



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE OLIGO- y POLI(AZOMETINO)S
AROMÁTICOS A PARTIR DE MONÓMEROS CON GRUPOS
TETRAFENILSILIL-DISUSTITUIDOS. ESTUDIO DE PROPIEDADES Y
APLICACIONES**

PATRICIO ANTONIO SOBARZO AUCAL

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en
Química.**

Director de Tesis : Dr. Claudio Terraza Inostroza

Director de Tesis : Dra. Eva M. Maya Hernández

Santiago de Chile, Enero de 2021

Dedicatoria

El término de esta etapa de mi formación académica, profesional y científica, no habría sido posible sin el apoyo de algunas personas a las cuales quiero dedicarles este trabajo.

A mi familia, por su constante apoyo durante el desarrollo de esta tesis doctoral, especialmente a mis padres Eliana y Enrique, y a mi abuela Eloisa quienes nunca dejaron de apoyarme y preocuparse desde el día que comencé este viaje. A mis hermanos; José, Mario y Matías, los cuales siempre estuvieron ahí para darme un consejo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, los cuales estuvieron todo este tiempo ahí, como solía decirles, en la “trinchera”. A mis jóvenes aprendices Andrea y Alexis por el apoyo incondicional todo este tiempo desde el momento que los vi llegar al laboratorio como estudiantes en entrenamiento hasta el día de hoy, donde puedo tratarlos como amigos y futuros colegas. A René por todas esas jornadas en el laboratorio donde no sólo era lidiar con una reacción, sino también, compartir como colegas.

A los profesores quienes formaron parte de este viaje, especialmente a mi director de tesis, Dr. Claudio Terraza por permitirme desarrollar mi trabajo doctoral bajo su dirección, por el apoyo académico y financiero, por cada consejo y charla que compartimos. A mi co-directora, Dra. Eva Maya, por recibirme en su laboratorio y permitirme completar mi pasantía, por todos esos gratos momentos y buenos consejos. Al Dr. Christian Sánchez por todo lo que me enseñó desde el momento en que llegué a su laboratorio hace más de una década y por todos los consejos que me dio cuando partí a realizar el doctorado, y durante todo este tiempo.

Agradecimientos

Este trabajo de investigación no habría sido posible sin la participación de las siguientes personas e instituciones:

Facultad de Química y de Farmacia y Vicerrectoría de Investigación (VRI) de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por permitirme realizar el Doctorado en Química y los Beneficios de Residencia para alumnos de doctorado en vías de graduación. Al Departamento de Química Orgánica donde fue realizada la parte experimental de esta tesis

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por el apoyo financiero mediante la Beca de Doctorado Nacional- Convocatoria 2015 (Nº 21151317), Beca de Asistencia a Eventos para Estudiantes de Doctorado - Convocatoria 2017 (Nº 370071), Beca de Pasantía Doctoral y Beca de Termino de Tesis Doctoral 2019.

Al Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por recibirme durante el desarrollo de mi pasantía doctoral bajo la tutela de la Dra. Eva Maya.

A los profesores, Dr. Claudio Terraza en su calidad de Director de Tesis y quien por medio del Proyecto Fondecyt Regular Nº 1150157 financió gran parte de esta investigación. A la Dra. Eva Maya en su calidad de Co-directora de Tesis, quien además financió los análisis de laboratorio durante el desarrollo de mi pasantía doctoral en el ICMM. Al profesor Dr. Christian Sánchez por los consejos, tanto en el desarrollo de esta investigación, como por sus contribuciones en la redacción de publicaciones relacionadas con esta tesis.

Lista de Abreviaciones

ACN	:	Acetonitrilo
CB	:	Clorobenceno
CV	:	Voltametría cíclica
DCM	:	Diclorometano
DMAc	:	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMF	:	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMS	:	Dimetilsilano
DMSO	:	Dimetilsulfóxido
o-AZs	:	Oligo(azometino)s
PAZs	:	Poli(azometino)s
DSC	:	Calorimetría diferencial de barrido
GPC	:	Cromatografía de permeación en gel
NMP	:	<i>N</i> -Metil-2-pilorrodona
OLEDs	:	Diodos orgánicos emisores de luz
OSCs	:	Celdas solares orgánicas
P3HTh	:	Poli(3-hexiltiofeno)
PLEDs	:	Diodos poliméricos emisores de luz
PPVs	:	Poli(<i>p</i> -vinilenvinileno)s
PSCs	:	Celdas solares poliméricas
PThs	:	Poli(tiofeno)s
TBAHFP	:	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TGA	:	Termogravimétrico
THF	:	Tetrahidrofurano
TPA	:	Trifenilamina
TPS	:	Tetrafenilsilano
TsOH	:	Ácido <i>p</i> -toluensulfónico

Índice general

	Página
Lista de abreviaciones	i
Índice de tablas	v
Índice de figuras	vi
Índice de esquemas	x
Resumen	xi
Abstract	xiii
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis	21
1.3 Objetivos	21
1.3.1 Objetivo general	21
1.3.2 Objetivos específicos	22
2. Experimental	23
2.1 Mediciones y caracterizaciones	23
2.2 Materiales y reactivos	24
2.3 Síntesis de precursores	25
2.3.1 Bis(4-bromofenil)di-R-silano ($P_{1,2}$)	26
2.3.2 Bis(4'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (P_3)	27
2.3.3 Bis(3'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (P_4)	28
2.3.4 Bis(4-(benciloxi)fenil)difenilsilano (P_5)	30
2.3.5 Bis(4-hidroxifenil)difenilsilano (P_6)	31
2.3.6 Bis(4-(4-nitrofenoxi)fenil)difenilsilano (P_7)	32
2.3.7 Bis(4'-(4-nitrofenoxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (P_8)	33
2.4 Síntesis de monómeros	34
2.4.1 Bromuro de 1,4-bis(trifenilmetilfosfonio)benceno (M_1)	34
2.4.2 Bis(4-aminofenil)difenilsilano (M_2)	35
2.4.3 Bis(4'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)di-R-silano ($M_{3,4}$)	36

2.4.4 Bis(4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-il)di-R-silano (M _{5,6})	38
2.4.5 Bis(3'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (M ₇)	41
2.4.6 Bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)difenilsilano (M ₈)	41
2.4.7 Bis(4'-(4-aminofenoxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (M ₉)	42
2.5 Síntesis de oligómeros y polímeros	42
2.5.1 Síntesis de la serie o-AZSi	43
2.5.2 Síntesis de las series o-AZP y o-AZV	46
2.5.3 Síntesis de la serie o-AZtF	50
2.5.4 Síntesis de la serie poliAZTh	52
2.5.5 Síntesis de la serie poliAZPy	55
2.5.6 Síntesis de la serie polyAZPyM	57
2.6 Ensayos de actividad catalítica	59
3. Resultados y discusión	60
3.1 Síntesis y caracterización de precursores	60
3.2 Síntesis y caracterización de monómeros	65
3.3 Síntesis y caracterización de o-AZs y PAZs	69
3.3.1 Serie o-AZSi	70
3.3.2 Series o-AZP y o-AZV	73
3.3.3 Serie o-AZtF	79
3.3.4 Serie poliAZTh	81
3.3.5 Serie poliAZPy	83
3.3.6 Serie poliAZPyM	85
3.4 Ensayos de solubilidad para o-AZs y PAZs	87
3.5 Propiedades térmicas y pesos moleculares de o-AZs y PAZs	94
3.5.1 Serie o-AZSi	94
3.5.2 Series o-AZP y o-AZV	98
3.5.3 Serie o-AZtF	101
3.5.4 Serie poliAZTh	104
3.5.5 Series poliAZPy y poliAZPyM	109
3.6 Propiedades ópticas y electrónicas de o-AZs y PAZs	113

3.6.1 Serie o-AZSi	113
3.6.2 Series o-AZP y o-AZV	116
3.6.3 Serie o-AZtF	120
3.6.4 Serie poliAZTh	127
3.7 Actividad catalítica de PAZs complejados	135
4. Conclusiones	142
5. Bibliografía	144
6. Publicaciones	159

Índice de tablas

		Página
Tabla 1	Resultados de los ensayos de solubilidad para o-AZs y PAZs	88
Tabla 2	Solubilidad de oligómeros de la serie o-AZP y de la serie o-AZV a diferentes temperaturas en presencia de ácidos de Lewis (5% m/v)	90
Tabla 3	Resultados de los análisis térmicos de los oligómeros de la serie o-AZSi en atmósfera de nitrógeno	95
Tabla 4	Resultados de análisis de GPC para los oligómeros de la serie o-AZSi	97
Tabla 5	Resultados del análisis térmico de las muestras o-AZPa-f y o-AZVa,b practicados bajo atmósfera de nitrógeno	98
Tabla 6	Resultados de los análisis térmicos de los o-AZs de la serie o-AZtF , realizados bajo atmósfera de nitrógeno	101
Tabla 7	Resultados del análisis GPC para oligómeros de la serie o-AZtF	103
Tabla 8	Resultado de los análisis térmicos de los PAZs de la serie poliAZTh bajo atmósfera de nitrógeno	105
Tabla 9	Resultados de los análisis de GPC para muestras de la serie poliAZTh	108
Tabla 10	Resultados del análisis térmico para los PAZs de las series poliAZPy y poliAZPyM	110
Tabla 11	Resumen de la propiedades ópticas y electrónicas de los o-AZs de la serie o-AZSi en disolución y en estado sólido (DRS)	115
Tabla 12	Resumen de las propiedades ópticas y electrónicas (en disoluciones de DMSO) para los o-AZs de la serie o-AZP y derivados de PPVs de la serie o-AZPV	118
Tabla 13	Resumen de la propiedades ópticas y electroquímicas de o-AZs pertenecientes a la serie o-AZtF en DCM	122
Tabla 14	Resumen de la propiedades ópticas y electrónicas de PAZs de la serie poliAZTh	130
Tabla 15	Resultados de actividad catalítica empleando los materiales de la serie poliAZPyM	138

Índice de figuras

		Página
Figura 1	Figura 1. Algunos polímeros conjugados utilizados en aplicaciones optoelectrónicas	3
Figura 2	Figura 2. Moléculas y polímeros π -conjugados, derivados de PPV utilizados en dispositivos fotovoltaicos	4
Figura 3	Materiales π -conjugados conteniendo unidades de TPA, a) moléculas pequeñas, b) polímeros conteniendo unidades de fluoreno, carbazol y cianofenilo c) polímeros derivados de tiofeno como HTM y d) co-polímeros para aplicaciones optoelectrónicas	5
Figura 4	Algunos materiales π -conjugados derivados de PThs, a) P3HTh, b) derivados conteniendo diferentes unidades π -espaciadores (C, Si, Ge), c) derivados de poli(benzo[1,2-b:4,5-b']ditiopheno)s, d) poli(alquiltiofeno)s y e) formación de estructuras quinoides	8
Figura 5	Aplicación de PAZs π -conjugados en una celda solar de Perovskita. a) estructura de PAZs y b) diagrama de energía y c) estructura de celda Perovskita utilizada	10
Figura 6	Trifenilamina-PAZs inmovilizados sobre electrodos de ITO mediante grupos siloxano para la obtencion de películas delgadas	12
Figura 7	PAZs π -conjugados solubles basados en la unidad de TPA	12
Figura 8	Moléculas pequeñas y polímeros π -conjugados conteniendo unidades TPS o dimetilsilano (DMS; - $(\text{CH}_3)_2\text{SiPh}_2$ -)	13
Figura 9	Materiales derivados de piridina utilizados como soporte para catalizadores heterogéneos. a) moléculas pequeñas conteniendo grupos imino y grupos benzoimidazolio, b) PAZs conteniendo unidades bis(imino)piridina y c) PAZs líquidos iónicos conteniendo unidades bis(imino)piridina	16
Figura 10	PAZs con sistemas π -conjugados conteniendo grupos TPS, a) poli(siloxan-azometino)s, b) poli(imino-ésteres)s y c) poli(éter-azometino)s	18

Figura 11	Esquema del procedimiento empleado para evaluar la actividad catalítica de los PAZs metalados de la serie poliAZPyM en la formación de carbonato cíclico	60
Figura 12	Resultados espectroscópicos para los precursores P ₁₋₄ , a) RMN ¹ H de P ₁ (CDCl ₃), b) IR-TF de P ₂ (pellets de KBr), c) RMN ¹³ C de P ₃ (CDCl ₃) y d) RMN ¹ H de P ₄ (CDCl ₃)	61
Figura 13	Resultados espectroscópicos para los precursores P ₅₋₈ , a) IR-TF de P ₅ (pellets de KBr), b) RMN ¹³ C de P ₆ (CDCl ₃), c) RMN ¹³ C de P ₇ (CDCl ₃) y d) IR-TF de P ₈ (pellets de KBr)	63
Figura 14	Resultados espectroscópicos para el monómero M ₂ , a) RMN ¹ H (CDCl ₃) y b) IR-TF (pellets de KBr)	66
Figura 15	Resultados espectroscópicos para los monómeros M ₃₋₆ . A) RMN ¹ H de M ₃ (CDCl ₃), b) IR-TF de M ₄ (pellets de KBr), c) RMN ¹³ C de M ₅ (CDCl ₃) y d) IR-TF de M ₆ (pellets de KBr)	67
Figura 16	Resultados espectroscópicos para los monómeros M ₇₋₉ , a) IR-TF de M ₇ (pellets de KBr), b) RMN ¹ H de M ₈ (CDCl ₃) y c) RMN ¹³ C de M ₉ (CDCl ₃)	69
Figura 17	Resultados espectroscópicos para muestras de la serie o-AZSi , a) IR-TF (pellets de KBr), b) RMN ¹ H y de ²⁹ Si de o-AZSia (CDCl ₃) y c) RMN ¹ H y de ²⁹ Si de o-AZSif (CDCl ₃)	71
Figura 18	Espectros de RMN ¹³ C en estado sólido de oligómeros de la serie o-AZSi	72
Figura 19	Espectros de IR-TF para los oligómeros de las series o-AZP y o-AZV en ATR	75
Figura 20	Espectros de a) RMN ¹ H y espectros de b) RMN ¹³ C para o-AZPa-c y o-AZVb (DMSO- <i>d</i> ₆) y o-AZPd (D ₂ SO ₄ -D ₂ O)	77
Figura 21	Espectros de RMN ¹³ C en estado sólido de las muestras o-AZPb-d .	78
Figura 22	Resultados espectroscópicos de la serie o-AZtF , a) IR-TF (pellets de KBr), b) RMN ¹ H (CDCl ₃) y c) RMN ¹³ C (CDCl ₃)	79
Figura 23	Espectros de IR-TF para los PAZs de la serie poliAZTh (pellets de KBr)	81
Figura 24	Espectros de RMN (CDCl ₃) para los polímeros de la serie poliAZTh . a) ¹ H y b) ¹³ C	82
Figura 25	Resultados espectroscópicos para los PAZs de la serie poliAZPy , a) IR-TF (pellets de KBr) y b) RMN ¹³ C en estado sólido	84
Figura 26	Espectros de IR-TF para los sistemas soportados de la serie poliAZPyM (pellets de KBr)	86

