

Investigación

Preparación de copolímeros fotoactivos por polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP)

Gladys de los Santos,* Luis E. Elizalde, Benjamín Castro, Aída E. García y Diana I. Medellín

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140, Saltillo Coahuila, México. Tel. (844) 438 98 30, Fax (844) 438 94 63, E-mail: gdsantos@polimex.ciqa.mx

Recibido el 23 de julio del 2004; aceptado el 13 de diciembre del 2004

Resumen. Se reporta la síntesis y copolimerización de monómeros fotoactivos derivados de *N*-(2-metacrioxietil)-6-nitro-espirobenzopirandolina y metilmetacrilato por medio de la polimerización radical por transferencia de átomo. Se logró controlar el peso molecular de los copolímeros obtenidos (20,000) y se obtuvieron bajos índices de polidispersidad (1.19). Se evaluaron sistemas catalíticos basados en los complejos de bipyridina/cobre(I) y diversos alquil-bromuros (2-bromo-propanoato de etilo, 3-bromopropeno y cloruro de *p*-toluensulfonilo) como iniciadores. Con esta metodología se logró incorporar hasta el 10% del co-monómero fotoactivo en la matriz del poli(MMA), obteniéndose copolímeros totalmente al azar. Mediante el uso de "spin-coating", se obtuvieron películas de los materiales fotoactivos soportadas en cuarzo y que desarrollan un color azul (580 nm en el espectro de absorción) al ser irradiadas con luz ultravioleta.

Palabras clave: fotocromismo, polímeros fotocromáticos, polimerización radical por transferencia de átomo.

Abstract. The synthesis and copolymerization of photoactive monomers derived from *N*-(2-methacryoxyethyl)-6-nitro-spirobenzopyrindoline and methyl methacrylate prepared by atom transfer radical polymerization is reported. Copolymers with controlled molecular weight (20,000) and narrow polydispersity index (1.19) were obtained. The catalytic system was integrated by bipyridine/Cu(I) complexes and some alkyl bromides (Ethyl-2-bromopropionate, 3-bromopropene and *p*-toluensulfonyl chloride) were used as initiators. By applying this methodology, 10% of the photoactive molecules were incorporated into the main acrylic chain in order to prepare random copolymers. Thin films supported on quartz were prepared by spin coating, which are able to develop a deep blue color (580 nm in the absorption spectra) when exposed to UV light.

Keywords: photochromism, photochromic polymers, living radical polymerization, atom transfer radical polymerization.

Introducción

Se consideran moléculas fotocromáticas a aquellas que pueden experimentar un cambio reversible de color en presencia de la radiación electromagnética [1], los espiropiranos son una familia de compuestos cuyo fotocromismo se conoce desde 1952. Estos compuestos, al ser expuestos a la luz ultravioleta (UV) son capaces de transformarse reversiblemente de un estado incoloro a uno coloreado, generando un cambio visible en su espectro de absorción [2].

El proceso de isomerización fotocromática de los derivados sustituidos de la 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1]benzopirano-2,2'-indolina (BIPS por sus siglas en inglés) se ilustra en la Figura 1. Esta reacción de apertura anular se caracteriza por llevarse a cabo a través de un mecanismo concertado [4+2], el cual genera una especie zwitteriónica altamente π conjugada. Dichos compuestos han sido ampliamente estudiados y empleados en numerosas aplicaciones [3].

Aunque la reacción fotocromática de apertura anular es termodinámicamente factible, su rendimiento es afectado por el estado físico de la molécula activa. Por tal motivo, el mayor rendimiento cuántico puede ser obtenido principalmente, cuando la isomerización se realiza en solución [2]. Sin embargo, en algunas aplicaciones se requiere que el compuesto fotocromático se encuentre en estado sólido, disperso, o que sea parte de un material polimérico, ya sea formando películas o

como componente principal de un material con actividad óptica. Cabe mencionar, que de un tiempo a la fecha, la investigación en el área de síntesis de polímeros fotocromáticos ha venido incrementándose debido a la diversidad de aplicaciones que este tipo de materiales puede encontrar [4].

