con los 2 y 3 del grupo hidroxietilo). Al igual que en el espectro mostrado en la figura 51 la señal del hidrógeno en posición bencílico tiene desplazamiento químico similar al del grupo metileno vecino al hidroxilo en 3.74 ppm.

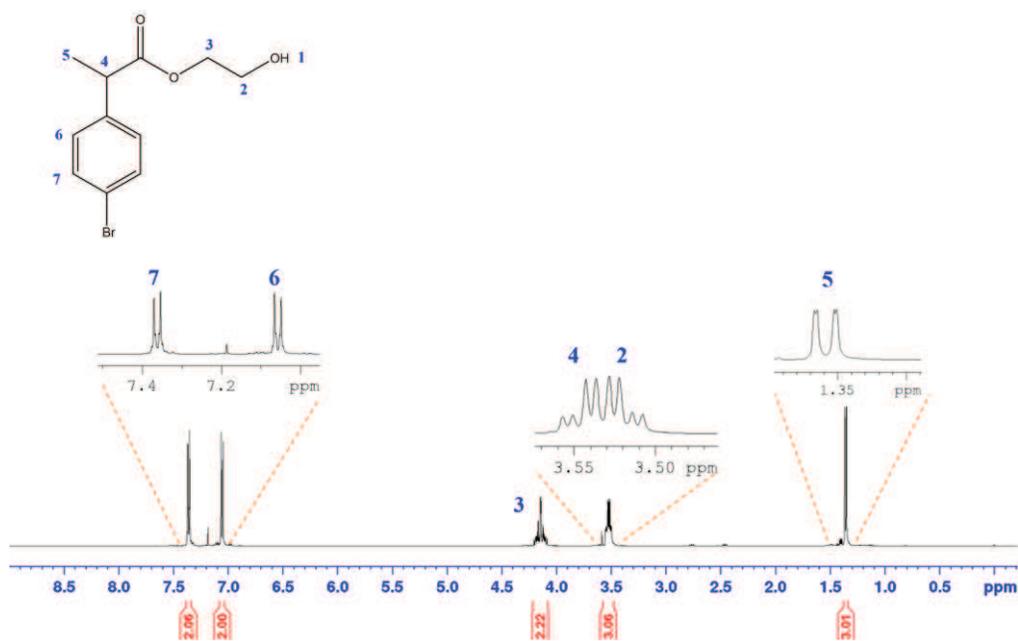


Figura 51. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo.

En un sentido estricto, al evaluar las metodologías para la obtención del 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo es posible observar que la **ruta b)** que consiste en la saponificación del éster y posterior esterificación resulta en una mejor opción debido a que el rendimiento alcanzado en ambas reacciones fue superior al 90 %, mientras que en la **ruta a)** de la transesterificación directa con el etilenglicol el rendimiento alcanzó solo el 60 %. Un punto adicional es que mediante la secuencia de reacciones de la **ruta b)**, los procesos de purificación son más sencillos.

☞ *Continuando con la ruta de síntesis se buscó la introducción del grupo  $\alpha$ -bromo que sería empleado para la polimerización ATRP.*

### 5.1.3 Obtención del compuesto 3 [2-bromo-2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo].

Se realizó la bromación del compuesto **2**, se recuperó un líquido viscoso que fue analizado mediante resonancia magnética de protón, el espectro se muestra en la figura 52. En él es posible apreciar un inesperado cambio en el patrón de las señales aromáticas, ya que el par de dobletes ( $J=8.5\text{Hz}$ ) característicos de la sustitución 1-4 que tenían un desplazamiento químico en 7.46 y 7.22 ppm cambian a uno más complejo, lográndose apreciar una serie de multipletes con desplazamiento en 7.4 a 7.15 ppm. Adicionalmente en el intervalo de 4 a 3 ppm de igual manera se aprecian una serie de señales complejas. En este intervalo se esperaba la eliminación del cuarteto del protón bencílico debido a la sustitución del átomo de bromo, por lo que la complejidad de las señales no corresponde con lo esperado. De igual manera en la región de 2.5 a 1 en donde solo aparecía un doblete y se esperaba que se transformara en un singulete que integre para 3 hidrógenos, sin embargo, aparecen una serie de señales múltiples lo que podría indicar la bromación del anillo aromático al observar patrones complejos en la sustitución sobre el anillo aromático. El compuesto se trató de purificar utilizando una columna de sílica con una mezcla 7:3 hexano/acetato de etilo, se recuperaron 6 fracciones.

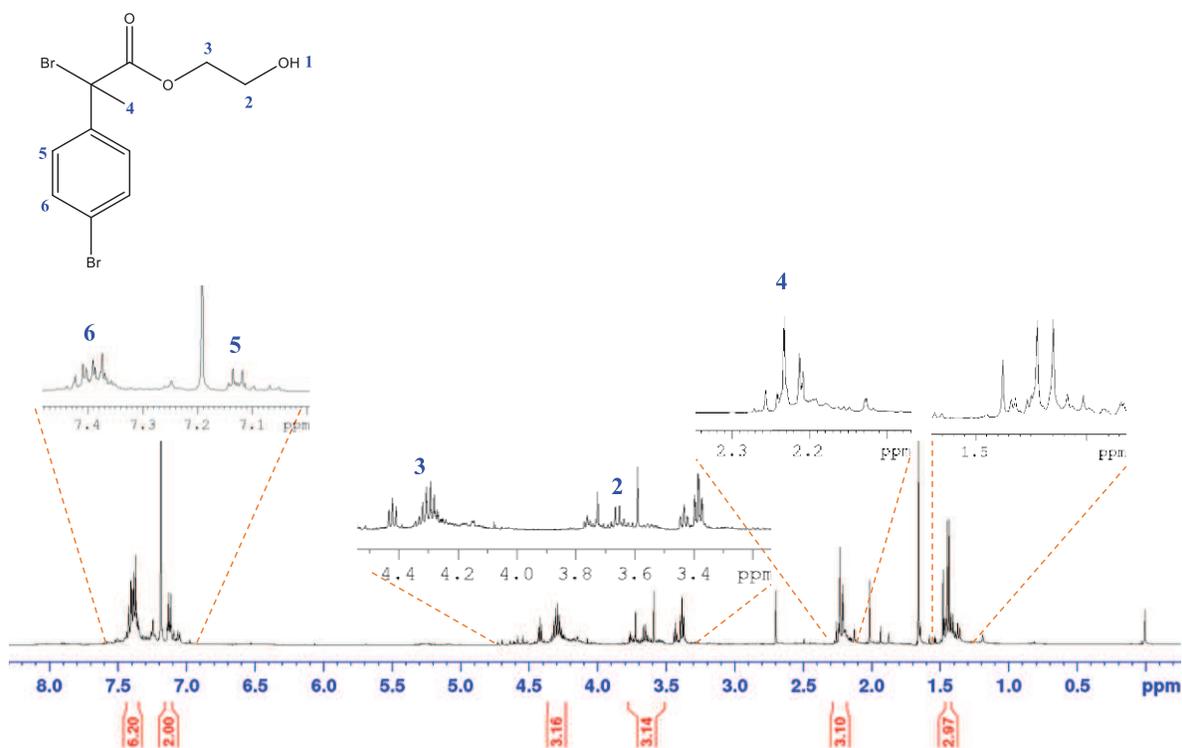
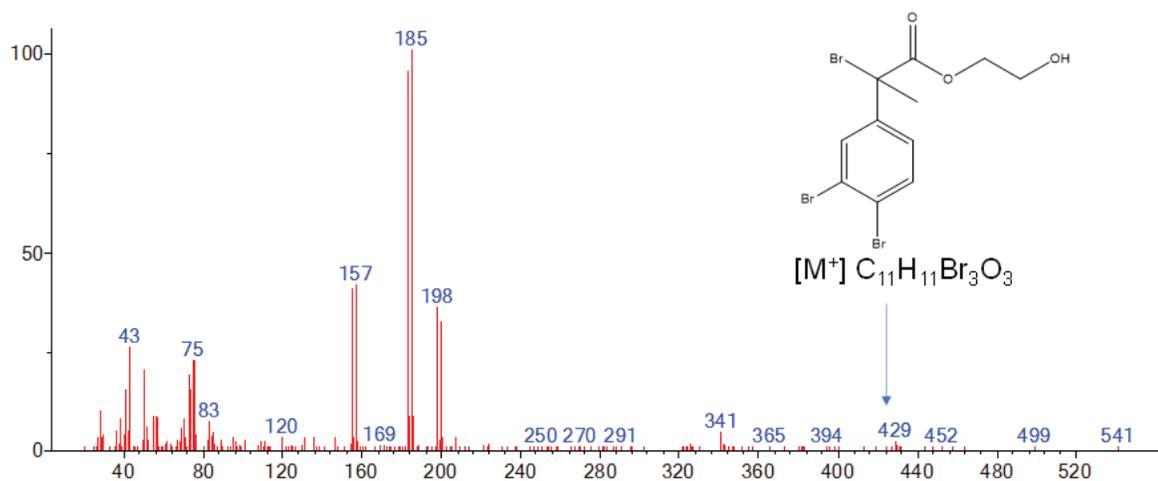


Figura 52. Espectro <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) espectro del producto de reacción entre el 2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo y NBS en CCl<sub>4</sub>.

En todas las fracciones aisladas se obtuvieron mezclas complejas, sin embargo, con el ánimo de ejemplificar qué sucedió en el proceso de reacción, se presenta la identificación de uno de los compuestos con datos extraídos de un análisis de cromatografía de gases-masas que se muestra en la figura 53. En este espectro de masas se pudo establecer un ion molecular en 427 m/z, además de los iones isotópicos en 429 y 431 m/z, esta evidencia indica que se tiene un compuesto con al menos tres átomos de bromo en la molécula, pudiendo establecer como C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>3</sub> como la probable fórmula molecular con esto es posible comprobar la multi bromación del compuesto.



(Text File) IJB1-F1#172 RT: 3.08 AV: 1 SB: 192 7.86-8.51

Figura 53. Espectro gases masas de un compuesto extraído de la fracción 4 de la columna cromatográfica de producto de reacción entre el 2-metil-(4-bromofenil)-propanoato de hidroxietilo y NBS.

☞ Debido a la múltiple bromación del compuesto, se decidió enfocarse en la introducción de la funcionalidad alquino y posponer la bromación del compuesto. Para la introducción del grupo alquino se empleó la reacción de Sonogashira.

## Obtención del compuesto 4 [2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de metilo]

Continuando con la ruta de síntesis, mostrada en la figura 42 se decidió estudiar la reacción de Sonogashira para la introducción del grupo alquino, seguido de su transformación al grupo triazol para después mediante la reacción de apertura de anillo con D-L-lactida generar el macroiniciador de lactida que pudiera ser bromado y poder ser copolimerizado con estireno. Para ello se realizó la reacción del 2-metil-2-(4-bromofenil) propanoato de metilo (compuesto 1) empleando NMP como disolvente a 90 °C; esto de acuerdo con la siguiente reacción (figura 54):

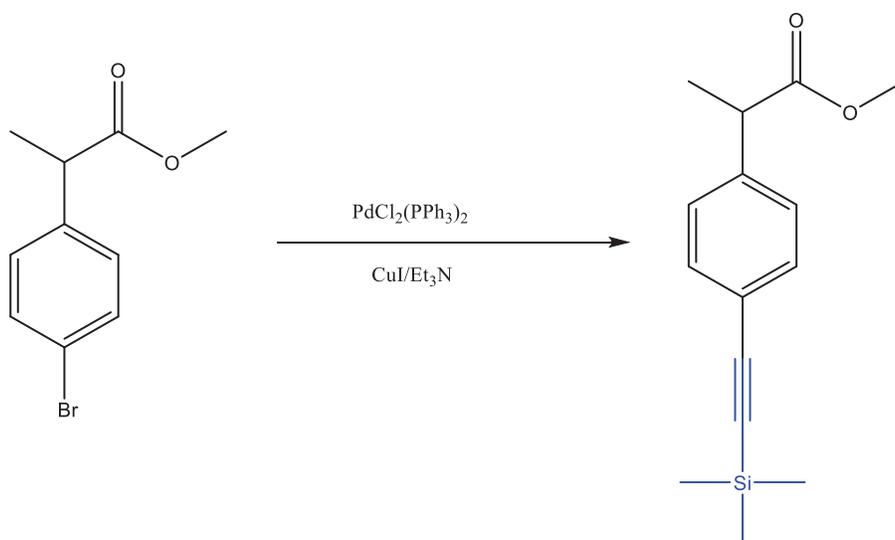


Figura 54. Reacción de Sonogashira-Hagihara del 2-(4-bromofenil) propanoato de metilo.

Para aislar el producto se realizó una separación mediante columna empacada con sílica con una mezcla 9:1 hexano acetato de etilo. En la figura 55 se muestra el espectro protón del producto purificado, en ella se puede observar las señales de los protones del anillo aromático en 7.46 y 7.19 ppm respectivamente, la señal del protón bencílico del CH en 3.70 ppm y las señales de los protones 1 y 3 de los  $\text{CH}_3$  en 3.68 y 1.50 ppm respectivamente. En cuanto a la señal de los protones del grupo metilo  $\text{CH}_3$  del grupo trimetilsililo esta se observa como un singulete en 0.26 ppm, con una integración de 9 protones, lo que indicaría que el grupo TMS sí se añadió a la molécula como era deseado.

Cabe mencionar que para analizar los compuestos que contenían el grupo TMS, se utilizó  $\text{CDCl}_3$  99 % sin TMS como referencia para asegurar que se trataba del TMS dentro del compuesto y no el de referencia del solvente.

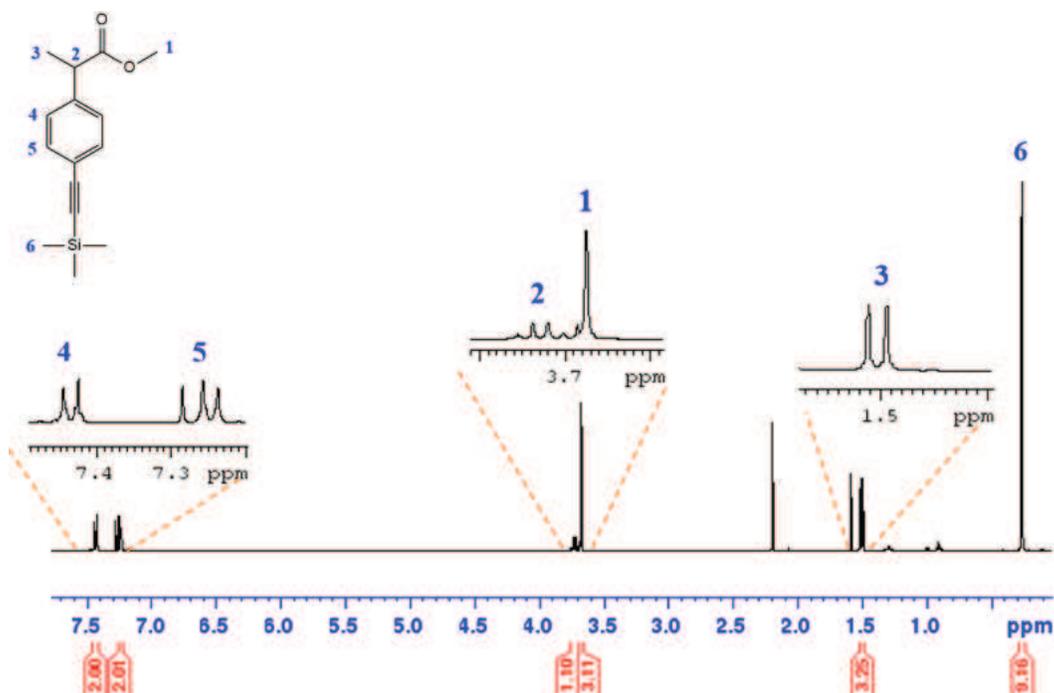


Figura 55. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de metilo.

Adicionalmente se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  como se muestra en la figura 56. En este espectro se puede observar la resonancia del grupo carbonilo (**2**) asignada a la señal en 175 ppm, así como la señales que aparecen en 140.22 y 120.09 ppm asignadas a los carbonos aromáticos sustituidos con los grupos acetileno (**7**) y propanoato (**5**) respectivamente. Con respecto al resto de los carbonos aromáticos estos presentan resonancias en 132 y 127 ppm asignadas a las posiciones orto (**8**) y meta (**6**) con respecto a la sustitución del grupo propanoato. Los carbonos acetilénicos presentan desplazamientos químicos de 104 ppm, asignado al carbono acetilénico unido al anillo aromático (**9**) y de 94 ppm al carbono unido al grupo trimetil sililo (**10**). El carbono del grupo metoxi (**1**) se asignó a la señal que tiene un desplazamiento químico de 52.1 ppm y el carbón bencílico (**3**) con desplazamiento de 45 ppm. Adicionalmente, la asignación del metilo unido a la posición bencílica (**4**) presenta un desplazamiento de 18 ppm y los metilos del grupo trimetilsililo (**11**) con una señal en 0.1 ppm).

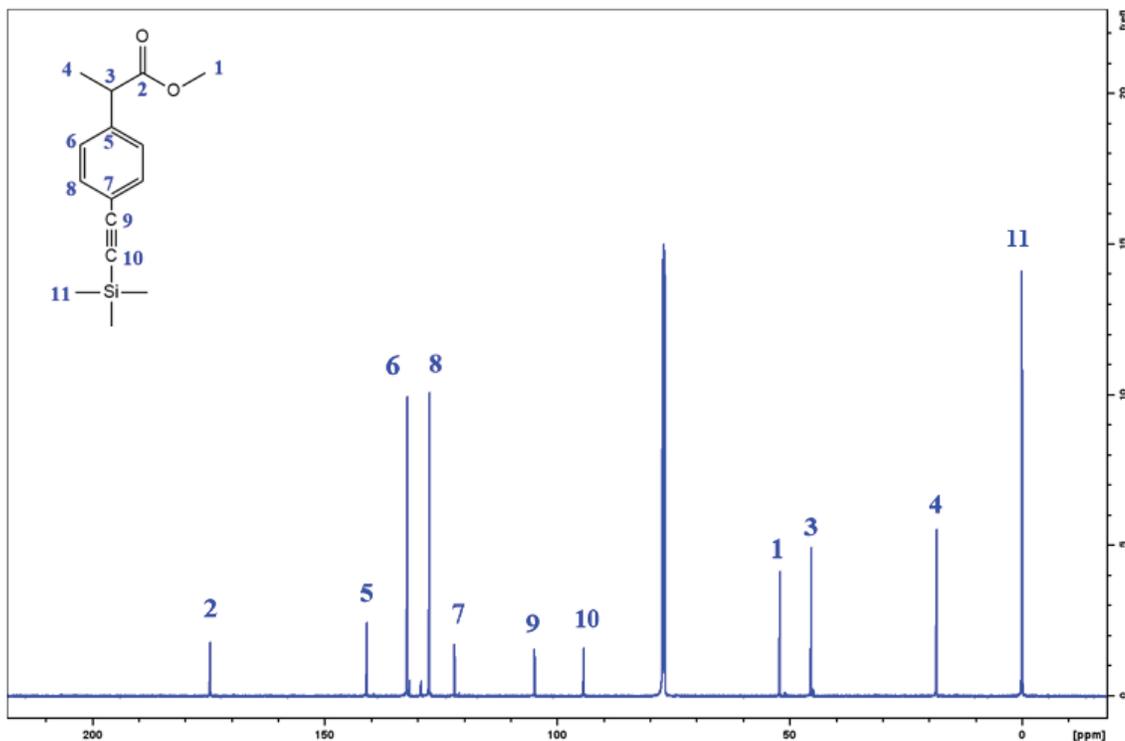


Figura 56. Espectro  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etil) fenil)-propanoato de metilo.

Un experimento adicional para asegurar la caracterización del 2-(4-((trimetilsilil)etil)fenil)-propanoato de metilo es el análisis HMQC en donde se establece la correlación entre las resonancias de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ , el espectro se muestra en la figura 57.

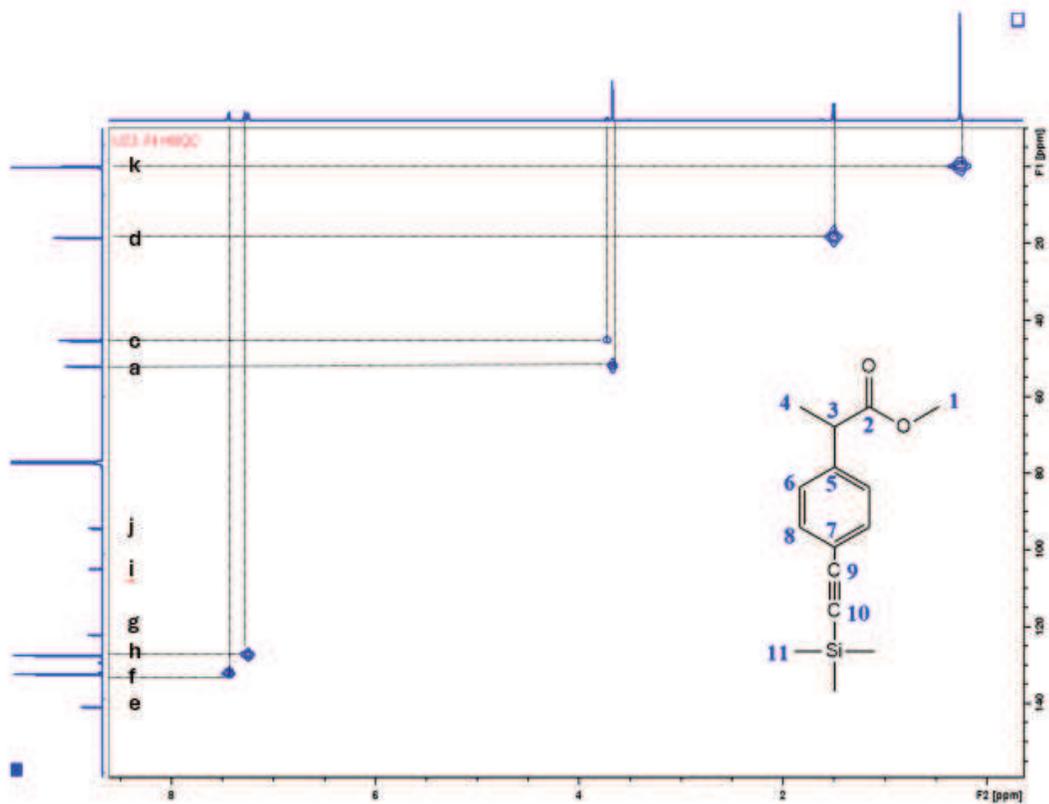


Figura 57. Espectro HMQC ( $\text{CDCl}_3$  500MHz  $^1\text{H}$ , 125MHz  $^{13}\text{C}$ ) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de metilo.

En el espectro de la figura 57, se puede observar que los carbonos que no están enlazados directamente a átomos de hidrógeno como lo son el carbono aromático substituido con un grupo acetileno (**7**), así como el substituido con el grupo propanoato (**5**) y los carbonos acetilénicos (**9**, **10**), como es de esperarse, no presentan correlación con hidrógeno alguno. Caso contrario para el resto de las señales, destacando la señal de los grupos metilo en el TMS (**11**) que presenta la correlación entre la señal de carbono en 0.1 ppm y 0.26 ppm respectivamente. Es importante mencionar que la señal del carbono bencílico (**3**) que tiene un desplazamiento en 45.04 ppm que correlaciona con el hidrógeno en desplazamiento químico en 3.7243 ppm. El carbono asignado al grupo metoxi (**1**) presenta un desplazamiento de 52.10 ppm y correlación con la señal de hidrógeno en 3.69 ppm.

Un análisis adicional que comprueba la adición del grupo TMS en el compuesto, este se realizó mediante cromatografía de gases masa (figura 58), en este análisis se pudo identificar un compuesto que tiene un ion másico  $[M^+]$  en 260.1 m/z que corresponde a un compuesto de fórmula condensada de  $C_{15}H_{20}O_2Si$ , en la figura 58 se puede encontrar el espectro de masas que fue identificado como el 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil) propanoato de metilo, comprobándose así que la reacción sonogashira-hagihara fue exitosa.

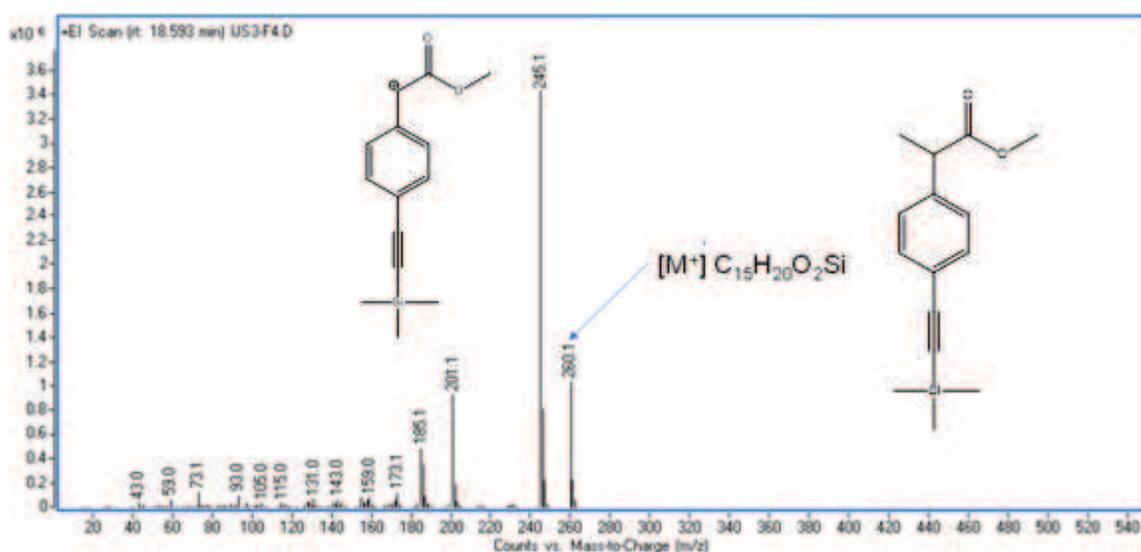


Figura 58. Espectro gases masas del compuesto 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de metilo.

#### 5.1.4 Obtención del compuesto 4 [2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de hidroxietilo]

Para obtener el compuesto 4 definido en la figura 34, se decidió continuar con el 2-(4-bromofenil) propanoato de hidroxietilo (Compuesto 2) para la introducción del trimetilsililacetileno. El producto aislado se analizó mediante resonancia magnética de protón. En la figura 59 se muestra el espectro del producto aislado, en él es posible observar las señales de los metilos del TMS en 0.26 ppm

que integran para 9 hidrógenos, así como en 1.508 ppm un doblete perteneciente al metilo en posición bencílica. En 3.742 ppm se observa una señal compleja que integra para 3 hidrógenos perteneciente al metileno del grupo hidroxietilo vecino al OH, con este mismo desplazamiento se encuentra el cuadruplete perteneciente al CH bencílico asignado con la letra d en la figura 59. En esta misma figura se puede apreciar una señal múltiple en 4.19 ppm perteneciente al grupo metileno vecino al grupo éster del hidroxietilo. Adicionalmente, en 7.20 y 7.46 ppm se aprecian el par de dobletes que integran para dos hidrógenos asignados a los protones aromáticos. Se pueden apreciar algunas señales de impurezas como el cloroformo en 7.282 ppm, 1.56 ppm asignada al agua presente en el  $\text{CDCl}_3$ , además de las señales asignadas al hexano (m, 1.28) y (t, 0.90)<sup>106</sup>. Mediante este espectro de protón se comprueba que la molécula sintetizada contiene el grupo hidroxietilo y un grupo trimetilsililo (TMS).

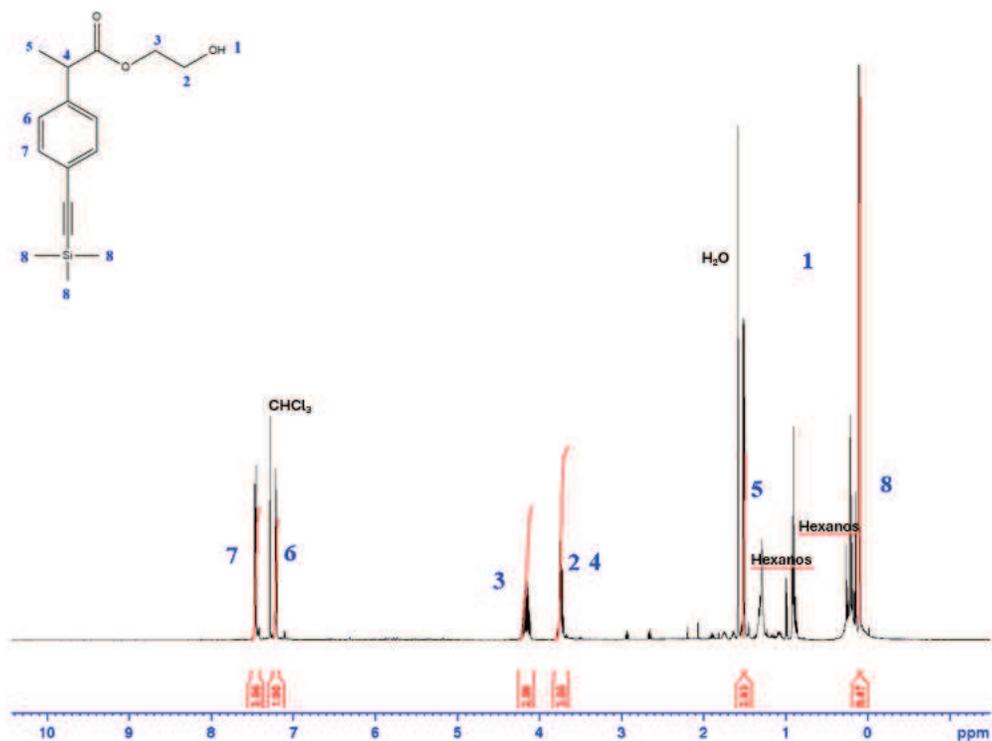


Figura 59. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de hidroxietilo.