Figura 27	Estructuras propuestas para los sistemas a) o-AZPe-m-cresol , b) o-AZPf-H₂SO₄ y c) o-AZPf-AlCl₃ .	91
Figura 28	Resultados térmicos para los oligómeros de la serie o-AZSi en atmósfera de nitrógeno. a) TGA de o-AZSia,b y (b) o-AZSic-f . c) DTGA para o-AZSia,b y d) para o-AZSic-f . e) DSC para o-AZSia,b y f) para o-AZSic-f	96
Figura 29	Resultados térmicos para las muestras de la serie o-AZP y o-AZV en atmósfera de nitrógeno, a) TGA de serie o-AZP , b) TGA de serie o-AZV , c) DTGA de serie o-AZP , d) DTGA de serie o-AZV , e) DSC de o-AZPd y f) DSC de o-AZPe	99
Figura 30	Resultados térmicos para las muestras de la serie o-AZtF en atmósfera de nitrógeno, a) TGA y b) DTGA y c) DSC	102
Figura 31	Resultados térmicos para las muestras de la serie poliAZTh en atmósfera de nitrógeno, a) TGA y b) DTGA y c) DSC	104
Figura 32	Resultados térmicos de las series poliAZPy y poliAZPyM en atmósfera de nitrógeno. a) TGA de poliAZPy , b) DTGA de poliAZPy , c) TGA de poliAZPyM y d) DTGA de poliAZPyM .	109
Figura 33	Poli(éter-azometino)s sililados conteniendo unidades oxiéter	111
Figura 34	Resultados de espectroscopía UV-vis para muestras de la serie o-AZSi , a) espectros de o-AZSib,c b) espectros de o-AZSid,f c) curvas de reflectancia difusa de o-AZSia,b y d) curvas de reflectancia difusa de o-AZSic-f .	114
Figura 35	Resultados de los análisis de espectroscopía UV-vis y de fluorescencia para los PAZs de la serie o-AZP y PPVs de la serie o-AZPV en a) espectros UV-vis y b) espectros de fluorescencia	117
Figura 36	Resultados de los ensayos de espectroscopía para muestras de la serie o-AZtF en DCM, a) espectros UV-vis y b) espectros de emisión	121
Figura 37	Voltamogramas de la serie o-AZtF registrados en disolución 0,1 M de Bu ₄ NPF ₆ en DCM a una velocidad de escaneo de 100 mV/s, a) 1 ciclo y b) 15 ciclos	124
Figura 38	Procesos redox del átomo de nitrógeno en los núcleos TPA de los o-AZs de la serie o-AZtF	125
Figura 39	Resultados de los análisis de espectrocópicos para la serie poliAZTh en disoluciones de DCM. a) Espectros de absorción UV-vis, b) espectros de fluorescencia y	128

	c) espectros de absorción UV-vis/fluorescencia para poliAThb y poliAZThd	
Figura 40	Voltamogramas de la serie poliAZTh registrados en disolución 0,1 M de Bu ₄ NPF ₆ en DCM a una velocidad de escaneo de 100 mV/s	131
Figura 41	Propiedades electrónicas de los PAZs de la serie poliAZTh . a) procesos anódicos y catódicos y b) niveles de energía de los PAZs de la serie comparados con poliAZtFb y derivados de PTh	133
Figura 42	Esquema de reacción de epóxidos tipo epiclorhidrina (ECH) y óxido de estireno (SO) con CO ₂ para obtener carbonatos cíclicos utilizando catalizadores heterogéneos a) derivados de la serie poliAZPyM y b) catalizador PIPy4MwFe utilizado como referencia	135
Figura 43	Desempeño catalítico de poliAZPyMc en la cicloadición de CO ₂ a ECH. a) Experimentos de reciclado y b) filtración en caliente	139
Figura 44	Espectro de RMN ¹ H (300 MHz) de 4-(clorometil)-1,3-dioxolan-2-ona en CDCl ₃ (*DMAP)	140

Índice de esquemas

		Página
Esquema 1	Metodología sintética para la obtención de los precursores P₁₋₄	26
Esquema 2	Metodología sintética para la obtención de los precursores P₅₋₈ .	30
Esquema 3	Metodología sintética para la obtención de los monómeros M_{1,2}	34
Esquema 4	Metodología sintética para la obtención de los monómeros M₃₋₆	36
Esquema 5	Metodología sintética para la obtención de los monómeros M₇₋₉	40
Esquema 6	Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de la serie o-AZSi	43
Esquema 7	Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de las series o-AZP y o-AZV	46
Esquema 8	Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de la serie o-AZtF	50
Esquema 9	Metodología sintética para la obtención de los polímeros de la serie poliAZTh	52
Esquema 10	Metodología sintética para la obtención de los PAZs de la serie poliAZPy	55
Esquema 11	Metodología sintética para la obtención de PAZs metalados poliAZPyM	57

Resumen

Se prepararon nuevas series de oligo(azometino)s (o-AZs) y poli(azometino)s (PAZs) sililados (series **o-AZSi**, **o-AZP**, **o-AZtF**, **poliAZTh** y **poliAZPy**, respectivamente) conteniendo núcleos tetrafenilsilano y unidades trifenilamina, tiofeno y piridina en la cadena principal, a partir de monómeros diaminas y dialdehídos por medio de reacciones de policondensación en disolución a alta temperatura. Las series de o-AZs y PAZs fueron caracterizados estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas (IR-TF y RMN) y para la serie complejada (**poliAZPyM**) análisis elemental.

La solubilidad de los materiales de las series derivadas de los monómeros sililados (**o-AZSi**, **o-AZP** y **poliAZPy**), serie comparativa (**o-AZV**) y polímeros conteniendo hierro(III) (**poliAZPyM**) fue reducida bajo las condiciones estudiadas, similar a lo mostrado por materiales con alto contenido aromático. Las series **o-AZtF** y **poliAZTh** resultaron solubles en solventes organicos comunes, y en el caso de PAZs derivados de tiofeno se registró alto peso molecular (22,2 kDa). Asimismo, los o-AZs y PAZs mostraron estabilidad sobre 350 °C, similar a familias de o-AZs y PAZs reportados previamente

Los o-AZs y PAZs mostraron una amplio intervalo de absorcion y emisión en el intervalo UV-vis, además, evidenciaron fotoluminiscencia, moderados corrimientos de Stokes y energías HOMO-LUMO adecuadas para aplicaciones en opto-eletrónica. Los *band gaps* ópticos de las diferentes series están en el intervalo de 2,36 a 3,61 eV, donde la serie de PAZs derivados de tiofeno (**poliAZTh**) presentaron características de semiconductores (**poliAZThe**; 1,98 eV). La serie **poliAZPyM** conteniendo unidades TPS y bis(imino)piridina como ligando de anclaje tipo “pinza”, fue empleada para anclar hierro y obtener nuevos catalizadores heterogéneos para la cicloadición de CO₂ a epóxidos a

fin de preparar carbonatos cíclicos. Estos catalizadores fueron eficientes bajo condiciones moderadas (3 bar de CO₂), mostrando alta conversión (hasta 95%) y selectividad hacia el carbonato cíclico en relación con sistemas similares, basados en PAZs, previamente reportados.

Estos resultados sugieren que las nuevas series de PAZs presentan alta versatilidad, y de acuerdo con su estructura específica, pueden ser potenciales candidatos para aplicaciones en optoelectrónica y catálisis heterogénea.

Abstract

New series of silicon-based polyazomethines (PAZs) (series **o-AZSi**, **o-AZP**, **o-AZtF**, **poliAZTh** and **poliAZPy**, respectively) containing tetraphenylsilane-core (TPS) and triphenylamine (TPA), thiophene and pyridine moieties in the main chain were prepared. The PAZs were obtained from silylated diamines and dialdehydes through high-temperature polycondensation reactions. All o-AZs and PAZs series were characterized by spectroscopic techniques (FT-IR and NMR) and elemental analysis for complex-poliAZPyM series.

The solubility of the o-AZs and PAZs series obtained from both silylated monomers (**o-AZSi**, **o-AZP** and **o-AZPy**), comparative series (**o-AZV**) and iron(III)-based PAZs (**poliAZPyM**) was low under studied conditions, similar to those material with high aromatic content. **o-AZtF** and **poliAZTh** series were solution-processable materials, with high molecular weights (up to 22,2 kDa) for those polythiophene derivatives (**poliAZTh**). Likewise, the thermal analysis of the o-AZs and PAZs showed stability above 350 °C, similar to previously reported-PAZs.

The o-AZs and PAZs displayed a wide range of absorptions and emissions in the UV-vis spectrum range with moderate Stokes shifts and HOMO-LUMO energies between 2.36 to 3.61 eV, characteristics suitable for optoelectronic applications. The thiophene-based PAZs showed a semiconductivity behavior such a low band gaps (**polyAZThe**; 1.98 eV). PAZs containing TPS-cores and “pincers” like bis(imino)pyridine moieties were prepared to anchor iron and obtain new heterogeneous catalysts (**poliAZPyM**), with excellent catalytic performance in the cycloaddition of CO₂ to epoxides to form cyclic carbonates. These catalysts were efficient under milder conditions (3 bar of CO₂), showing

high conversion (up to 95%) and selectivity towards cyclic carbonate in relation to similar systems based on previously reported-PAZs.

These results suggest that these new PAZs, present high versatility and, in accordance with their structure, are potential candidates for applications in optoelectronics and heterogeneous catalysis.

1. Introduccion

En la actualidad, la generación de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables han marcado el crecimiento económico debido a la problemática medioambiental donde, nuevos tipos de dispositivos más eficientes y el desarrollo de tecnologías de optimización de procesos industriales han impulsado el campo de la optoelectrónica orgánica y la catálisis heterogénea a una velocidad sin precedentes [1,2]. En este sentido, los materiales orgánicos como moléculas pequeñas y los polímeros conjugados han llamado la atención de muchos grupos de investigación debido a su potencialidad en el desarrollo de tecnologías de generación de energía eléctrica, nuevos dispositivos luminiscentes más eficientes y almacenamiento de energía eléctrica compacta portátil [3,4]. Asimismo, la tendencia a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero (CO, CO₂, CH₄ y N₂O) han impulsado el diseño de nuevos materiales para su captura, y en última instancia, su utilización en áreas de interés tecnológico como la creciente industria de las baterías de litio [1,5,6].

En las ultimas décadas, los dispositivos optoelectrónicos basados en componentes orgánicos con un alto grado de π -conjugación han sido motivo de extensos y novedosos estudios a nivel de ciencia básica, lo cual ha abierto un amplio campo de aplicaciones tecnológicas emergentes debido a sus interesantes propiedades [4,7,8]. En la actualidad, el esfuerzo en investigación aplicada centrada en modular y/o potenciar las propiedades de nuevos materiales hacia mayores eficiencias y rendimiento, resultando en que muchos dispositivos electrónicos empleados en la generación de energía eléctrica o dispositivos inteligentes disponibles en el mercado y de uso común, sean fabricados con componentes orgánicos [7,9].

Desde el descubrimiento realizado por Shirikawa y col. en el campo de los polímeros conjugados al estudiar la conductividad eléctrica de películas delgadas de poli(acetileno) (PAs) dopadas, los materiales π -conjugados, han sido ampliamente estudiados y utilizados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y baterías. De esta forma, se dio comienzo a un amplio y constante estudio de nuevos materiales conjugados como semiconductores orgánicos [6,10].

Los polímeros conjugados pueden ser clasificados acorde a grupos de materiales que comparten funciones orgánicas definidas (Figura 1), tales como poli(*p*-fenileno)s (PPPs), poli(*p*-fenilenetileno)s, (PPEs), poli(*p*-fenilenvinileno)s (PPVs), poli(tiofeno)s (PThs), poli(*p*-fenileno-Ladder)s (PPLs), poli(azometino)s (PAZs), poli(anilina)s (PANIs) y polímeros conteniendo grupos trifenilamina (TPA). Estos materiales han sido estudiados como capas activas en dispositivos optoelectrónicos tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), transistores orgánicos de efecto campo (OFETs), transistores de capa delgada (TFTs), celdas solares orgánicas (OSCs), almacenamiento de energía, entre otros tipos de aplicaciones [8,10–14]. Los materiales poliméricos son considerados interesantes desde la perspectiva de la industria electrónica por sus características de flexibilidad, amplias áreas de procesamiento, peso reducido y bajos costos de fabricación en comparación con los materiales tradicionales, convirtiéndolos en una alternativa a los compuestos inorgánicos tradicionales [10,13,15].

Entre los materiales π -conjugados más comunes y ampliamente estudiados en electrónica orgánica, destacan los derivados de PPVs debido a sus importantes propiedades ópticas, electrónicas y también a su alta estabilidad térmica (Figura 2).

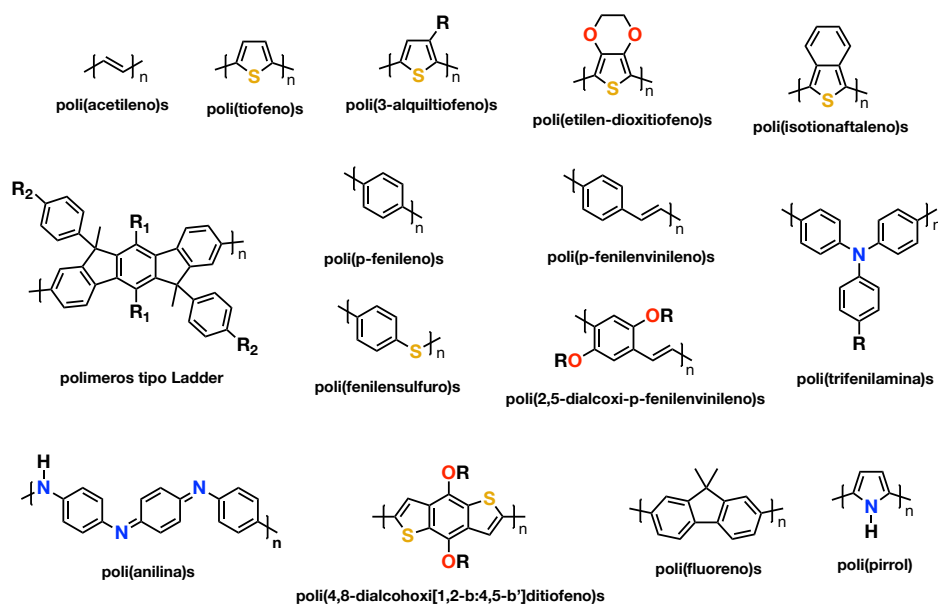


Figura 1. Algunos polímeros conjugados utilizados en aplicaciones optoelectrónicas.

Esta propiedades pueden ser modificadas por la incorporación de grupos laterales y/o espaciadores π -conjugados conteniendo unidades de vinileno, en función de potenciales aplicaciones en optoelectrónica u otras aplicaciones tecnológicas (Figura 2a-d) [16–19]. Estas moléculas pequeñas, como también materiales poliméricos han sido utilizados como capas activas en OLEDs, OSCs y recientemente en diodos poliméricos emisores de luz (PLEDs) o celdas solares poliméricas (PSCs) [17,20,21].

Uno de los aspectos importantes de los polímeros utilizados en optoelectrónica es la modulación de sus propiedades mediante la utilización de monómeros adecuados. Así, la incorporación de grupos alcóxidos de cuatro o más átomos de carbono, ha probado ser una excelente metodología para el diseño estructural de los monómeros y por lo tanto, de las propiedades del material polimérico, donde se ha demostrado que las propiedades ópticas, en derivados de PPVs, pueden ser modificadas por el aumento del tamaño de los grupos alcóxidos (Figura 2d) [20,22].