La investigación dedicada a sintetizar moléculas que muestren cambios en su espectro de absorción ha sido orientada a la preparación de compuestos útiles en el diseño de dispositivos ópticos y opto-electrónicos, que actúen como pantallas o como sitios de almacenamiento de datos. En este sentido, se han logrado importantes avances al combinar moléculas fotocromáticas convencionales con algunas modificaciones estructurales, de tal manera que puedan interactuar químicamente con materiales poliméricos [5].

Una de las estrategias para la preparación de polímeros fotoactivos derivados de la espirobenzopirandolina, es la

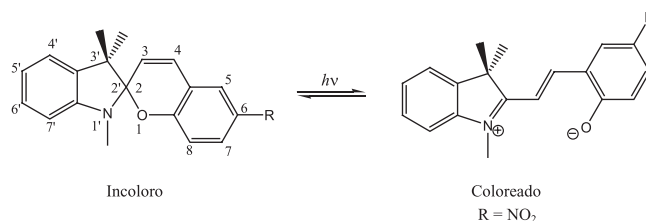


Fig. 1. Proceso de isomerización de los compuestos fotocromáticos del tipo espiropirano.

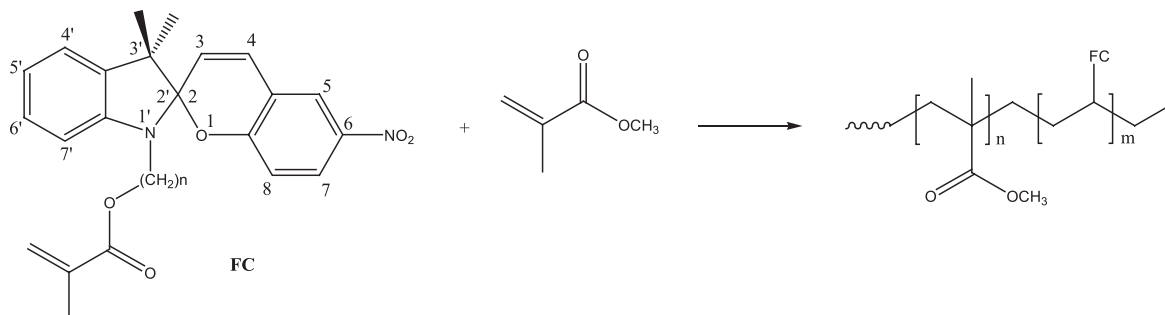


Fig. 2. Preparación de copolímeros fotoactivos a partir de MMA.

preparación de polímeros acrílicos funcionalizados con grupos hidroxilo, mismos que posteriormente son modificados con la 6-amino-2,3,3-trimetilindolenina, seguido por la condensación con el correspondiente 2-hidroxibenzaldehído [6]. Aunque el control de la cantidad de grupos fotocromáticos en el polímero está dado por el contenido de hidroxilos en el polímero original, las posteriores modificaciones y purificación de los productos, resultan ser complicadas, haciendo que el método sea poco práctico. Al parecer, uno de los métodos más simples para obtener materiales fotoactivos, es a través de la copolimerización radicalica de monómeros vinílicos o acrílicos con monómeros fotocromáticos (Figura 2). A este tipo de monómeros fotocromáticos con sustitución del grupo metacrililo en la posición 1' de la espirobenzopiranoindolina, se les conoce como monómeros T [7]. Aunque se han logrado sintetizar exitosamente, se reportan algunas complicaciones en el proceso de polimerización debido a que la cantidad del comonómero fotoactivo que es incorporado en la matriz del copolímero, es baja; lo cual se atribuye al impedimento estérico del grupo benzopirano presente en la molécula fotocromática [8].

Con respecto a la preparación de materiales fotoactivos por copolimerización radicalica clásica, es necesario aclarar que es un método que no permite el adecuado control en parámetros tales como: pesos moleculares y su distribución, cristalinidad, temperatura de transición vítrea y la relación entre el contenido de co-monómeros en el material obtenido.

Una buena opción para eliminar algunas de las desventajas anteriormente descritas en la preparación de materiales fotoactivos, es el empleo del método de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP por sus siglas en inglés). Originalmente, el método de reacción radicalica catalizada por metales, fué diseñado por Kharasch, y aplicado exitosamente en reacciones de polimerización por Sawamoto [9] y Matyjaszewski [10]. La polimerización ATRP es considerada como un proceso de polimerización radicalica "viviente", en donde el radical, que es generado a partir de un halogenuro orgánico en presencia de un complejo metálico reacciona sobre un compuesto insaturado y origina un nuevo intermediario [11]. El catalizador metálico sufre una reacción óxido-reducción reversible que involucra un solo electrón, produciendo una especie radicalica que reacciona con el monómero

en una secuencia finita, por lo que es posible lograr un control sobre el proceso.