Para corroborar la estructura del compuesto aislado, el producto se analizó mediante cromatografía de gases masas. Se logró obtener un espectro de masas mostrado en la figura 60, en él se puede observar el ion molecular  $[M^+]$  de 290 m/z que es asignado a la fórmula condensada  $C_{16}H_{22}O_3Si$  (peso molecular calculado de 290.13 uma). Mediante esta técnica se pudo corroborar la presencia del propanoato, 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-propanoato de hidroxietilo del compuesto.

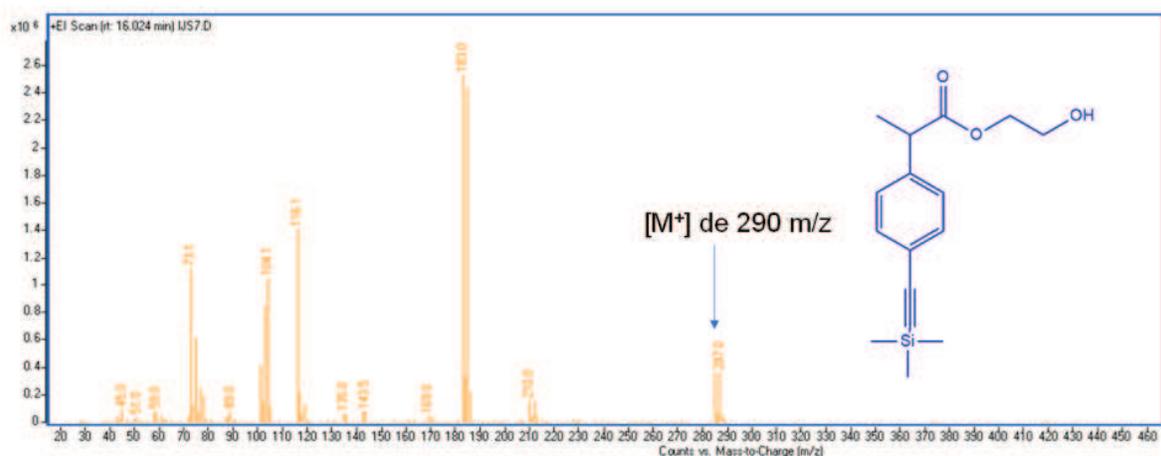


Figura 60. Espectro gases masas del 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil) propanoato de metilo.

☞ Una vez obtenido el compuesto **4** se decidió aprovechar esta molécula para la polimerización por apertura de anillo de la D-L-lactida. Este material se utilizará posteriormente como un macroiniciador de PLA para generación de los copolímeros en bloque.

### 5.1.5 Macroiniciadores de PLA iniciados con el compuesto 4

Para ello se empleó el compuesto **4** como iniciador en reacciones de apertura de anillo catalizada con octanoato de estaño. Los productos fueron precipitados en éter frío, filtrados y secados a vacío. Los productos fueron identificados mediante técnicas espectroscópicas, en la figura 61 se muestra el espectro  $^1\text{H}$ , de uno de los productos obtenidos. En el espectro se pueden observar las señales de la cadena del poli (ácido láctico) en 5.20 ppm. Se observa el hidrógeno del metino asignado con el número 2 en la figura 61, así como del multiplete en 1.52 ppm asignado a los metilos de las unidades repetitivas del PLA. En el espectro es posible observar también las pequeñas señales provenientes del compuesto **4** empleado como iniciador observándose en 7.20 y 7.46 ppm las señales aromáticas, en 4.35 ppm una señal múltiple asignada para los dos metilenos del grupo hidroxietilo. Mediante la integración de los hidrógenos aromáticos y el hidrógeno metino en 5.20 ppm se pudo calcular el grado de polimerización ( $N=145$ ).

Un aspecto importante a comentar es que en el espectro mostrado en la figura 61, la integración de la señal del grupo trimetilsililo que se observaba en 0.26 ppm ya no integra para 9 protones. Por lo que suponemos una posible pérdida de este grupo durante la reacción de polimerización en microondas.

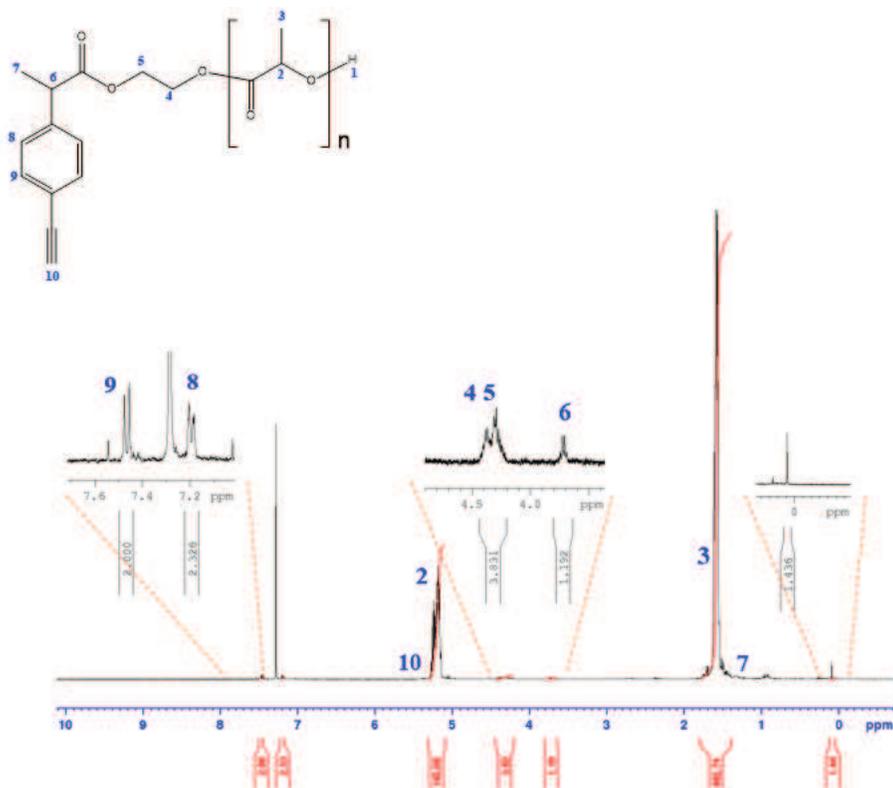


Figura 61. Espectro <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) del macroiniciador de PLA obtenido mediante ROP y 2-(4-((trimetilsilil)etil) fenil) propanoato de hidroxietilo **IJM1**.

Para comprobar que el macroiniciador aun portaba la funcionalidad alquino se realizó un análisis mediante infrarrojo (figura 62), en el cual se observa un pico en 2163 cm<sup>-1</sup>, recordando que las vibraciones de los alquinos se presentan en un intervalo entre 1,950 y 2,300 cm<sup>-1</sup>. Por lo que se observó que durante la polimerización el grupo TMS se eliminó quedando así la funcionalidad alquino deseada por nosotros.

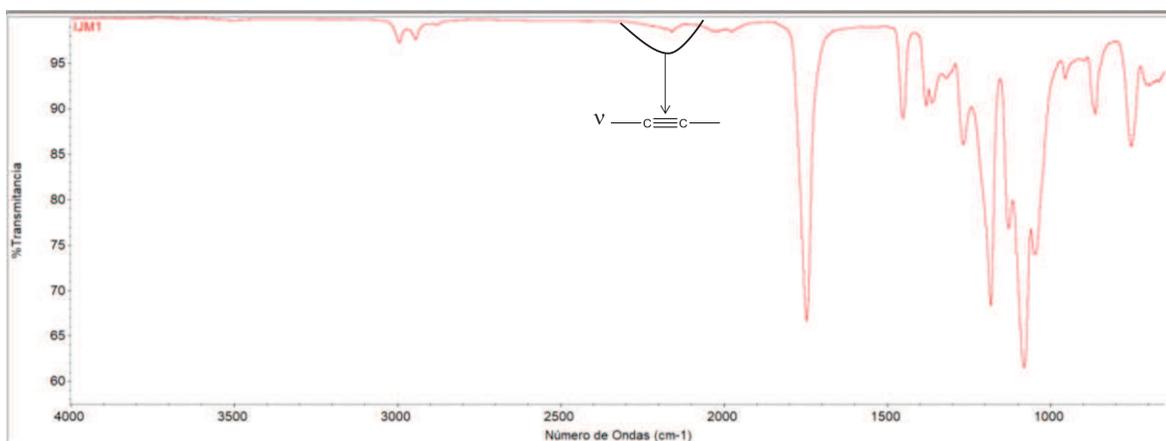


Figura 62. Espectro IR del macroiniciador de PLA obtenido mediante ROP y 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de hidroxietilo **JM1**.

El cálculo de los pesos moleculares se realizó mediante distintas técnicas. Para el cálculo del peso molecular mediante RMN, teórico y experimental, esto se aborda más a detalle en la sección de Anexos.

En la Tabla 10 se muestran los pesos de los macroiniciadores calculados mediante resonancia magnética ( $M_n^{1H}$ ), mediante cromatografía por exclusión de tamaño ( $M_{nSEC}$ ), el peso molecular teórico definido ( $M_{nTeo}$ ), el peso molecular experimental ( $M_{nExp}$ ), las conversiones alcanzadas (**Conv**) y las dispersidades obtenidas mediante SEC ( $\mathcal{D}$ ). En la tabla se puede observar que las conversiones de ambos macroiniciadores fueron altas, mayores a 93 %. Se observan dispersidades ligeramente altas para considerarlas como polimerizaciones controladas ( $\mathcal{D} < 1.5$ ). Este incremento en la dispersidad pudiera ser atribuible a que el monómero (D, L lactida) pudiera contener restos de humedad que comprometieran la completa iniciación mediante el 2-(4-((trimetilsilil)etnil) fenil)-propanoato de hidroxietilo.

Tabla 10. Características de los macroiniciadores de PLA obtenidos mediante el compuesto 4.

ID	Conv (%)	Mn <sub>Teo</sub> (g/mol)	Mn <sub>Exp</sub> (g/mol)	Mn <sup>1H</sup> (g/mol)	Mn <sub>SEC</sub> (g/mol)	Đ
IJM1	93.5	8,240	7,700	10,440	9,800	1.60
IJM3	96	6,470	6,210	8,450	10,350	1.89

☞ Recordando que el siguiente paso dentro de la ruta de síntesis es la reacción de ciclo-adición alquino-ácida catalizada por cobre (CuAAC), se sintetizó primero el compuesto con el cual se funcionalizarían las cadenas (compuesto 5).

### 5.1.6 Obtención del compuesto 5 [Azidometilbenceno]

La síntesis del azidometilbenceno (compuesto 5) alcanzó un rendimiento del 84 %, la formación de este compuesto se comprobó mediante resonancia magnética de protón. La desaparición de la señal del CH<sub>2</sub>-Cl que se observaban en 4.37 ppm. En la figura 63 se puede apreciar en 7.34-7.43 ppm un multiplete proveniente de los 5 protones aromáticos del anillo bencénico y en 4.37 ppm se puede apreciar un singulete perteneciente a los dos protones del CH<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>.

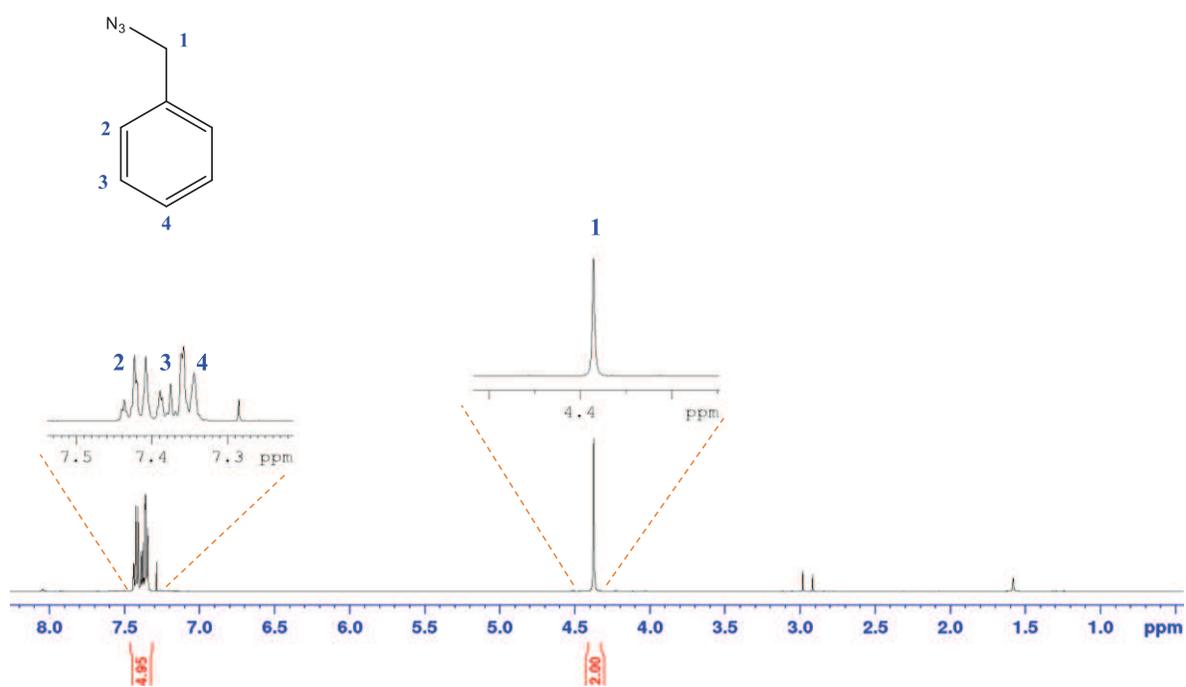


Figura 63. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del azidometilbenceno.

La formación del azidometilbenceno se comprobó también mediante gases masas en la figura 64 se muestra el espectro obtenido para el compuesto  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ : 133.06 m/z, encontrándose el ion molecular  $[\text{M}^+]$  de 133.1 m/z, comprobándose la formación del compuesto.

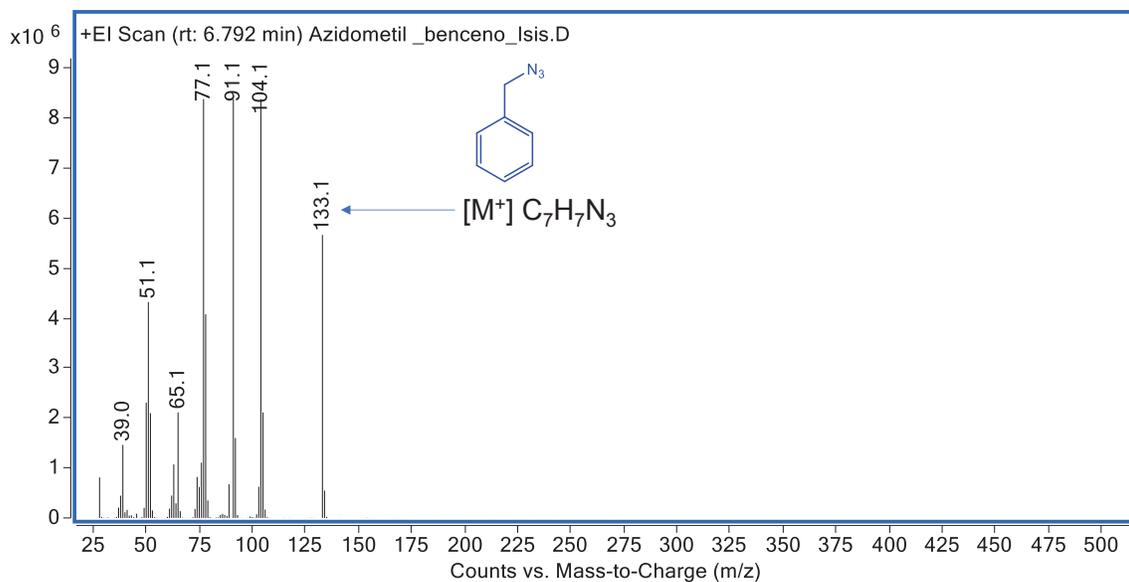


Figura 64. Espectro gases masas del azidometilbenceno.

Adicionalmente, el azidometilbenceno también se analizó mediante espectroscopia infrarroja, en la figura 65, se puede observar el espectro obtenido, en él se observa el alargamiento del enlace  $\text{N}\equiv\text{N}$  del grupo azido que se aprecia como un pico intenso en  $2089\text{ cm}^{-1}$  y un pico más pequeño en  $1,253\text{ cm}^{-1}$  asignado al alargamiento de enlace C-N recordando que en este espectro también se observa la señal de alargamiento de los enlaces C-H en anillo aromático en  $3100\text{ cm}^{-1}$ , el alargamiento del enlace C=C del anillo aromático en  $1650$  y la flexión del enlace C-H de compuestos aromáticos mono substituidos en  $750$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . El conjunto de estas señales confirma la presencia del azidometilbenceno en nuestro producto de reacción.

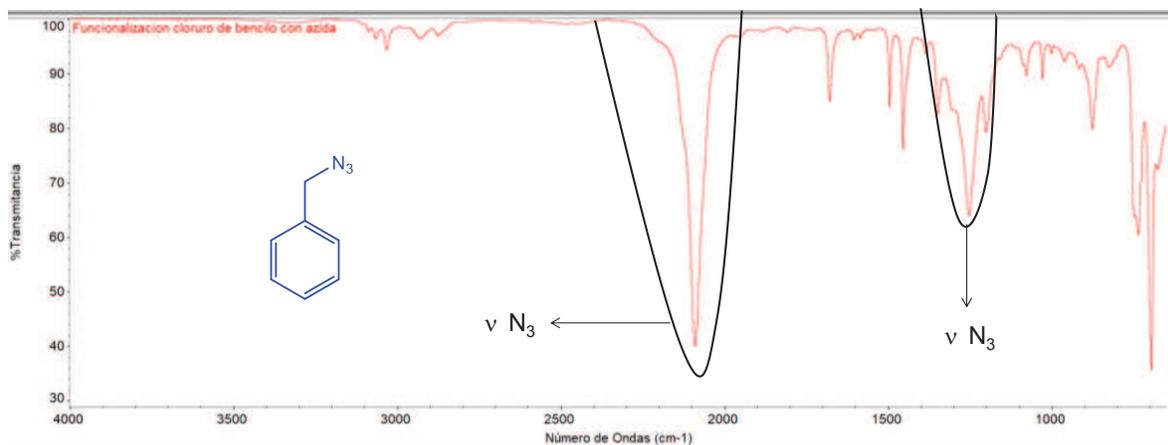


Figura 65. Espectro IR del azidometilbenceno.

☞ Para la funcionalización de uno de los macroiniciadores de PLA con el grupo benzotriazol se empleó el azidometilbenceno previamente mencionado.

### 5.1.7 Funcionalización Click del macroiniciador IJM1

La introducción del grupo benzotriazol dentro de las cadenas de PLA fue realizada mediante una ciclo-adición alquino-azida catalizada por cobre. El producto fue purificado mediante columna cromatográfica de alúmina neutra y THF como eluyente para eliminar el catalizador. El producto de elución fue precipitado en una mezcla 1:1 hexano: éter etílico. El precipitado fue filtrado y puesto a secar en una estufa de vacío.

Una vez que el producto fue precipitado y secado, se analizó mediante resonancia magnética nuclear, en la Figura 66 se muestra el espectro de protón en donde se observa una señal en 8.1 ppm asignada al protón (9) del grupo 1,2,3-triazol<sup>107</sup>. En este mismo espectro es posible observar una señal en 7.46 ppm que fue asignada a los dos hidrógenos (8), además suponemos que los hidrógenos aromáticos del grupo bencil-triazol (nombrados 11, 12 y 13), tiene resonancias en esta misma región del espectro. Los hidrógenos nombrados (7) presentan una señal doble en 7.19 ppm. En cuanto a la señal de los hidrógenos bencilicos del grupo bencil-triazol nombrados como (10) suponemos que presentan el mismo

desplazamiento que los hidrógenos metilénicos del grupo hidroxietilo en 4.32 ppm. La restante resonancia en 3.71 corresponde al hidrógeno bencílico (5). Adicionalmente se observan las señales características del PLA en 5.208 (2) y 1.5 (1) ppm anchas perteneciente a los grupos CH y CH<sub>3</sub> respectivamente, pertenecientes a las unidades repetitivas. En conjunto con estas evidencias podemos mencionar que la modificación del grupo acetileno terminal mediante la ciclo-adición alquino-azida catalizada con cobre CuAAC (identificada con IJM1-click) fue exitosa.

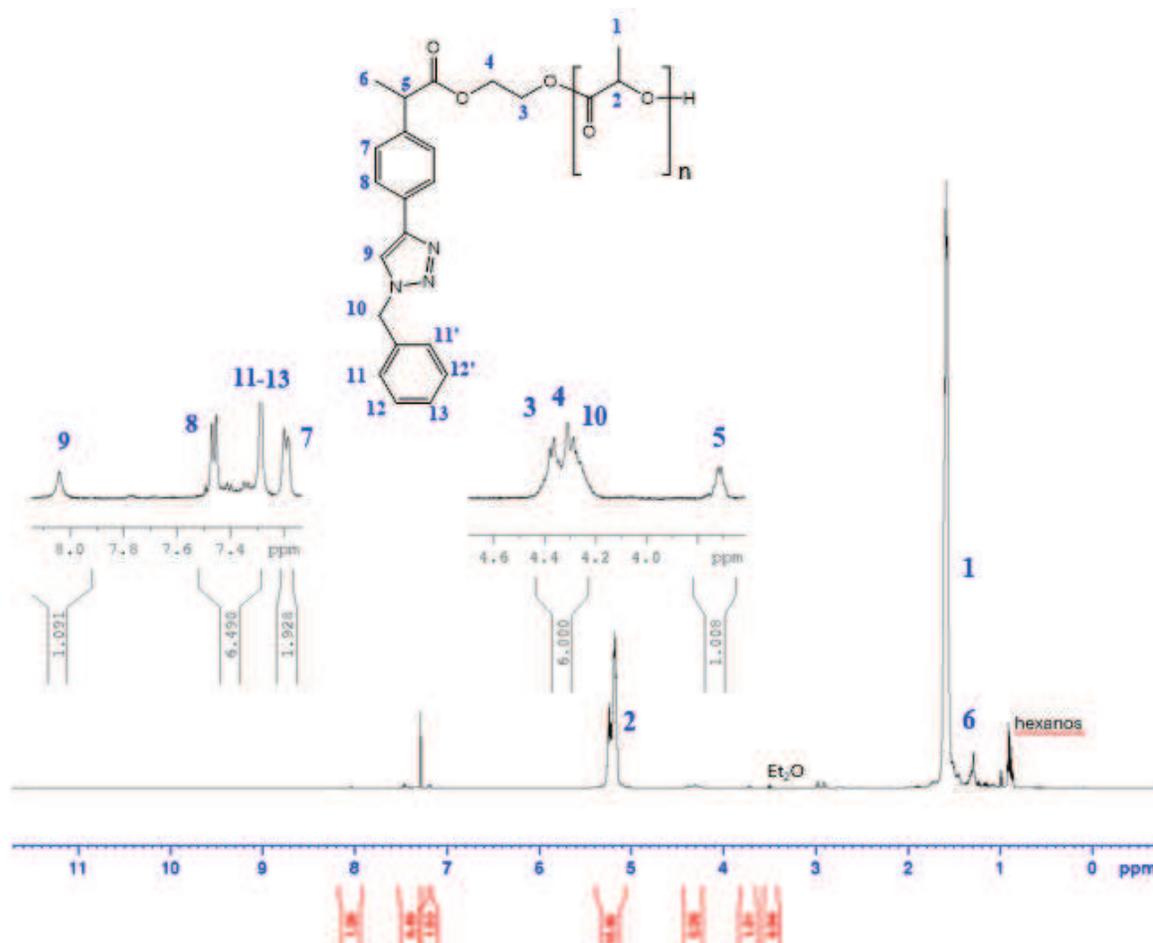


Figura 66. Espectro <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) de la funcionalización del macroiniciador IJM1.

Como comentario adicional relacionado con esta metodología, es que a la par se trabajó con el macroiniciador IJM3, el cual fue tratado de igual forma que el IJM1

logrando obtener resultados similares que los mostrados para este macroiniciador de PLA. Sin embargo, por cuestiones de espacio, estos experimentos no se presentan en forma exhaustiva sino solo se menciona que se cuenta con los resultados y productos relacionados para poder tener material suficiente para poder alcanzar los objetivos del presente proyecto doctoral.

☞ *Como se mencionó previamente se probaría la  $\alpha$ -bromación de los macroiniciadores de PLA para su copolimerización con estireno mediante ATRP para poder obtener los copolímeros en bloque PLA-b-PS.*

### 5.1.8 Bromación del macroiniciador de PLA IJM1-Click

Para esta reacción se consideró la metodología de bromación en donde se emplea N-bromo succinimida (NBS) en tetracloruro de carbono y AIBN como catalizador, es necesario recordar que esta reacción transcurre vía radicales libres. Considerando lo anterior y con base en los resultados obtenidos previamente en las reacciones de bromación catalizadas con AIBN, se decidió emplear el 0.05 % molar para evitar complicaciones en la reacción de bromación. Así la reacción se realizó a temperatura de reflujo del CCl<sub>4</sub> y transcurrido el tiempo de reacción, el crudo de reacción fue precipitado en una mezcla de hexano:eter etílico en una relación 1:1.

La bromación del macroiniciador **IJM1-Click** fue caracterizada mediante resonancia magnética de protón, en el espectro mostrado en la figura 67, se continúa observando la señal del protón del grupo triazol en 8.1 ppm asignada con la letra **8** en esta figura, así como las señales aromáticas en 7.46 y 7.19 ppm asignadas como los hidrógenos **6** y **7** pertenecientes al grupo iniciador. Así mismo en esta región se puede apreciar los hidrógenos **10**, **11** y **12** pertenecientes al anillo aromático del grupo benciltriazol, por lo que podemos indicar que el grupo, aparentemente mantiene su estructura química en esta reacción de bromación. En cuanto a las señales de las unidades repetitivas del PLA, estas también se continúan observando en 5.1 y 1.5 ppm.

Sin embargo, para poder evaluar el éxito de la reacción de bromación del macroiniciador de PLA, la señal a ser monitoreada es la resonancia del protón bencílico en 3.71 ppm ya que esta debería de desaparecer en el producto de bromación. Adicionalmente el doblete para el grupo metilo vecino debería cambiar a un singulete. Sin embargo, esta última resonancia no es posible su evaluación ya que el desplazamiento químico es coincidente con los protones del grupo metilo de la unidad repetitiva del ácido láctico (señal asignada con el numero 1).

En el espectro mostrado en la figura 67 es posible observar que la señal del hidrógeno bencílico ha disminuido indicando la probable bromación del macroiniciador, ya que no es posible observar el completo cambio del metilo antes mencionado.