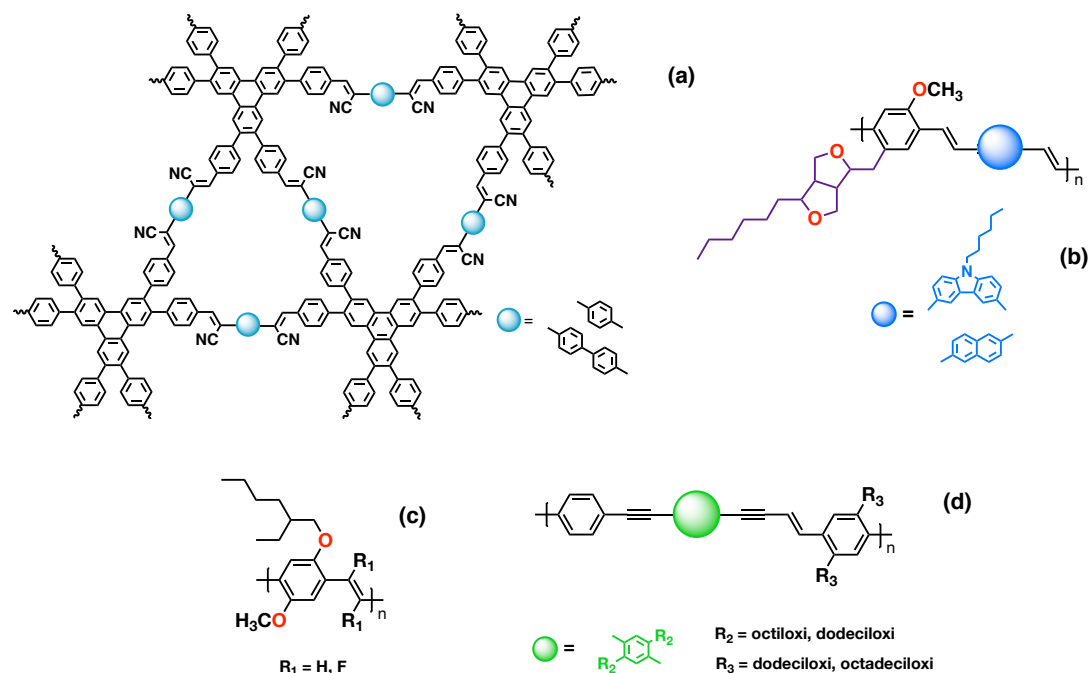


Figura 2. Moléculas y polímeros π -conjugados, derivados de PPV utilizados en dispositivos fotovoltaicos.

Polímeros fotoluminiscentes derivados de isosorbida-PPVs conteniendo grupos naftaleno y carbazol en la cadena principal (Figura 2b), exhibieron formación de películas delgadas estables debido a la presencia del grupo isosorbida con un color de emisión estable desde amarillo-verdoso a verde-amarillo en un dispositivo PLEDs (ITO/capa delgada de polímero/Al), respectivamente. De igual forma, los autores estudiaron el efecto sobre las propiedades ópticas de las diferentes unidades π -espaciadoras [19].

Entre los materiales π -conjugados conteniendo heteroátomos en su estructura y ampliamente estudiados en optoelectrónica, destacan aquellas moléculas pequeñas y polímeros basados en TPA, debido a sus propiedades donador-electrón, transporte de carga y ferromagnetismo, además de presentar una alta solubilidad debido a la naturaleza tetraédrica del grupo TPA (Figura 3) [8,23,24].

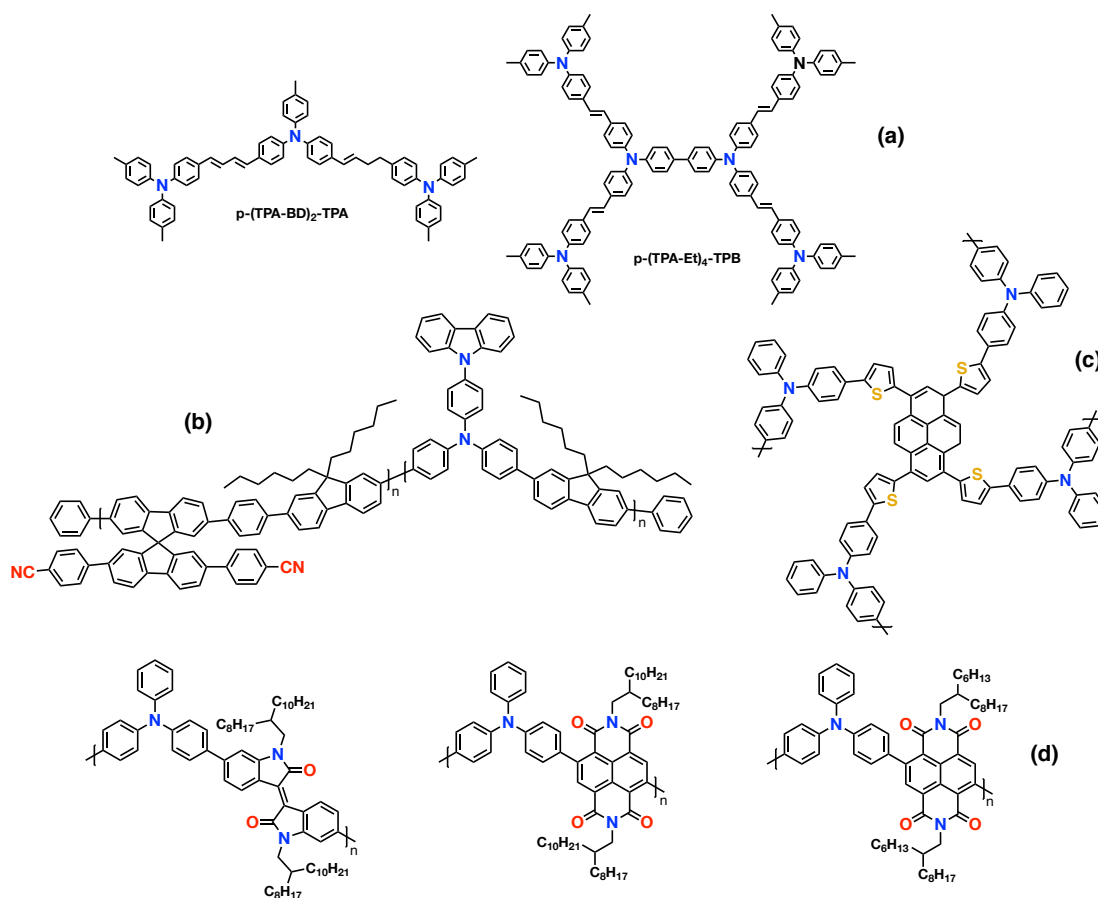


Figura 3. Materiales π -conjugados conteniendo unidades de TPA, a) moléculas pequeñas, b) polímeros conteniendo unidades de fluoreno, carbazol y cianofenilo c) polímeros derivados de tiofeno como HTM y d) co-polímeros para aplicaciones optoelectrónicas.

Debido a estas propiedades, nuevos materiales conteniendo esta unidad han sido estudiados como materiales activos (tintas) para celdas sensibilizadas por colorantes (DSSCs), OSCs (donor/aceptor) y OLEDs (huesped/transportador de cargas) (Figura 3a) [8,24–27]. En moléculas pequeñas, el grupo TPA es incorporado como unidad central, lateral o ambas opciones, con la intención de modular las propiedades finales del material y aumentar la solubilidad de estructuras complejas [23,24,27]. En materiales poliméricos, las unidades TPA son incorporadas como grupos laterales o bloques centrales en los respectivos monómeros [26,28]. Estos nuevos materiales poliméricos basados en TPA han

sido estudiados en el diseño de dispositivos PLEDs, PSCs o polímeros electrocrómicos (ECs) [24,25].

Del mismo modo que en moléculas pequeñas, las unidades de TPA le otorga propiedades similares a los materiales poliméricos, además de una amplia absorción/emisión y actividad redox [26,29]. Adicionalmente, en materiales poliméricos de alto peso molecular o de estructura poco flexible, la incorporación de unidades de TPA permite obtener materiales con alta solubilidad en solventes orgánicos comunes de baja temperatura de ebullición, debido principalmente a la geometría tetraédrica del átomo de nitrógeno, lo cual es un requisito fundamental para la procesabilidad y posibles aplicaciones en nuevos dispositivos optoelectrónicos flexibles. Lo antes mencionado redundaría en la posibilidad de obtener películas delgadas de resistencia mecánica adecuada al uso previsto y bajos costos de producción [27,30,31].

En estos estudios, los sistemas TPA/ π -conjugados representan una alternativa a los OLEDs tradicionales los cuales utilizan PEDOT:PSS (poli(etiléndioxitiófono): poli(estirenosulfonato)) como materiales transportadores de huecos (HTM), debido a que este último presenta inconvenientes en OLEDs flexibles trabajando a altas densidad de corrientes, además de incorporar múltiples capas lo cual dificulta su aplicación a gran escala [27,32]. Diferentes tipos de materiales, conteniendo unidades carbazol-TPA y cianofenilo como grupos atractores, han sido utilizadas en la obtención de materiales para dispositivos PLEDs, donde se observaron bajos voltajes de encendido, alta luminiscencia y eficiencia de corriente de operación (Figura 3b) [25,33,34].

Las OSCs híbridas tipo Perovskitas, son altamente eficientes (cuarta generación) debido a sus excelentes propiedades, donde se incluyen altos coeficientes de absorción molar, amplia capacidad transportadora con

valores de *band gap* modulables y alta movilidad de cargas en dispositivos utilizando PEDOT:PSS como HTM. En estos sistemas, es posible el uso de agentes dopantes para aumentar la movilidad de huecos y reducir los procesos de recombinación en el dispositivo [35]. Sin embargo, al igual que en dispositivos OLEDs, la utilización de PEDOT:PSS resulta en una rápida caída en la eficiencia de la OSCs y alta sensibilidad a la humedad. A esto se debe sumar la inestabilidad química causada por la acidez e insuficiente bloqueo de electrones. Esto obliga a la utilización de nuevos materiales HTM de bajo costo y que permitan mantener la eficiencia del dispositivo en el largo plazo para competir con las celdas solares de silicio tradicionales (Figura 3c) [35]. Adicionalmente, la incorporación de unidades de TPA en conjunto con unidades aceptoras tales como isoindigo (IIG) o diamida naftaleno (NDI) permite la obtención de materiales activos no-planares como alternativa a fulerenos en PSCs, con adecuado transporte de pares electrón/hueco debido al diseño estructural el cual además permite un balance entre eficiencia y procesabilidad adecuada (Figura 3d) [25].

Una de las familias de materiales π -conjugados más estudiadas en electrónica orgánica corresponde a los PThs. Estas estructuras presentan propiedades donadoras o/y aceptoras, entre muchas otras, lo cual los convierten en materiales altamente versátiles. Por esta razón, en las últimas décadas el aumento de reportes de nuevos PThs con diferentes aplicaciones en este campo explicaría el gran interés por parte de la comunidad científica [25,36,37]. Poli(3-hexiltiofeno) (P3HTh) y sus derivados han sido motivos de extensos estudios para aplicaciones en optoelectrónica tales como PLEDs, PSCs, y recientemente han sido propuestos como capacitores para almacenamiento de energía eléctrica [37–39]. En este sentido, P3HTh y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades electrónicas, tales como bajos valores de *band gaps* ($< 1,5$ eV) y amplio rango de absorción del espectro de la luz visible. Debido a sus propiedades ópticas

y electrónicas, este tipo de polímeros son motivo de estudio y optimización por diferentes grupos de investigación para aplicaciones en PSCs como capas activas (Figura 4a-c) [39]. La eficiencia de conversión de energía solar en PThs en las últimas décadas ha alcanzado valores de 13-20%, sólo superado por los dispositivos de cuarta generación (celdas tipo Perovskitas) [40,41].

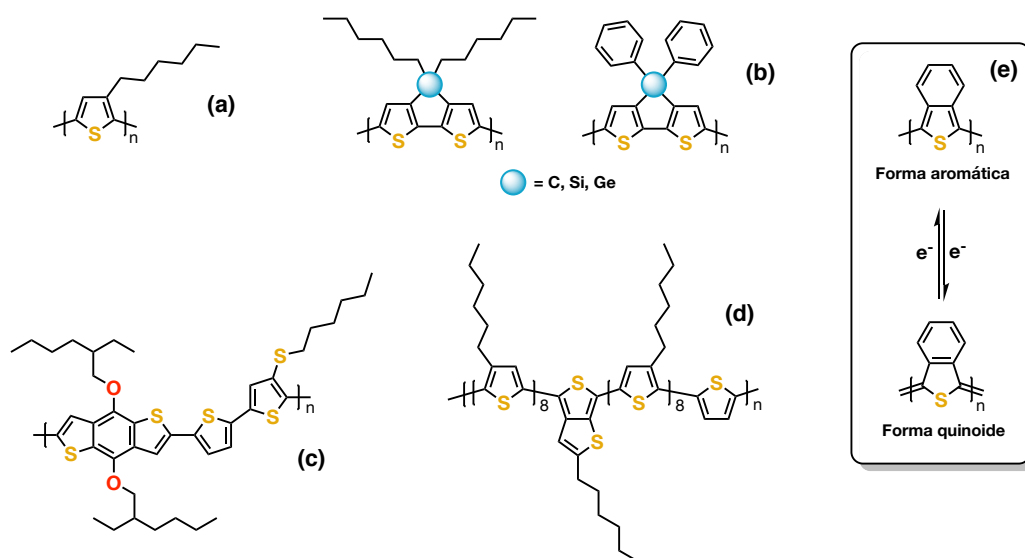


Figura 4. Algunos materiales π -conjugados derivados de PThs, a) P3HTh, b) derivados conteniendo diferentes unidades π -espaciadores (C, Si, Ge), c) derivados de poli(benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófenos), d) poli(alcultiófenos) y e) formación de estructuras quinoideas.

La actual investigación en materiales derivados de PThs y P3HTh está enfocada en el diseño estructural de nuevos polímeros o co-polímeros conjugados del tipo donador-espaciadores π -conjugados-aceptor (D-espaciador π -conjugado-A) [41]. Por medio de la utilización de diferentes espaciadores π -conjugados (Figura 4c), se ha observado que las propiedades y eficiencias pueden ser moduladas. La utilización de unidades benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófenos o tieno[3,4-b]tíofenos permite acceder a múltiples opciones de síntesis y mejores propiedades optoelectrónicas [40,42,43].

Adicionalmente, la utilización de unidades de tiofeno como espaciadores π -conjugados en la cadena principal de nuevos materiales permite lograr una mayor π -conjugación efectiva, lo que lleva a la obtención de valores de absorción y emisión a mayor longitud de onda; requisito para lograr altos desempeños en aplicaciones fotovoltaicas [41,43]. Particularmente, el incremento en la cantidad de unidades tiofeno en la cadena principal, permite una mayor deslocalización electrónica vía formación de estructuras quinoides (Figura 4d), disminuyendo así los valores de *band gaps* y mejorando las propiedades semiconductoras en los materiales [41,44].

En el caso de los materiales diseñados para aplicaciones en electrónica orgánica, la eficiencia de conversión de energía y electroluminiscencia están estrechamente relacionados con las bandas de absorción/emisión, niveles de energía, movilidades de los transportadores de carga, la procesabilidad y finalmente con su estabilidad morfológica en estado sólido bajo condiciones de uso [43–46].