En este trabajo se reporta la síntesis de monómeros fotoactivos derivados de la *N*-(2-metacriloxetil)-espirobenzopirano y su copolimerización con metilmetacrilato por el método ATRP. Para tal efecto, se utilizó yoduro de cobre(I) como catalizador y diversos iniciadores, con la intención de obtener polímeros fotoactivos. Además se reporta la caracterización físico y fotoquímica de los materiales obtenidos.

Resultados y discusión

El monómero fotocromático (FC) derivado de espiropirano sustituido con un grupo electroattractor fue sintetizado de acuerdo al procedimiento ilustrado en la Figura 3. El primer paso de síntesis involucra la reacción de la 2,3,3-trimetilindolenina con bromoetanol en 2-butanona como disolvente para la preparación de la sal del bromuro de *N*-(2-hidroxi-etil)-

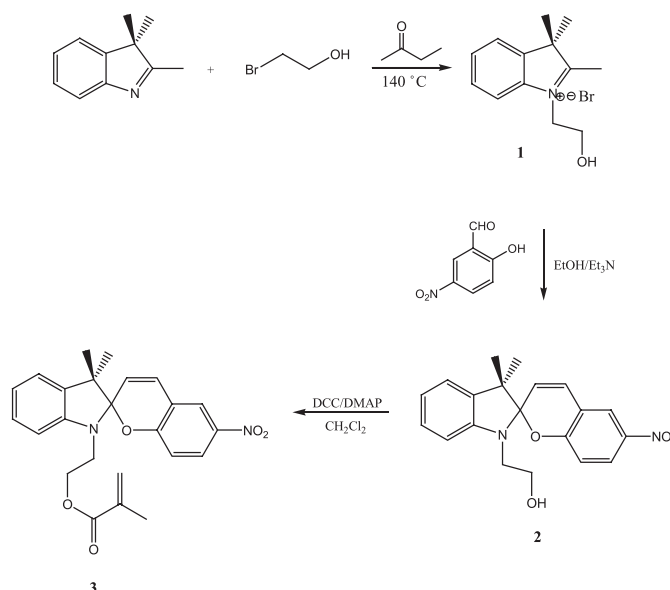


Fig. 3. Síntesis del monómero fotocromático sustituido con un grupo electroattractor.

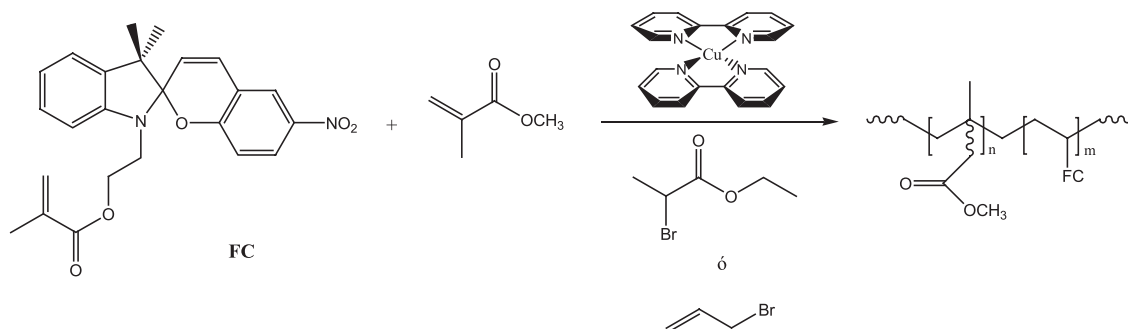


Fig. 4. Polimerización de MMA y el monómero FC por ATRP para obtener PMMA-co-PFC.