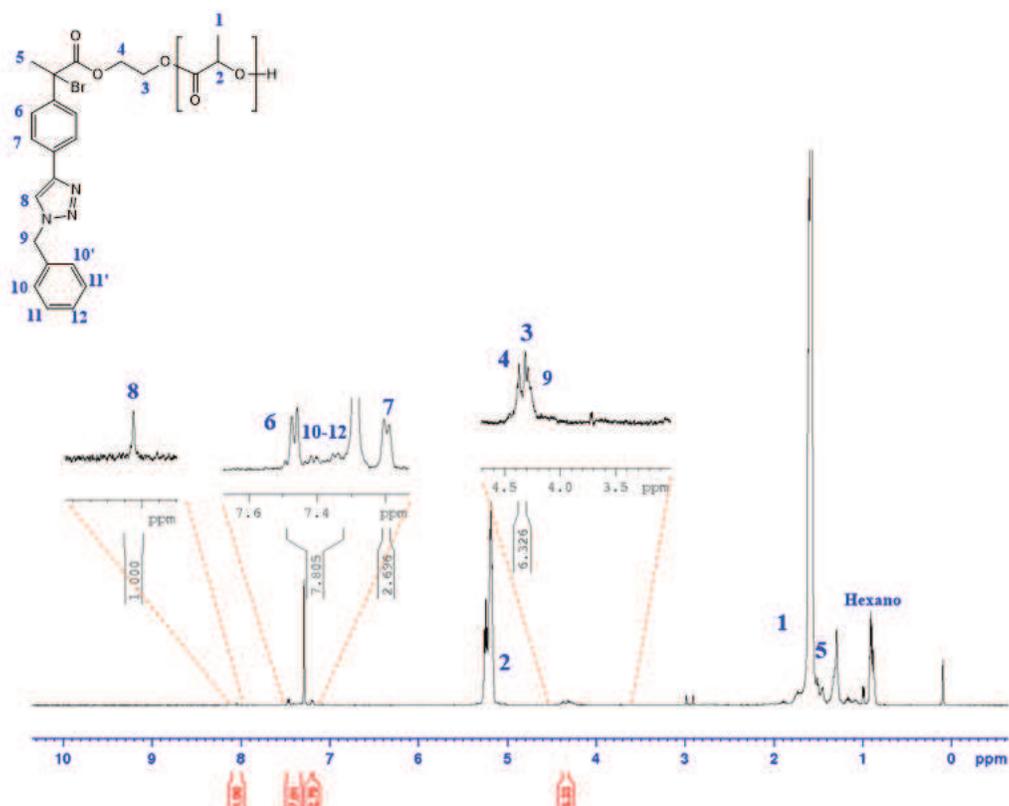


Figura 67. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) reacción de bromación del macroiniciador **IJM1-click**.

☞ Considerando el resultado obtenido y para cerciorarnos de la presencia del átomo de bromo en nuestro macroiniciador se requiere de un análisis elemental que pueda corroborar la concentración del átomo de bromo. Sin embargo, la cantidad de bromo en el macroiniciador de PLA representa menos del 1% en peso por lo que el análisis para su cuantificación requiere de métodos especializados con los que no se cuentan en el laboratorio, además de que estos análisis son destructivos y se requiere de una considerable cantidad de muestra, motivo por el cual se decidió emplear este producto de reacción en la polimerización de estireno mediante ATRP, con el objetivo de obtener el copolímero en bloque PLA-PS deseado.

### 5.1.9 Copolímeros PLA-b-PS

#### IJCO1

Así, el producto obtenido de la reacción de bromación del polímero de PLA funcionalizado (**IJM1-Click**) se empleó como macroiniciador en la reacción de copolimerización ATRP con estireno. Para esta reacción, se consideró que para poder lograr el objetivo de obtener materiales mesoporosos que después del proceso de segregación de fases tenga una estructura de cilindros en un arreglo hexagonal, se requiere que el homobloque que se encuentra en la fase dispersa tenga una fracción en volumen cercano a 0.35 ( $\Phi_{PLA}=0.35$ )<sup>108</sup> para ello, se calcula el grado de polimerización de estireno requerido considerando que la fracción en volumen de estireno es  $\Phi_{St}=0.65$  y el peso molecular se puede calcular resolviendo la siguiente ecuación para  $M_{nSt}$ :

$$\Phi_{St} = \frac{\frac{M_{nSt}}{\rho_{St}}}{\frac{M_{nSt}}{\rho_{St}} + \frac{M_{nPLA}}{\rho_{PLA}}} \quad \text{Ecuación 10}$$

Considerando la densidad del estireno ( $\rho_{st}=1.02$  g/mL) y para el PLA de ( $\rho_{st}=1.25$  g/mL) se pudo establecer un grado de polimerización requerido para

estireno de 160. Igualmente, se consideró el sistema catalítico CuCl/PMDETA debido a que de acuerdo al mecanismo de reacción, en este caso se cuenta con un bromuro bencílico  $\alpha$ -carbonilo que requiere reaccionar con el catalizador, generando un radical libre bencílico y el complejo oxidado de cobre [Cu(PMDETA)] ClBr. El radical libre obtenido podrá reaccionar con el monómero de estireno mediante una propagación cruzada, que consideramos es una de las etapas determinantes de la reacción de copolimerización debido a que, si no se adiciona la primera unidad de estireno, el radical libre requiere su desactivación mediante la transferencia de un átomo de halógeno. En este sentido, consideramos que es deseable que preferentemente se transfiera el átomo de cloro debido a que, comparado con el átomo de bromo, su reactividad es ligeramente inferior y la especie durmiente, de igual manera, será ligeramente más estable. Considerando lo anterior, esta condición tiene el objetivo de preservar la integridad del macroiniciador para poder obtener copolímeros en bloque unimodales y de dispersidad estrecha. Adicionalmente, se consideraron las condiciones experimentales que previamente se habían empleado en el grupo de investigación para la reacción de copolimerización en bloque de estireno mediante ATRP en donde se usó tolueno como disolvente<sup>109</sup>.

La reacción de polimerización se realizó a 90 °C durante 39 horas. Después de esto la solución obtenida se hizo pasar a través de una columna con el objetivo de eliminar el complejo de cobre (II). El producto de elución de la columna se precipitó en metanol, del que se obtuvo un polvo blanco. Este producto se caracterizó mediante resonancia magnética de protón, mostrado en la figura 68. En este espectro se observan las señales anchas que se observan en 7.29-6.20 ppm (**5,6,7**) características de los protones aromáticos del poliestireno. En el espectro también se siguen observando las señales de los metinos y metilenos del estireno en 1.85 y 1.4 ppm (**3, 4**) este juego de señales corrobora la presencia de las unidades repetitivas de estireno. Por otro lado, la presencia del ácido poli(ácido láctico) se puede asegurar al observar la señal en 5.1 ppm correspondiente al hidrógeno metino (**2**) y en 1.49 ppm para el grupo metilo (**a**) en las unidades repetitivas .

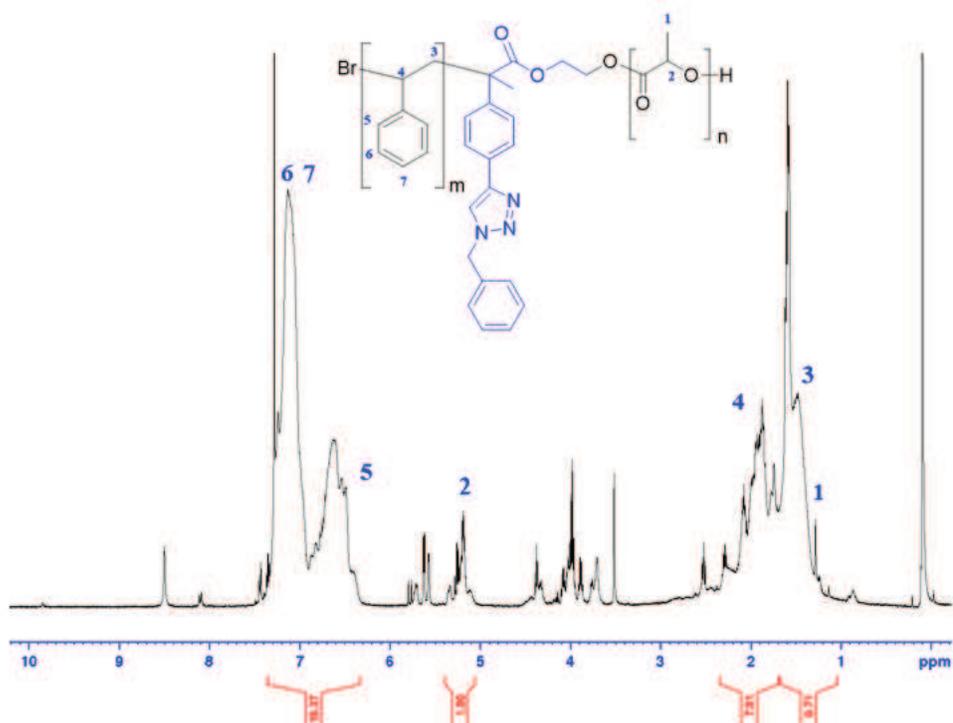


Figura 68. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IIM1-click.

En el espectro de la figura 68, adicional a las señales de los dos homobloques, se presentan señales adicionales como el monómero residual y un conjunto de señales que suponemos son restos de disolvente. Dato adicional es que al comparar los espectros del macroiniciador utilizado, mostrado en la figura 67 y el copolímero obtenido es posible observar una disminución considerable en la intensidad de las señales del PLA. Considerando este hecho y para tener una mejor claridad para el estudio de la reacción de copolimerización se realizó una segunda precipitación en metanol con la intención de purificar el producto. En la figura 69 se muestra el producto de la reacción purificado mediante una segunda precipitación en metanol.

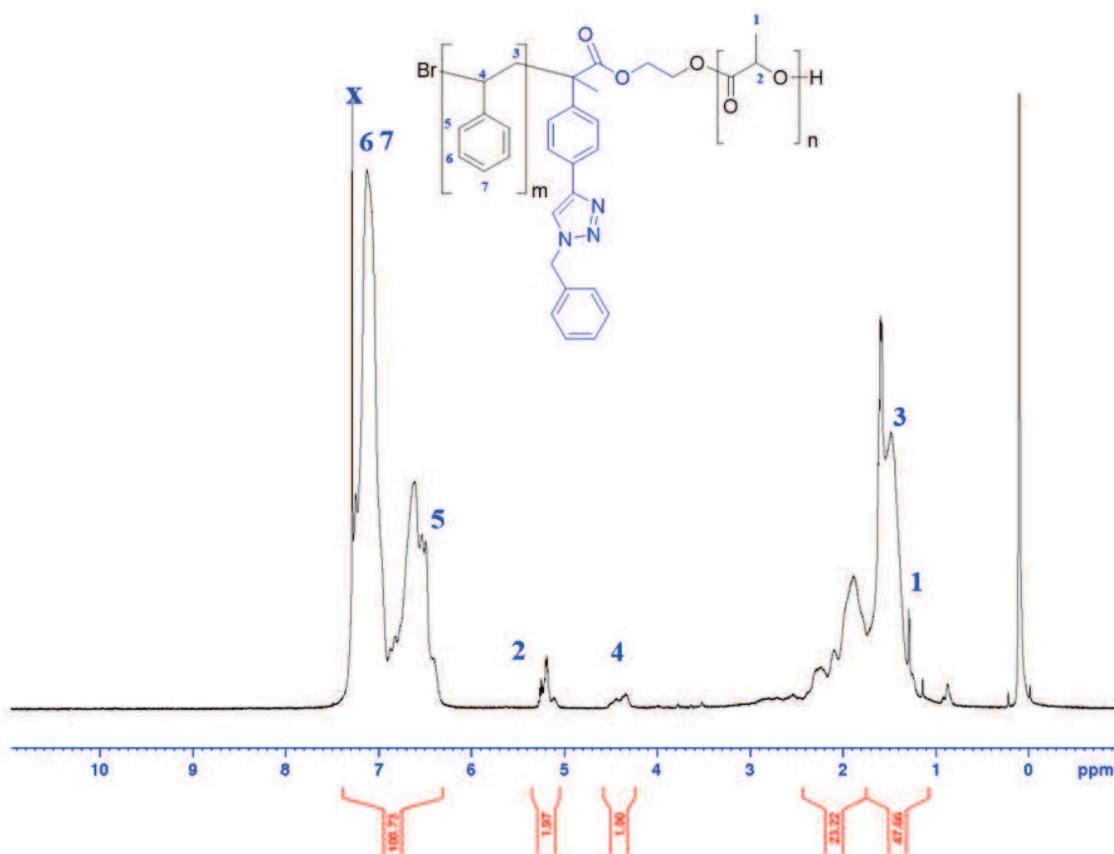


Figura 69. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IJM1-click.

En este espectro es más evidente que la relación entre homobloque de PLA a PS no corresponde con lo calculado previamente. Ya que se consideró que el producto de la polimerización debería tener un DP para PLA de 136 y de 170 para PS. Así, con los valores de las integrales se calculó la fracción en volumen del bloque de PLA en el producto obtenido encontrando el 6.95 % ( $\Phi_{\text{PLA}} = 0.0695$ ). Adicionalmente en el espectro de la figura 69, se puede observar una señal característica para el grupo metino vecino al átomo de halógeno en 4.45 ppm. Con esta señal se calculó el peso molecular del copolímero obtenido que es de ( $M_n^{1H}$  2,080 g/mol). Dato que sale de toda lógica, por lo que esta muestra se analizó mediante SEC, estos resultados se muestran en la tabla 11; encontrando que el copolímero obtenido muestra un peso molecular ( $M_{n\text{SEC}}$  de 2,500 g/mol), un peso

molecular mucho menor al macroiniciador empleado para la copolimerización ( $Mn_{SEC}$  9,800 g/mol).

Tabla 11. Pesos moleculares del copolímero PLA-b-PS.

ID	T(h)	Conv (%)	$Mn_{Teo}$ (g/mol)	$Mn_{EXP}$ (g/mol)	$Mn^{1H}$ (g/mol)	$Mn_{SEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$	$\Phi_{PLA}$
IJCO1	39	12.4	27,500	3,410	2,080	2,500	1.81	0.0695

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Es indudable que la reacción de polimerización no transcurrió con respecto al proceso planeado, sin embargo la presencia de la señal ancla en el intervalo de 4.55 a 4.41 ppm ofrece indicios que el polímero obtenido proviene de un mecanismo de polimerización ATRP, ya que esta señal está asignada al grupo metino unido al átomo de halógeno, producto de la última inserción del monómero y desactivación mediante el complejo oxidado de cobre [Cu(PMDETA)] ClBr. De este hecho se puede tener una serie de hipótesis que pueda explicar los resultados obtenidos.

- Dado que el macroiniciador empleado proviene de una reacción de bromación. Como se mencionó previamente, la identificación del producto se basó en la desaparición de un solo átomo de hidrógeno, que aunque pudiera ser característico, también pudiera tener cierta incertidumbre en la posibilidad de que se pudiera haber bromado alguna otra posición, como por ejemplo, las posiciones metínicas a carbonilos, también presente en la unidad repetitiva del poli(ácido láctico).
- Que la estructura del macroiniciador bromado estuviera fuera de lo correcto; el macroiniciador haya reaccionado con el catalizador [Cu(PMDETA)]Cl y el radical libre generado no haya reaccionado con el monómero de estireno y el radical se haya desproporcionado o transferido al disolvente, desactivando la especie activa.
- Que la estructura postulada en la **figura 69** fuera la correcta, la iniciación mediante el rompimiento homolítico se haya presentado, que la inserción de estireno haya sido exitosa, sin embargo, la velocidad de propagación sea lenta. Este mismo efecto fue reportado previamente por Zu y colaboradores<sup>110</sup> al emplear el  $\alpha$ -bromofenil acetato de metilo, un iniciador

ATRP similar al empleado en nuestro caso. En su trabajo Zu reporta la polimerización ATRP del bromofenil acetato de metilo y el dimetacrilato de poli(óxido de etileno), él encontró que la velocidad de propagación es extremadamente baja para esta reacción de polimerización. Zu evidenció que la reacción de iniciación, ATRP respecto al PEGDMA procedió a través de una baja constante de iniciación, con la consecuencia de una baja concentración de radicales. Además, mencionó que a medida que la reacción continuaba, la movilidad del complejo catalizador/ligante se vio restringida por el aumento de la resistencia a la difusión como consecuencia de la polimerización continúa a través de un mecanismo controlado por la difusión.

## IJCO2, IJCO3, IJCO4 e IJCO5

Con el objetivo de poder elucidar el proceso de polimerización con los macroiniciadores bromados de PLA funcionalizados al término de la cadena con un átomo de bromo que proviene del compuesto IJM-Click mencionado en la figura 40, así se diseñaron las reacciones de copolimerización ATRP con estireno empleando diversas condiciones de reacción y se muestran en la tabla 12. En donde se muestra el peso molecular obtenido mediante SEC de los macroiniciadores utilizados ( $M_{nSEC}$ ), la temperatura de polimerización (**Temp**), el tiempo de reacción (**Tiempo**), el peso molecular del copolímero calculado mediante RMN ( $M_n^{1H}$ ) y la fracción de PLA ( $\Phi_{PLA}$ ).

Tabla 12. Reacciones de copolimerización ATRP estireno-Macroiniciador lactida.

ID	$M_{nSEC}$ (g/mol)	Temp (°C)	Tiempo (h)	Conv (%)	$M_n^{1H}$ (g/mol)	$\Phi_{PLA}$
IJCO2	9,800	95	24	18	6,707	0.0581
IJCO3	9,800	95	36	28	13,402	0.04814
IJCO4	10,350	100	39	35	37,423	0.03194
IJCO5	10,350	105	72	25	332,913	0.10245

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Los experimentos mostrados en la tabla 12 fueron diseñados con el propósito de analizar a mayor profundidad que era lo que estaba sucediendo en el proceso de polimerización. Considerando que una de las hipótesis planteadas es que el mecanismo de la reacción de polimerización es lento, el incremento de la temperatura de reacción podría aumentar la difusión de estas especies y por ende al desempeño de la reacción de polimerización. Adicionalmente, si se considera que la estabilidad del radical bencílico fuera muy alta y la velocidad de propagación sea baja, el incremento del tiempo de reacción debiera conducir a un incremento en el rendimiento y el control sobre la reacción de polimerización.

En otro sentido, de acuerdo con el primer postulado, una probable causa de la baja conversión pudiera generarse debido la reacción de bromación. Para este caso los ensayos mostrados en la tabla anterior, no tendría un efecto significativo sobre el desempeño de la reacción de polimerización.

El uso de la temperatura de reacción cerca a la temperatura de ebullición del tolueno ayudaría tanto a incrementar la reacción de iniciación de la polimerización ATRP, como la reactividad del sistema. Para esta reacción en específico se adicionaron 0.5 equivalentes de cloruro de cobre (II) con el objetivo que, a etapas tempranas de reacción, una vez generado el radical libre, este pudiera desactivarse mediante la transferencia del átomo de cloro (II), modulando la reactividad del iniciador. En todos los experimentos propuestos en la tabla 12, se considera un grado de polimerización de estireno de 165 y de 136 para el ácido láctico para obtener un copolímero de un  $M_n$  promedio de 27,000 y una fracción en volumen de PLA de 0.35 ( $\Phi_{PLA} = 0.35$ ).

Los espectros obtenidos para los cuatro experimentos obtenidos se muestran en la figura 70.

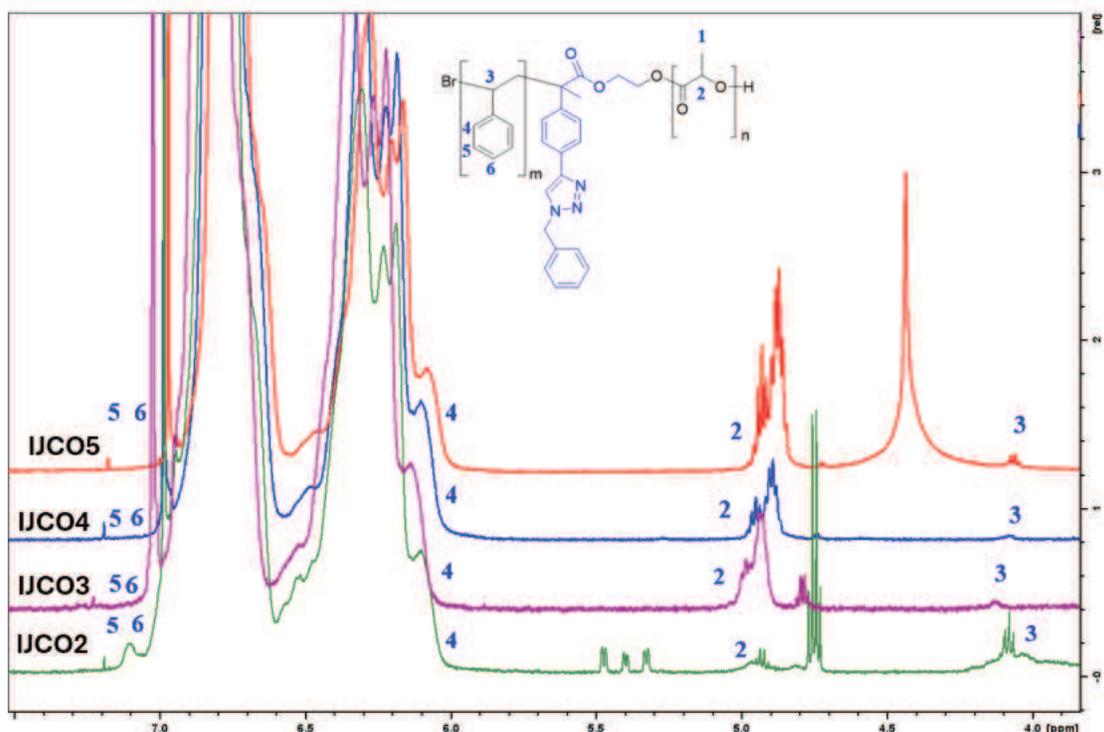


Figura 70. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la reacción de copolimerización entre estireno y el producto de bromación de del macroiniciador IJM-Click.

Con el valor de las integrales obtenidas en 5.2 ppm y en el intervalo de 7.40 a 6.85 ppm en cada espectro se logró calcular la fracción en volumen del ácido láctico, así como el valor del peso molecular promedio en número para el homobloque de estireno al considerar la integración de la señal en 4.45 ppm.

El análisis de los resultados de la tabla 13 podemos mencionar que el incremento de la temperatura en 5 grados (comparando resultado de **IJCO1** vs **IJCO2**) condujo a un ligero incremento en la conversión del polímero ( $\approx 6\%$ ) manteniendo aproximadamente la misma fracción en volumen del PLA. Sin embargo, se observa un incremento en el peso molecular del homobloque de estireno. Efecto similar se observa con el incremento en el tiempo de reacción (**IJCO3**). Sin embargo, en ambos casos se observa una disminución gradual en la fracción volumen de PLA del 0.0695 (**IJCO1**) a 0.048 para (**IJCO3**) y un incremento en el peso molecular del homobloque de estireno al pasar de 2,800 a 37,000 g/mol. Este incremento pudiera ser atribuido al incremento en la difusión de las especies

activas y a la estabilidad de las especies propagantes y a la baja constante de propagación, lo observado es un cambio esperado con el incremento en el tiempo de reacción, sin embargo suponemos que el peso molecular obtenido no correspondería a una reacción controlada ya que el peso molecular teórico a un 100% de conversión para el homobloque de estireno debería ser aproximadamente de 17,000; en este sentido lo encontrado para la reacción **IJCO4** en el supuesto que se lograra el 100% de rendimiento se debería obtener un peso molecular de 105,714 g/mol que definitivamente no sería un proceso de polimerización controlado.

Para el caso **IJCO5**, se observa un incremento en el peso molecular y una fracción volumen de PLA más elevada de 0.1025, sin embargo, el peso molecular promedio en número para el homobloque de estireno obtenido es extremadamente alto (332,913.81 g/mol), este dato puede estar acorde con mecanismos radicálicos no controlados. Suponemos que lo que sucedió en este ensayo fue que al adicionar cloruro de cobre (II) la fracción de la molécula del macroiniciador activa al catalizador [CuPMDETA]-Cl pudo haber formado la especie radicalica y al contar con un exceso de cobre (II) pudo formar macroiniciadores de PLA funcionalizados al término de la cadena con el grupo 2-(4-(1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il) fenil)-2-cloropropanoato, que en principio es ligeramente menos activo que el correspondiente macroiniciador bromado, derivado de este hecho suponemos que en esta reacción de polimerización operaron dos posibles mecanismos, por un lado una muy lenta reacción de polimerización ATRP y una rápida reacción de polimerización radicalica térmicamente iniciada mediante la reacción de adición [2+2] de estireno, proceso ampliamente discutido en la literatura especializada<sup>111</sup>,<sup>109</sup> la evidencia a considerar para esta afirmación es el elevado peso molecular obtenido.

Considerando los resultados obtenidos, podemos decir que en parte todos los postulados mencionados tienen validez en cierto sentido dentro de lo que se puede mencionar lo siguiente:

- Para comprobar la baja velocidad de propagación cuando se comparan los ensayos **IJCO2**, **IJCO3** y **IJCO4** el incremento del tiempo de reacción

conlleva a un incremento en el rendimiento y en el peso molecular. Sin embargo, el peso molecular obtenido no corresponde al comportamiento de una polimerización controlada.

- Para comprobar el mecanismo de reacción influenciado por la difusión, podemos mencionar que el incremento de la temperatura también conduce a un incremento en el rendimiento y peso molecular, sin embargo, no existe un incremento en la fracción en volumen del PLA en el copolímero final, lo que nos conduce a suponer que la reacción de polimerización ATRP pudiera ser iniciada por solo una parte del macroiniciador y la relación monómero/macroiniciador puede ser incierta.
- Con la evidencia obtenida podemos mencionar que la problemática en la reacción de copolimerización proviene de la reacción de bromación del macroiniciador. Al realizar una búsqueda en la literatura, se soporta la idea de que la posición metínica al grupo carbonilo es susceptible a ser bromada, como lo reporta Hillmayer en la reacción de bromación de D,L-lactida <sup>112</sup>. Así podemos suponer que en la reacción de bromación del macroiniciador **IJM1-Click** es posible; la bromación sobre la cadena del PLA, de acuerdo a la reacción mostrada en la figura 71.

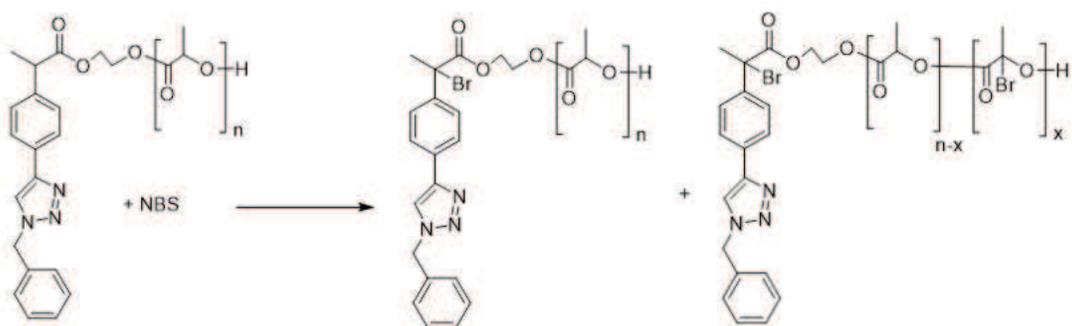


Figura 71. Posible reacción de bromación entre la NBS y el macroiniciador **IJM1-click**.

## 5.2 Segunda ruta de síntesis

Debido a las complicaciones con la reacción de bromación del macroiniciador, además de que no fue posible purificar la mezcla de compuestos bromados se decidió buscar alternativas un compuesto similar que ya contara con un  $\alpha$ -bromo dentro de su estructura para así poder evitar los inconvenientes observados en las reacciones de copolimerización.

Al revisar las opciones comerciales disponibles y corroborar que era posible su importación en México se consideró el uso del 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo Figura 72. El 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**) es una molécula que cuenta con un grupo  $\alpha$ -Bromo por lo que es posible su empleo como iniciador en la polimerización estireno mediante ATRP, además de un átomo de bromo sustituyente en la posición 4, que pudiese ser empleado en la reacción de Sonogashira-Hagihara sin embargo es necesario la introducción de un grupo hidroxietilo para ser empleado en la reacción de polimerización por apertura de anillo de la D-L-lactida.

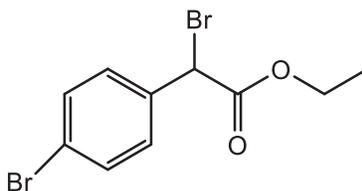


Figura 72. 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**).

Partiendo del **EBPA** se buscó la introducción del grupo OH necesario para la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la D-L-lactida, para esto se siguió la ruta de síntesis mostrada en la figura 73. La ruta replica la metodología previamente evaluada, es decir, la saponificación del grupo etoxilo y la posterior esterificación para la introducción del hidroxietilo.

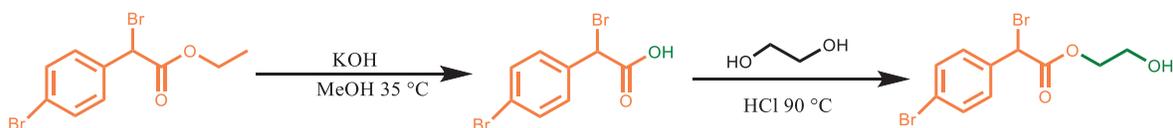


Figura 73. Ruta de síntesis para la introducción del hidroxietilo en el EBPA.