Los PAZs representan un tipo de materiales π -conjugados también conocidos como polímeros base de Schiff o poli(imina)s, que presentan grupos imino ($\text{HC}=\text{N}$) a lo largo de las cadenas poliméricas. Los PAZs presentan propiedades similares respecto de otros polímeros conjugados (Figura 1), donde los grupos imino y vinileno ($\text{HC}=\text{CH}$) son considerados isoelectrónicos, lo cual lleva a que sus propiedades ópticas y electrónicas sean similares [21,47]. De igual forma que la mayoría de los polímeros conjugados, los PAZs presentan propiedades ópticas y electrónicas similares, además destacan como materiales con altas estabilidades térmicas y mecánicas [47–49].

Estos polímeros han sido estudiados como materiales para aplicaciones optoelectrónicas tales como capas activas o complementarias para PLEDs y PSCs, desarrollo de TFTs, dispositivos-sensores ECs, aplicaciones como

cristales líquidos, soportes para catalizadores heterogéneos y electrodos para baterías de iones de litio [50–53]. Actualmente, el explosivo aumento en investigación y desarrollo de dispositivos fotovoltaicos del tipo Perovskitas ha impulsado la búsqueda de materiales para aumentar y dar estabilidad a este tipo de dispositivos optoelectrónicos. En este sentido, la utilización de PAZs como materiales HTM en celdas de tipo Perovskitas ha sido propuesto por Gawlinska y col., reportando el uso de PAZs conteniendo unidades de tertiofeno con grupos 3,3-dimetoxibenzidina y fluoreno en la cadena principal (Figura 5a) [51].

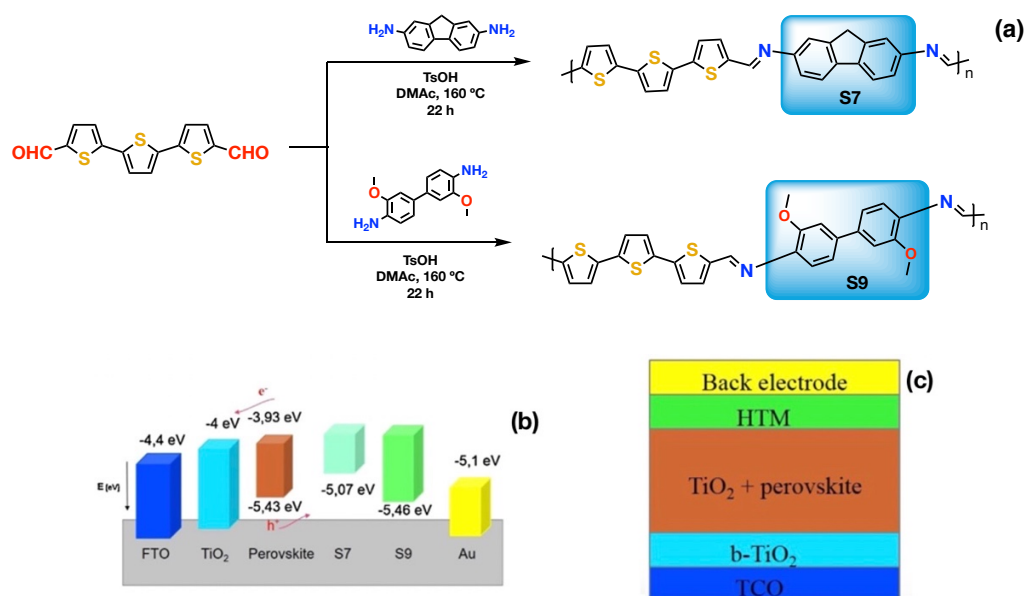


Figura 5. Aplicación de PAZs π -conjugados en una celda solar de Perovskita. a) estructura de PAZs y b) diagrama de energía y c) estructura de celda Perovskita utilizada.

El diseño estructural de los PAZs permite modular las propiedades electrónicas y promover los procesos de transporte de huecos para la generación de fotocorriente en el dispositivo (Figura 5b). La celda solar, utilizando la configuración normal de una celda Perovskita (cátodo/HTM(PAZs)/TiO₂:Perovskita/TiO₂/TCO), alcanzó 6,9% de eficiencia

de conversión (Figura 5c). Este valor, reportado por Gawlinska, si bien es bajo en comparación con el uso de HTM tales como spiro-OMeTAD (2,2,7,7-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamina)-9,9-spirobifluoreno), significa una alternativa real para resolver ciertas desventajas como la baja estabilidad ambiental, sensibilidad a la luz UV, oxígeno y humedad que presentan este tipo de celdas solares [51,54]. Adicionalmente, este tipo de materiales para HTM podrían ser una alternativa menos costosa a la utilización de derivados de spiro-OMeTAD o PEDOT:PSS, sin mencionar que este último provoca la degradación de la estructura cristalina de la Perovskita disminuyendo la vida útil de los dispositivos [51,55].

Materiales poliméricos basados en trifenilamina-PAZs han sido estudiados en dispositivos optoelectrónicos y electrocrómicos debido a que presentan fluorescencia, ferromagnetismo, actividad redox y transportadores de carga; estos se han empleado en aplicaciones como PSCs, PLEDs, quimiosensores y electrodos para baterías de polímero-ion litio [8,29,30,47]. Las propiedades foto- y electro-químicas de diferentes compuestos como moléculas pequeñas y polímeros basados en TPA han sido motivo de investigación en electrónica orgánica para posibles aplicaciones en dispositivos OLEDs [56].

La Figura 6 muestra una serie de PAZs sintetizados a partir de 2,5-bis(hexiloxi)tereftaldehído y diferentes diaminas-TPA. Estos materiales presentaron alta solubilidad y electrocromismo reversibles al ser inmovilizados por grupos siloxanos sobre vidrio ITO. Los procesos de oxidación-reducción en las películas delgadas inmovilizadas mostraron un cambio de color reversible con alta eficiencia, siendo ésta una adecuada metodología para aplicaciones de capas delgadas en optoelectrónica o materiales sensores [8,23].

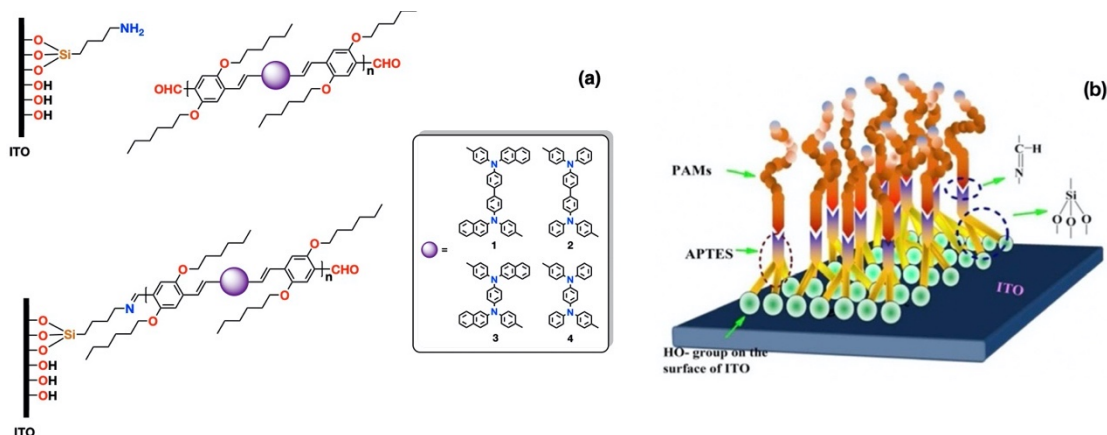


Figura 6. Trifenilamina-PAZs inmovilizados sobre electrodos de ITO mediante grupos siloxano para la obtención de películas delgadas.

La incorporación de unidades de TPA en las cadenas de PAZs, permite aumentar la solubilidad de los polímeros en solventes orgánicos comunes, permitiendo la formación de películas delgadas estables, las cuales pueden retener las altas estabilidades térmicas conferidas por los grupos imino (Figura 7). Asimismo, los TPA-PAZs presentan propiedades electrocrómicas reversibles, estables y posibilitan la preparación de dispositivos a gran escala y rapidez por medio de procesos rollo a rollo [8,30].

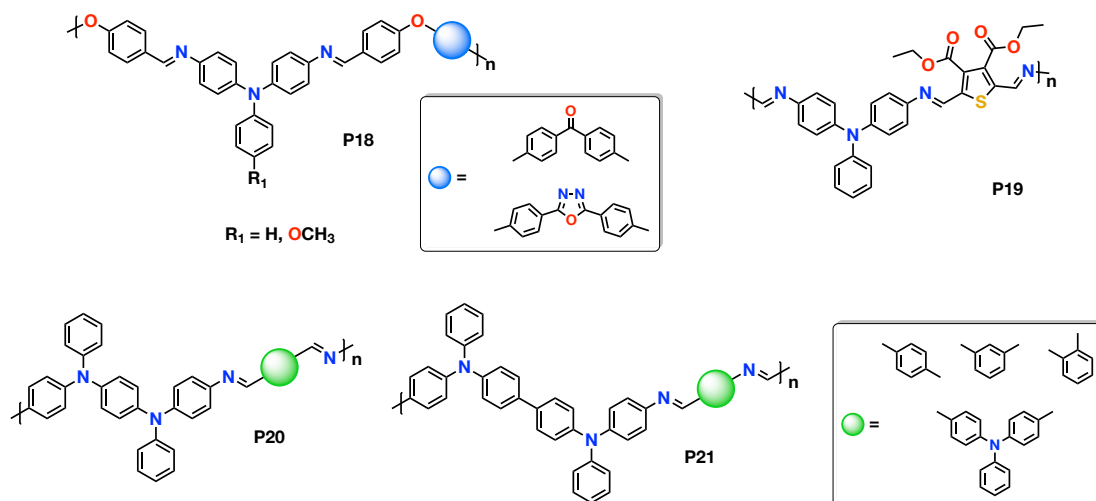


Figura 7. PAZs π -conjugados solubles basados en la unidad de TPA.

Recientemente, la incorporación de átomos de silicio en moléculas pequeñas y también en polímeros ha sido motivo de investigación como materiales activos para aplicaciones en optoelectrónica, membranas para separación de gases y preparación de materiales porosos (Figura 8) [57–61]. De esta forma, polímeros conteniendo átomos de silicio en forma de núcleos centrales o grupos laterales de tetrafenilsilano (TPS) se han convertido en una atractiva opción para el diseño de nuevos materiales que reemplacen los derivados de fullereno en PSCs. Así, la incorporación de formas tetraédricas-3D, disminuyen la cristalinidad del material y aumentan la eficiencia de conversión [58,62].

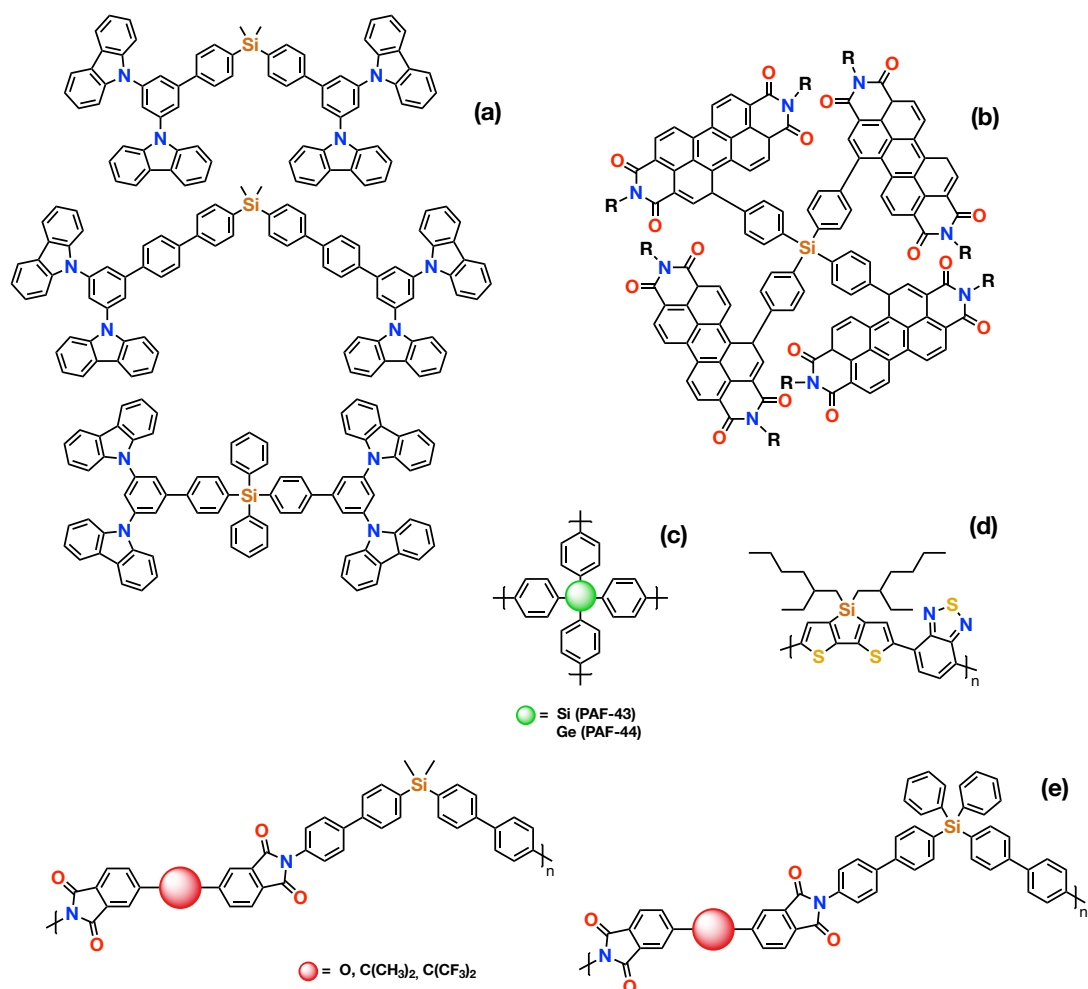


Figura 8. Moléculas pequeñas y polímeros π -conjugados conteniendo unidades TPS o dimetilsilano (DMS; $-(\text{CH}_3)_2\text{SiPh}_2-$).

Estos materiales también han sido investigados como huéspedes en dispositivos PLEDs debido a los altos valores de *band gaps* ($< 2,5$ eV), evidenciando un adecuado nivel energético de tripletes, en conjunto con una alta eficiencia cuántica [63]. Los núcleos TPS, debido a la presencia de enlaces δ -Si, interrumpen la π -conjugación, llevando a la obtención de valores de *band gaps* altos y procesos de emisión con elevados valores de energía de tripletes. A este análisis, se debe agregar que estos materiales presentan alta estabilidad electroquímica, térmica y morfológica con excelente formación de películas delgadas [61,64]. La geométrica no-planar tetraédrica retorcida de la unidad TPS confiere a los materiales una supresión efectiva de las interacciones intramoleculares aumentando la procesabilidad debido a una mayor solubilidad. Esto es importante para el desarrollo de técnicas de bajo costo tales como métodos de *spin-coating* o impresiones *ink-jet* en aplicaciones a gran escala como alternativa a los sistemas de deposición a ultra vacío [59,64–67]. El aumento de la solubilidad, sería consecuencia de la presencia de las unidades TPS, potenciado por la naturaleza polar del enlace silicio-carbono [68].