2,3,3-trimetilindolenina (1), la cual fue purificada por extracción con benceno en un equipo soxhlet. Posteriormente, la obtención de la 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopiran-2-2'-indolina (2) se logró en un 92%, al hacer reaccionar el 5-nitrosalicilaldehído con la sal de bromo (1) obtenida previamente. La purificación del producto 2, se realizó por cromatografía líquida en columna, empleando alúmina neutra como fase estacionaria y la mezcla hexano:acetato de etilo 7:3 como fase móvil. El espectro de RMN¹H para este producto, muestra un doblete en δ 5.85 ppm de $J=10.57$ Hz para el hidrógeno en la posición 1 del anillo del benzopirano, y el par de señales múltiples en δ 3.4 y 3.8 para los hidrógenos diastereotópicos del grupo hidroxietilo. La síntesis concluyó con la esterificación del sustituyente 2-hidroxietilo con cloruro de metacrililo empleando el método de Hassen [12], en el cual, la reacción se lleva a cabo con diciclohexilcarbodiimida (DCC) en cloruro de metileno y *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador para obtener el compuesto 3 en un 60% de rendimiento. En cuanto a la caracterización de la 1'-(2-metacriloxietil)-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopiran-2,2'-indolina (3), por espectrometría de masas, el espectro se adquirió en un equipo provisto de una fuente de ionización por impacto electrónico y una probeta de inserción directa, mostrando un ión molecular de m/z 420 que corresponde al peso molecular esperado. El espectro de RMN-¹H muestra, además de las señales características del grupo espirobenzopirano descritas anteriormente, un par de señales en δ 5.51 y 6.16, con acoplamiento geminal ($J=1.5$ Hz) para el grupo metacrílico. Con los datos espectroscópicos mencionados se corrobora la presencia del compuesto 3.

De los sistemas catalíticos reportados para la preparación de polimetilmetacrilato (PMMA) por ATRP [13], se seleccionó el integrado por 2,2'-bipiridina como ligante y Cu(I) como metal de transición empleando un haluro de alquilo como iniciador [14] (Figura 4). Como iniciadores se evaluaron el 3-bromopropeno, el 2-bromopropionato de etilo y el cloruro de *p*-toluensulfonilo.

Con el fin de evaluar el sistema catalítico se diseñaron experimentos de homopolimerización de metilmetacrilato en masa a la temperatura de 90°C en tubos sellados al vacío, empleando la relación molar; CuI:2,2'-bipiridina:haluro de

alquilo:MMA 1:3:1:200. Una vez concluido el tiempo de reacción, la mezcla se precipitó en metanol y se recuperó el polímero PMMA. Los valores de conversión se obtuvieron gravimétricamente. El iniciador con el que se obtuvo la conversión mas alta (74%) fue el 2-bromopropeno como se puede apreciar en la Tabla 1.

Las reacciones de copolimerización para la obtención de los copolímeros PMMA-co-PFC se realizaron empleando los iniciadores 2-bromopropeno y 2-bromopropionato de etilo a la relación molar previamente descrita y con una relación de comonómeros equivalente en fracción en peso al 0.9 del metilmetacrilato y 0.1 del compuesto 3 (1'-(2-metacriloxietil)-3',3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopiran-2,2'-indolina). Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 90 °C en tubos sellados al vacío, durante cinco horas. Posteriormente, los copolímeros PMMA-co-PFC fueron purificados por precipitación en metanol. La determinación de los pesos moleculares se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC), con estándares de PMMA de Polymer Laboratories empleando un arreglo dual de detectores; uno de ellos basado en el cambio en índice de refracción y el otro en el espectro ultravioleta con detector de arreglo de fotodiodos a una longitud de onda de 254 nm. Los resultados de la conversión y pesos moleculares de estos análisis se muestran en la Tabla 2.

El espectro RMN ¹H del copolímero obtenido (Figura 5) muestra el par de señales características del compuesto fotocromático en δ 8.02 que son atribuidas a los hidrógenos 5 y 7 de la estructura, además de la señal en δ 5.8 perteneciente al doblete del hidrógeno en la posición 3 del anillo del benzopirano.