Como se comentó anteriormente, se requiere de un intercambio de grupo funcional en etilo en la molécula 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo para la introducción del grupo hidroxietilo necesario para la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la D-L-lactida. Para esta tarea, se decidió primero realizar la hidrólisis del éster utilizando una solución metanólica de KOH a 35 °C; metodología con la cual Khurana y colaboradores demostraron la hidrólisis de bromobenzoatos <sup>100</sup>.

### 5.2.1 Obtención del compuesto a [Ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético]

De la hidrólisis del **EBPA**, se obtuvo un líquido amarillo que cristalizó con una conversión del 72 %. En la figura 74 se muestra el espectro de protón del producto, en donde se puede apreciar la ausencia de las señales del grupo etilo de la materia prima (4.17 y 1.21 ppm). En el espectro se pueden apreciar dos dobletes de los protones aromáticos **3** y **4** en 7.44 y 7.24 ppm y un singulete en 4.65 ppm proveniente del protón **2** del grupo CH-Br. En el espectro también se observa un singulete en 3.35, este se asigna a restos de metanol empleado en la reacción.

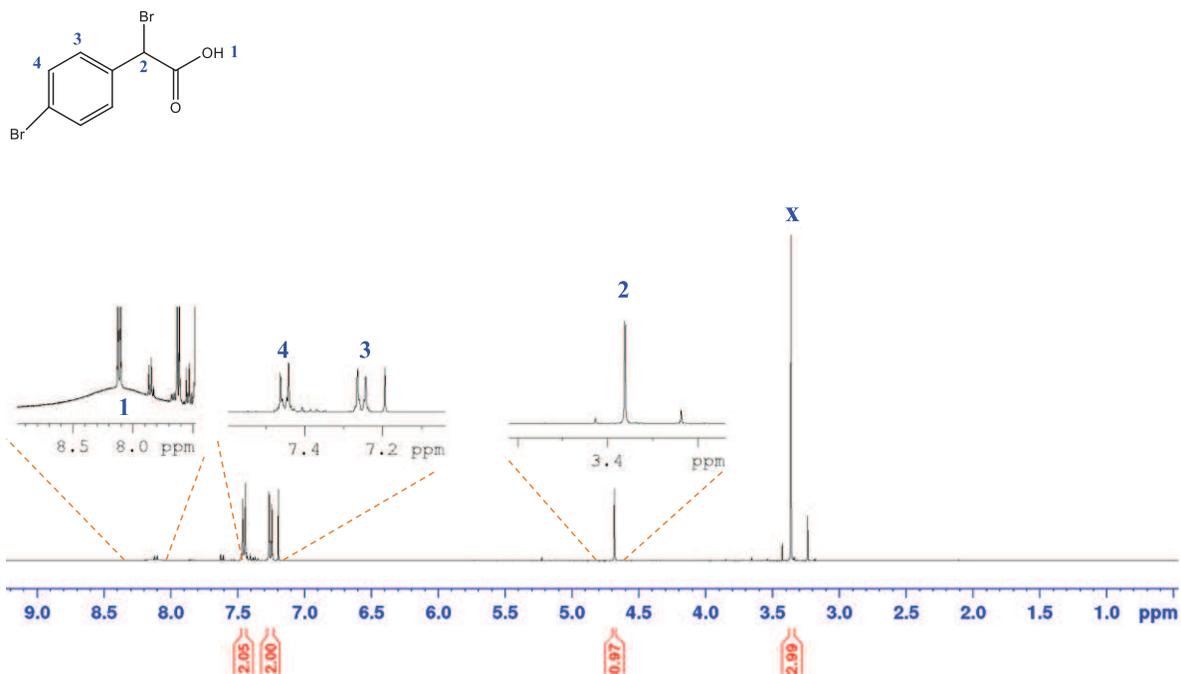


Figura 74. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del compuesto **a**.

El ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético (compuesto **a**) se caracterizó también mediante cromatografía de gases masas, para el compuesto  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$  se esperaba el ion molecular  $[\text{M}^+]$  de 291.87 m/z, en la figura 75 se puede encontrar el ion másico  $[\text{M}^+]$  en 292.24 m/z perteneciente al ácido de **EBPA** buscado.

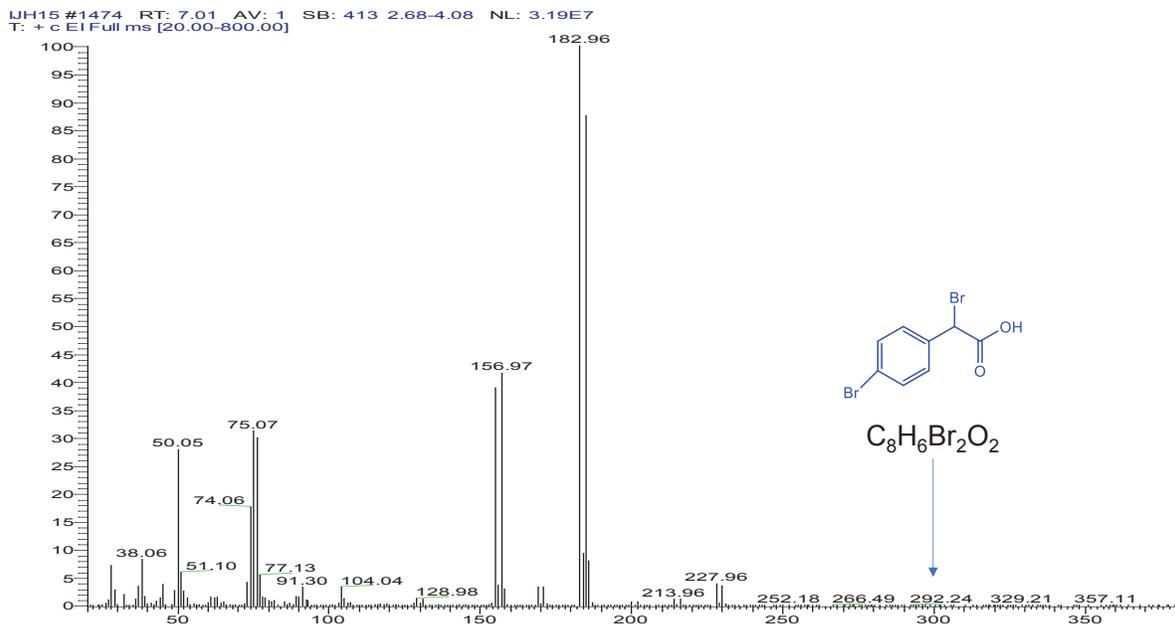


Figura 75. Espectro gases masas del ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético.

## 5.2.2 Obtención del compuesto b [2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo]

De la esterificación del compuesto a, se obtuvo un líquido viscoso amarillento con una conversión del 75 %. La esterificación del compuesto se comprobó mediante resonancia magnética de protón, en la figura 76 se muestra el espectro de resonancia obtenido, en dicho espectro es claramente apreciable la aparición de las señales de los O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH en 4.32 y 3.81 ppm respectivamente; también es posible apreciar una señal ancha en 1.64 ppm característica de los grupos hidroxilos, por lo que con esto se comprueba la esterificación del compuesto. En el espectro se continúa observando la señal de 3.35 atribuida al metanol.

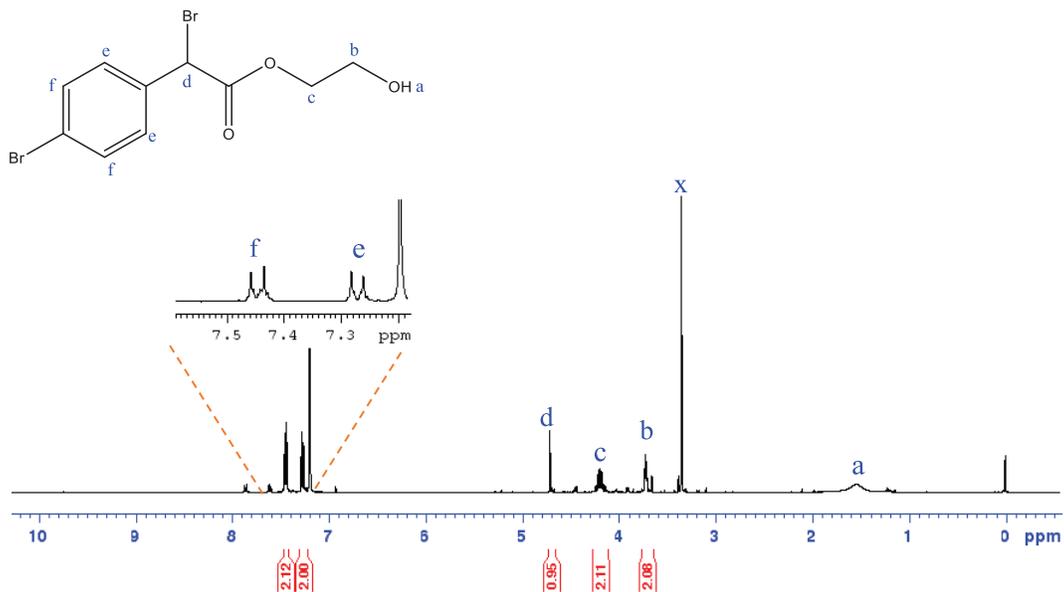


Figura 76. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo.

El 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo se caracterizó también mediante cromatografía de gases masas, para el compuesto  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$  se esperaba el ion molecular  $[\text{M}^+]$  de 335.90 m/z, en la figura 77 se puede encontrar el ion másico  $[\text{M}^+]$  en 336.07 m/z perteneciente al acetato del **EBPA** buscado.

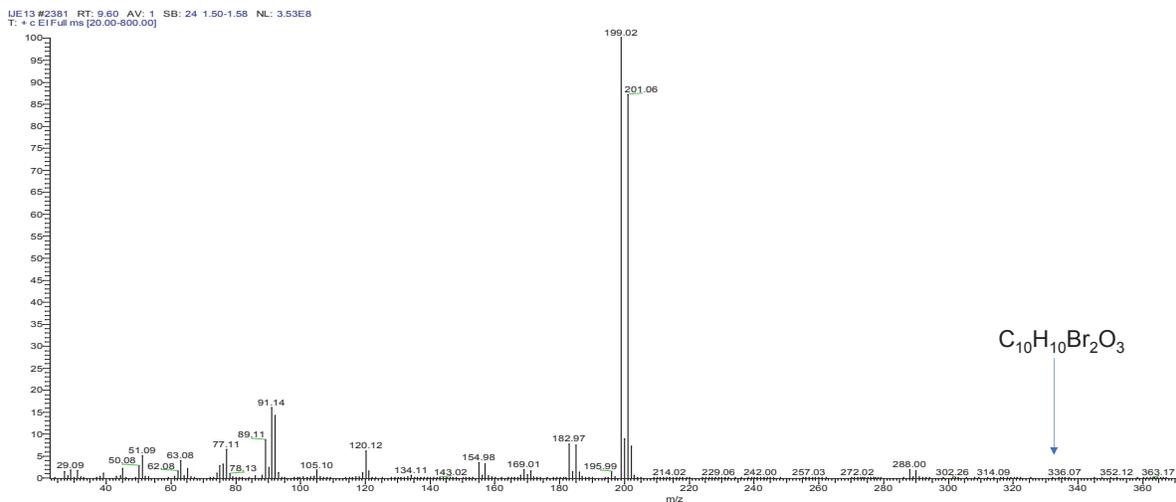


Figura 77. Espectro gases masas del ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético.

Después de obtener el 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo, una molécula con funcionalidad hidroxilo y  $\alpha$ -bromo. Se evaluó la reactividad de este compuesto, primero se probó la polimerización ATRP con estireno para la obtención

del macroiniciador de estireno con un grupo hidroxilo el extremo de la cadena que permitirá seguir reaccionando en una polimerización por apertura de anillo con D,L lactida. También se evaluó la reactividad del iniciador obtenido frente a la reacción ROP con el objetivo de obtener macroiniciadores de poli(ácido láctico) ambas reacciones son mostradas en la figura 78.

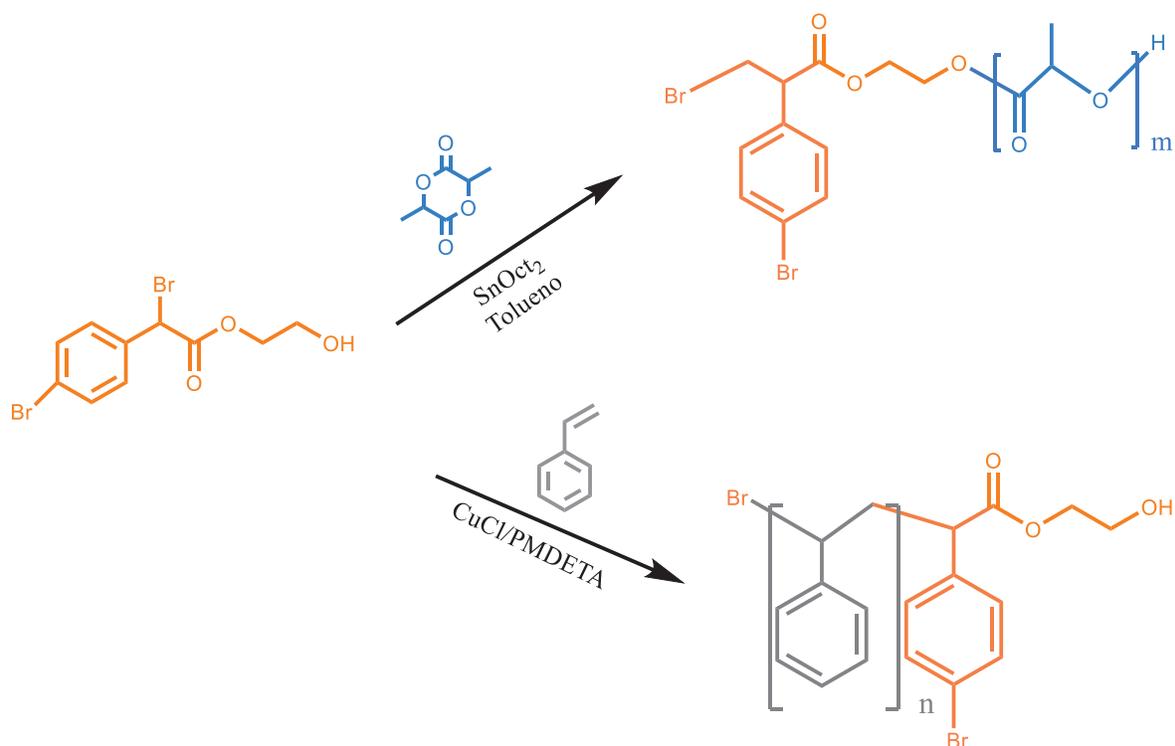


Figura 78. Síntesis de los macroiniciadores utilizando el compuesto **b**.

### 5.2.3 Macroiniciadores de PLA a partir del compuesto **b**

Para los macroiniciadores de poli(ácido láctico), se usaron dos potencias (600 y 800 watts) y dos tiempos distintos (15 y 30 minutos). Posteriormente se evaporó el tolueno y se disolvió en THF y se precipitó en una mezcla fría hexanos/éter etílico 50/50. Los macroiniciadores de PLA se caracterizaron mediante resonancia magnética de protón, en la figura 79 se observa el espectro obtenido de uno de ellos. En éste es posible apreciar las señales anchas en 5.20 y 1.57 ppm pertenecientes a los grupos CH y CH<sub>3</sub> de las unidades repetitivas del ácido láctico. Por otra parte, también es posible observar las señales provenientes del iniciador

estas señales se observan en 7.51, 7.33 asignadas a los hidrógenos aromáticos y aparecen como dos dobletes respectivamente. El hidrógeno bencílico tiene un desplazamiento químico coincidente con el hidrógeno metínico de la unidad repetitiva en 5.2 ppm y por último los cuatro hidrógenos metilénicos del grupo hidroxietilo tienen un desplazamiento similar y se asignan a la señal que aparece en 4.35 ppm.

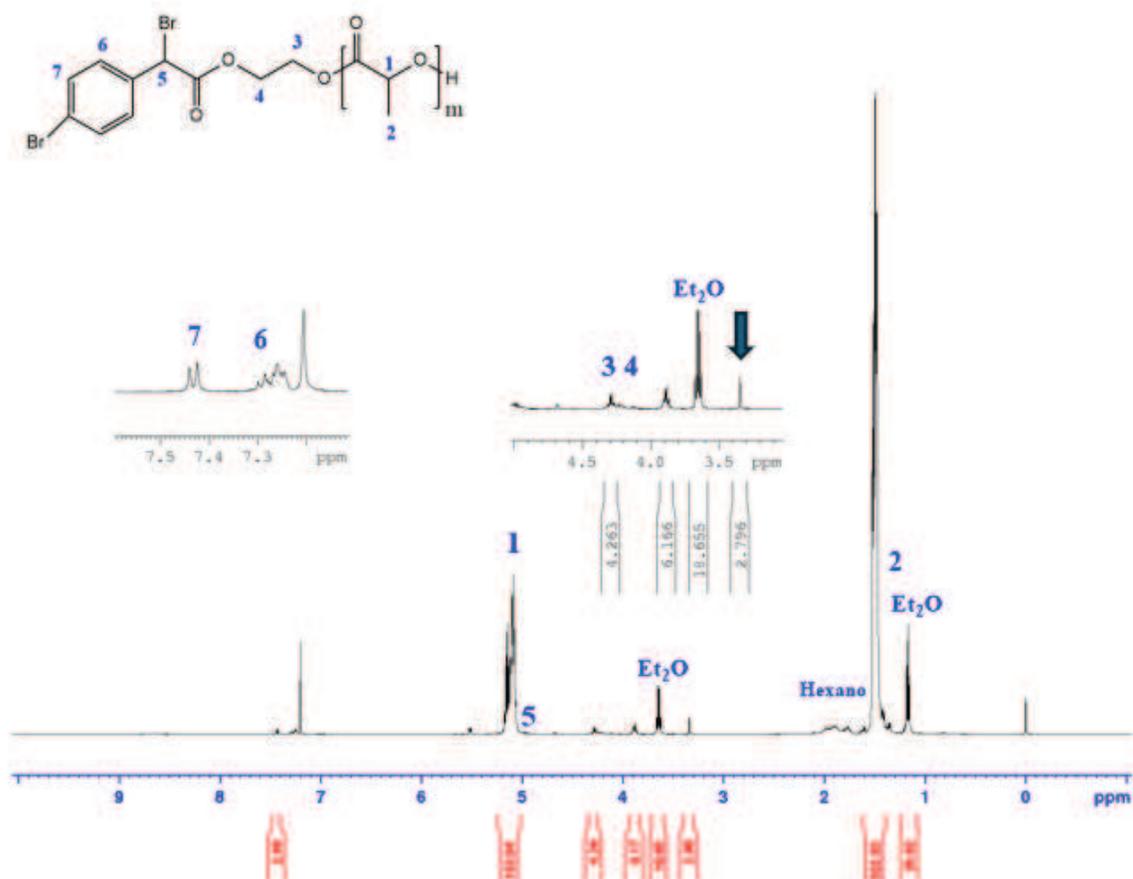


Figura 79. Espectro <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) del macroiniciador de PLA iniciado con 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo.

En la Tabla 13 se muestra una tabla comparativa de los macroiniciadores obtenidos empleando distintas potencias de irradiación de microondas y tiempos de reacción. Cabe mencionar que se consideraron tiempos de reacción cortos debido a que se utilizaron altas energías de microonda. A pesar de que los tiempos de reacción fueron cortos, las conversiones no fueron bajas, estas fueron mayores al

68 %, por lo cual fueron conversiones bastante aceptables. Adicionalmente se observa que los pesos moleculares obtenidos mediante SEC ( $Mn_{SEC}$ ) y mediante RMN ( $Mn^{1H}$ ) fueron cercanos. Se puede apreciar que el primer macroiniciador presenta mayor dispersidad (2.18), pudiendo atribuir este efecto a que pudo haber existido un poco de humedad. Esto a pesar de que se utilizaron monómeros y disolventes anhidros; y que se preparó la mezcla de reacción en caja de guantes. Mientras que el segundo macroiniciador muestra una dispersidad ( $\mathcal{D}$ =1.28) adecuada para una polimerización controlada.

Tabla 13. Tabla de pesos moleculares (g/mol) de los macroiniciadores de PLA sintetizados a partir del compuesto **b**..

ID	Condiciones	Conv (%)	$Mn_{Teo}$ (g/mol)	$Mn_{Exp}$ (g/mol)	$Mn^{1H}$ (g/mol)	$Mn_{SEC}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$
IJM8	600 w 15 min	68	10,800	7,900	7,000	7,870	2.18
IJM9	800 w 30 min	72	14,400	10,700	9,350	8,080	1.28

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

#### 5.2.4 Macroiniciador de PS a partir del compuesto **b**

Como se mencionó anteriormente en la figura 78 se decidió también evaluar el desempeño del 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo en la polimerización ATRP de estireno. Para esta reacción se utilizó bromuro de cobre (I), PMDETA. El producto fue analizado mediante resonancia magnética de protón (figura 80). En el espectro se observa claramente señales anchas características en 7.25-6.58 ppm y 2.2-1.52 ppm correspondientes a las señales de los protones aromáticas (**6**, **7** y **5**) y de los grupos metileno y metino (**3** y **4**) de las unidades repetitivas de estireno. Adicionalmente, se pueden apreciar las señales del grupo etoxi (**8** e **9**) pertenecientes al 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo empleado como iniciador.

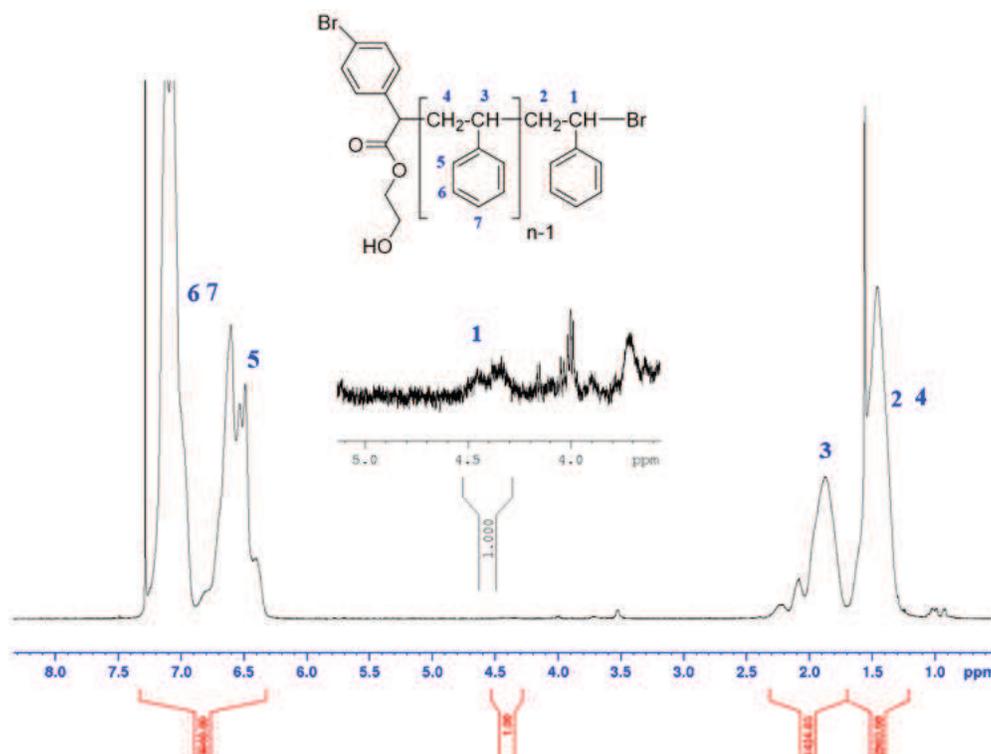


Figura 80. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del macroiniciador de poli(estireno) iniciada con 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo.

Para dicho macroiniciador se había considerado un grado de polimerización de 200 ( $M_{n\text{Teo}} = 20,800 \text{ g/mol}$ ). Como se muestra en la tabla 14 la conversión alcanzada fue del 51 % con un tiempo de reacción de 35 horas a  $100^\circ\text{C}$ . Mediante el espectro mostrado en la figura anterior, se calculó un peso molecular RMN ( $M_{n}^{1\text{H}}$ ) de 144,000 g/mol. Evidentemente, el resultado obtenido no representa una polimerización radicalica controlada, ya que el peso molecular es muy superior al calculado. El peso molecular obtenido mediante SEC ( $M_{n\text{SEC}}$ ) también corrobora que el peso molecular es alto para lo esperado.

Tabla 14. Pesos moleculares del macroiniciador de PLA sintetizados a partir del 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo.

ID	Temp	Tiempo	Conv	$M_{n\text{Teo}}$ (g/mol)	$M_{n\text{Exp}}$ (g/mol)	$M_{n}^{1\text{H}}$ (g/mol)	$M_{n\text{SEC}}$ (g/mol)	$\bar{D}$
IJM7	$100^\circ\text{C}$	35 h	51 %	20,800	10,600	144,000	115,500	1.54

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

## 5.2.5 Macroiniciador de PS a partir de EBPA

Considerando la estructura química del 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo que posee el átomo de halógeno  $\alpha$  al grupo carboxihidroxietilo que a la vez ocupa una posición bencílica, se había postulado que se pudiera tener una alta estabilidad del radical bencílico además de una baja velocidad de propagación. Es por ello que se decidió emplear el 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**) como iniciador ATRP bajo las condiciones anteriores para comparar su desempeño en la polimerización como se muestra en la figura 81.

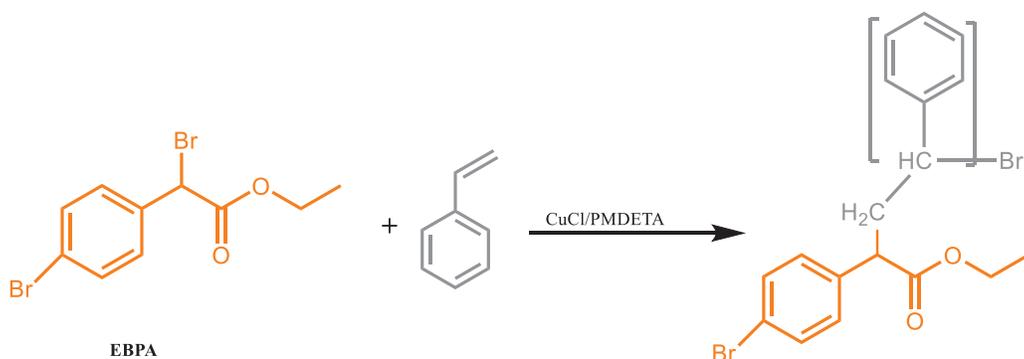


Figura 81. Polimerización del EBPA con estireno.

Después de 32 horas de reacción, la reacción alcanzó el 95 % conversión, el análisis en cromatografía en permeación en gel ( $M_{nSEC}$ ) mostró un buen control sobre el peso molecular y sobre la polimerización ( $\bar{D}$  1.24) los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15. Este resultado disipa las dudas que se pudieran tener sobre la capacidad para iniciar y controlar la reacción de polimerización ATRP de compuestos derivados del 2-bromo-2-fenil-acetato. Sin embargo, la velocidad de propagación es relativamente baja ya que se requirieron de al menos 35 horas para obtener altos rendimientos con dispersidad aceptable.

Tabla 15. Tabla de pesos moleculares del macroiniciador de PLA sintetizados a partir del EBPA.

ID	Temp	Tiempo	Conv (%)	$M_{nTeo}$ (g/mol)	$M_{nExp}$ (g/mol)	$M_n^{1H}$ (g/mol)	$M_{nSEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$
IJM6	100 ° C	32.30 h	95 %	27,220	25,820	31,660	44,590	1.24

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Intentando explicar los resultados obtenidos al emplear el 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo como iniciador ATRP, se diseñaron una serie de reacciones de polimerización que se muestran en la tabla 16, para estas reacciones se consideró una temperatura de reacción de 90 °C ya que suponemos que una probable explicación de la probable pérdida de control en la reacción de polimerización provenía de una autoiniciación térmica del estireno a 100 °C. Adicionalmente, considerando la baja velocidad de propagación en los ensayos anteriores, se consideró el empleo de 1,1,4,7,10,10-Hexametil-trietilentetramina (HMTETA) que es un ligante más activo en la reacción de polimerización mediante ATRP. El uso de este ligante debería afectar tanto la reacción de iniciación, así como el equilibrio ATRP ya que es conocido que la velocidad de reacción ATRP ( $R_p$ ) depende de la constante de propagación ( $k_p$ ) y de las concentraciones de monómero  $[M]$ , así como radicales en crecimiento ( $[P_n^{\bullet}]$ ). La concentración de radicales fluctúa de acuerdo con la constante de equilibrio ATRP ( $K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$ ) y la concentración de especies durmientes  $[P_n-X]$ , la concentración del catalizador en su estado de oxidación más bajo  $[(CuL)X]$  y la concentración del catalizador en su estado de oxidación más alto  $[(CuL)X_2]$ . Esto de acuerdo con la siguiente expresión:

$$R_{p\ ATRP} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][P_n^{\bullet}] = k_p[M]K_{ATRP}[P_n - X] \frac{[(CuL)X]}{[(CuL)X_2]} \quad \text{Ecuación 11}$$

Con esto se desea aumentar la velocidad de propagación al incrementar la actividad del ligante la constante de equilibrio ATRP  $k_{act} > k_{deact}$ <sup>113</sup>.