La búsqueda de nuevos materiales capaces de emitir luz blanca, de color azul o verde ha sido explorada con la utilización de unidades de TPS en los polímeros fosforescentes emisores de luz (PHOLEDs) o polímeros emisores azules de luz (blue-PLEDs), debido a la utilización de los decaimientos tripletes que presentan [66,68]. Por otro lado, la incorporación de metales en PAZs en forma de complejos de coordinación permite obtener materiales con nuevas funcionalidades y aplicaciones tanto en optoelectrónica como en el campo de la catálisis heterogénea. Materiales como tris-(8-hidroxiquinolin)-PAZs han sido ampliamente estudiados como agentes electroluminiscentes o transportadores de carga en dispositivos PLEDs [69].

La utilización de bases de Schiff y PAZs para la obtención de nuevos complejos de coordinación, debido al carácter quelante del grupo imino, ha provocado que hayan sido estudiados como soporte para catalizadores heterogéneos orientados a la obtención de compuestos de interés industrial a partir de CO_2 [70,71]. Recientemente, el aumento de los gases de efecto invernadero y en específico el CO_2 , ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías para su captura, conversión y reutilización en procesos de interés industrial.

En este sentido, la reacción de cicloadición de CO_2 a epóxidos ha sido ampliamente estudiada, representando una ruta para la obtención de carbonatos cíclicos, los cuales son materias prima para la preparación de otros compuestos de interés tales como electrolitos para el desarrollo de baterías de litio [72]. A escala industrial, la cicloadición de CO_2 utilizando epóxidos requiere de altas presiones de gas y catalizadores metálicos, lo cual aumenta los costos del proceso [73,74]. Debido a estos inconvenientes, en los últimos años se ha volcado la atención al desarrollo de nuevos catalizadores para la obtención de carbonatos cíclicos a menores presiones, utilizando materiales poliméricos soportando metales como catalizadores y recientemente mediante la utilización de líquidos iónicos [72,75]. Las moléculas pequeñas conteniendo grupos imino, PAZs y líquidos iónicos benzoimidazolio bifuncionales han sido estudiados como soporte para catalizadores metálicos para la cicloadición de CO_2 a epóxidos (Figura 9). Compuestos bases de Schiff y PAZs obtenidos a partir de precursores derivados de piridina han resultado ser materiales insolubles, los cuales permiten la preparación de catalizadores heterogéneos (Figura 9c,d) [72,76].

Por otro lado, los PAZs con alto contenido aromático han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y cierto grado de conductividad, y han sido utilizados en dispositivos optoelectrónicos [77–79].

Sin embargo, recientemente PAZs con cierto grado de porosidad han sido estudiados como sistemas catalíticos en fase heterogénea debido, principalmente, a la posibilidad de anclar metales por medio de la capacidad ligante de los átomos de nitrógeno y a la alta rigidez estructural otorgada por el enlace imino. Esto permite obtener materiales altamente insolubles en solventes orgánicos comunes, debido al alto grado de reticulación o entrecruzamientos que da origen a la formación de redes porosas [80,81].

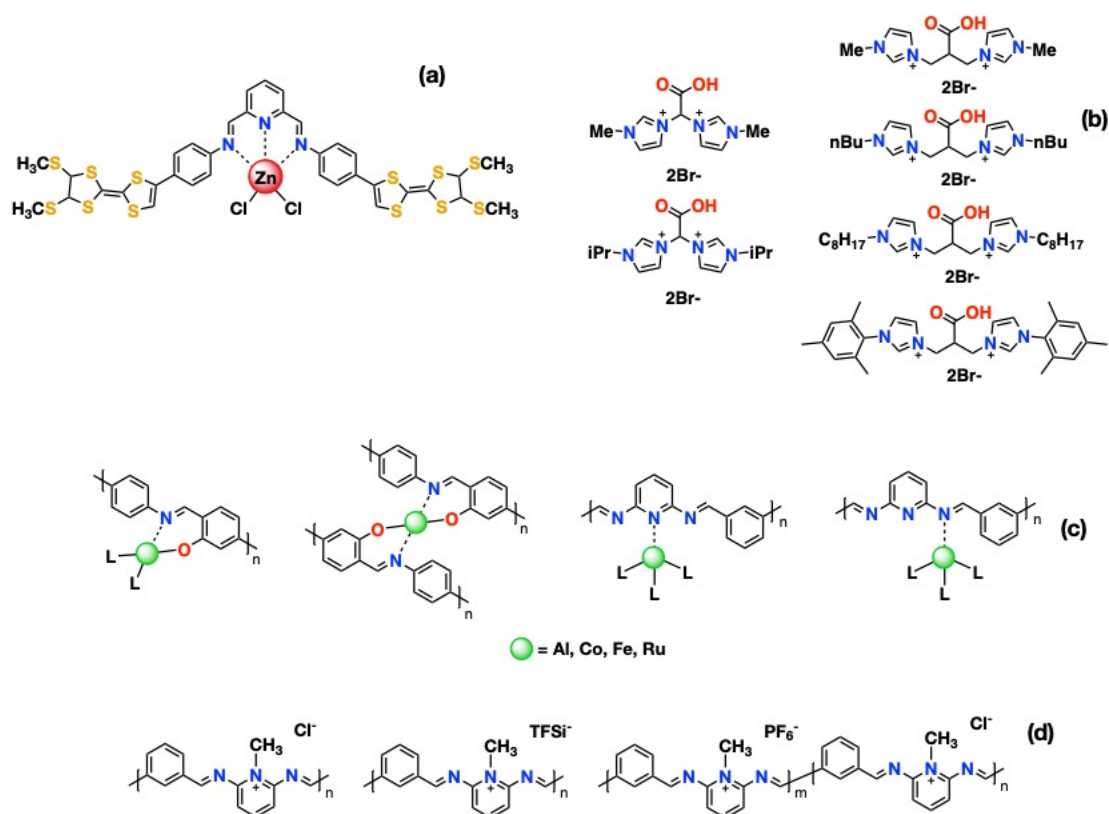


Figura 9. Materiales derivados de piridina utilizados como soporte para catalizadores heterogéneos. a) moléculas pequeñas conteniendo grupos imino y grupos benzoimidazolio, b) PAZs conteniendo unidades bis(imino)piridina y c) PAZs líquidos iónicos conteniendo unidades bis(imino)piridina.

Recientemente, se han reportado PAZs porosos modificados incorporando núcleos metálicos de cobre e iridio para la obtención de catalizadores heterogéneos para reacciones de hidrogenación y ciclopropanación,

respectivamente [81]. Del mismo modo, se han reportado redes poliméricas porosas insolubles del tipo Pd-PAZs para reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki, reacciones en cascada enantioselectivas y para la producción electrocatalítica de hidrógeno en fase heterogénea [82,83].

Asimismo, la utilización de unidades de bis(imino)piridina ha sido estudiada recientemente en PAZs como unidades ligando tridentados para la coordinación de núcleos metálicos del tipo “pinza” los cuales, debido a la fuerza del ligando, previene la lixiviación del núcleo metálico de la red polimérica de manera efectiva, aumentando la efectividad catalítica del sistema en procesos de reciclado [80]. Asimismo, la incorporación de diferentes núcleos metálicos tales como hierro, cromo y cobalto se ha llevado a cabo en PAZs porosos conteniendo unidades de bis(imino)piridina para la obtención de catalizadores heterogéneos para reacciones de cicloadición de CO₂ a epóxidos para obtener carbonatos cíclicos [84,85].

En este sentido, la porosidad en catalizadores heterogéneos puede ser obtenida a partir de la combinación de monómeros difuncionales con tri- o tetra-funcionales [81,84–86]. Habitualmente, los materiales poliméricos obtenidos a partir de dos monómeros difuncionales no exhiben porosidad ya que dan lugar a polímeros lineales. Pese a esto, recientemente se han reportado PAZs conteniendo unidades de bis(imino)piridina, los cuales han sido preparados a partir de dos monómeros difuncionales con patrón de *m*-disustitución el cual permite la formación de polímeros con estructura retorcida. Esta particularidad estructural, previene el empaquetamiento de las cadenas poliméricas con la cual se pueden obtener polímeros con cierto grado de porosidad [76,84].

Actualmente, la utilización de grupos TPS en bases de Schiff o PAZs aromáticos ha sido explorada debido a las propiedades foto-electroquímicas,

líquidos cristalinos y aplicaciones en permeabilidad a ciertos gases [87]. Poli(siloxan-éter-azometino)s (Figura 10a) han sido estudiados como líquidos cristalinos, en donde el grupo siloxano permite lograr materiales con bajas temperaturas de transición vítreas (T_g), alta solubilidad y baja permeabilidad a ciertos gases de intereses industrial y medioambiental. En estos materiales, es posible la reducción de la cristalinidad sin perder las propiedades de líquidos cristalinos [88].

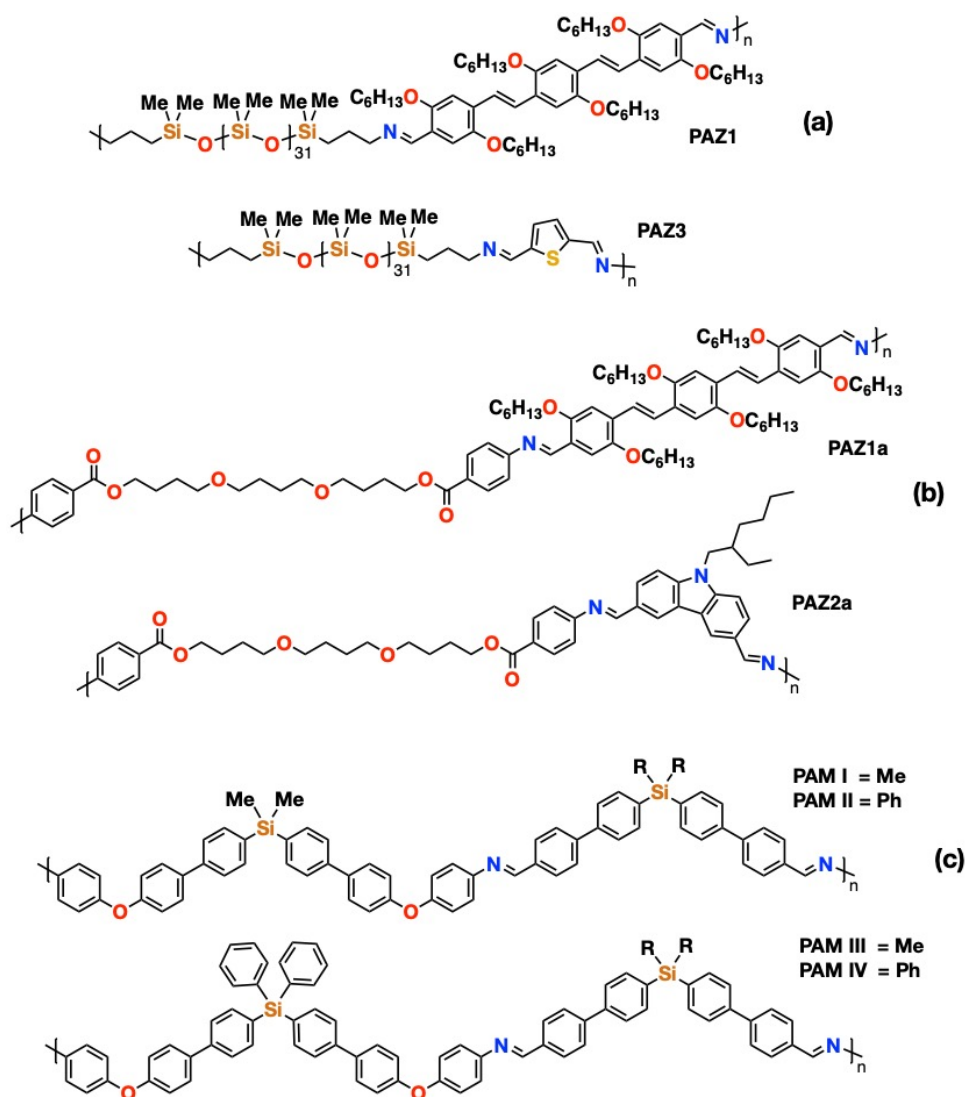


Figura 10. PAZs con sistemas π -conjugados conteniendo grupos TPS, a) poli(siloxan-azometino)s, b) poli(imino-éster)s y c) poli(éter-azometino)s.

En las últimas décadas, la incorporación de unidades TPS en nuevos materiales para aplicaciones avanzadas ha ido en aumento, siendo una excepción la incorporación de TPS y/o núcleos DMS en PAZs [58,59,61,64]. En la literatura es posible encontrar algunos reportes de PAZs aromáticos conteniendo unidades de TPS/DMS, los cuales han sido obtenidos a partir de diaminas o dialdehídos sililados (Figura 10c) [65,89–91].

Los PAZs aromáticos son obtenidos a partir de diaminas y dialdehídos aromáticos mediante policondensación en disolución a alta temperatura donde se utilizan solventes polares y polares apróticos en conjunto con agentes desecantes como CaSO_4 anhidro [47,48,90]. En muchos casos, un medio levemente ácido (pH 5) es requerido para activar los grupos carbonilos y en conjunto con los agentes desecantes obtener PAZs de mayor peso molecular [50,89,90]. La obtención de PAZs también puede ser lograda mediante polimerización oxidativa de monómeros con unidades oxidables terminales, tales como anillos tiofeno, pirrol o grupos naftalenos utilizando agentes oxidantes como sales de persulfato y hierro(III) y también mediante electropolimerización [28,50,92,93]. La polimerización oxidativa sigue siendo menos utilizada en relación con la policondensación, debido a los procesos necesarios de purificación posteriores a fin de eliminar agente oxidante remanente, lo cual puede llevar a la hidrólisis del PAZ obtenido. Sin embargo cuando un exceso de agente oxidante es utilizado es posible la obtención de polímeros dopados (*p*-dopaje), formándose estructuras quinoides que pueden tener interesantes propiedades ópticas y electrónicas [41,44,94]. Estos PAZs han mostrado altas estabilidades térmicas y en algunos casos, a pesar de su naturaleza lineal, han mostrado solubilidades en solventes orgánicos comunes.

Adicionalmente, las propiedades ópticas, electrónicas y la capacidad de formación de películas delgadas estables de estos materiales, permiten

posibles estudios y mejoras en el diseño de este tipo de polímeros aromáticos π -conjugados. Sin embargo, a pesar de estas excelentes propiedades, se observa una procesabilidad reducida, derivada de una baja solubilidad en solventes orgánicos comunes. A esto se suma, en algunos casos, altas temperaturas de transición vítrea y de fusión, lo cual limita sus aplicaciones [28,47,92,95]. En este sentido, el alto contenido aromático de las cadenas poliméricas, el incremento de las interacciones π y el aumento de las fuerzas de empaquetamiento entre ellas, son las causantes de la baja procesabilidad de estos materiales, lo cual se ve potenciado negativamente por la rigidez aportada por el grupo imino [47,49,90]. Así, la incorporación de grupos oxíeter, sulfuroéter, metilenos y sulfonas en las cadenas de los PAZs ha sido abordada como una metodología para resolver los problemas de solubilidad mencionados [47,51,65]. Otra estrategia para aumentar la solubilidad de los PAZs conlleva la introducción de centros de asimetría por medio de anillos aromáticos *meta*-sustituídos en los monómeros, utilización de grupos con geometría tetraédrica, tal como presenta la unidad TPA y la incorporación de cadenas alquílicas como elementos laterales de las cadenas poliméricas principales. De esta forma, las interacciones intra- e inter-moleculares son reducidas, lo que permite una mayor solvatación de las cadenas poliméricas y por tanto una mejor procesabilidad [8,27,51,59,88,96].