En la Figura 6 se muestra el cromatograma de GPC para el copolímero fotocromático en donde se traslapan las señales

Tabla 1. Resultados de la homopolimerización de MMA por ATRP

Muestra	Iniciador utilizado	% Conversión	Tiempo de Reacción
1	3-bromopropeno	73%	5 h
2	2-bromopropionato de etilo	68%	5 h
3	Cloruro de <i>p</i> -Toluensulfonilo.	42%	5 h

Tabla 2. Resultados de la preparación de los copolímeros PMMA-co-PFC por ATRP

Muestra	Iniciador utilizado	% Conversión	Mn (g/mol) Teórico	Mn (g/mol) Experimental	*Mw/Mn
1	3-bromopropeno	70%	20,000	22,380	1.196
2	2-bromopropionato de etilo	63%	20,000	49,259	1.385

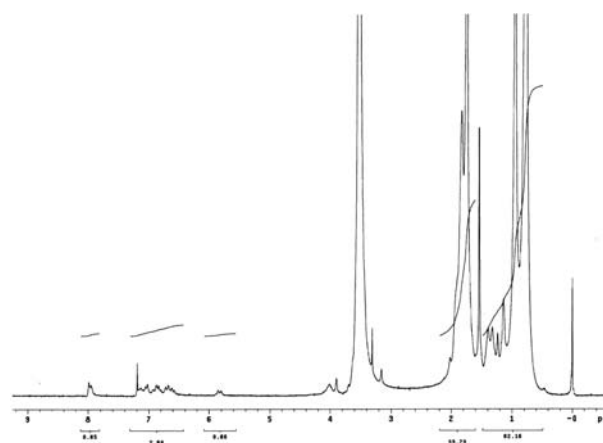
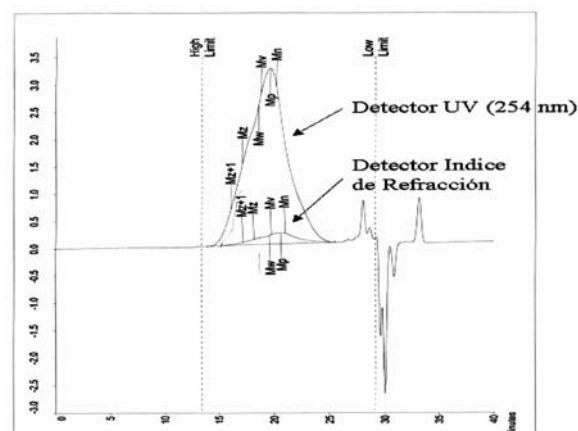
* Mw/Mn = Índice de polidispersidad

de ambos detectores: índice de refracción y ultravioleta. En el cromatograma, correspondiente a la detección por ultravioleta, se puede apreciar que el copolímero presenta una absorción intensa a la longitud de onda de 254 nm y a todo lo largo de la distribución del peso molecular, lo cual indica que el comonomero fotocromático se encuentra enlazado covalentemente al metilmetacrilato, evidenciando la presencia del copolímero y no de una mezcla física entre dos homopolímeros

De los resultados obtenidos en la preparación de los copolímeros PMMA-co-PFC (Tabla 2) se puede resaltar que, aunque ambos iniciadores bromados presentaron buenos valores de conversión, el mejor control sobre el peso molecular se obtiene al utilizar el 3-bromopropeno dado que el peso molecular calculado y el obtenido experimentalmente difieren en menos del 10% y por otra parte, el índice de polidispersidad es de 1.19. Tales resultados indican que aplicando el método ATRP es posible tener un buen control sobre el peso molecular de los polímeros sintetizados.

La cantidad del material fotoactivo presente en el copolímero PMMA-co-PFC, se cuantificó por espectroscopia ultravioleta, técnica en la cual las transiciones que se llevan a cabo dependen de la polaridad y viscosidad del disolvente en donde se realiza la determinación. Por tal motivo, para determinar el coeficiente de absorción de la molécula fotoactiva, se construyó una curva de calibración en tetrahidrofurano a partir de 8 estándares que contienen una mezcla física entre el PMMA y el compuesto fotocromático 3, en donde la concentración de la molécula activa va desde 7 hasta 447 ppm. Lo anterior con la intención de modelar el ambiente químico para la transición π - π^* de la molécula fotoactiva en el copolímero. El coeficiente de extinción molar (ϵ) para la longitud de onda de 246 nm calculado fue de 94,050 L/mol cm. Una vez calculado el coeficiente, se prepararon soluciones en THF de concentración 10^{-4} M de los copolímeros PMMA-co-PFC, evaluando su absorbancia a 246 nm. Aplicando la ley de Lambert-Beer se calculó el contenido de la molécula fotoactiva presente en el copolímero, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3, en donde puede observarse que prácticamente todas las moléculas colocadas al inicio de la polimerización lograron incorporarse a la cadena de copolímero.