Tabla 16. Macroiniciadores ATRP de PS iniciados con 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo empleando distintos ligantes.

ID	Tiempo (h)	Temp (°C)	Conv (%)	Mn <sub>Calc</sub> (g/mol)	Mn <sub>Teo</sub> (g/mol)	Mn <sub>SEC</sub> (g/mol)	Mn <sup>1H</sup> (g/mol)	Đ
IJM42	39	(90) <sup>†</sup>	14.27	30,160	4,223	90,683	38,483	1.84
IJM43	38	(90) <sup>††</sup>	10.44	30,160	3,148	56,344	65,300	1.78

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, el resultado obtenido es similar en los diferentes experimentos previos, es decir una pérdida del control en la reacción de polimerización, una baja conversión y dispersidades mayores a 1.5, esto a pesar de que se contaba con un ligante más activo (HMTETA).

Los resultados anteriores nos condujeron a cuestionar qué es lo que pudiera estar pasando ya que la reactividad de la posición bencílica se corroboró con la polimerización ATRP de estireno empleando el 2-bromo-(4-bromofenil) acetato de etilo (**EBPA**) como iniciador, obteniendo resultados muy favorables mientras que el 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo demostró escasa o nula actividad. Este compuesto proviene de una reacción de saponificación seguido de la reacción de esterificación con etilenglicol, proceso mostrado en la figura 73.

En ese sentido y haciendo una revisión más profunda del espectro del producto de saponificación en la figura 74 se aprecia una señal que tiene un desplazamiento químico en 3.38 ppm singulete que originalmente se asignó como residuos de metanol. Sin embargo, un dato que no se consideró es que integraba para tres hidrógenos. Esta misma señal en 3.39 ppm aparece en el espectro mostrado en la figura 79 para el 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo, de igual manera íntegra para tres hidrógenos y finalmente, en el espectro del macroiniciador de poli(ácido láctico) iniciado con 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo mostrado en la figura 82, que igualmente, aparece la señal en 3.38 ppm.

Una probable explicación de la reactividad del iniciador ATRP iniciada con el 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo es que, durante el proceso de obtención, durante la saponificación se presentó una probable reacción con los reactivos utilizados. Así, se pudo tener lugar una reacción  $S_N2$  entre el átomo de bromo y un grupo metóxido, de acuerdo con la reacción mostrada en la figura 85. El ácido 2-metoxi-2-(4-bromofenil) acético tendría un espectro igual al mostrado en la figura 79, en este caso, la única diferencia con la estructura propuesta es que el hidrógeno bencílico asignado (**2**) en la figura 82 como con desplazamiento químico en 4.67 ppm tendría un imperceptible cambio en desplazamiento químico.

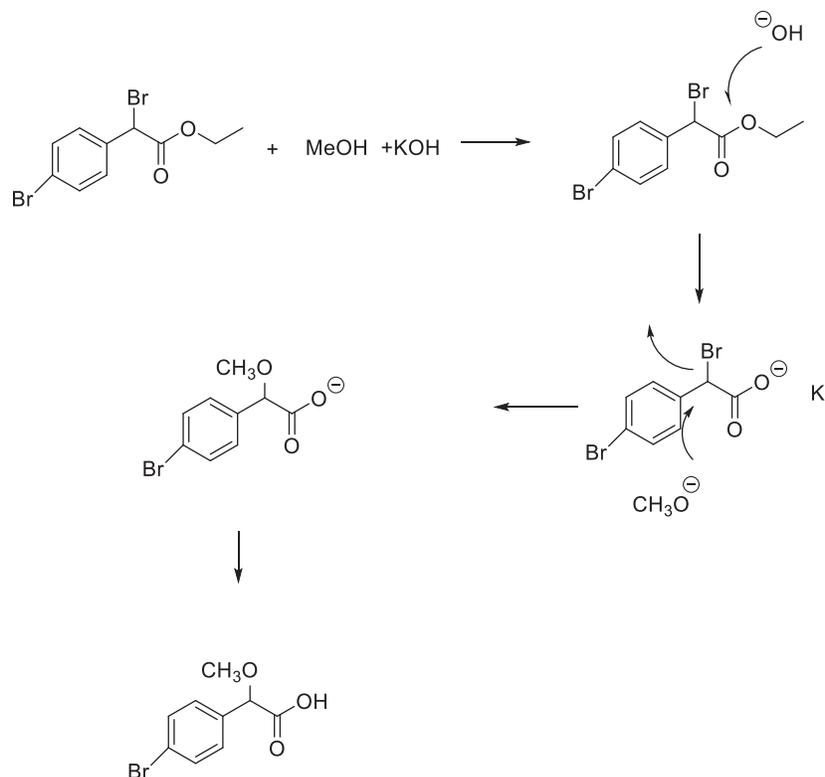


Figura 82. Probable reacción secundaria durante el proceso de saponificación de 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de etilo.

## 5.2.6 Reacción de copolimerización de estireno con el macroiniciador de PLA iniciado con el compuesto b.

Para comprobar la capacidad del macroiniciador de PLA obtenido previamente con el objetivo de promover la reacción de copolimerización con estireno empleando condiciones ATRP, de acuerdo con lo mostrado en la figura 83. Para ello se consideró obtener un copolímero de 24,000 g/mol y una fracción en volumen de PLA de 0.35.

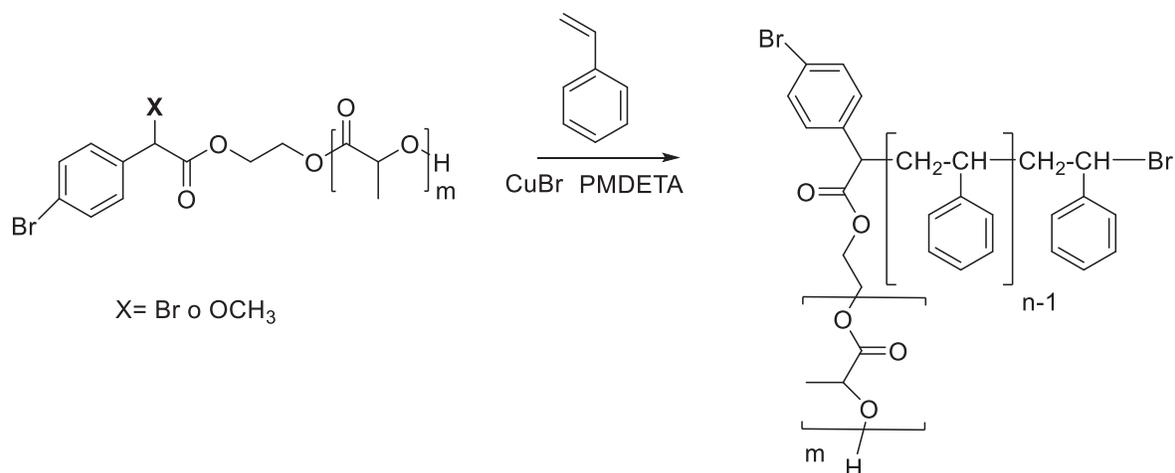


Figura 83. Reacción de copolimerización entre estireno y el macroiniciador de poli(ácido láctico) iniciado con 2-bromo-2-(4-bromofenil)-acetato de hidroxietilo.

El polímero recuperado se analizó mediante GPC, en la figura 84 se observa un comparativo de la curva de elución del macroiniciador empleado (IJM7  $\bar{D}$ = 1.54) y el producto recuperado después de la reacción de copolimerización con estireno.

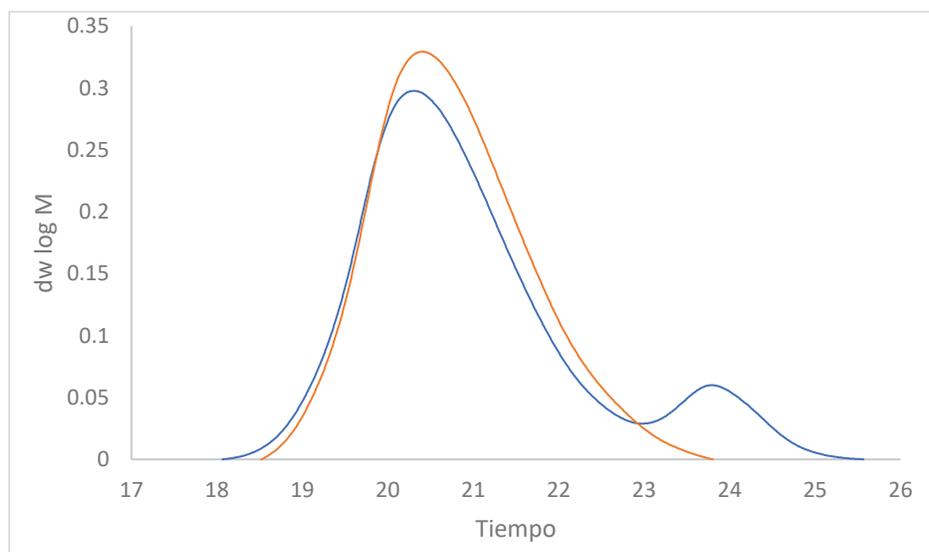


Figura 84. Curva de elución del producto de reacción de copolimerización de estireno y del macroiniciador predecesor.

Como se puede apreciar en la figura 84, al comparar las dos curvas de elución, podemos mencionar que el macroiniciador de PLA fue prácticamente

inactivo en la reacción de copolimerización con el estireno. La única posible causa para esta inactividad es que en la molécula del macroiniciador utilizado este ausente el átomo de bromo. Por lo que se pudiera estar validando que dicha pérdida se pudo haber presentado durante la saponificación con metanol como se postuló previamente en la figura 82. Por lo que se decidió analizar a mayor detalle el proceso de saponificación del 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético.

## **Reacción de hidrólisis del 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de etilo**

Reconsiderando los métodos experimentales para poder transformar el 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo en su correspondiente ácido, se decidió revisar la literatura con el objetivo de poder contrastar los resultados obtenidos con metodologías reportadas para esta reacción de hidrólisis.

Se realizó una revisión de la bibliografía empleando la plataforma Scifinder.cas.org, desafortunadamente no se encontraron reacciones similares con las que se pueda comparar la estabilidad del átomo de bromo  $\alpha$ -carbonilo en reacciones de hidrólisis del grupo éster. Cuando la búsqueda bibliográfica se amplió a considerar reacciones y grupos químicos similares, solo se encontraron reacciones enzimáticas, básicamente un solo documento donde se utiliza la enzima triacilglicerol-lipasa durante 48 horas a 30 °C y empleando compuestos derivados del 2-cloro-2-fenil acetato de 2-cloroetilo<sup>14</sup>.

Con base en los resultados obtenidos y derivado de la nula información disponible para la hidrólisis del grupo éster en derivados del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo, se decidió realizar una serie de reacciones empleando diversos hidróxidos tanto alcalinos como alcalino térreos evitando la presencia de alcoholes.

Así se consideró la reacción de hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo en THF, hidróxido y agua a 40 °C en un matraz en atmósfera de nitrógeno bajo las condiciones experimentales mostradas en la tabla 17:

Tabla 17. Hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo en THF empleando diversos hidróxidos.

ID	Base empleada	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Resultado
IJH18	NaOH	12	25	Hidrólisis parcial
IJH19	Ba(OH) <sub>2</sub>	12	40	Hidrólisis parcial
IJH20	LiOH	12	40	Hidrólisis parcial
IJH28	NaOH	72	50	Hidrólisis Total

Para poder analizar los resultados de los ensayos mostrados en la tabla anterior, se analizaron los productos de reacción después de realizar los procedimientos de purificación. Principalmente se analizaron mediante resonancia magnética nuclear, en el análisis basado en el seguimiento de las señales que aparecen en 4.26 ppm asignada al grupo metileno de la fracción del grupo etilo, así como de la señal en 1.306 ppm asignada al grupo metilo de este mismo grupo. En la figura 85 se muestran los espectros de los productos de estas reacciones.

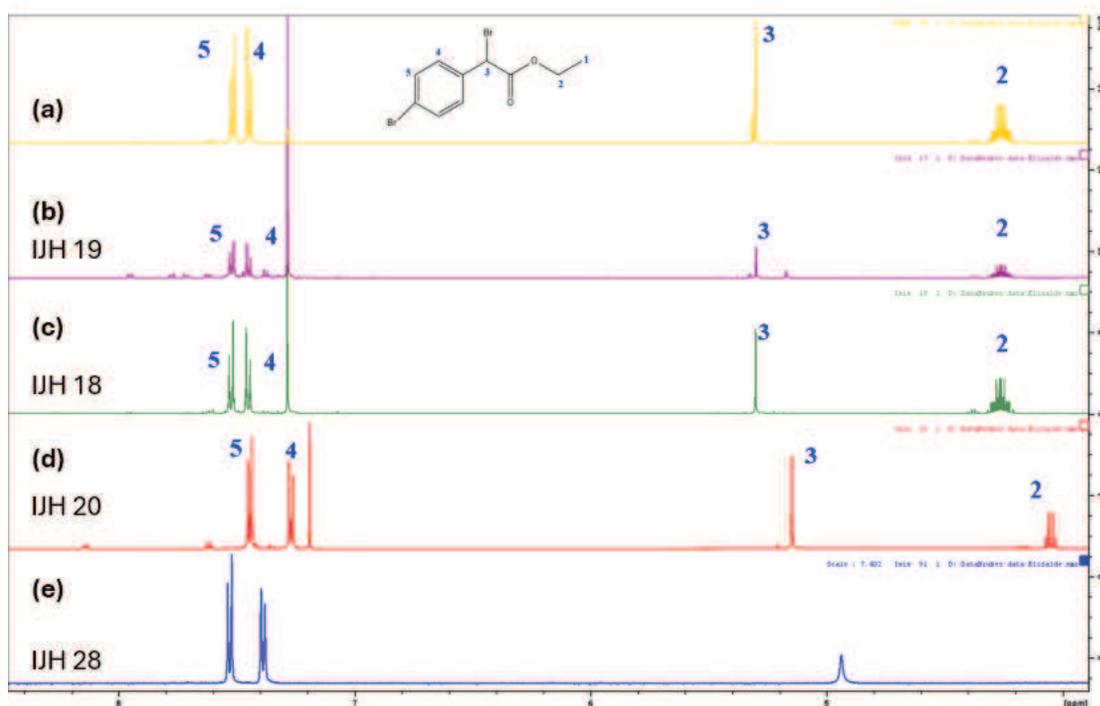


Figura 85. Espectros <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) de: (a) 2-bromo-2-fenil acetato de etilo, (b) IJH19 producto de la hidrólisis empleando Ba(OH)<sub>2</sub>, (c) IJH18 producto de la hidrólisis empleando NaOH, (d) IJH20 producto de la hidrólisis con Li(OH) y (e) IJH28 producto de la hidrólisis empleando NaOH por 72 h; espectro adquirido en (DMSO- d<sub>6</sub>).

Recordando nuestro objetivo que es el contar con un adecuado iniciador ATRP que debe tener las siguientes características:

- 1) Que tenga grupos funcionales que puedan iniciar monómeros mediante ATRP y ROP.
- 2) Que tengan una pureza elevada que permita establecer la adecuadamente la relación  $[M]_0/[I]_0$  lo que asegura un buen control sobre el tamaño de la cadena polimérica, generando así generen macroiniciadores de dispersidad estrecha y de alta funcionalidad terminal.

De acuerdo con lo anterior, y con la intención de que el iniciador contenga las características deseadas y relacionando las hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo, es necesario observar la señal del hidrógeno del grupo acetato asignada como (2) en la figura 85 y tiene un desplazamiento químico de 5.303 ppm. Esta señal es de suma importancia ya que, en experimentos previos de hidrólisis empleando KOH/metanol se observó que el átomo de bromo presenta una alta nucleofugacidad en reacción  $S_N2$ . En este caso la presencia del grupo metóxido derivará en el ácido 2-metoxi-2-fenil-acético. Las reacciones de hidrólisis fueron diseñadas con base en la disponibilidad del grupo hidroxilo ya que los diferentes metales tienen diferentes capacidades de reactividad que podrá ofrecer diferentes propiedades químicas.

Analizando los espectros obtenidos en las diferentes reacciones de hidrólisis, se puede observar, que en los ensayos donde se probaron el hidróxido de bario o el hidróxido de litio (IJH19 e IJH20), se puede apreciar la presencia de otro compuesto en baja concentración, debido a que aparecen una serie de señales aromáticas. Caso que considerar es el desplazamiento del hidrógeno en posición 2 que de 5.303 ppm se desplaza a 5.23 ppm. Este mismo efecto, aunque en menor proporción también se puede apreciar en el caso cuando se emplea el hidróxido de bario (IJH18), suponemos que al incrementar el tiempo y temperatura de reacción se tendría el mismo resultado que el obtenido en la hidrólisis con hidróxido de litio, es decir la probable pérdida del átomo de bromo. Por otro lado, cuando se empleó el hidróxido de sodio, se puede observar que, a 12 horas de reacción a temperatura ambiente, no se obtiene cambio aparente en la molécula de partida, sin embargo,

se puede observar un cambio total en las propiedades del producto obtenido después de 72 horas a 50 °C recuperándose un sólido blanco insoluble en cloroformo. El espectro  $^1\text{H}$  RMN del producto obtenido fue obtenido en  $\text{DMSO-d}_6$ , en este espectro se puede apreciar que solo se tiene el par de dobletes en 5.533 y 5.311 ppm asignada a los hidrógenos aromáticos, en este espectro es claro el desplazamiento que sufre el hidrógeno en la posición 2 que aparece en 4.938 ppm, evidentemente este compuesto es el resultado de la pérdida del átomo de bromo. Para complementar este resultado, se adquirió el espectro  $^{13}\text{C}$  RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  este espectro se muestra en la figura 86.

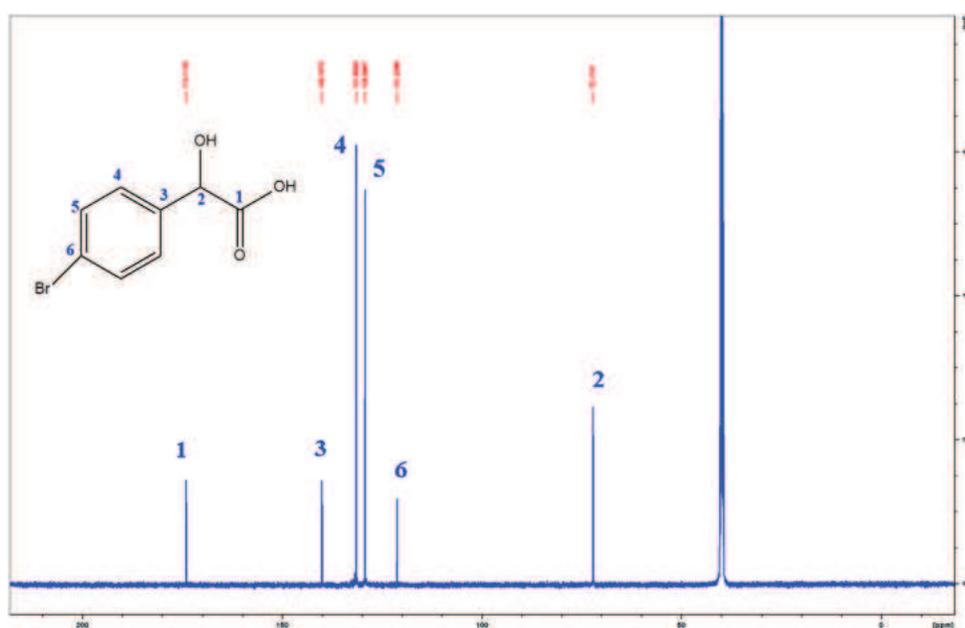


Figura 86. Espectros  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ , 125MHz) producto de hidrólisis IJH28 empleando NaOH durante 72 h.

En este espectro de  $^{13}\text{C}$ , es evidente el cambio que presenta el ambiente químico del átomo de carbono en la posición 2 del grupo acetato, ya que este mismo carbono presenta un desplazamiento químico de 45.87 ppm en el 2-bromo-2-fenil acetato de etilo a 72.3. Esto comprueba que la hidrólisis básica 2-bromo-2-fenil acetato de etilo es fuertemente afectada por la reacción  $\text{S}_{\text{N}}2$  con la pérdida del átomo de bromo.

Debido a lo anterior, se decidió ensayar la hidrólisis ácida del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo empleando ácido acético glacial y HCl a reflujo.

### 5.2.7 ácido 2-bromo-2-(4-bromofenil) acético utilizando ácido acético glacial

Después de haber realizado la reacción, se realizaron lavados con salmuera, bicarbonato de sodio y después de acidular con ácido clorhídrico, se obtuvo un producto que resultó ser insoluble en cloroformo. En la figura 87, se observa el espectro protón de la hidrólisis. El espectro muestra alrededor de 10 ppm una señal ancha proveniente del protón **1** del ácido carboxílico, en los dobletes aromáticos de los protones **3** y **4** se observan en 7.45 y 7.32 ppm. Se puede apreciar en 7.36 un doblete de menor intensidad perteneciente a la materia prima (**EBPA**), es por esto que el doblete de 7.45 se aprecia como un triplete debido a que se traslapa con el otro doblete de la materia prima. Sin embargo, en este producto es posible observar un par de señales para el protón **2** vecino al  $\alpha$ -bromo, este se desplaza de 5.21 a 5.25 y se continúa observando como un singulete, probablemente uno de ellos derivado de la pérdida del átomo de bromo. Esto puede ser generado por la sustitución de un grupo acetilo; dato adicional es la presencia del singulete en 2.04 ppm que es asignado al metilo presente en este grupo. En cuanto a la señal cercana a 4 ppm se puede apreciar la señal de la materia prima (M.P).

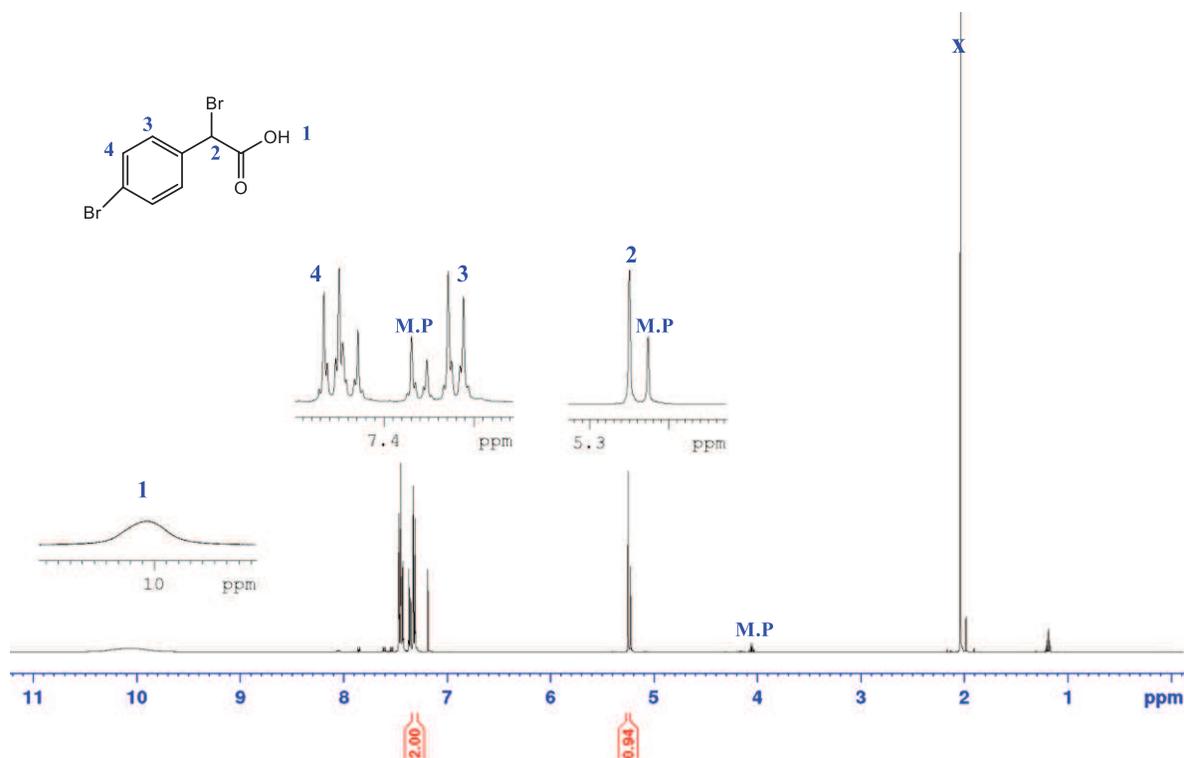


Figura 87. Espectro  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) de la hidrólisis ácida del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo.

Como un resumen de las reacciones de hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo se presenta en la figura 88. En donde se muestra una comparación de los espectros de la materia prima **EBPA** (espectro en azul), el producto de hidrólisis realizada con  $\text{KOH}/\text{MeOH}$  ((espectro en verde); así como el hidrolizado con ácido acético glacial y  $\text{HCl}$  ((espectro en rojo). En esta comparación es posible observar los cambios de desplazamiento en la señal del protón vecino al  $\alpha$ -Br de 5.21 a 4.68 ppm, evidenciando la pérdida del átomo de bromo.

Como se mencionó previamente la pérdida del átomo de bromo en nuestro iniciador, inhabilita la posibilidad de poder tener iniciación, propagación y polimerización mediante control ATRP.

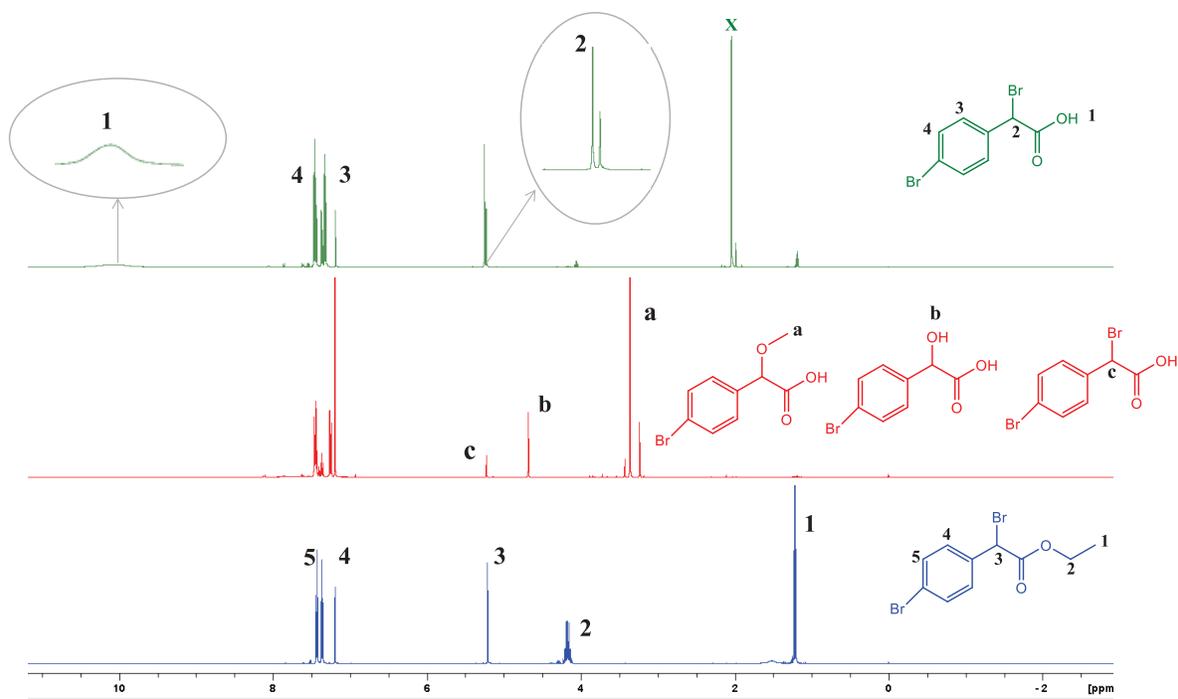


Figura 88. Comparativo de los espectros <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) de las reacciones de hidrólisis del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo mediante hidrólisis ácida o básica.

## 5.2.8 Copolimerización macroiniciador PS-EBPA con Lactida

Debido a los anteriores resultados y con el fin de poder completar el objetivo “*Sintetizar copolímeros en bloque para la síntesis de materiales mesoporosos*”. Y dada la imposibilidad de poder hidrolizar el éster del 2-bromo-2-fenil aceto sin que se pueda evitar la pérdida del átomo de bromo, se decidió modificar la estrategia de síntesis para la obtención de polímeros mesoporosos con capacidad de intercambio catiónico, para ello se decidió emplear el 2-bromo-2-fenil aceto de etilo (**EBPA**) como iniciador ATRP para obtener macroiniciadores de poli(estireno). Este macroiniciador pudiera ser saponificado seguido de su esterificación con etilenglicol para poder iniciar la polimerización ROP.