En este contexto, este trabajo de tesis se orientó a la síntesis, caracterización y proposición de posibles aplicaciones para nuevas series de oligoAZs y PAZs obtenidos a partir de monómeros diamina y dialdehídos los cuales contienen núcleos TPS en su estructura, además del uso de monómeros conteniendo unidades de TPA, tiofeno y piridina. Estas nuevas series de materiales π -conjugados fueron caracterizadas estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas y sus propiedades ópticas, electrónicas, estabilidad térmica y pesos moleculares fueron determinadas con la finalidad de proponer posibles aplicaciones en electrónica orgánica o como catalizadores heterogéneos.

1.2 Hipótesis

Monómeros conteniendo núcleos tetrafenilsilano, trifenilamina, tiofeno y piridina permitirán la obtención de series de oligo- y poli(azometino)s aromáticos de alta estabilidad térmica, algunas solubles y otras insolubles en solventes orgánicos comunes de acuerdo con el contenido aromático y los detalles estructurales particulares de la unidad repetitiva formada. Los materiales solubles presentarán adecuadas propiedades optoelectrónicas para posibles aplicaciones en el campo de la electrónica orgánica, esto en función del grado de conjugación alcanzado en las cadenas. Por otro lado, los materiales insolubles conteniendo unidades de piridina, podrán ser utilizados como soporte de catalizadores heterogéneos para la conversión de CO₂ a carbonatos cíclicos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevas series de oligo- y poli(azometino)s conteniendo núcleos de tetrafenilsilano en conjunto con unidades de trifenilamina, tiofeno y piridina, estableciendo relaciones entre diseño estructural y sus propiedades a fin de proponer posibles aplicaciones en electrónica orgánica o catálisis heterogénea.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar, mediante reacciones previamente reportadas o con modificaciones y caracterizar estructuralmente compuestos precursores sililados o no sililados (**P₁₋₈**).
2. Sintetizar, mediante reacciones previamente reportadas o con modificaciones y caracterizar estructuralmente los monómeros con núcleos TPS (**M₁₋₉**).
3. Sintetizar, caracterizar estructuralmente y evaluar la solubilidad de las nuevas series de oligo- y poli(azometino)s preparados a partir de los diferentes monómeros sililados, no sililados y comerciales propuestos.
4. Determinar propiedades térmicas y pesos moleculares para las diferentes series de oligo- y poli(azometino)s
5. Determinar propiedades ópticas y electrónicas de las diferentes series de oligo- y poli(azometino)s, proponiendo posibles candidatos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.
6. Sintetizar, estudiar y evaluar la actividad catalítica de poli(azometino)s conteniendo unidades de piridina como soportes de catalizadores heterogéneos en la reacción de cicloadición de CO₂ a epóxidos para obtener carbonatos cíclicos.

2. Experimental

2.1 Mediciones y caracterizaciones

Los espectros de FT-IR fueron adquiridos en equipos Bruker VECTOR 22, Perkin-Elmer 1310 Spectrophotometer y Perkin-Elmer RX-1 Instrument, usando pastillas de KBr o en un JASCO FT-IR 4200 Spectrometer equipado con accesorio JASCO ATR PRO-450S. Las temperaturas de fusión no corregidas fueron obtenidas en un equipo SMP3 Stuart Scientific. Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{29}Si en disolución fueron obtenidos en equipos Bruker Avance-300 y Avance III HD-400, utilizando solventes como acetona- d_6 , CDCl_3 o $\text{DMSO}-d_6$. Tetrametilsilano (TMS) fue usado como estándar interno ($\delta = 0$ ppm). Los espectros de ^{13}C RMN en estado sólido fueron registrados en un Bruker 400 AVANCE III WB Spectrometer 9.40 T. Análisis elementales de precursores, monómeros, polímeros y complejos de coordinación fueron realizados en equipos LECO CHNS-932 Elemental Analyzer y Thermo Finnigan Flash EA 1112 Equipment. Los estudios de espectroscopia UV-vis fueron realizados en equipos Perkin-Elmer Lambda 35UV/VIS Spectrometer y Perkin-Elmer Lambda XLS+ Spectrometer. Las medidas de fluorescencia fueron realizadas en un equipo Jasco FP-6200 Spectrofluorometer. Los estudios térmicos fueron conducidos en un analizador termogravimétrico (TGA) Mettler Toledo TGA/SDTA 851 a una velocidad de escaneo de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. Los estudios de Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC) fueron realizados en un equipo Mettler Toledo DSC821 a velocidades de calentamiento y enfriamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente. La determinación de pesos moleculares fue realizada mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) en un equipo Wyatt Technology Dawn EOS HPLC equipado con un detector de índice de

refracción diferencial Optilab DSP, usando THF como eluyente a un flujo de 1,0 mL/min a 25 °C y calibrado con una serie de estándares de poli(estireno) *mono*-disperso. Las muestras (2,5 mg/L en THF) fueron previamente filtradas por medio de un filtro de nylon de a 0,45 µm. Experimentos de Voltametría Cíclica (CV) fueron realizados en equipos BASI Epsilon Electrochemical Workstation y CH Instrument 760E Electrochemical Analyzer utilizando una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizaron discos de carbón vítreo y platino, electrodo Ag/Ag⁺ como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo, siendo calibradas las mediciones en contra de la copla rédox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc⁺). Las mediciones fueron realizadas en disolución de 0,1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu₄N⁺PF₆⁻, TBAHFP) en diclorometano (DCM) o acetonitrilo (ACN) como electrolito soporte. Algunas muestras fueron depositadas sobre electrodos de trabajo mediante *drop-casting*. Todas las mediciones fueron realizadas a una velocidad de escaneo de 100 mV/s, siendo realizada una purga previa con N₂. La cuantificación de metal en los complejos de coordinación PAZ-metal fue realizada mediante Fluorescencia de Rayos X de Reflexión Total (TRXF) en un equipo S2 PicoFox Bruker Spectrometer. Los ensayos catalíticos fueron realizados en un reactor Picoclave Büchi Glass Reactor de 10 mL y el seguimiento de la reacción se llevó a cabo en un equipo de Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas (GC-MS) HP 5890 series.

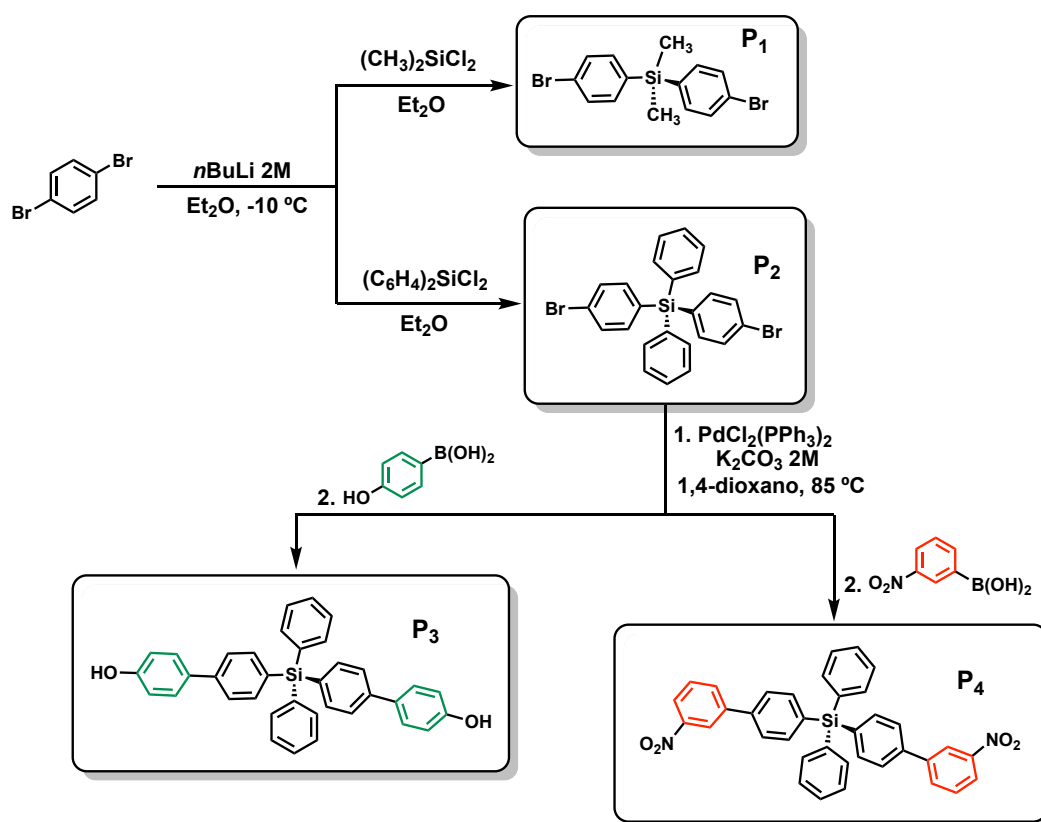
2.2 Materiales y reactivos

Ácido *p*-toluensulfónico monohidrato (TsOH), benzofenona, 4-bromo-*N,N*-bis(trimetilsilil)anilina, 1,4-dibromobenceno, α,α'-dibromo-*p*-xileno, *n*-butilitio 2 M en ciclohexano, *terc*-butóxido de potasio, catalizador Pd/C 10% p/p, diclorodifenilsilano, diclorodimetilsilano, *p*-fenilendiamina, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP), dimetilacetamida anhidra, 4-dimetilaminopiridina,

Raney nickel activado, tereftaldicarboxaldehído y trifenilfosfina fueron adquirido de Sigma-Aldrich. Ácido 4-aminofenilborónico pinacol éster, ácido 4-formilfenilborónico, ácido 4-hidroxifenilbórico, ácido 3-nitrofenilbórico, 1-(benciloxi)-4-bromobenceno, bis(4-formilfenil)fenilamina, carbonato de cesio, cloruro de bis(difenilfosfina)paladio(II), 4-fluoronitrofenol, 2,6-piridindicarboxaldehído, sulfato de calcio anhidro, tetrakis(trifenilfosfina) de paladio(0) y 2,5-tiofendicarboxaldehído fueron comprados en AK Scientific. Acetona, acetona-d₆, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, *tert*-butanol, carbonato de potasio, celita, cloroformo, cloroformo-d, diclorometano, cloruro de estaño(IV) dihidratado, 1,4-dioxano, etanol, éter etílico, *n*-hexano, hidrato de hidracina (80% p/p), hidróxido de sodio, metanol, *N,N*-dimetilformamida anhidra, dimetilsulfóxido, dimetilsulfóxido-d₆, silica gel, sulfato de magnesio anhidro, tetrahidrofurano y tolueno fueron obtenidos desde Merck S.A. Cloruro de calcio anhidro fue adquirido de JT Baker. [2,2'-Bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído fue comprado en TCI America. Todos los reactivos y solventes fueron utilizados sin purificación previa. Sólo tetrahidrofurano y éter etílico fueron secados sobre sodio y destilados utilizando benzofenona como indicador previo a su utilización.

2.3 Síntesis de precursores

La metodología sintética para la obtención de los precursores **P**₁₋₄ es resumida en el Esquema 1. Los precursores bis(4-bromofenil)dimetilsilano (**P**₁) y bis(4-bromofenil)difenilsilano (**P**₂) fueron obtenidos a partir de 1,4-dibromobenceno [97,98]. Los precursores bis(4'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**P**₃) y bis(3'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**P**₄) fueron obtenidos a partir de **P**₂ acorde a previos reportes [59,89,96].



Esquema 1. Metodología sintética para la obtención de los precursores **P**₁₋₄.

2.3.1 Bis(4-bromofenil)di-R-silano (**P**_{1,2})

En un balón de tres bocas de 250 mL con atmósfera de nitrógeno, 1,4-dibromobenceno (10 g, 42,39 mmol) y éter etílico seco (150 mL) fueron adicionados. La disolución fue enfriada hasta $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y $n\text{-BuLi}$ 2 M en ciclohexano (21,3 mL, 42,39 mmol) fue añadido lentamente. La mezcla de reacción fue mantenida a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se adicionó lentamente una disolución de diclorodiorganosilano (21,20 mmol en 20 mL de éter etílico). La mezcla de reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y luego fue agitada por 12 h. La mezcla de reacción fue diluida con éter etílico (100 mL) y luego lavada con agua (200 mL, dos veces), la fase orgánica fue secada sobre MgSO_4 anhidro. Luego de filtrar, el solvente fue removido bajo presión reducida obteniéndose

un aceite incoloro el cual fue vertido sobre metanol. El producto fue obtenido como un sólido de color blanco.

Bis(4-bromofenil)dimetilsilano (P₁)

Rendimiento: 65%. T.F. (°C): 73-74. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3067, 3046, 3031, 3011 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2960 $\nu(\text{C-H alif.})$ 1566 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1373 $\nu(\text{C-Si, arom.})$, 1253 $\nu(\text{C-Si, alif.})$, 832 $\gamma(\text{para-subst.})$, 500 $\gamma(\text{C-Br})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,50 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 7,35 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 0,55 (s, 6H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 136,56; 135,82; 131,23; 124,38; -2,42. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -7,01. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Si}$ (370,16 g/mol): C, 45,43%, H, 3,81%. Exp.: C, 45,39%, H, 3,79%.

Bis(4-bromofenil)difenilsilano (P₂)

Rendimiento: 59%. T.F. (°C): 165-166. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3065 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1566-1472 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1426-1107 $\nu(\text{C-Si, arom.})$, 1064 $\nu(\text{C-Br})$, 727 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,55 (d, $J = 7,9$ Hz, 8H), 7,42 (m, 10H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 137,97; 136,37; 133,16; 132,81; 131,37; 130,16; 128,25; 125,13. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,04. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Si}$ (494,30 g/mol): C, 58,32%, H, 3,67%. Exp.: C, 58,26%, H, 3,61%.

2.3.2 Bis(4'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (P₃)

En un balón de dos bocas de 250 mL, **P₂** (6,68 g, 13,51 mmol), ácido 4-hidroxifenilborónico (4,66 g, 33,78 mmol) y cloruro de bis(difenilfosfina)paladio

(II) (0,40 g, 0,57 mmoles) fueron suspendidos en 1,4-dioxano (45 mL), adicionándose lentamente una solución acuosa de K_2CO_3 2 M (45 mL). La mezcla de reacción fue calentada a 85 °C durante 12 h, posteriormente fue enfriada y luego se le añadió 100 mL de agua, agitando por 30 min. Luego de filtrar a vacío, el sólido resultante fue disuelto en una mezcla de etanol/cloroformo (100 mL, 1:1 v/v) y luego se filtró a vacío sobre celita. El sobrenadante fue concentrado hasta la obtención de un aceite de color café, el cual fue disuelto en cloroformo y añadido sobre *n*-hexano para obtener un sólido de color café-pálido. Finalmente, este sólido fue filtrado y secado en estufa a vacío a 60 °C.