Las propiedades fotoquímicas de los copolímeros se evaluaron al irradiar una solución que contiene una muestra del copolímero PMMA-co-PFC, observándose que las soluciones desarrollan una coloración azul-púrpura intensa. En la figura 7 se puede apreciar el espectro UV-visible de la solución antes y después de la irradiación. Esta coloración tam-

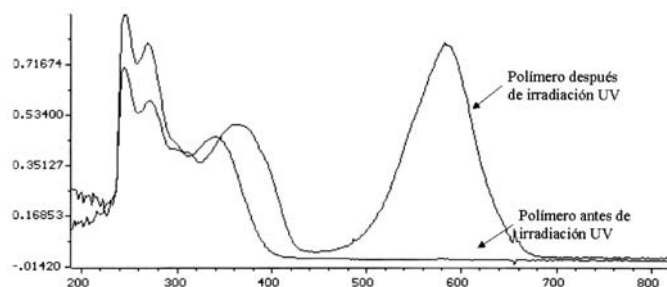
**Fig. 5.** Espectro de RMN¹H del copolímero PMMA-co-PFC.**Fig. 6.** Cromatograma del copolímero PMMA-co-PFC por los detectores Ultravioleta e Índice de Refracción.

bién puede lograrse cuando el copolímero se encuentra en forma sólida.

Utilizando el método spin-coating se prepararon películas delgadas de los copolímeros. Para esto, fue necesario primero disolver el copolímero en cloroformo o tetrahidrofurano y luego la película se soportó en una placa de cuarzo. Al igual que los copolímeros en solución, las películas también desarrollan una coloración azul intensa al ser irradiadas con luz ultravioleta.

Tabla 3. Cuantificación de las moléculas fotocromáticas incorporadas a la cadena de PMMA-co-PFC

Muestra	Iniciador	%FC (Calculado por UV)
1	Bromuro de alilo	8.15
2	2-bromopropionato de etilo	9.21

**Fig. 7.** Espectro ultravioleta del copolímero PMMA-co-PFC antes y después de irradiación UV.

Conclusiones

Basándose en los resultados mostrados, es posible concluir que se logró la preparación de materiales fotoactivos por medio de la polimerización radicalica por transferencia de átomo empleando un monómero acrílico como el metilmetacrilato y un derivado de la 1'-(2-metacriloxietil)-espirobenzopiranoindolina. En los materiales obtenidos, se consiguió controlar el peso molecular del copolímero sintetizado y además se logró la incorporación de prácticamente el 100% de las moléculas fotoactivas en el copolímero. Como parte de la evaluación fotoquímica, los resultados indican que las propiedades fotoactivas de la molécula no se ven alteradas fuertemente cuando se encuentra en un medio de mayor rigidez, como lo es el formar parte de una cadena polimérica. La evaluación de algunas otras propiedades de los materiales preparados, así como el estudio de la relación entre los pesos moleculares y la temperatura de transición vítrea vs las cinéticas de coloración y decoloración, se encuentra aún en investigación.

Parte experimental

Bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina (1). En un tubo Schlenk previamente evacuado y en atmósfera de argón, se colocaron 4.0 mL (1 eq, 0.025 mol) de 2,3,3-trimetilindolenina, 1.8 mL (1 eq, 0.025 mol) de bromoetanol y 3.15 mL (1.4 eq, 0.035 mol) de 2-butanona destilada. La mezcla de reacción se congeló con N₂ líquido, se descongeló y evacuó en repetidas ocasiones hasta eliminar todo el O₂ presente. El tubo

se colocó en una manta de calentamiento a 140 °C asegurándose que la agitación permanecía constante. La mezcla se dejó reaccionar durante 10 h y luego se retiró el calentamiento. Una vez a temperatura ambiente, se recuperó un sólido de color rosa que fue purificado por extracción Soxhlet en benceno durante 24 h o hasta que la solución producto de los lavados sea incolora. Por último, el sólido se secó en estufa de vacío a 20 mmHg. 94% rendimiento; RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ): 7.9 (2H, m), 7.7 (2H, m), 4.7 (t, 2H), 4.2 (t, 2H), 2.8 (m, 1H), 1.6 (s, 6H).