Para poder agotar esta idea, se empleó el macroiniciador de poli(estireno) obtenido previamente, este material se obtuvo a partir del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo y reportado en la tabla 15 y tiene las siguientes características: peso molecular promedio en número  $M_n = 44,590$  g/mol y una dispersidad ( $\mathcal{D}$ ) de 1.24.

Este polímero se disolvió en THF y se hizo reaccionar mediante hidróxido de potasio/metanol, sin embargo, debido a su elevado peso molecular y a que solo una sola molécula de etanol se desprendería de la fracción del iniciador, el seguimiento mediante métodos espectroscópicos resultó ser complicado ya que los espectros obtenidos eran muy similares a los del macroiniciador inicial por lo que se decidió seguir con la esterificación con etilenglicol, seguido de la reacción de polimerización por apertura de anillo con D,L lactida catalizada con octanoato de estaño. Para poder realizar esta reacción se consideró una relación molar monómero/iniciador de 208 con el fin de obtener una fracción en volumen de 0.35. La reacción se realizó empleando tolueno como disolvente y microondas como fuente de energía a una potencia de 800 watts.

Después de recuperar la mezcla de reacción se purificó mediante precipitación en metanol, en la figura 89 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  RMN del producto de reacción.

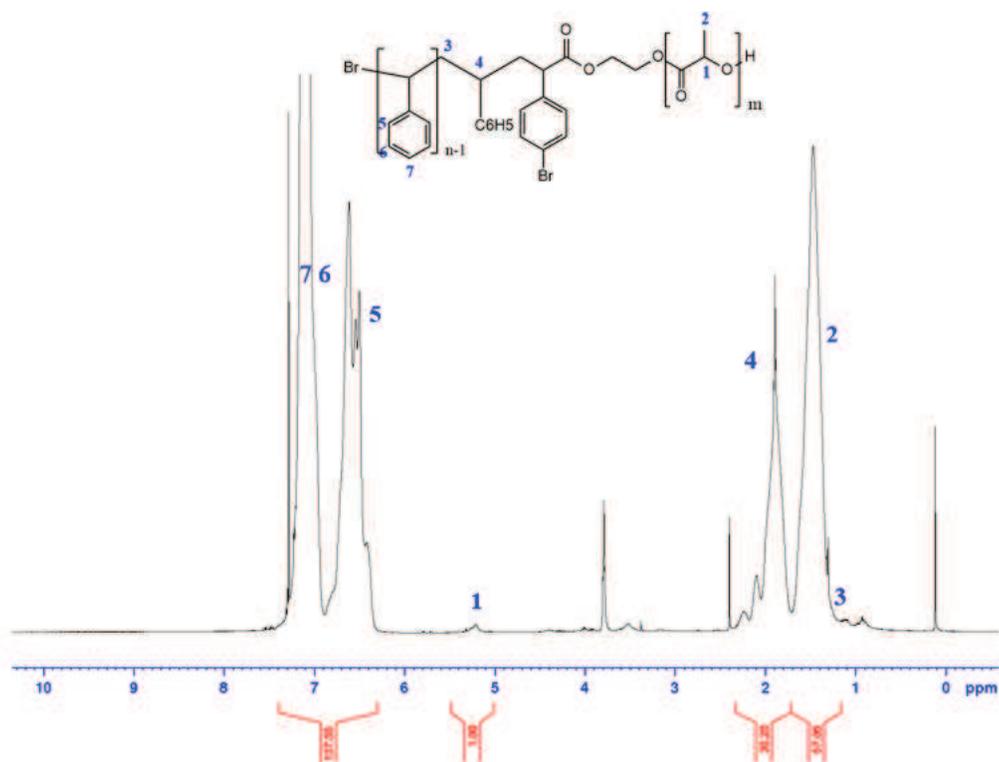


Figura 89. Espectro  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) obtenido a partir del del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo como iniciador ATRP.

En este espectro es evidente que la secuencia de reacciones de hidrólisis-esterificación-polimerización ROP del macroiniciador de poliestireno obtenido del 2-bromo-2-fenil acetato de etilo resultó ser ineficiente, suponemos que la reacción de hidrólisis inicial con el sistema THF-metanol-KOH pudo haber tenido complicaciones muy probablemente debido a la hidrofobicidad del estireno limita el contacto con el sistema catalítico derivando a una muy baja conversión que se refleja en la extremadamente baja conversión en la reacción ROP.

Intentando resolver esto, se probaron adicionalmente disolventes como dimetilformamida y dimetil-acetamida como disolventes para la reacción de hidrólisis, sin embargo, se obtuvieron los mismos resultados.

### **5.3 Tercera ruta de síntesis**

Por los motivos anteriormente discutidos, se requirió el cambio de estrategia para poder cumplir los objetivos propuestos. En la figura 90 se muestra la nueva ruta de síntesis propuesta. En la cual se propone como primera parte la síntesis de macroiniciadores de lactida mediante apertura de anillo iniciada por HEBI, dichos macroiniciadores de lactida se copolimerizados con estireno mediante ATRP. Dichos copolímeros serían funcionalizados para la introducción del grupo azido al final de las cadenas. Como último paso se busca la introducción de un grupo funcional mediante química Click que le provea capacidad de intercambio catiónico al material.

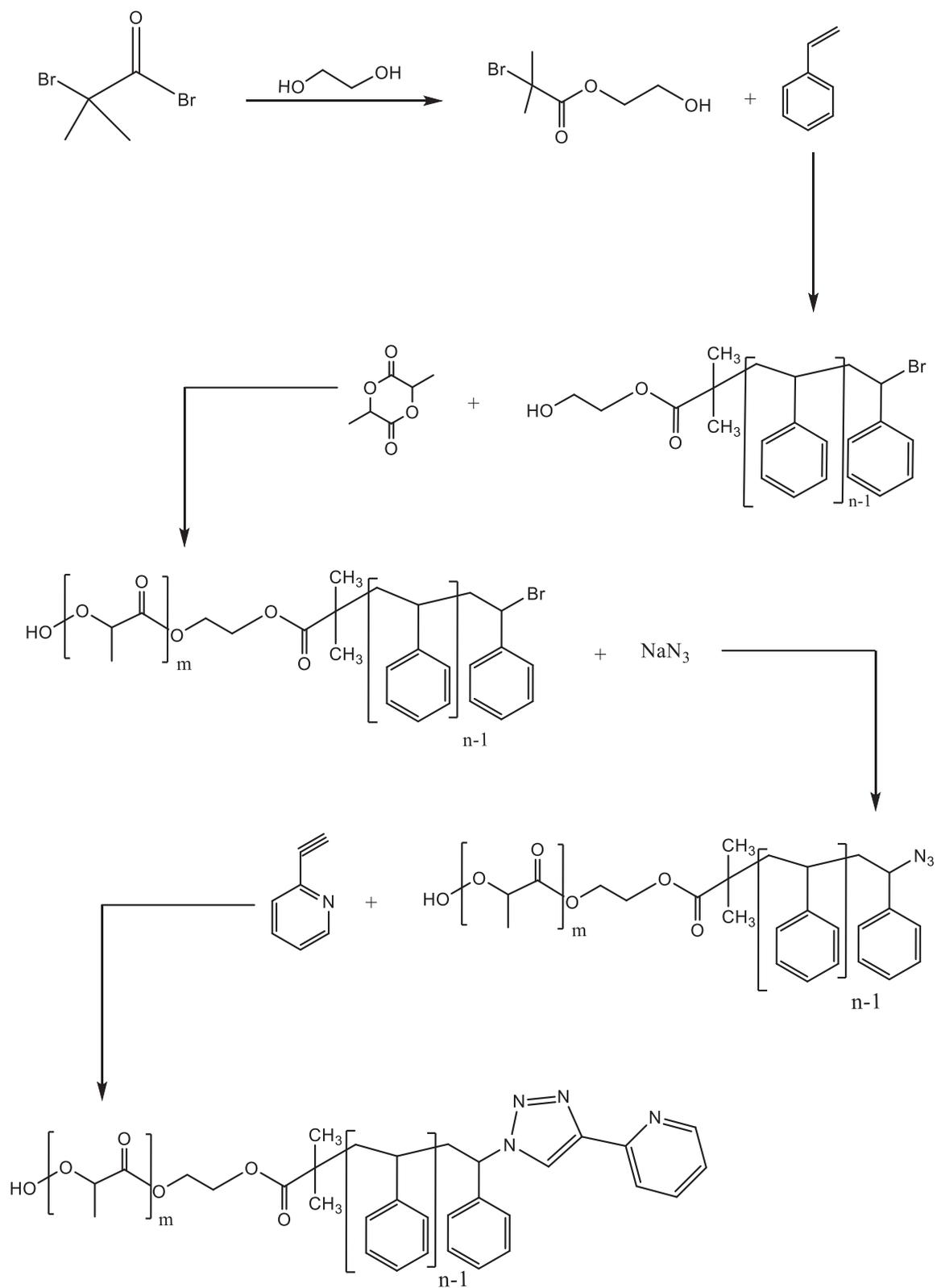


Figura 90. Nueva ruta de síntesis propuesta para la obtención de materiales mesoporosos con capacidad de intercambio catiónico.

La ruta de síntesis seguida se muestra en la figura 91, en donde se primero se sintetizó el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI). Es importante hacer notar que el 2-bromo isobutirato de 2-hidroxietilo es un iniciador bifuncional, por un extremo tiene un grupo hidroxietilo que es capaz de iniciar la reacción por apertura de anillo de la D,L-lactida y el otro extremo un  $\alpha$ -bromo éster que es empleado como iniciador ATRP. Los copolímeros PLA-b-PS contienen un átomo de bromo al final de la cadena, que puede ser posteriormente funcionalizado con azida de sodio que puede ser transformado mediante una reacción alquín-azida catalizada por cobre (CuAAC) para obtener un grupo triazol que tiene como objetivo proveer al material la capacidad de acomplejar metales.

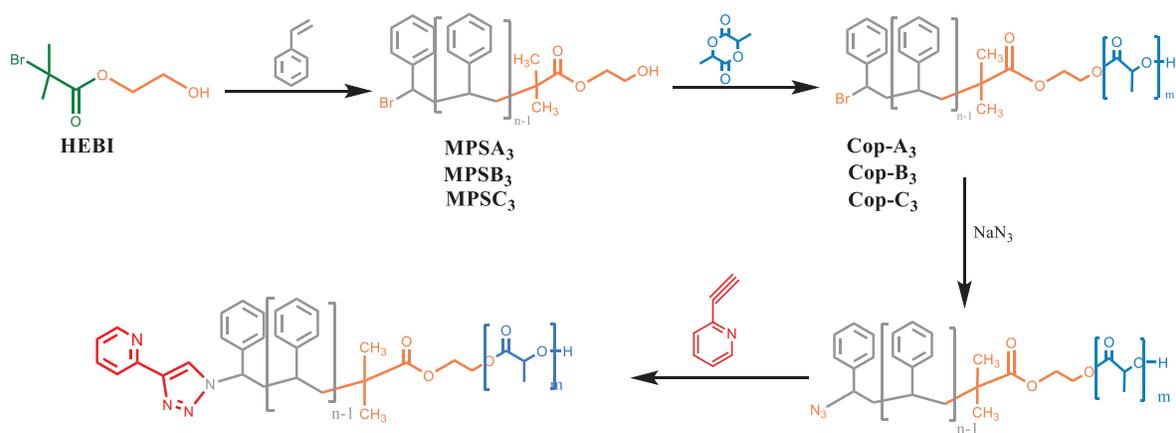


Figura 91. Tercera ruta de síntesis seguida.

### 5.3.1 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI)

Como primera parte para la nueva ruta se buscó sintetizar el 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (HEBI) a partir de la reacción del isobutirilo con etilenglicol seco en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. La obtención del HEBI se comprobó mediante espectroscopía de protón, en la figura 92 se muestran en 4.27 ppm un triplete proveniente del metileno (c) con una integración de 2, en 3.81 ppm otro triplete proveniente del metileno (a) vecino al grupo OH con una integración de 2 protones y un singulete en 1.89 ppm

proveniente de los protones (**d**) de los grupos metilos adyacentes al Br con una integración para 6 protones.

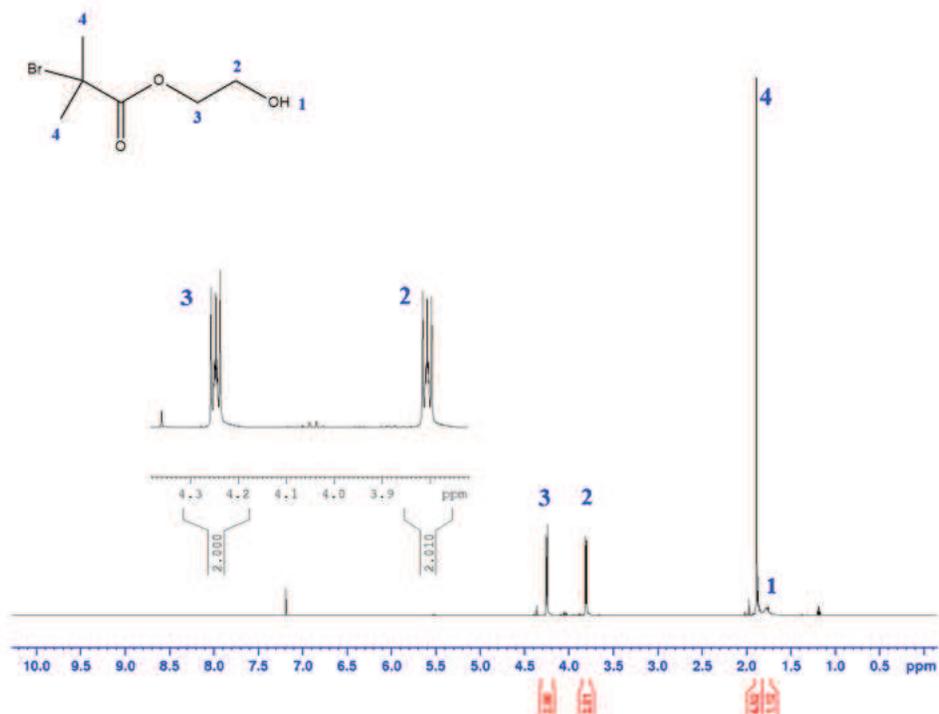


Figura 92. Espectros  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500MHz) del compuesto 2-bromoisobutirato de 2-hidroxiethyl (HEBI).

A este producto, también se analizó mediante HMQC en donde se muestran las correlaciones existentes entre las resonancias  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ , dicho espectro se muestra en la figura 93, en él es posible observar los carbonos que no tienen correlación con hidrógenos como lo son el C-Br (**4**) y C=O (**3**) en 51.4 y 171.3 ppm. En el caso de las demás señales como lo son la señal (**b**) del metileno que presenta un desplazamiento de protón en 3.81 ppm y presenta correlación con la señal de carbono (**1**) en 60.7 ppm. Para el protón del otro grupo metileno (**c**) con desplazamiento en 4.27 ppm que presenta una correlación con el carbono (**2**) con desplazamiento de 64.1 ppm. Por último, el metileno (**d**) con un desplazamiento de protón en 1.89 ppm correlacionado con el carbono (**5**) con desplazamiento en 33.6 ppm.

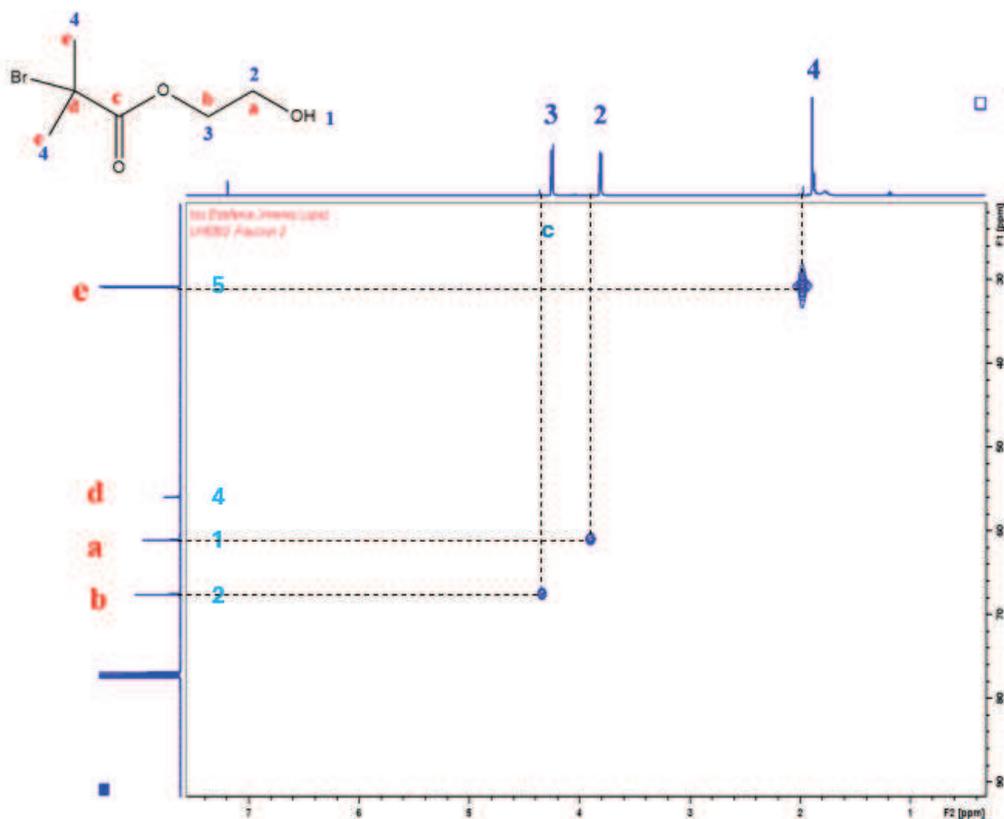


Figura 93. Espectro HMQC ( $\text{CDCl}_3$  500MHz  $^1\text{H}$ , 125MHz  $^{13}\text{C}$ ) del compuesto 2-bromoisobutirato de 2-hidroxiethyl (HEBI).

### 5.3.2 Macroiniciadores de poliestireno a partir de HEBI

Se prepararon macroiniciadores de poliestireno empleando diferentes sistemas de catalizadores, el N,N,N',N'',N''-pentametildietiltri-amina (PMDETA), 1,1,4,7,10,10-Hexametiltri-etiltri-amina (HMTETA) y Tris[2-(dimetilamino) etil] amine ( $\text{M}_6\text{Tren}$ ) Tris[2-(dimetilamino)etil]amina. En la tabla 18 se muestran las relaciones molares ( $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ ), los rendimientos (%), los pesos moleculares determinados mediante RMN ( $\text{M}_n^{\text{RMN}}$ ), la funcionalidad terminal determinada también mediante RMN; así como los pesos moleculares determinados mediante SEC ( $\text{M}_n^{\text{SEC}}$ ) y su dispersidad ( $\text{Đ}$ ).

Tabla 18. Síntesis de macroiniciadores de estireno empleando distintos 3 ligandos a 100 °C.

ID	Ligante	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> *	Conv (%)	M <sub>n</sub> <sup>1H</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> SEC (g/mol)	Đ	Funcionalidad Terminal (%)
MPs1	<b>PMDETA</b>	210	45	34,627	34,627	1.67	20
MPs2	<b>ME<sub>6</sub>TREN</b>	230	65	47,092	47,092	1.82	n.d.
MPs3	<b>HMTETA</b>	230	60	19,094	17,444	1.26	98

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Para la determinación de la funcionalidad terminal mediante RMN de protón se usa la relación de la señal CH-Br (4.85 ppm) del macroiniciador que integra para 1 H, respecto a las señales CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (3.60 ppm) del iniciador que integra para 4 H. Como se muestra en la siguiente ecuación (Ecuación 14):

$$\% F = \frac{\int CH-Br / 1}{\int CH_2-CH_2 / 4} \quad \text{Ecuación 12}$$

Comparando los resultados obtenidos es importante aclarar que la principal característica necesaria para los objetivos del proyecto es la funcionalidad terminal ya que se requiere que posterior a la reacción de copolimerización con D,L-lactida requiere la transformación del átomo bromo al término de la cadena por un grupo azido. En este sentido la reacción de polimerización del polímero identificado como MPs3 en donde se emplea el HMTETA es el que presenta la más alta funcionalidad y control sobre el peso molecular, como consecuencia la dispersidad es estrecha (1.26). Así las subsecuentes reacciones de obtención de macroiniciadores se realizaron con el sistema catalítico HMTET:CuCl: Estireno:HEBI.

Los productos de la reacción de polimerización de estireno se analizaron mediante espectroscopia, en donde la información más valiosa se obtiene del espectro <sup>1</sup>H RMN, mostrada en la figura 94. En este espectro, se puede observar las señales características de la cadena de estireno, las resonancias de los hidrógenos aromáticos se presentan en el intervalo de 7.5 a 6.5 ppm, así como las señales de los metinos y metilos de la cadena del polímero en 2.2 a 0.8 ppm. La resonancia del hidrógeno bencílico vecino al átomo de bromo al término de la cadena se presenta

en 4.5 ppm, las resonancias de los hidrógenos del grupo 2-hdroxietilo presentes en el iniciador tienen desplazamientos químicos en el intervalo de 3.8 a 3.2 ppm. Para calcular el peso molecular mediante RMN se consideró la relación de integración entre las señales aromáticas y el hidrógeno bencílico identificado con la letra f en la figura 94. Así mismo, para calcular la funcionalidad terminal se consideró la relación entre esta misma señal f relacionada con la integración de los cuatro hidrógenos que tienen desplazamiento químico en 3.8 a 3.2 ppm.

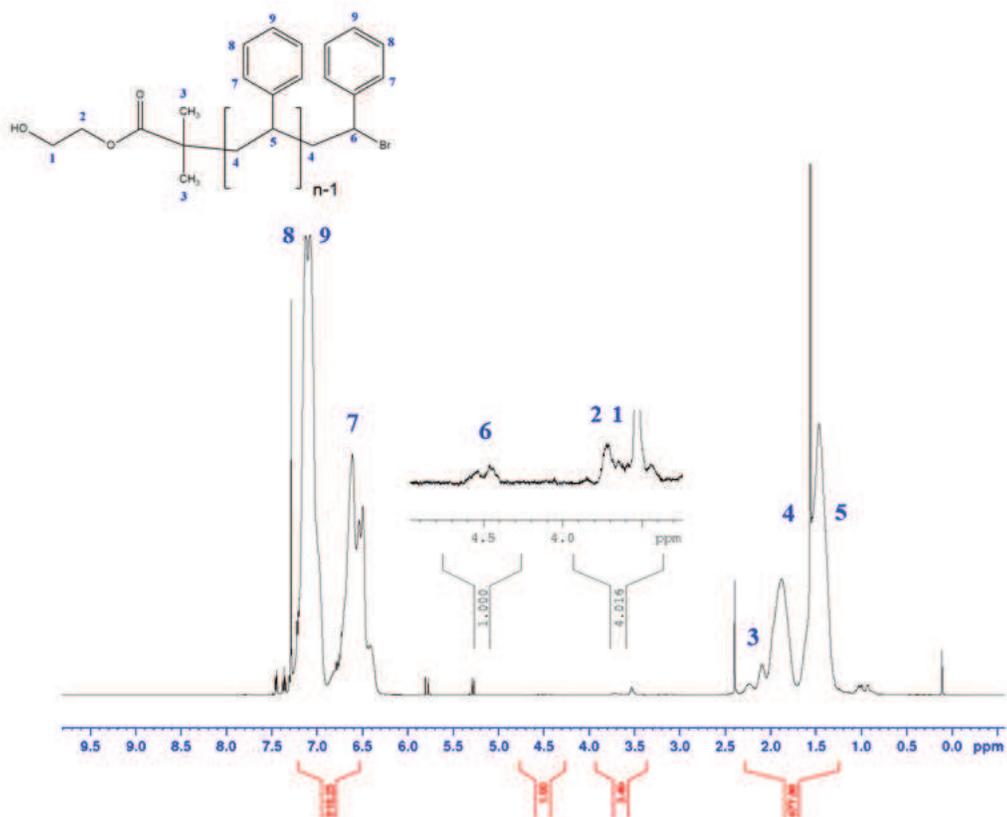


Figura 94. Espectro <sup>1</sup>HRMN (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) del macroiniciador de poli(estireno) MP<sub>3</sub>.

Es necesario aclarar que el empleo de los ligantes como PMDETA y M<sub>6</sub>Tren tenían el objetivo de tener opciones en la preparación de macroiniciadores de poliestireno que tuvieran alta funcionalidad terminal, dispersidad estrecha y un control sobre el peso molecular promedio en número. Como es evidente en la tabla 18, los polímeros obtenidos con M<sub>6</sub>Tren y PMDETA no se tiene control sobre el peso molecular obtenido ya que suponemos que debido al pobre control del sistema

catalítico se presentaron probablemente reacción de terminación mediante recombinación de radicales lo que condujo a una baja funcionalidad terminal.

Después de establecer el sistema catalítico y las condiciones de reacción para la preparación de los macroiniciadores de poliestireno a partir del uso del 2-bromo-2-metilpropanoato de 2-hidroxietilo como iniciador ATRP, se realizaron una serie de reacciones, estas se muestran en la tabla 19. En donde se muestra el peso molecular teórico ( $Mn_{Exp}$ ), el rendimiento, el peso molecular determinado mediante SEC ( $Mn_{SEC}$ ), la dispersidad ( $\bar{D}$ ) y la funcionalidad terminal calculada mediante RMN.

Tabla 19. Reacciones preparativas de macroiniciadores de estireno empleando HMTETA a 105 °C.

ID	Ligante	Conv (%)	$Mn^{1H}$ (g/mol)	$Mn_{Exp}$ (g/mol)	$Mn_{SEC}$ (g/mol)	$\bar{D}$	Funcionalidad terminal (%)
MPsA3	HMTETA	87	19,693	20,810	20,100	1.31	97
MPsB3	HMTETA	89	21,195	21,289	23,389	1.27	96
MPsC3	HMTETA	94	22,431	22,485	33,677	1.41	98

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

También se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja de los macroiniciadores obtenidos, en la figura 95, se muestra el espectro de la muestra de macroiniciador de poliestireno MPsC3.

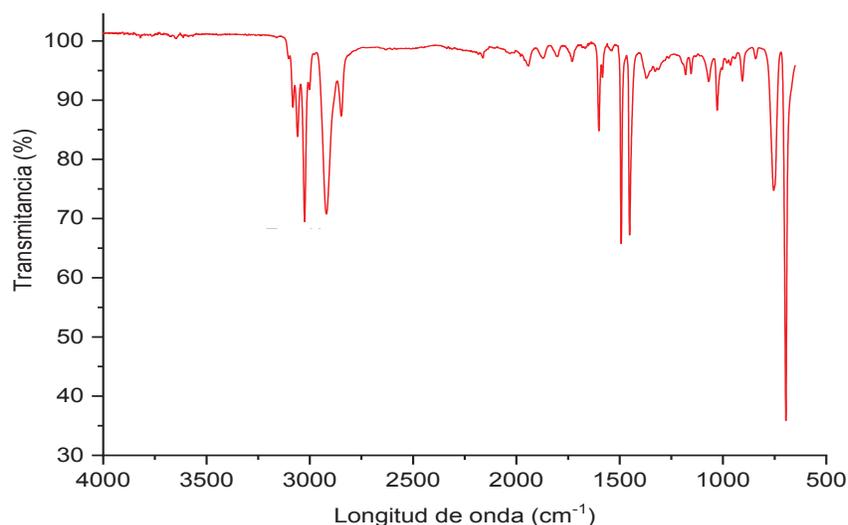


Figura 95. Espectro FT-IR del macroiniciador de poliestireno identificado como MPsC3.

En este espectro es posible observar el alargamiento del enlace C=C-H así como el alargamiento de los enlaces C-H de la cadena polimérica, así mismo es posible observar los sobre tonos aromáticos en el intervalo de 2000-1700  $\text{cm}^{-1}$  característicos para un compuesto aromático monosustituido. También es posible apreciar en 750 y 700 números de onda las flexiones del enlace C=C-H característicos de aromáticos monosustituidos. Con estas evidencias aunadas a las anteriormente discutidas podemos mencionar que el macro iniciador de poli(estireno) fue obtenido.

### 5.3.3 Copolimerización Macroiniciadores PS-HEBI con Lactida

Una vez que se contó con suficiente cantidad de macroiniciadores de poli(estireno) funcionalizados al final de la cadena con grupos hidroxilo capaces de iniciar reacciones de apertura de anillo con D,L-lactida, se realizaron las reacciones de copolimerización en un reactor de microondas Anton-Par modelo monowave 450. Los copolímeros obtenidos se muestran en la tabla 20. Cabe aclarar que las relaciones molares empleadas de la D,L-lactida se basaron en el peso molecular requerido del bloque del poli(ácido láctico) para obtener una fracción en volumen del 0.35 ( $\Phi_{\text{PLA}} = 0.35$ ).