Rendimiento: 88%. T.F. (°C): 159-164. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3350 ν (O-H), 3066, 3045, 3017 ν (C-H, arom.), 1519 ν (C=C, arom.), 1427 ν (Si-C, arom.), 1240, 1166 ν (C-O, arom.), 815 γ (*para*-subst.). RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ ppm: 7,62 (d, J = 7,0 Hz, 8H), 7,54 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 7,47 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,42 (d, J = 7,0 Hz, 2H), 7,38 (d, J = 6,7 Hz, 4H), 6,89 (d, J = 8,1 Hz, 4H), 5,11 (s, 2H). RMN ^{13}C (101 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: 155,41; 141,78; 136,87; 136,42; 134,35; 133,48; 132,21; 129,62; 128,38; 127,92; 126,10; 115,77. RMN ^{29}Si (79 MHz, $CDCl_3$) δ ppm: -14,46. Anal. Elem. Calc. para $C_{36}H_{28}O_2Si$ (520,70 g/mol): C, 83,04%, H, 5,40 %. Exp.: C, 82,98%, H, 5,37%.

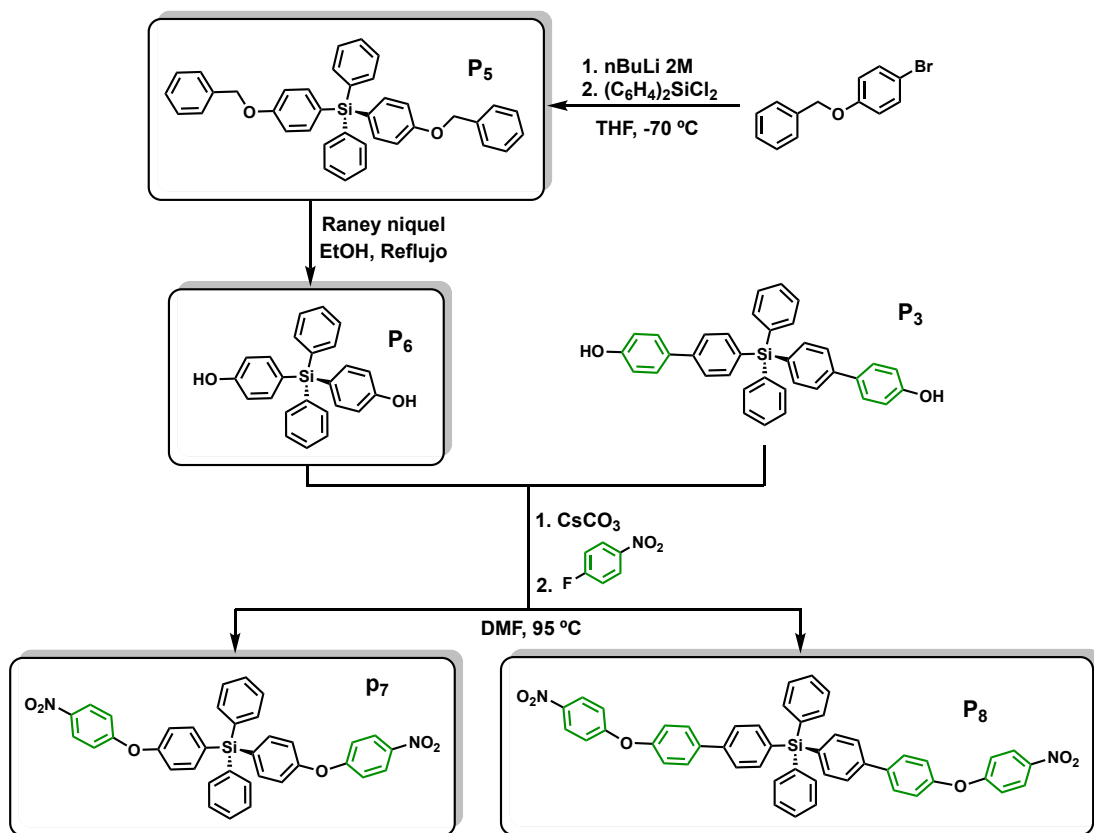
2.3.3 Bis(3'-nitro-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (P₄)

En un balón de dos bocas de 250 mL, **P₂** (1,34 g, 2,70 mmol), ácido 3-nitrofenilborónico (1,28 g, 6,75 mmol) y cloruro de bis(difenilfosfina)paladio (II) (0,15 g, 0,21 mmoles) fueron suspendidos en 1,4-dioxano (12 mL), adicionándose una solución acuosa de K_2CO_3 2 M (12 mL) y la mezcla de reacción fue calentada a 95 °C durante 15 h. La mezcla de reacción fue enfriada y luego se adicionó agua (50 mL), se agitó por 30 min y se filtró a

vacío. El sólido fue calentado a reflujo en metanol (100 mL) por 2 h y luego se filtró a vacío y se secó en estufa a 60 °C. El sólido fue purificado mediante columna cromatográfica rellena con gel de sílice, usando una mezcla de *n*-hexano/THF (2:1 v/v) como eluyente. El producto fue obtenido como un sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 70%. T.F. (°C): 177-179. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3065, 3016 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1529, 1340 $\nu(\text{N-O})$, 1420 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1106 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1240, 1166 $\nu(\text{C-O, arom.})$, 803 $\gamma(\text{meta-subst.})$, 699 $\gamma(\text{Si-C, arom.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 8,50 (s, 2H), 8,23 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,95 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,75 (d, $J = 7,7$ Hz 4H), 7,65 (dd, $J = 18,4$; 10,7 Hz, 12H), 7,46 (dt, $J = 14,1$; 7,0 Hz, 6H). 6,89 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 5,11 (s, 2H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 148,94; 142,70; 140,00; 137,32; 136,50; 134,71; 133,58; 133,17; 130,12; 129,95; 128,26; 126,81; 122,46; 122,18. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,35. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$ (578,70 g/mol): C, 74,72%, H, 4,53%, N, 4,84%. Exp.: C, 74,25%, H, 4,35%, N, 4,38%.

La síntesis de los precursores **P₅₋₈** es mostrada en el Esquema 2. El precursor bis(4-(benciloxi)fenil)difenilsilano (**P₅**) fue logrado a partir de 1-(benciloxi)-4-bromobenceno, el cual fue usado para la obtención de bis(4-hidroxifenil)difenilsilano (**P₆**) [97,99]. Los precursores bis(4-(4-nitrofenoxi)fenil)difenilsilano (**P₇**) y bis(4'-(4-nitrofenoxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**P₉**) fueron sintetizados a partir de los respectivos bisfenoles **P_{3,6}** acorde a una metodología previamente descrita [65,97].



Esquema 2. Metodología sintética para la obtención de los precursores **P**₅₋₈.

2.3.4. Bis(4-(benciloxi)fenil)difenilsilano (**P**₅)

En un balón de tres bocas de 500 mL y bajo con atmósfera de nitrógeno, 1-(benciloxi)-4-bromobenceno (20 g, 76,01 mmol) fue disuelto en THF (300 mL) y luego enfriado a -78 °C usando un baño de hielo seco/acetona. Posteriormente, *n*-BuLi 2 M en ciclohexano (38 mL, 76,01 mmol) fue inyectado lentamente, agitando por 1 h. La mezcla de reacción fue mantenida a -78 °C, para luego adicionar lentamente, por medio de un embudo isobárico, una solución de diclorodifenilsilano (8 mL, 38 mmol) disuelto en THF (20 mL), agitando por 1 h. Posteriormente, la mezcla de reacción fue agitada por 12 horas a temperatura ambiente, para luego ser vertida sobre éter etílico (400

mL) y lavada con agua (150 mL, tres veces). La correspondiente fase orgánica fue secada sobre MgSO_4 anh. Luego de filtrar, el solvente fue removido bajo presión reducida obteniéndose un aceite el cual fue vertido sobre metanol y agitado por 3 h. El precipitado de color blanco fue filtrado al vacío y lavado con metanol. El producto fue obtenido como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 60%. T.F. ($^{\circ}\text{C}$): 67-68. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3055 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2911 $\nu(\text{C-H alif.})$, 1590-1499 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1181 $\nu(\text{C-Si, arom.})$, 1064 $\nu(\text{O-C-O})$, 823 $\gamma(\text{para-subst.})$, 699 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7,62 (dd, $J = 6,3; 5,2$ Hz, 4H), 7,54 (m, 4H), 7,43 (m, 16H), 7,05 (m, 4H), 5,12 (d, $J = 2,1$ Hz, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 160,22; 138,03; 137,04; 136,45; 135,10; 129,57; 128,74; 128,13; 127,95; 127,65; 125,77; 114,64; 69,90. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,77. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Si}$ (548,74 g/mol): C, 83,17%, H, 5,88%. Exp.: C, 82,98%, H, 5,56%.

2.3.5 Bis(4-hidroxifenil)difenilsilano (P_6)

En un balón de 100 mL, P_5 (0,52 g, 1 mmol) fueron suspendidos en etanol (25 mL). Bajo agitación se añadió catalizador níquel-Raney (aprox. 8,60 g). La mezcla de reacción fue agitada a reflujo por 15 h, enfriada hasta temperatura ambiente y luego diluida con acetona (50 mL). La mezcla de reacción fue filtrada a vacío y el solvente eliminado en un evaporador rotatorio. El producto fue obtenido como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 90%. T.F. ($^{\circ}\text{C}$): 218-220. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3532 $\nu(\text{O-H})$, 3035 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1593,1499 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1166, 1106 $\nu(\text{C-O, arom.})$, 828 $\gamma(\text{para-subst.})$, 694 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ ppm:

8,58 (s, 2H (OH)), 7,55 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H), 7,40 (m, 10H), 6,92 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 159,77; 138,65; 136,94; 136,33; 130,23; 128,65; 124,57; 116,08. RMN ^{29}Si (79 MHz, acetona- d_6) δ ppm: -14,87. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (368,51 g/mol): C, 78,22%, H, 5,47%. Exp.: C, 79,32%, H, 5,43%.

2.3.6. Bis(4-(4-nitrofenoxi)fenil)difenilsilano (P_7)

En un balón de fondo redondo equipado con pipa de CaCl_2 anh., P_6 (0,5 g, 1,36 mmol) fueron disueltos en DMF (3 mL) para luego adicionar Cs_2CO_3 (0,89 g, 2,72 mmol). La mezcla de reacción fue calentada a 95°C por 30 min y luego se adicionó 1-fluoro-4-nitrobenceno (0,38 g, 2,72 mmol), calentando por 3,5 h. La mezcla de reacción fue vertida sobre una disolución de acetona/agua (45 mL, 1:2 v/v), se agitó por 3 h y luego se filtró a vacío, lavando con abundante agua. El sólido fue nuevamente agitado por 3 h en una disolución de acetona/agua (45 mL, 1:2 v/v), se filtró a vacío para luego ser lavado con agua. El producto fue obtenido como un sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 90%. T.F. ($^\circ\text{C}$): 175-176. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3070 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1584 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1514, 1345 $\nu(\text{N-O})$, 1484, 743 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1240, 1166 $\nu(\text{C-O, arom.})$, 873 $\gamma(\text{para-subst.})$, 699 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 8,23 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 7,65 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,61 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,46 (dt, $J = 22,5; 7,0$ Hz, 6H), 7,13 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 7,09 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 162,76; 156,58; 143,10; 138,57; 136,39; 133,63; 130,92; 130,13; 128,25; 126,08; 119,85; 117,85. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,56. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$ (610,70 g/mol): C, 70,80%, N, 4,59%, H, 4,29%. Exp.: C, 70,29%, N, 4,15%, H, 4,48%.

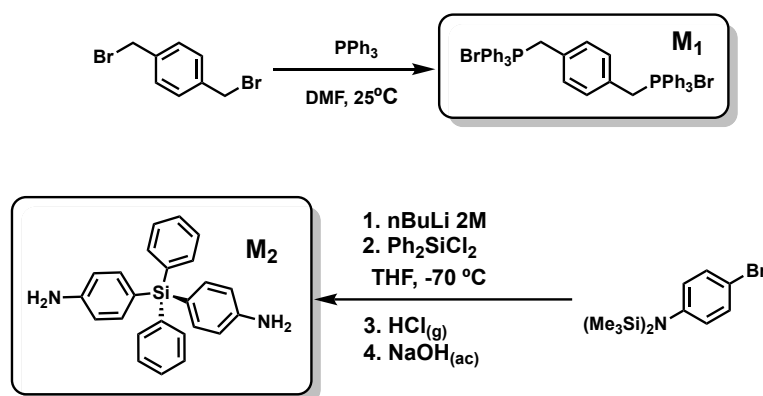
2.3.7 Bis(4'-(4-nitrofenoxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**P₈**)

En un balón de fondo redondo equipado con pipa de CaCl₂ anh., **P₆** (9,08 g, 11,90 mmol) fueron disueltos en DMF (15 mL), adicionando luego K₂CO₃ (3,33 g, 24,40 mmol). La mezcla de reacción fue calentada a 60 °C por 30 min y luego se adicionó 1-fluoro-4-nitrobenceno (3,36 g, 23,80 mmol), calentando por 12 h. La mezcla de reacción fue vertida sobre una disolución de etanol/agua (100 mL, 1:1 v/v), se agitó por 3 h y luego se filtró a vacío, lavando con abundante agua. El producto fue purificado mediante columna cromatográfica rellena con gel de sílice, utilizando como fase móvil una mezcla *n*-hexano/cloroformo (1:1 v/v). El sólido recuperado fue recristalizado desde acetato de etilo y secado en estufa a 60 °C por 12 h. El producto fue obtenido como un sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 74%. T.F. (°C): 196-197. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3068, 3046, 3016 ν(C-H, arom.), 1587, 1486 ν(C=C, arom.), 1517, 1343 ν(N-O), 1246 ν(O-C-O), 1111 ν(Si-C, arom.), 818 γ(*para*-subst.). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 8,21 (d, *J* = 9,1 Hz, 4H), 7,70 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,67 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H), 7,64 (d, *J* = 9,4 Hz, 4H), 7,62 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H), 7,47 (m, 2H), 7,41 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H), 7,16 (t, *J* = 4,8 Hz, 4H), 7,06 (d, *J* = 9,1 Hz, 4H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 163,17; 154,45; 142,79; 141,13; 138,10; 137,00; 136,39; 133,94; 133,27; 129,81; 128,98; 128,03; 126,47; 125,98; 120,79; 117,29. RMN ²⁹Si (79 MHz, CDCl₃) δ ppm: -14,37. Anal. Elem. Calc. para C₄₈H₃₄N₂O₆Si (762,86 g/mol): C, 75,57%, H, 4,49%, N, 3,67%. Exp.: C, 75,51%, H, 4,44%, N, 3,60%.

2.4 Síntesis de monómeros

La ruta sintética para la obtención de bromuro de 1,4-bis(trifenilmetilenfosfonio)benceno (**M**₁) y bis(4-aminofenil)difenilsilano (**M**₂) es mostrada en el Esquema 3. El monómero **M**₁ fue logrado a partir de α,α' -dibromo-*p*-xileno y **M**₂ fue obtenido de *N*-(4-bromofenil)-1,1,1-trimetil-*N*-(trimetilsilil)silanamina, acorde a la literatura disponible [94,100,101].



Esquema 3. Metodología sintética para la obtención de los monómeros **M**_{1,2}.

2.4.1 Bromuro de 1,4-bis(trifenilmetilenfosfonio)benceno (**M**₁)

En un balón de fondo redondo de 100 mL equipado con una pipa de CaCl_2 anh., trifenilfosfina (5,90 g, 22,5 mmol) y α,α' -dibromo-*p*-xileno (2,04 g, 7,73 mmol) fueron disueltos en DMF seca recién destilada (40 mL). La mezcla de reacción fue calentada entre 110-116 °C por 18 h, luego filtrada en caliente bajo vacío y el sólido obtenido fue lavado con abundante éter etílico y secado en estufa a 40 °C. El producto fue obtenido como un sólido de color blanco de apariencia cristalina.