N-(2-hidroxietyl)-3,3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopirano-6-nitro-2,2'-indolina (2). En un matraz de tres bocas de 100 mL provisto de agitador magnético y condensador, se añadieron 3g (1 eq, 0.0105 mol) de bromuro de N-(2-hidroxietyl)-2,3,3-trimetilindolenina, 2.523g (1 eq, 0.0105 mol) de 5-nitrosalicilaldehído, 8.4 mL (4 eq, 0.0422 mol) de trietilamina y 20 mL de etanol destilado. La mezcla de reacción se calentó durante 4 h a reflujo de etanol. Una vez transcurrido el tiempo establecido de reacción, se deja enfriar, se filtra y se evapora el etanol. Después, se extrae con una solución de HCl al 10% y cloroformo. Se vuelve a extraer con tres porciones de 15 mL de cloroformo destilado y Na₂CO₃ al 10%. Luego de la extracción, el producto se seca sobre MgSO₄, se filtra y evapora el cloroformo. Se obtiene un producto de color café oscuro en forma de líquido viscoso, el cual se purifica por cromatografía en columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria y hexano – acetato de etilo 7:3 como eluyente. Se obtuvieron 3.72 g del producto sólido color púrpura y equivalente a un 92% de rendimiento; RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ): 1.2 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 3.4 (m, 2H), 3.8 (m, 2H), 5.8 (d, 1H, J=10.57 Hz), 6.68 (d, 1H, J=8Hz), 6.79(d, 1H, J=7Hz), 6.92 (d, 1H, J=10.57 Hz), 7.15 (d, 1H, J=7Hz), 7.45 (m, 2H), 8.05 (m, 2H). ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ: 159.53, 147.3, 141.8, 136.1, 128.48, 128.07, 126.19, 122.98, 122.16, 122.12, 120.23, 118.77, 115.74, 108.5, 107.14, 61.10, 53.06, 46.34, 26.13, 20.25. EMIE-DIP: m/z (intensidad, %) 149 (100), 352 (8). IR (KBr película) ν_{máx} 1680, 1500, 1320, 1250, 950, 746 cm⁻¹.

3,3'-dimetil-N-(2-metacriloxietil)-[2H-1]benzopirano-6-nitro-2,2'-indolina (3). En un matraz de tres bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético, un condensador y en atmósfera inerte de argón, se colocaron 2.0 g (1eq, 0.005675 mol) de bromuro de N-(2-hidroxietyl)-3,3'-dimetilespiro-[2H-1]benzopirano-6-nitro-2,2'- indolina, 30 mL de cloruro de metileno seco de P₂O₅ y 1.28 g (1.1 eq, 0.00624 mol) de dicitclohexilcarbodiimida (DCC). Utilizando un embudo de adición de líquidos se añadieron muy lentamente 6.9 mL (12.4 eq, 0.7037 mol) de cloruro de metacrililo. Como catalizador se agregaron unos cristales de dimetilaminopiridina (DMAP), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante y a reflujo durante un periodo de 20 h aproximadamente. Después, se añadieron 20 mL de agua destilada fría y la mezcla se vertió sobre un vaso de precipitados con hielo picado y 20 mL de ácido clorhídrico, después de lo cual se filtró y se extrajo con tres porciones de 25 mL de cloroformo. Luego, se

secó sobre MgSO_4 , se filtró y se evaporó el cloroformo. La purificación se realizó por cromatografía en columna utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y la mezcla benceno – éter etílico 7:3 como eluente, dando como resultado un sólido amarillo en un rendimiento del 60 %. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.05 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.15 (d, 1H, $J = 7$ Hz), 6.92 (d, 1H, $J=12\text{Hz}$), 6.87 (d, 1H, $J=7\text{Hz}$), 6.79 (d, 1H, $J=8\text{Hz}$), 6.16 (1H, $J=1.5\text{Hz}$), 5.81 (d, 1H, 12Hz), 5.51 (d, 1H, $J=1.5\text{Hz}$), 4.54 (t, 2H, $J=6.45\text{Hz}$), 3.53 (m, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.17 (s, 3H). ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 167.3, 159.53, 146.81, 141.25, 136.22, 135.85, 128.47, 128.03, 126.13, 122.95, 121.98, 120.12, 118.61, 115.75, 106.96, 62.90, 53.10, 42.73, 26.18, 20.17, 18.70. EMIE-DIP: m/z (intensidad, %) 159 (100), 420 (28). IR (KBr película) ν max 1718, 1518, 1163, 953, 746 cm^{-1} . A. E. calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 68.6%; H 5.8%; N, 6.7%; encontrado: C, 68.58%; H, 5.93%; N, 6.41%. P.F. 84°C.