Tabla 20. Reacciones de copolimerización de poli(estireno) y D,L-lactida empleando  $\text{Sn}(\text{oct})_2$  en tolueno a 115 °C.

ID	PS $M_{n \text{ SEC}}$ (g/mol)	$M_{n \text{ Teo}}$ (g/mol)	Conv (%)	$M_{n \text{ Exp}}$ (g/mol)	$M_{n \text{ 1H}}$ (g/mol)	$w_{\text{ PLA}}$	$\Phi_{\text{ PLA}}$
Cop-A <sub>3</sub>	20,100	36,730	92	33,792	27,750	0.3724	0.3262
CopB <sub>3</sub>	23,389	43,592	89	38,797	32,044	0.3223	0.2800
CopC <sub>3</sub>	33,677	58,509	95	55,584	54,989	0.3492	0.3030

\*El cálculo de los pesos moleculares se muestra más a detalle en la sección de anexos.

Después de que las reacciones de copolimerización alcanzaron el tiempo de reacción, la mezcla de reacción fue precipitada en metanol, el sólido recuperado se secó en estufa de vacío (20 mmHg) durante una noche, el producto obtenido fue identificado mediante espectroscopia  $^1\text{H}$  RMN, espectro mostrado en la figura 96.

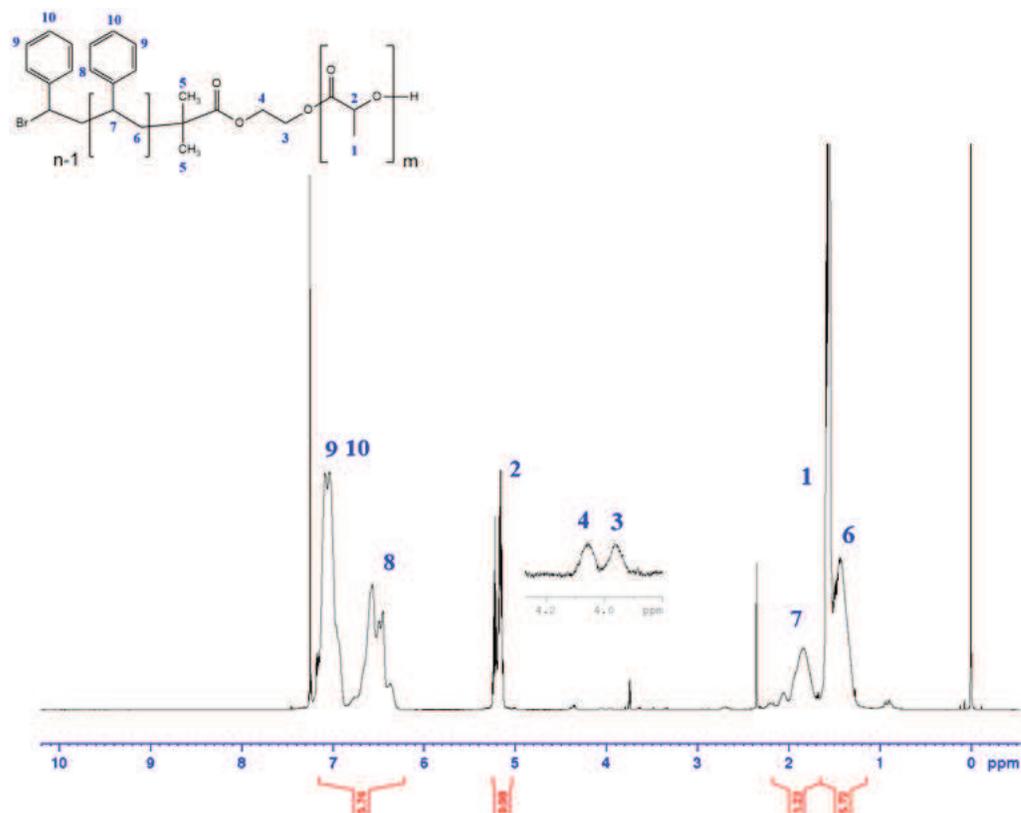


Figura 96. Espectro  $^1\text{H}$  RMN (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) identificado como CopA3.

En este espectro es posible identificar las resonancias características del estireno en el intervalo de 7.2 a 6.5 ppm para los cinco hidrógenos aromáticos. Adicionalmente, se puede apreciar la señal en 5.2 ppm asignada al hidrógeno metínico vecino al átomo de oxígeno y el grupo metilo del bloque del PLA. El metilo de este mismo bloque tiene un desplazamiento de 1.58 ppm que tiene desplazamiento similar a los hidrógenos metilénicos de la cadena del poliestireno. La fracción en volumen del bloque del poli(ácido láctico) ( $w_{\text{PLA}}$ ) se calculó con base en las integrales para el hidrógeno metínico del PLA en 5.20 ppm y las integraciones

obtenidas para los 5 hidrógenos aromáticos. Adicionalmente se consideró una densidad de 1.02 g/mL para poliestireno y 1.25 mL para el poliácido láctico.

Las muestras de copolímeros también fueron analizadas mediante espectroscopia FT-IR mediante el método de muestreo de ATR utilizando diamante como cristal analizador, el espectro se muestra en la figura 97.

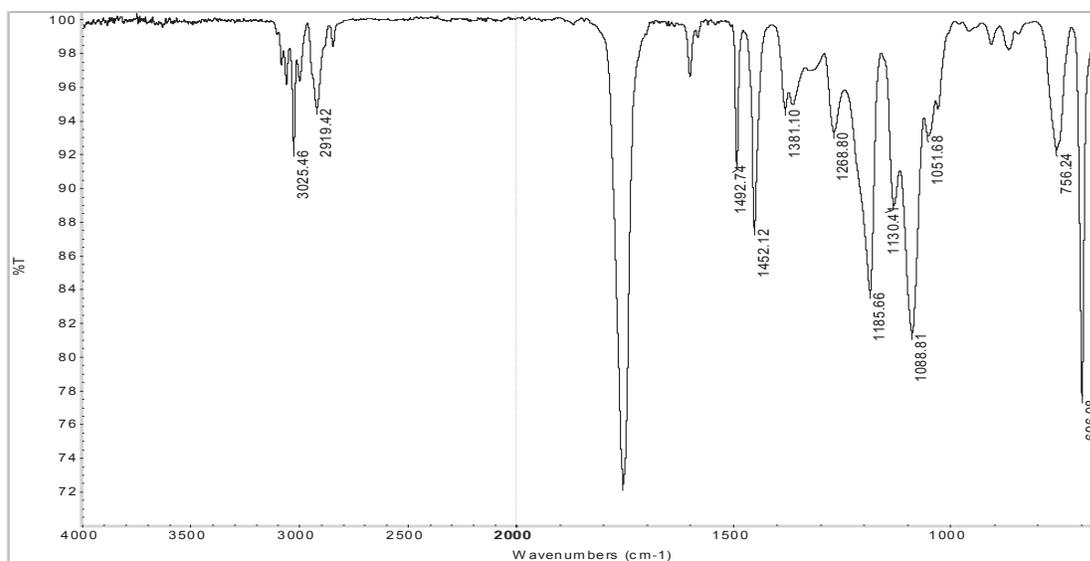


Figura 97. Espectro FT-IR del copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido láctico) muestra identificada como CopA3.

En este espectro FT-IR es posible apreciar, además de las bandas de absorción del bloque de poliestireno, anteriormente discutidas, la presencia de nueva banda de absorción en  $1754\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al alargamiento del enlace C=O, así como del alargamiento del enlace C-O en  $1087\text{ cm}^{-1}$ , estas nuevas señales indican la presencia del bloque del poli(ácido láctico).

### 5.3.4 Funcionalización de los copolímeros PS-PLA con azida

Con la finalidad de poder obtener la funcionalidad adecuada para la reacción alquín-azida catalizada por cobre (CuAAC) se sustituyó el átomo de bromo terminal presente en los copolímeros en bloque PLA-*b*-PS con un grupo azido al hacer reaccionar los copolímeros obtenidos y reportados previamente. Debido a que el

peso molecular es superior a los 30,000 g/mol y debido a que el cambio esperado en el espectro de  $^1\text{HRMN}$  se presenta en solo en un hidrógeno en donde el átomo de bromo se sustituye con un grupo azido, se decidió, emplear espectroscopía diferenciadora a FT-IR. En la figura 98 se muestra la comparación entre el copolímero PLA-b-PS (espectro en negro) comparado con el producto obtenido después de la azidación (espectro en rojo).

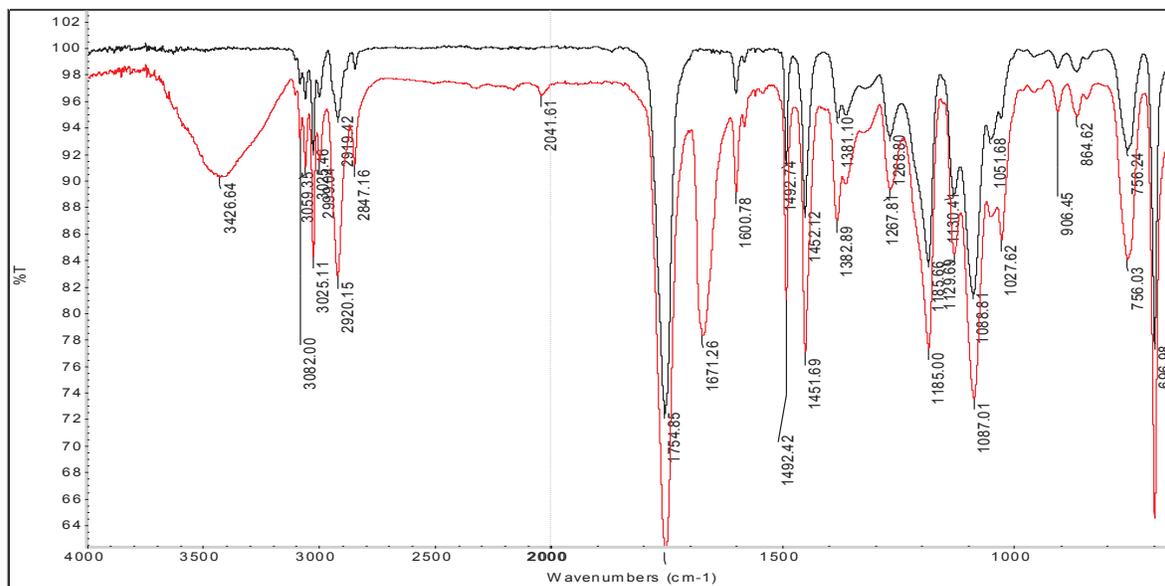


Figura 98. Comparación de los espectros FT-IR del copolímero PLA-b-PS (espectro en negro) y el producto de reacción PLA-b-PS-N<sub>3</sub>.

En esta figura es posible observar el alargamiento del enlace N<sub>3</sub> que se observa en 2041 números de onda. Con este dato podemos mencionar que la reacción de sustitución del átomo de bromo terminal por un grupo azido fue exitosa.

Una vez que se obtuvieron los copolímeros en bloque PLA-b-PS funcionalizados al final de la cadena con grupos azido, se decidió realizar la reacción CuAAC.

### 5.3.5 Funcionalización Click de los copolímeros

Para estas reacciones CuAAC se empleó el 2-(4-etinil-fenil)propanoato de metilo, obtenido previamente, adicionalmente, se emplearon el 2-etinilpiridino y el 3-butil-1ol. La reacción de ciclo adición se realizó empleando el sistema catalítico CuBr/PMDETA y tolueno como disolvente, la reacción se realizó en una caja de guantes por 24 horas. Así, se obtuvieron copolímeros en bloque funcionalizados al término de la cadena con grupos triazoles con capacidad de realizar reacciones de intercambio catiónico. En la figura 99 se muestra el espectro IR para uno de los copolímeros funcionalizados, en donde se puede observar la desaparición de la señal en  $2,041\text{ cm}^{-1}$  proveniente de la vibración del alargamiento del enlace azido ( $\text{N}_3$ ). Lo que indica que el grupo azido reaccionó. Adicionalmente se observan las señales características del grupo estireno como lo es el alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  aromático en  $3100\text{ cm}^{-1}$  además del alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  aromático en  $1560$  y las bandas de flexión  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$  en  $750$  y  $700$  números de onda. El alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  del ácido poli(láctico) se observa en  $1755\text{ cm}^{-1}$  y el alargamiento del enlace  $\text{C}-\text{O}$  de este mismo homobloque en  $1088\text{ cm}^{-1}$ .

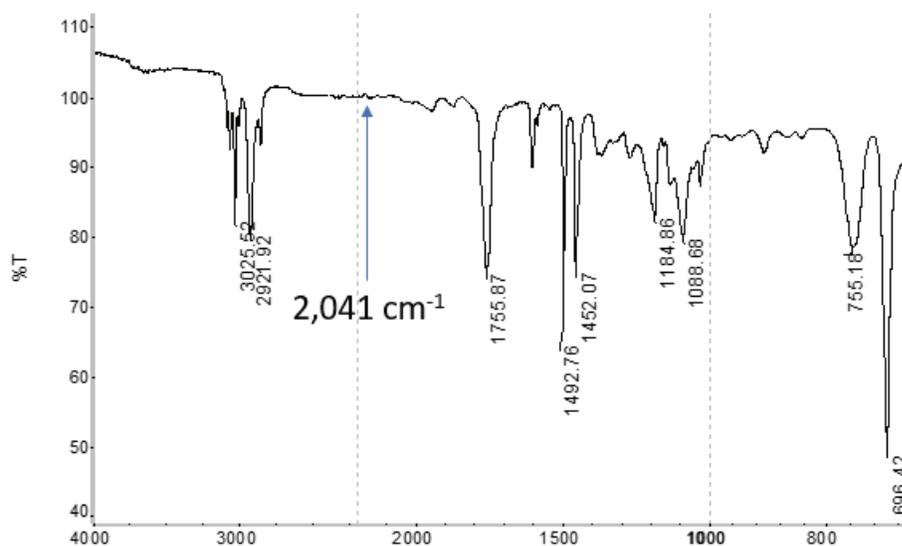


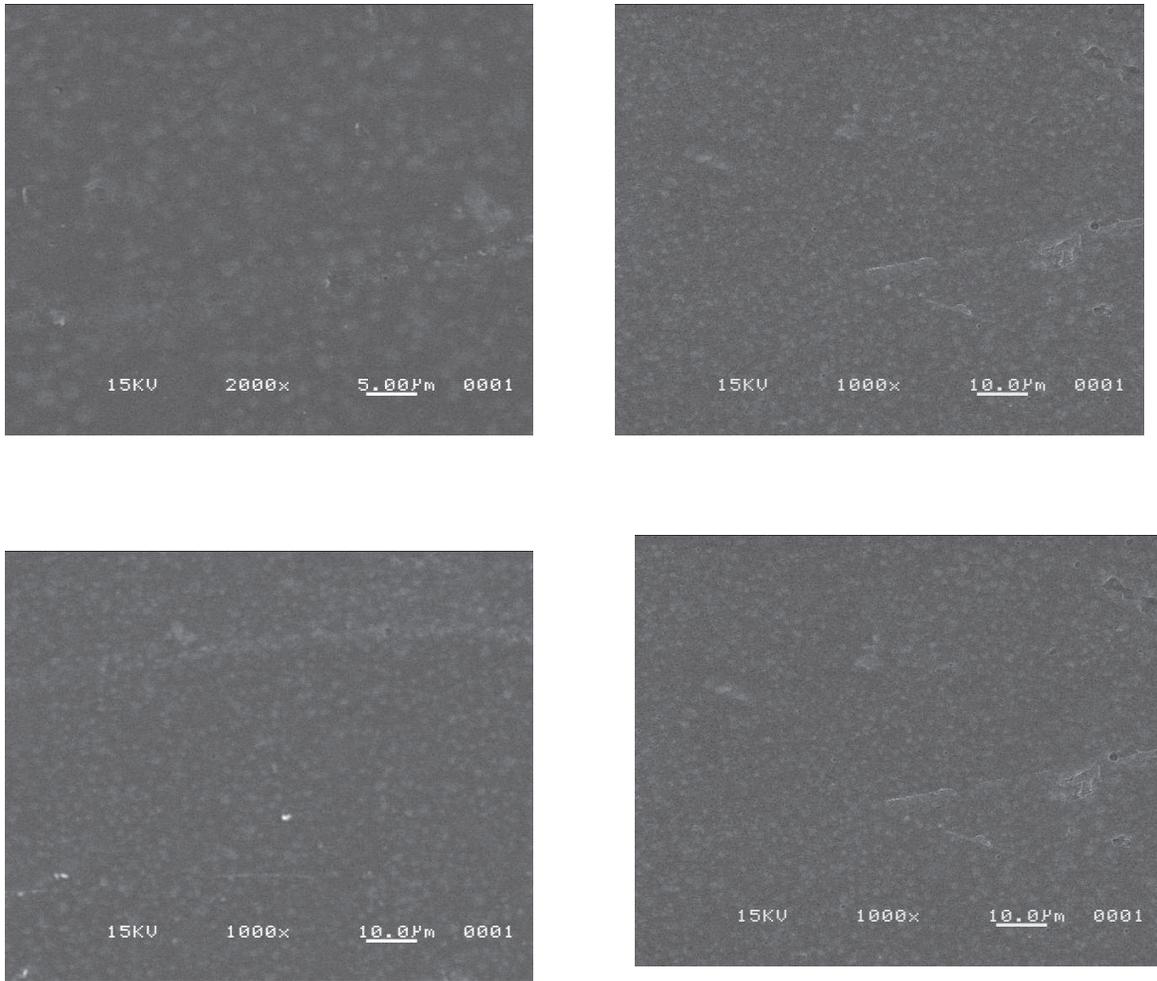
Figura 99. Espectro IR de los copolímeros funcionalizados con grupos triazoles.

### 5.3.6 Segregación de fases

Una vez que se obtuvieron los copolímeros en bloque PLA-*b*-PS funcionalizados al término de la cadena con grupos triazol, se realizó la segregación de fases para esta cumplir este objetivo se consideraron dos técnicas. La primera fue la segregación mediante el depósito de una solución cercana a la concentración crítica micelar y la segunda mediante la segregación empleando esfuerzos de corte seguido de la orientación a la temperatura orden-desorden ( $T_{ODT}$ ).

#### **-Casting:**

La segregación de Fases mediante “casting” se realizaron con una concentración cercana a la concentración micelar crítica<sup>105</sup>. Para ello se preparó una solución al 8% en peso de los copolímeros en bloque PS-*b*-PLA funcionalizados en tolueno, las soluciones se depositaron en cajas de Petri, que se taparon y se expusieron a una temperatura de 30 °C por dos semanas. Después de que se obtuvieron las películas, estas se secaron en vacío a 120 °C durante 24 horas. Seguido se expusieron a vapores de oro paladio y se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en la figura 100 se muestran las micrografías obtenidas.



*Figura 100. Micrografías obtenidas mediante casting a concentración micelar crítica.*

En estas imágenes se puede apreciar la segregación de fases, sin embargo suponemos que bajo las condiciones de análisis y concentración del copolímero empleadas, los dominios encontrados oscilan en el orden de las micras, desafortunadamente, la resolución del equipo empleado no permitió obtener imágenes más claras por lo que suponemos que para poder obtener una segregación en el orden de los nanómetros requiere de soluciones más diluidas, es por ello que se optó por el uso de la segregación mediante esfuerzos de corte y orientación cercanas a la  $T_{ODT}$ .

### **-Esfuerzo de corte:**

Para la segregación mediante esfuerzos de corte se prepararon películas poliméricas en el equipo *universal film maker*. Las películas fueron preparadas de acuerdo con la información mostrada en la sección de Metodología y Parte Experimental. Las películas obtenidas, fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. En la tabla 21 se muestran las películas analizadas en el cual es posible observar dominios de tamaño nanométrico, se observan películas con microdominios ordenados. Después de la hidrólisis del bloque de poliácido láctico se obtuvieron poros con diámetros de 24 a 74 nm.

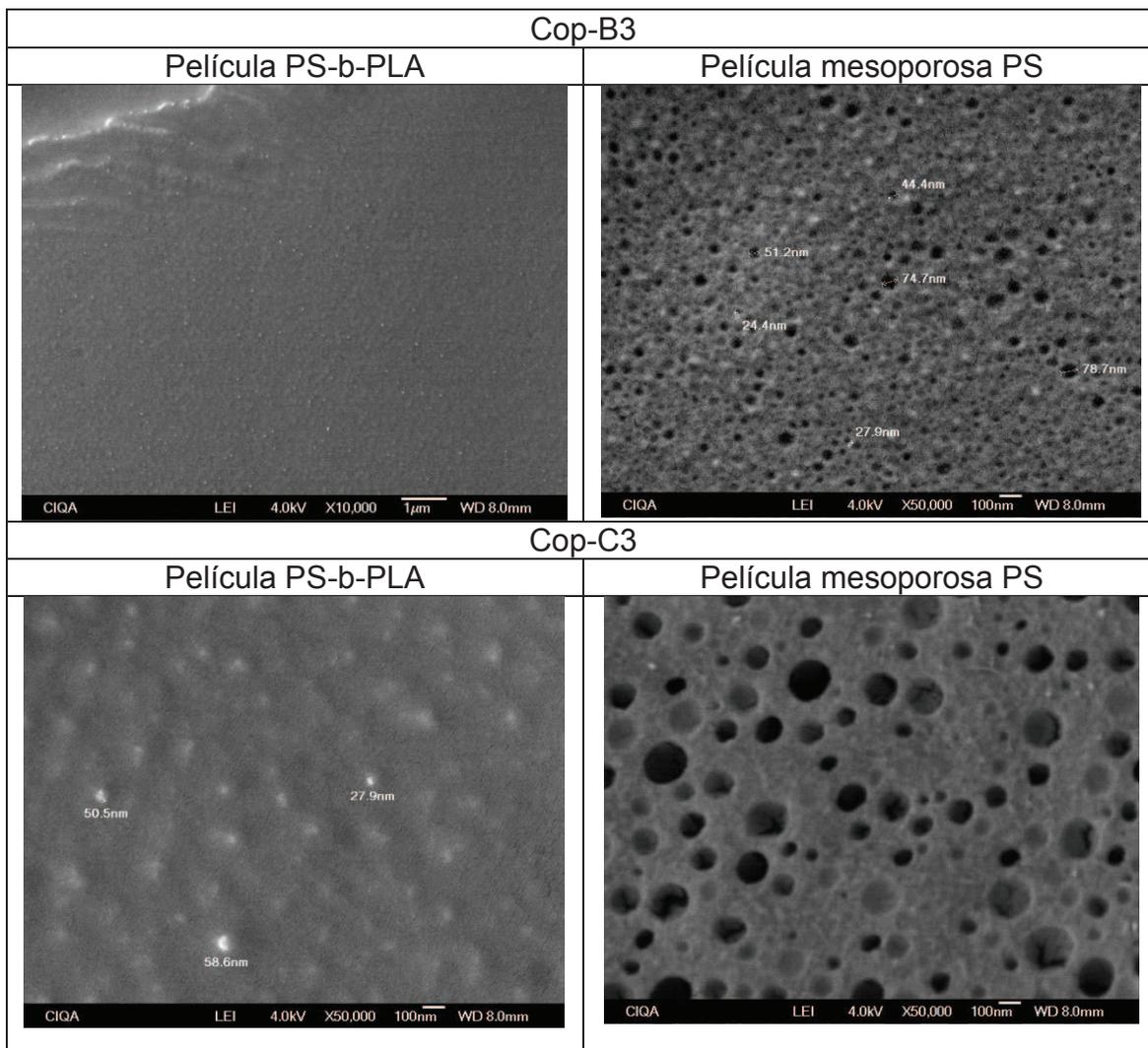
Al comparar estos resultados con otros estudios sobre materiales mesoporosos obtenidos mediante el uso de poli(estireno)-poli(ácido láctico) (PS-PLA), sintetizado mediante una combinación de polimerización ATRP y ROP, destaca el trabajo reportado por Keen y colaboradores<sup>115</sup>. Estos lograron obtener lamelas con dominios de 10 nm. Además, Keen y su equipo observaron en este estudio el efecto significativo que tiene la modificación de la superficie sobre la que se deposita el material. Destacaron el impacto de recubrir la superficie de obleas de silicio con una capa de poli(estireno)-*b*-poli(metil metacrilato) (PS-PMMA) para en la organización de los dominios.

Por su parte Scherer y Steiner<sup>116</sup> reportaron la obtención de un copolímero con morfología giroide y dominios de 10 nm, a partir de un poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico) (PS-*b*-PLA) sintetizado mediante una combinación de polimerización ATRP y ROP. Estos materiales se obtuvieron mediante la formación de películas sobre superficies de vidrio previamente modificadas con una capa de óxido de estaño, lo que permitió obtener el tamaño y la morfología del material.

En nuestro caso las películas obtenidas no fueron depositadas sobre ninguna superficie para su orientación, como vidrio u obleas de silicio, para facilitar su orientación. Por lo tanto, el tamaño de los poros generados estuvo influenciado exclusivamente por la interacción entre ambos bloques del copolímero y la temperatura de orientación utilizada. Una posibilidad a futuro para estos materiales

podría ser la deposición de estos materiales en obleas de silicio que tuvieran algún tratamiento o modificación sobre la superficie que pudiera ayudar a reducir el tamaño de los poros obtenidos.

Tabla 21. Micrografías de las películas obtenidas mediante esfuerzo de corte.



## Capítulo 6. Conclusiones

El propósito de este trabajo fue desarrollar materiales mesoporosos funcionalizados con grupos triazoles. La obtención de estos materiales fue a través de copolímeros en bloque poli(estireno)-*b*-poli(ácido láctico), la orientación de sus fases y la eliminación del bloque de poli(ácido láctico).

La primera parte de este proyecto se enfocó en la síntesis de un iniciador multifuncional planteado por nosotros, que permitiera la polimerización ATRP y apertura de anillo del estireno y la D-L-lactida. Dicho iniciador también debería portar una funcionalidad que nos permitiera la posterior introducción de un grupo triazol. Dentro de la exploración para la obtención de este se logró:

- La síntesis del 2-(4-((trimetilsilil)etnil)fenil) propanoato de hidroxietilo, molécula que cuenta con una funcionalidad hidroxilo y una funcionalidad alquino, capaz de iniciar la polimerización por apertura de anillo de la D-L-lactida. Mediante este compuesto fue posible obtener macroiniciadores de poli(ácido láctico) con rendimientos superiores al 93 % y pesos moleculares cercanos a los 10,000 g/mol y dispersidades 1.60-1.89. Dichos macroiniciadores pudieron ser funcionalizados con azidometilbenceno para formar grupos benzotriazoles dentro de las cadenas poliméricas.
- Mediante el 2-bromo-2-(4-bromofenil) acetato de hidroxietilo se lograron obtener macroiniciadores de PLA con conversiones cercanas al 70 % y pesos moleculares cercanos a 7,000 g/mol. También se lograron obtener macroiniciadores de PS con conversiones menores al 50 % y dispersidades menores a 1.84.

Dentro de la tercera ruta de síntesis se trabajó con el iniciador 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo a partir de dicho iniciador se realizó la síntesis de copolímeros en bloque poli(estireno)-poli(ácido láctico) alcanzándose lo siguiente:

- A partir del 2-bromoisobutirato de 2-hidroxietilo (**HEBI**) se lograron obtener macroiniciadores de poliestireno con pesos moleculares de entre 20,000 a

33,000 g/mol con dispersidades menores a 1.41 con funcionalidad bromo terminal del 96-98%. A partir de dichos macroiniciadores de poliestireno se lograron obtener copolímeros poli(estireno)-poli(ácido láctico) con fracciones de PLA de entre 0.28-0.32. La funcionalidad bromo de estos copolímeros fue utilizada para la formación de triazoles mediante cicloadiciones catalizadas con cobre.

Los copolímeros sintetizados en la tercera ruta, fueron empleados para la búsqueda de la formación de los materiales mesoporosos. Como primera técnica de orientación se formaron películas mediante casting obteniéndose dominios de tamaño micrométrico. Mediante una segunda técnica de orientación se usaron esfuerzos de corte para generar películas que posteriormente fueron orientadas a 160 °C durante 16 horas. La degradación del bloque de lactida dió como resultado películas de poliestireno con poros con diámetros de entre 24 a 78 nm.

Debido a que los materiales mesoporos obtenidos cuentan con grupos triazoles dentro de su cadena, se podría evaluar la capacidad de estos materiales con la acomplejación de metales. Lo que podría generar a futuro su potencial uso en componentes para celdas solares o baterías recargables.

## Referencias

1. Rouquerol, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (1994).
2. Liebau, F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: Definitions of terms, formula notation, and systematic classification. *Microporous Mesoporous Mater.* **58**, 15–72 (2003).
3. Dongyuan, Z., Ying, W. & Wuzong, Z. *Ordered Mesoporous Materials*. (Wiley VCH, 2013).
4. Thomas, A., Goettmann, F. & Antonietti, M. Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic material. *Chem. Mater.* **20**, 738–755 (2008).
5. Schüth, F. Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 3604–3622 (2003).
6. Taguchi, A. & Schüth, F. *Ordered mesoporous materials in catalysis. Microporous and Mesoporous Materials* **77**, (2005).
7. Moritz, M. & Geszke-Moritz, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications. *Mater. Sci. Eng.* **49**, 114–151 (2015).
8. Vallet-Regí, M., Ruiz-González, L., Izquierdo-Barba, I. & González-Calbet, J. M. Revisiting silica based ordered mesoporous materials: medical applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 26 (2005).
9. Ye, Y., Jo, C., Jeong, I. & Lee, J. Functional mesoporous materials for energy applications: solar cells, fuel cells, and batteries. *Nanoscale* **5**, 4584–605 (2013).
10. Zhao, L., Qin, H., Wu, R. & Zou, H. Recent advances of mesoporous materials in sample preparation. *J. Chromatogr. A* **1228**, 193–204 (2012).
11. Olson, D., Chen, L. & Hillmyer, M. Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers. *Chem. Mater.* **20**, 869–890 (2008).
12. Wu, D. *et al.* Design and preparation of porous polymers. *Chem. Rev.* **112**, 3959–4015 (2012).
13. Epps, T. H. & O'Reilly, R. K. Block copolymers: Controlling nanostructure to generate

functional materials - Synthesis, characterization, and engineering. *Chem. Sci.* **7**, 1674–1689 (2016).

14. Yoo, H. G., Byun, M., Jeong, C. K. & Lee, K. J. Performance Enhancement of Electronic and Energy Devices via Block Copolymer Self-Assembly. *Adv. Mater.* **27**, 3982–3998 (2015).
15. Khdary, N. H., Abdesalam, M. E. & EL Enany, G. Mesoporous Polyaniline Films for High Performance Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **161**, G63–G68 (2014).
16. Hesse, S. A. *et al.* Materials Combining Asymmetric Pore Structures with Well-Defined Mesoporosity for Energy Storage and Conversion. *ACS Nano* **14**, 16897–16906 (2020).
17. Kim, J., Kim, J. H. & Ariga, K. Redox-Active Polymers for Energy Storage Nanoarchitectonics. *Joule* **1**, 739–768 (2017).
18. Zhai, Y., Li, C. & Gao, L. Degradable block copolymer-derived nanoporous membranes and their applications. *Giant* **16**, (2023).
19. She, M. S., Lo, T. Y., Hsueh, H. Y. & Ho, R. M. Nanostructured thin films of degradable block copolymers and their applications. *NPG Asia Mater.* **5**, (2013).
20. Cummins, C., Ghoshal, T., Holmes, J. D. & Morris, M. A. Strategies for Inorganic Incorporation using Neat Block Copolymer Thin Films for Etch Mask Function and Nanotechnological Application. *Adv. Mater.* **28**, 5586–5618 (2016).
21. Visan, A. I., Popescu-Pelin, G. & Socol, G. Degradation behavior of polymers used as coating materials for drug delivery—a basic review. *Polymers (Basel)*. **13**, (2021).
22. Lorenzo, R. A., Carro, A. M., Alvarez-Lorenzo, C. & Concheiro, A. To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs). *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 4327–4347 (2011).
23. Ghaedi, H. & Zhao, M. Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials. *Energy and Fuels* **36**, 2424–2446 (2022).
24. John, R. P., Anisha, G. S., Nair, N. R. & Nampoothiri, K. M. Poly lactic acid: An environmentally friendly biodegradable polymer. *Biodegrad. Mater. Prod. Prop. Appl.* 79–90 (2011).

25. Hussain, M., Maqsood, S., Shafiq, M. & Abbas, N. A review on PLA-based biodegradable materials for biomedical applications. (2024). doi:10.1016/j.giant.2024.100261
26. Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science (80-. )*. **251**, 898–905 (1991).
27. Tobergte, D. R. & Curtis, S. *Polymer materials: Block-copolymers, nanocomposites, organic/inorganic hybrids, polymethylenes*. *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (Springer, 2013).
28. Pester, C. W., Liedel, C., Ruppel, M. & Böker, A. Block copolymers in electric fields. *Prog. Polym. Sci.* **64**, 182–214 (2017).
29. Tran, H. *et al.* Monoliths of semiconducting block copolymers by magnetic alignment. *ACS Nano* **7**, 5514–5521 (2013).
30. Majewski, P. W. & Yager, K. G. Latent Alignment in Pathway-Dependent Ordering of Block Copolymer Thin Films. *Nano Lett.* **15**, 5221–5228 (2015).
31. Park, C., Yoon, J. & Thomas, E. L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer (Guildf)*. **44**, 6725–6760 (2003).
32. Sinturel, C., Vayer, M., Morris, M. & Hillmyer, M. A. Solvent vapor annealing of block polymer thin films. *Macromolecules* **46**, 5399–5415 (2013).
33. Drzal, P. L., Barnes, J. D. & Kofinas, P. Path dependent microstructure orientation during strain compression of semicrystalline block copolymers. *Polymer (Guildf)*. **42**, 5633–5642 (2001).
34. Gu, X., Gunkel, I., Hexemer, A. & Russell, T. P. Solvent vapor annealing of block copolymer thin films: Removal of processing history. *Colloid Polym. Sci.* **292**, 1795–1802 (2014).
35. Jung, Y. S. & Ross, C. A. Solvent-vapor-induced tunability of self-assembled block copolymer patterns. *Adv. Mater.* **21**, 2540–2545 (2009).
36. Park, S., Wang, J. Y., Kim, B., Chen, W. & Russell, T. P. Solvent-induced transition from micelles in solution to cylindrical microdomains in diblock copolymer thin films. *Macromolecules* **40**, 9059–9063 (2007).
37. Zalusky, A. S., Olayo-Valles, R., Taylor, C. J. & Hillmyer, M. A. Mesoporous polystyrene

- monoliths [11]. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1519–1520 (2001).
38. Zalusky, A. S., Olayo-Valles, R., Wolf, J. H. & Hillmyer, M. A. Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly lactide block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12761–12773 (2002).
  39. Leiston-Belanger, J. M., Russell, T. P., Drockenmuller, E. & Hawker, C. J. A thermal and manufacturable approach to stabilized diblock copolymer templates. *Macromolecules* **38**, 7676–7683 (2005).
  40. Grande, D., Penelle, J., Davidson, P., Beurroies, I. & Denoyel, R. Functionalized ordered nanoporous polymeric materials: From the synthesis of diblock copolymers to their nanostructuration and their selective degradation. *Microporous Mesoporous Mater.* **140**, 34–39 (2011).
  41. Le Droumaguet, B., Poupart, R. & Grande, D. “Clickable” thiol-functionalized nanoporous polymers: from their synthesis to further adsorption of gold nanoparticles and subsequent use as efficient catalytic supports. *Polym. Chem.* **6**, 8105–8111 (2015).
  42. Poupart, R., Benlahoues, A., Droumaguet, B. Le & Grande, D. Porous Gold Nanoparticle-Decorated Nanoreactors Prepared from Smartly Designed Functional Polystyrene- block - Poly (D,L -Lactide) Diblock Copolymers : Toward Efficient Systems for Catalytic Cascade Reaction Processes. *Appl. Mater. interfaces* **9**, 31279–31290 (2017).
  43. Arredondo, J., Elizalde, L. E., Le Droumaguet, B. & Grande, D. A new route toward imidazoline-functionalized porous polymeric materials from corresponding polystyrene-poly lactide diblock copolymers. *React. Funct. Polym.* **104**, 62–70 (2016).
  44. Trejo-maldonado, M., Ernesto, L., Le, B. & Grande, D. Synthesis of triazole-functionalized diblock copolymers as templates for porous materials. *React. Funct. Polym.* **164**, 104919 (2021).
  45. He, Z. *et al.* Construction of Microporous Organic Nanotubes Based on Scholl Reaction. *J. Phys. Chem. C* **122**, 8933–8940 (2018).
  46. Wang, T. Q., Xu, Y., He, Z. D., Zhou, M. H. & Huang, K. Microporous organic nanotube networks from hyper cross-linking core-shell bottlebrush copolymers for selective adsorption study. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)* **36**, 98–105 (2018).

47. He, Z. *et al.* Hyper-Cross-Linking Mediated Self-Assembly Strategy to Synthesize Hollow Microporous Organic Nanospheres. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 35209–35217 (2017).
48. Zhang, H. *et al.* Amine-Functionalized Microporous Organic Nanotube Frameworks Supported Pt and Pd Catalysts for Selective Oxidation of Alcohol and Heck Reactions. *J. Phys. Chem. C* **121**, 12771–12779 (2017).
49. Chen, L., Phillip, W. A., Cussler, E. L. & Hillmyer, M. A. Robust nanoporous membranes templated by a doubly reactive block copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13786–13787 (2007).
50. Chen, L. & Hillmyer, M. A. Mechanically and thermally robust ordered nanoporous monoliths using norbornene-functional block polymers. *Macromolecules* **42**, 4237–4243 (2009).
51. Seo, M., Amendt, M. A. & Hillmyer, M. A. Cross-linked nanoporous materials from reactive and multifunctional block polymers. *Macromolecules* **44**, 9310–9318 (2011).
52. Crossland, E. J. W. *et al.* A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell. *Nano Lett.* **9**, 2807–2812 (2009).
53. Crossland, E. J. W. *et al.* Soft-etch mesoporous hole-conducting block copolymer templates. *ACS Nano* **4**, 962–966 (2010).
54. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2004–2021 (2001).
55. Thirumurugan, P., Matosiuk, D. & Jozwiak, K. Click Chemistry for Drug Development and Diverse Chemical – Biology Applications. *Chem. Rev.* **113**, 4905–4979 (2013).
56. Agalave, S. G., Maujan, S. R. & Pore, V. S. Click chemistry: 1,2,3-triazoles as pharmacophores. *Chem. - An Asian J.* **6**, 2696–2718 (2011).
57. Aromí, G., Barrios, L. A., Roubeau, O. & Gamez, P. Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 485–546 (2011).
58. Jenkins, A. D., Jones, R. G. & Moad, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called ‘controlled’ radical or ‘living’ radical polymerization. *Pure Appl. Chem.* **82**, 483–491 (2009).

59. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. *Macromolecules* **45**, 4015–4039 (2012).
60. Ribelli, T. G., Lorandi, F., Fantin, M. & Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems. *Macromol. Rapid Commun.* **40**, 1–44 (2019).
61. Corrigan, N. *et al.* Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. *Prog. Polym. Sci.* **111**, (2020).
62. Jenkins, A. D., Jones, R. G. & Moad, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called ‘controlled’ radical or ‘living’ radical polymerization (IUPAC recommendations 2010). *Pure Appl. Chem.* **82**, 483–491 (2010).
63. Krstina, J. *et al.* Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers. *Macromolecules* **28**, 5381–5385 (1995).
64. Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Chain transfer activity of  $\omega$ -unsaturated methyl methacrylate oligomers. *Macromolecules* **29**, 7717–7726 (1996).
65. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.* **58**, 379–410 (2005).
66. Moad, C. L. & Moad, G. Fundamentals of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). *Chem. Teach. Int.* **3**, 3–17 (2021).
67. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization - A User Guide. *Macromolecules* **50**, 7433–7447 (2017).
68. Wang, J. S. & Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614–5615 (1995).
69. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. & Higashimuras, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **28**, 1721–

- 1723 (1996).
70. Krys, P. & Matyjaszewski, K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *Eur. Polym. J.* **89**, 482–523 (2017).
  71. Mishra, V. & Kumar, R. Living Radical Polymerization: a Review. *J. Sci. Res.* **56**, 141–176 (2012).
  72. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Adv. Mater.* **10**, 901–915 (1998).
  73. Matyjaszewski, K. & Xia, J. Atom transfer radical polymerization. *Chem. Rev.* **101**, 2921–2990 (2001).
  74. Bisht, H. S. & Chatterjee, A. K. Living Free-Radical Polymerization—a Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **41**, 139–173 (2001).
  75. Lorandi, F. & Matyjaszewski, K. Why Do We Need More Active ATRP Catalysts? *Isr. J. Chem.* **60**, 108–123 (2020).
  76. Di Lena, F. & Matyjaszewski, K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 959–1021 (2010).
  77. Jakubowski, W. & Matyjaszewski, K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **45**, 4482–4486 (2006).
  78. Li, W., Min, K., Matyjaszewski, K., Stoffelbach, F. & Charleux, B. PEO-based block copolymers and homopolymers as reactive surfactants for AGET ATRP of butyl acrylate in miniemulsion. *Macromolecules* **41**, 6387–6392 (2008).
  79. Liu, J. *et al.* Bifunctional nanoparticles with fluorescence and magnetism via surface-initiated AGET ATRP mediated by an iron catalyst. *Langmuir* **27**, 12684–12692 (2011).
  80. Discekici, E. H., Anastasaki, A., Alaniz, J. R. De & Hawker, C. J. Evolution and Future Directions of Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. (2018).  
doi:10.1021/acs.macromol.8b01401
  81. Tardy, A., Nicolas, J., Gigmès, D., Lefay, C. & Guillaneuf, Y. Radical Ring-Opening

- Polymerization: Scope, Limitations, and Application to (Bio)Degradable Materials. *Chem. Rev.* **117**, 1319–1406 (2017).
82. Nuyken, O. & Pask, S. D. Ring opening polymerization An introductory review. *Polymers (Basel)*. **5**, 361–403 (2013).
83. M., S. K. *Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. Department of Polymer Technology Stockholm, Sweden* (2000).  
doi:10.1007/3-540-45734-8\_2
84. Rouquerol, J. *et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **84**, 107–136 (2012).
85. Izunobi, J. U. & Higginbotham, C. L. Polymer molecular weight analysis by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **88**, 1098–1104 (2011).
86. Rühle, S., Shalom, M. & Zaban, A. Quantum-dot-sensitized solar cells. *ChemPhysChem* **11**, 2290–2304 (2010).
87. Sogabe, T., Shen, Q. & Yamaguchi, K. Recent progress on quantum dot solar cells: a review. *J. Photonics Energy* **6**, 040901 (2016).
88. Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q. & Zhou, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68**, 234–246 (2017).
89. Thompson, B. C. & Fréchet, J. M. J. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 58–77 (2008).
90. Brabec, C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic solar cells. *Adv. Funtional Mater.* **11**, 15–26 (2001).
91. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
92. Li, C. *et al.* Self-assembly of block copolymers towards mesoporous materials for energy storage and conversion systems. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 4681–4736 (2020).
93. Li, T. *et al.* Sandwich-Structured Ordered Mesoporous Polydopamine/MXene Hybrids as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 14993–

15001 (2020).

94. Wang, B., Xie, Z., Li, Y., Yang, Z. & Chen, L. Dual-Functional Conjugated Nanoporous Polymers for Efficient Organic Pollutants Treatment in Water: A Synergistic Strategy of Adsorption and Photocatalysis. *Macromolecules* **51**, 3443–3449 (2018).
95. Armarego, W. L. F. & Chai, C. L. L. Purification of Laboratory Chemicals. *Purif. Lab. Chem.* 1–743 (2009). doi:10.1016/C2009-0-26589-5
96. Yamaguchi, Y. & Arimura, T. Method for purification of lactide. (1996).
97. Lutz, J. F. & Matyjaszewski, K. Nuclear magnetic resonance monitoring of chain-end functionality in the atom transfer radical polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 897–910 (2005).
98. Ali, B. El. Effect of heteropolyacids on the hydrocarboxylation of styrene: comparative study on hydrocarboxylation and hydroesterification reactions. *React. Kinet. Catal. Lett.* **77**, 227–236 (2002).
99. Protzmann, G., Bensheim, Trauthwein, H. & Knebel, J. United States Patent Application Publication. 6 (2010).
100. Khurana, J. M., Chauhan, S. & Bansal, G. Facile Hydrolysis of Esters with KOH-Methanol at Ambient Temperature. *Monatshefte fur Chemie* **135**, 83–87 (2004).
101. Sharghi, H. & Sarvari, M. H. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MeSO<sub>3</sub>H (AMA) as a new reagent with high selective ability for monoesterification of diols. *Tetrahedron* **59**, 3627–3633 (2003).
102. Kang, S. M. *et al.* Synthesis and PGE<sub>2</sub> production inhibition of s-triazine derivatives as a novel scaffold in RAW 264.7 macrophage cells. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **24**, 5418–5422 (2014).
103. Lin, B. N., Huang, S. H., Wu, W. Y., Mou, C. Y. & Tsai, F. Y. Sonogashira reaction of aryl and heteroaryl halides with terminal alkynes catalyzed by a highly efficient and recyclable nanosized MCM-41 anchored palladium bipyridyl complex. *Molecules* **15**, 9157–9173 (2010).
104. Wolf, F. F., Friedemann, N. & Frey, H. Poly(lactide)-block-poly(HEMA) Block Copolymers: An orthogonal one-pot combination of ROP and ATRP, using a bifunctional initiator.

- Macromolecules* **42**, 5622–5628 (2009).
105. Yescas, A. Y. Evaluación del efecto de grupos triazol al final de la cadena sobre la formación de sistemas nanoestructurados del PDMS-b-PMMS y PDMS-b-PS producidos por AP-TRP y funcionalizados mediante CuAAC. (2020).
  106. Fulmer, G. R. *et al.* NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics* **29**, 2176–2179 (2010).
  107. Luo, Y. *et al.* Enhanced Block Copolymer Phase Separation Using Click Chemistry and Ionic Junctions. *ACS Macro Lett.* **4**, 1332–1336 (2015).
  108. Hirai, T. *et al.* Hierarchical self-assembled structures from POSS-containing block copolymers synthesized by living anionic polymerization. *Macromolecules* **42**, 8835–8843 (2009).
  109. Khuong, K. S., Jones, W. H., Pryor, W. A. & Houk, K. N. The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene . Theoretical Solution of a Classic Problem. 1265–1277 (2005).
  110. Zhou, Y. & Luo, Z. An Old Kinetic Method for a New Polymerization Mechanism : Toward Photochemically Mediated ATRP. **61**, (2015).
  111. Kirchner, K. & K., R. No Title. *Angew. Makromol. Chemie* **11**, 1–16 (1983).
  112. Jing, F. *et al.* A Bifunctional Monomer Derived from Lactide for Toughening Polylactide. 13826–13827 (2008).
  113. Wang, Y., Zhong, M., Zhang, Y., Magenau, A. J. D. & Matyjaszewski, K. Halogen Conservation in Atom Transfer Radical Polymerization. (2012).
  114. WO2007126258-PAMPH-20071108-8565.pdf.
  115. Keen, I. *et al.* Control of the orientation of symmetric poly(styrene)-block-poly(d, l-lactide) block copolymers using statistical copolymers of dissimilar composition. *Langmuir* **28**, 15876–15888 (2012).
  116. Scherer, M. R. J. & Steiner, U. Efficient Electrochromic Devices Made from 3D Nanotubular

## Anexo

Para este documento el cálculo del peso molecular de los polímeros obtenidos, se realizó mediante la siguiente forma:

### Peso molecular teórico

$$Mn_{Teo} = PM_{monómero} * \frac{[M]_0}{[I]_0} * Conversión (100\%) + PM_{Iniciador} + PA_{Br}$$

Donde:

$Mn_{Teo}$  = peso molecular teórico del polímero

$\frac{[M]_0}{[I]_0}$  = relación monómero/iniciador definida para cada experimento

$PM_{Iniciador}$  = peso molecular del iniciador empleado para iniciar la polimerización

$PA_{Br}$  = peso atómico del bromo

\*\* Para el cálculo del  $Mn_{Teo}$  se supone siempre un 100 % Conversión

### Peso molecular experimental

$$Mn_{Exp} = PM_{monómero} * \frac{[M]_0}{[I]_0} * Conversión(Exp) + PM_{Iniciador} + PA_{Br}$$

$Mn_{Exp}$  = peso molecular experimental del polímero

$\frac{[M]_0}{[I]_0}$  = relación monómero/iniciador definida para cada experimento

$Conversión(Experimental)$  = conversión experimental del polímero obtenido

$PM_{Iniciador}$  = peso molecular del iniciador empleado para iniciar la polimerización

$PA_{Br}$  = peso atómico del bromo

## Peso molecular $^1\text{H}$

$$Mn^{1H} = PM_{\text{Iniciador}} + nPM_{\text{bloque A}} + mPM_{\text{bloque B}}$$

$PM_{\text{Iniciador}}$  = peso molecular del Iniciador empleado para la polimerización.

$n$  = grado de polimerización (DP) del bloque A calculado mediante  $^1\text{H}$  RMN.

$m$  = grado de polimerización (DP) del bloque B calculado mediante  $^1\text{H}$  RMN.

$$DP = \# \text{ hidrógenos} \left[ \frac{\int \text{señal referencia polímero}}{\int I} \right]$$

$$\text{Donde } I = \frac{\int \text{Referencia del Iniciador}}{\# \text{ hidrógenos señal Iniciador}}$$

Unknown ABR11.001  
PS-A3

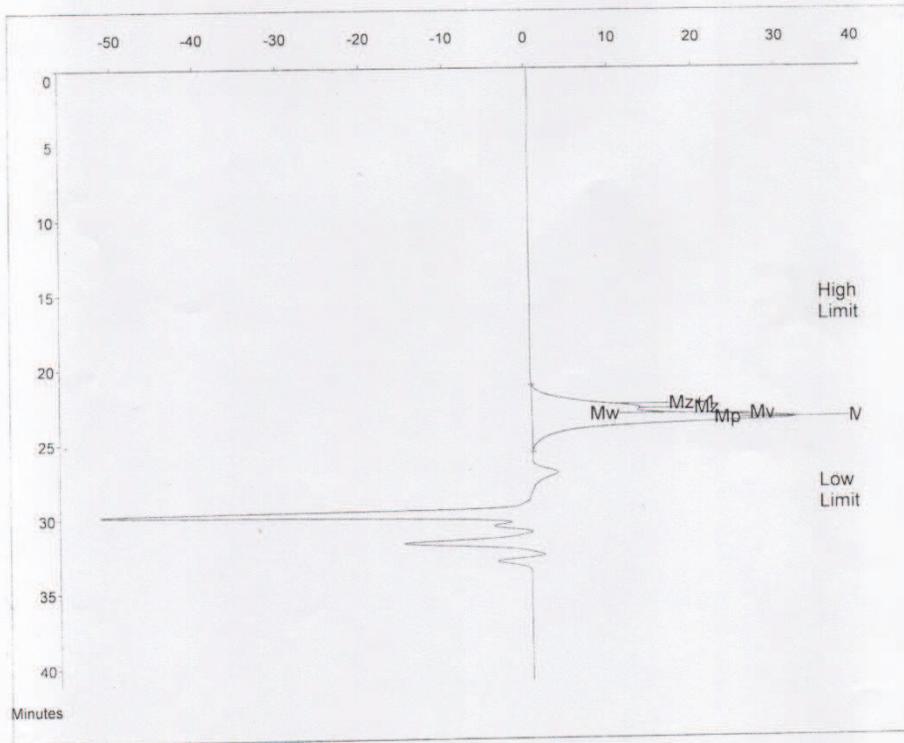
Acquired : 11:37 Fri Apr 12 2024  
Operator GPC

Concentration :  
Injection Volume :  
Solvent : THF-HPLC  
Column Set : 1-PL Gel 10 6A\* 400,000-40,000,000; 2-PL Gel mixed C 200-3,000,000  
Detector : INDICE DE REFRACCION  
Temperature : 40°C  
Flow Rate : 1.000  
Standards : STD-PS

Method 31  
Comments : INDICE DE REFRAC. FLUJO 1mL/min, THF, 10 abril 2024, STD-PS.

Calibration Using : Narrow Standards  
Calibration Limits : 15.85 to 28.58 Mins  
Flow Rate Marker : found at : Not Found in Standards at : 0.00 Mins  
Curve Used : 5th Order Polynomial  
Last Calibrated : Wed Apr 10 14:32:52 2024

Broad Peak Start : 21.22 End : 25.73 Mins



**Molecular Weight Averages**

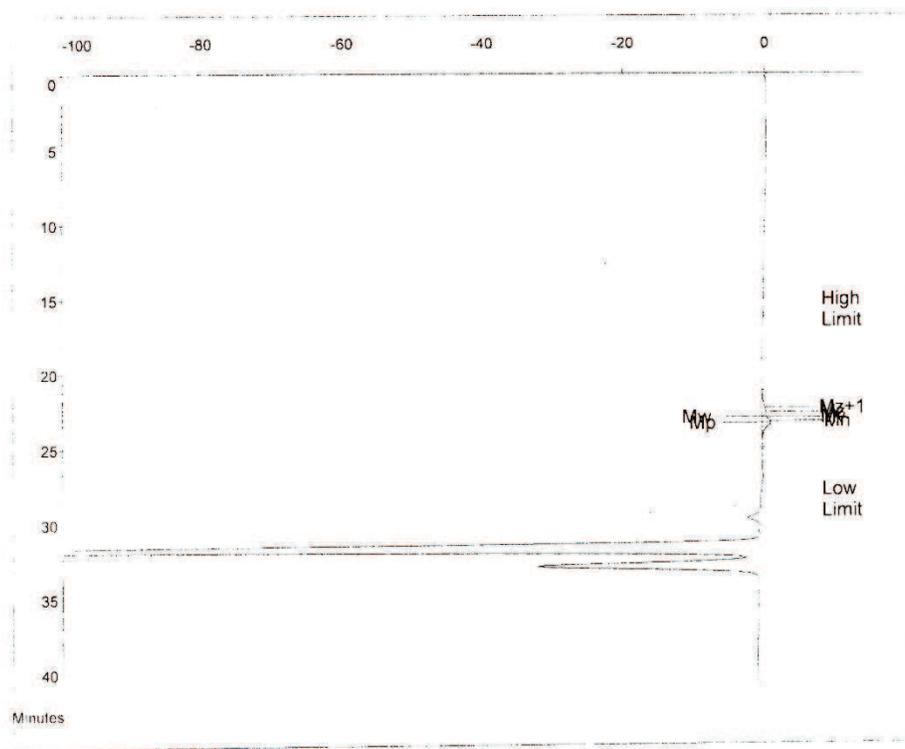
Mp =	19835	Mz =	34838
Mn =	20100	Mz+1 =	45280
Mw =	26397	Mv =	25327
Polydispersity =	1.313	Peak Area =	1735985

Unknown ABR11.002 Acquired : 11:38 Fri Apr 12 2024  
 PS-B3 Operator : GPC  
 Concentration : Detector : INDICE DE REFRACCION  
 Injection Volume : Temperature : 40°C  
 Solvent : THF-HPLC Flow Rate : 1.000  
 Column Set : 1-PL Gel 10 6A\* 400,000-40,000,000; 2-PL Standards : STD-PS  
 Gel mixed C 200-3,000,000

Method : 31  
 Comments : INDICE DE REFRAC. FLUJO 1mL/min, THF, 10 abril 2024, STD-PS.

Calibration Using : Narrow Standards Curve Used : 5th Order Polynomial  
 Calibration Limits : 15.85 to 28.58 Mins Last Calibrated : Wed Apr 10 14:32:52 2024  
 Flow Rate Marker : found at : Not Found in Standards at : 0.00 Mins

Broad Peak Start : 21.28 End : 25.13 Mins



**Molecular Weight Averages**

Mp =	21244	Mz =	38776
Mn =	23389	Mz+1 =	49621
Mw =	29828	Mv =	28693
Polydispersity =	1.275	Peak Area =	65745

Unknown ABR11.003  
PS-C3

Acquired : 11:39 Fri Apr 12 2024  
Operator GPC

Concentration :  
Injection Volume :  
Solvent : THF-HPLC  
Column Set : 1-PL Gel 10 6A\* 400,000-40,000,000; 2-PL  
Gel mixed C 200-3,000,000

Detector : INDICE DE REFRACCION  
Temperature : 40°C  
Flow Rate : 1.000  
Standards : STD-PS

Method 31

Comments : INDICE DE REFRA. FLUJO 1mL/min, THF, 10 abril 2024, STD-PS.

Calibration Using : Narrow Standards  
Calibration Limits : 15.85 to 28.58 Mins  
Flow Rate Marker : found at : Not Found

Curve Used : 5th Order Polynomial  
Last Calibrated : Wed Apr 10 14:32:52 2024  
in Standards at : 0.00 Mins

Broad Peak Start : 20.14 End : 25.67 Mins



Molecular Weight Averages

Mp =	33001	Mz =	65524
Mn =	33677	Mz+1 =	87280
Mw =	47541	Mv =	45241
Polydispersity =	1.412	Peak Area =	1849532