Preparación de PMMA-co-PFC por ATRP en masa y en solución. En un matraz de una sola boca provisto de un agitador magnético y en atmósfera inerte se adicionaron 4 mL (3.74 g, 0.373 mol) de MMA, 0.079 g (0.4147 mmol) de CuI , 0.144 g (1.0965 mmol) de 2,2'-bipiridina y 0.7558 g (1.8 mmol) del monómero fotocromático. La solución se dividió en cuatro porciones similares que se colocaron en tubos de ignición previamente pesados. En los tubos 1 y 2, además de la mezcla de reacción se añadió 1 mL de dimetoxietano en cada uno para las polimerizaciones en solución. En el tubo 1 se adicionaron 0.0142 g (0.1173 mmol) del iniciador bromuro de alilo y en el tubo 2 0.0251 g (0.1386 mmol) de 2-bromopropionato de etilo. Los tubos 3 y 4 corresponden a las polimerizaciones en masa por lo que no se utilizó disolvente. Al tubo 3 se le agregaron 0.0147 g (0.1215 mmol) de bromuro de alilo y al tubo 4 se adicionaron 0.0178 g (0.00983 mmol) de 2-bromopropionato de etilo. Luego, los tubos se colocaron en baño de calentamiento previamente estandarizado a 90 °C. Se dejaron reaccionar durante 5 h agitando constantemente para homogenizar la mezcla de reacción. Una vez que transcurrió el tiempo establecido, se permitió que alcanzaran la temperatura ambiente, se quebró el tubo y su contenido se disolvió en THF para después precipitarse en metanol. Los polímeros obtenidos se filtraron, secaron y pesaron.

Cuantificación de moléculas fotocromáticas presentes en PMMA-co-PFC por espectroscopia UV. Se preparó una solución que contiene la mezcla física de 4036 ppm de PMMA y 447 ppm del monómero FC. Luego, a partir de la solución madre se realizaron diluciones sucesivas hasta terminar con una concentración de 60 ppm de PMMA y 7 ppm del compuesto fotocromático. Como disolvente se utilizó THF. Los estándares presentaron tres longitudes de onda de máxima absorción: 246, 268 y 332 nm y se construyó una curva de calibración midiendo el valor de la absorbancia para cada solución estándar en el espectrómetro ultravioleta-visible. Para efectuar el cálculo de cuantificación se seleccionó la curva que mejor correlación tuvo, en este caso, la obtenida a 246 nm. Por último, se prepararon soluciones de concentración 10^{-4} M de los PMMA-co-PFC y se midió su absorbancia, misma que se comparó con la curva de calibración para determinar así la concentración exacta de moléculas activas presentes en el copolímero PMMA-co-PFC.

Referencias

1. Bertelson, R. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 246, 1-8
2. Dürr, H. *Photochromism*, Ed. Elsevier, **1990**
3. Autron, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 8, 3190
4. Crano, J.; Guglielmetti, R. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Vol. 2, Plenum Pub., **1999**, p. 9-54
5. Smets, G. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, **1975**, 2223
6. Labsky, J.; Koropecy, I.; Nespurek, S.; Kalal, J. *Eur. Polym. Chem.* **1981**, 309-311.
7. Crano, J.; Guglielmetti, R., *Organic Photochromic and Thermochromic Compound*, Vol. 1, Plenum Pub., **1999**, p. 11-73
8. Goldburt, E.; Shvartsman, F.; Fishman, S.; Krongauz, V., *Macromolecules* **1984**, 17, 1225-1227.
9. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
10. Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615.
11. Kamigaito, M.; Tsuyoshi, A.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689-3746.
12. Hassen, A.; Alexian, V. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4475-4478.
13. Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
14. Matyjaszewski, K.; Shipp, D.; Wang, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 6836-6840.