Rendimiento: 88%. T.F. (°C): > 290. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3046, 3005 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2876, 2776 $\nu(\text{C-H, alif.})$, 1618, 1584 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 837 $\gamma(\text{para-subst.})$, 743, 689 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 7,60 (m, 30H), 6,91 (s, 4H), 5,40 (s, 2H), 5,34 (s, 2H). RMN ^{31}P (162 MHz, CDCl_3) δ ppm: 23,84. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{P}_2$ (284,36 g/mol): C, 67,02%, H, 4,86%. Exp.: C, 67,24%, H, 4,94%.

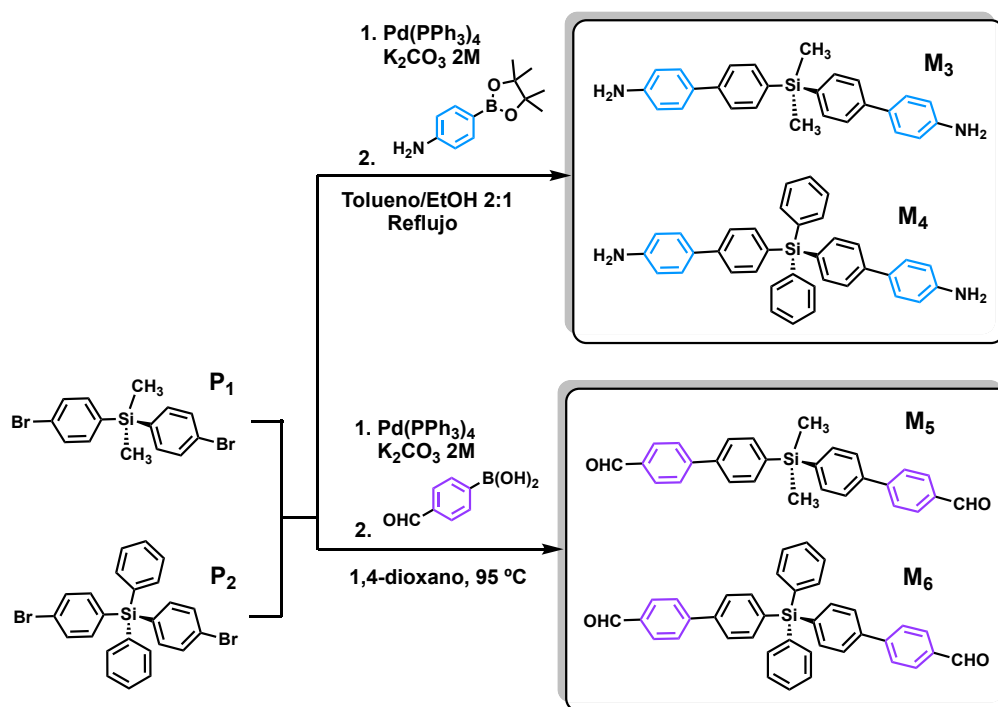
2.4.2 Bis(4-aminofenil)difenilsilano (M_2)

En un balón de tres bocas con purga de nitrógeno, 4-bromo-*N,N*-bis(trimetilsili)anilina (3,9 mL, 13,8 mmol) fue disuelto en éter etílico anh. (100 mL) y la solución enfriada a 0 °C, para luego añadir una disolución de *n*-BuLi 2 M en ciclohexano (6,9 mL, 13,8 mmol) dejando agitar por una hora. Luego, diclorodifenilsilano (1,45 mL, 6,9 mmol en 25 mL de éter etílico) fue adicionado lentamente. La mezcla de reacción fue agitada a 0 °C por una hora y luego se dejó alcanzar temperatura ambiente con agitación por 12 h. El cloruro de litio formado fue removido mediante filtración a vacío y luego al filtrado se le hizo pasar una corriente de HCl gas por una hora. La suspensión resultante fue tratada con una disolución de NaOH (5% p/v), hasta pH neutro y luego se realizaron extracciones con éter etílico. La fase orgánica fue secada sobre MgSO_4 anh. y el solvente eliminado bajo presión reducida. El producto fue obtenido como un sólido de color café.

Rendimiento: 18%. T.F. (°C): 205-207. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3455, 3361 $\nu(\text{N-H, arom.})$, 3017 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1619, 1596, 1504 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1525, 1113 $\nu(\text{Si-C})$, 1356 $\nu(\text{C-N})$, 820 $\gamma(\text{para-subst.})$, 704 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 7,58 (d, $J = 6,9$ Hz, 4H), 7,38 (m, 10H), 6,69 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 3,75 (s, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 147,71; 137,85; 136,46;

135,89; 129,28; 127,79; 122,63; 114,69. ^{29}Si RMN (79 MHz, CDCl_3) δ , ppm: -14,90. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ (366,54 g/mol): C, 78,64%, H, 6,05%, N, 7,64 %. Exp.: C, 80,12%, H, 6,16%, N, 7,78%.

Los monómeros **M**₃₋₆ fueron obtenidos a partir de los precursores bis-4-bromofenil-diorganosilanos **P**_{1,2} y el ácido 4-aminofenilborónico pinacol éster (**M**_{3,4}) y el ácido 4-formilfenilborónico (**M**_{5,6}), respectivamente (Esquema 4). Estos procedimientos fueron logrados utilizando un catalizador de paladio(0) en presencia de carbonato de potasio como base [89,90,102].



Esquema 4. Metodología sintética para la obtención de los monómeros **M**₃₋₆.

2.4.3 Bis(4'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)di-R-silano (**M**_{3,4})

En un balón de tres bocas de 250 mL, **P**_{1,2} (3,03 mmol), ácido 4-aminofenilborónico pinacol éster (1,59 g, 7,28 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)

de paladio(0) (0,18 g, 0,16 mmol) fueron disueltos en una mezcla de tolueno/etanol (90 mL, 2:1 v/v), y adicionando luego una solución de K₂CO₃ 1 M (18 mL). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 5 h. La mezcla de reacción se dejó enfriar y luego se diluyó con cloroformo (100 mL), agitándose luego por 30 min para ser filtrada sobre una mezcla celita/sílica gel (2:1 v/v aprox.). El solvente fue removido a vacío y el crudo de reacción fue purificado mediante columna cromatográfica rellena con gel de sílice, usando una mezcla de *n*-hexano/acetona (2:1 v/v) como eluyente. El producto fue obtenido como un sólido de color café pálido.

Bis(4'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)dimetilsilano (M₃)

Rendimiento: 67%. T.F. (°C): 106-107. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3472, 3361 ν(N-H, arom.), 3020 ν(C-H, arom.), 2496 ν(C-H, alif.), 1613, 1517 ν(C=C, arom.), 1247 ν(Si-C, arom.), 1120 ν(Si-C, alif.), 785 γ(*para*-subst.). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 7,58 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H), 7,53 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H), 7,42 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H), 6,75 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H), 3,79 (s, 4H), 0,58 (s, 6H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 146,08; 141,85; 135,81; 134,70; 131,37; 128,09; 125,85; 115,43; -2,58. RMN ²⁹Si (79 MHz, CDCl₃) δ ppm: -8,30. Anal. Elem. Calc. para C₂₆H₂₆N₂Si (394,59 g/mol): C, 79,14%, H, 6,64%, N, 7,10%. Exp.: C, 78,29%, H, 7,46%, N, 6,94%.

Bis(4'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (M₄)

Rendimiento: 73%. T.F. (°C): 225 (Desc.). IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3448, 3378 ν(N-H, arom.), 3016 ν(C-H, arom.), 1618, 1494, 1425 ν(C=C, arom.), 1524, 1186 ν(Si-C, arom.), 813 γ(*para*-subst.), 738 γ(*mono*-subst.). RMN ¹H (CDCl₃,

400 MHz) δ ppm: 7,66 (d, J = 3,4 Hz, 8H), 7,59 (d, J = 7,6 Hz, 4H), 7,44 (dt, J = 13,7; 7,2 Hz, 10H), 6,76 (d, J = 8,0 Hz, 4H), 4,72 (s, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 146,22; 142,24; 136,97; 136,56; 134,69; 131,79; 131,21; 129,67; 128,14; 128,00; 125,86; 115,51. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,51. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}$ (518,74 g/mol): C, 83,36%, H, 5,83%, N, 5,40%. Exp.: C, 83,34%, H, 5,71%, N, 5,31%.

2.4.4 Bis(4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-il)di-R-silano ($\text{M}_{5,6}$)

En un balón de fondo redondo de dos bocas equipado con purga de nitrógeno, $\text{P}_{1,2}$ (2,70 mmol), ácido 4-formilfenilborónico (1,28 g, 6,75 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina) de paladio(0) (0,15 g, 0,21 mmol) fueron disueltos en 1,4-dioxano (12 mL) y entonces, K_2CO_3 2 M (12 mL) fue añadido a la disolución. La mezcla de reacción fue calentada a 95 °C por 12 h, para luego ser enfriada y adicionar agua (50 mL), agitando por 30 min. El sólido obtenido por filtración a vacío se secó en estufa a 80 °C por 4 h y luego fue disuelto en cloroformo (100 mL) y filtrado sobre celita/sílica gel (1:1 v/v aprox.), eliminando el solvente bajo presión reducida. El producto fue purificado mediante columna cromatográfica rellena con gel de sílice, usando una mezcla de *n*-hexano/ CHCl_3 (2:1 v/v) como eluyente. Los productos ($\text{M}_{5,6}$) fueron obtenidos como sólidos de color blanco.

Bis(4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-il)dimetilsilano (M_5)

Rendimiento: 56%. T.F. (°C): 230-233. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3070, 3047, 3030, 3013 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2957 $\nu(\text{C-H, alif.})$, 2823, 2737 $\nu(=\text{C-H, ald.})$, 1694 $\nu(\text{C=O})$, 1604, 1572 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1387 $\nu(\text{Si-C, alif.})$, 1166, 1111 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 813 $\gamma(\text{para-subst.})$. RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 400 MHz) δ ppm: 10,08 (s, 2H),

7,97 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H), 7,86 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H), 7,74 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H), 7,70 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 0,64 (s, 6H). RMN ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 191,12; 145,14; 139,12; 137,55; 134,98; 133,83; 129,08; 126,55; 125,72; -3,48. RMN ^{29}Si (79 MHz, DMSO- d_6) δ ppm: -7,85. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}$ (420,58 g/mol): C, 79,95%, H, 5,76%. Exp.: C, 79,91%, H, 5,70%.

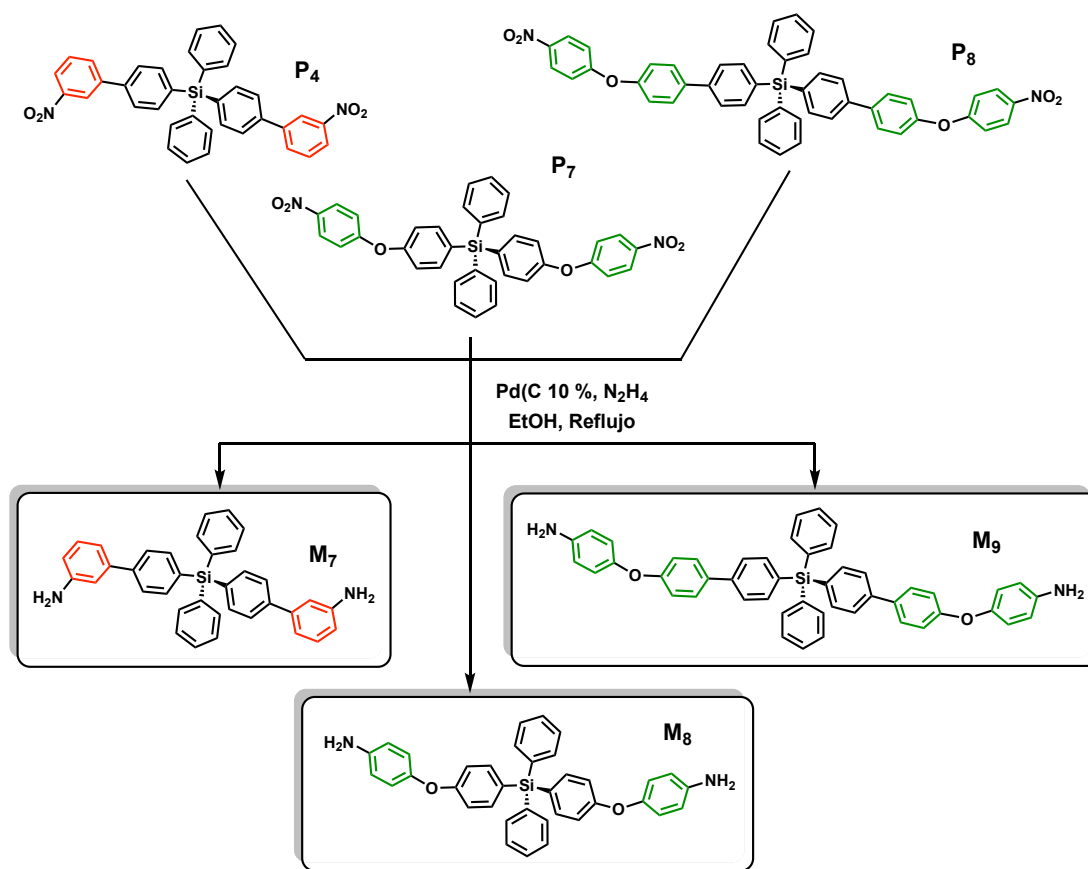
Bis(4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**M₆**)

Rendimiento: 61%. T.F. ($^{\circ}\text{C}$): 270-273 (Desc.). IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3068 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2820, 2732 $\nu(=\text{C-H, ald.})$, 1700 $\nu(\text{C=O})$, 1604, 1427 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1171, 1112 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 840 $\gamma(\text{para-subst.})$, 743 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 10,05 (s, 2H), 7,96 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 7,78 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H), 7,69 (dd, $J = 21,3$; 7,9 Hz, 8H), 7,63 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H), 7,45 (dc, $J = 14,2$; 7,0 Hz, 6H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 192,00; 146,95; 140,99; 137,19; 136,51; 135,56; 134,64; 133,73; 130,46; 130,06; 128,23; 127,86; 126,98. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,35. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}$ (544,73 g/mol): C, 83,79%, H, 5,18%. Exp.: C, 83,72%, H, 5,13%.

La metodología sintética para la obtención de los monómeros **M₇₋₉** es mostrada en el Esquema 5. Éstos fueron logrados a partir de los precursores bis-3-nitrofenildiorganosilano (**P₄**) y bis-4-nitrofenildiorganosilano (**P_{7,8}**) utilizando monohidrato de hidracina y paladio sobre carbón activo, acorde a trabajos reportados [59,103].

El procedimiento general para la síntesis de los monómeros **M₇₋₉** a partir de los precursores **P_{4,7,8}** tomando como ejemplo la preparación de **M₈** es el siguiente: **P₇** (1,49 g, 2,44 mmol) y catalizador de Pd/C (71 mg, 10% p/p) fueron

suspendidos en etanol (30 mL) y calentados a 55-60 °C. Bajo agitación, se añadió lentamente una solución de hidrato de hidracina (1,46 mL, 80% v/v, 23,87 mmol) calentando a reflujo por 6 h. La mezcla de reacción fue filtrada en caliente y concentrada a presión reducida. El residuo fue disuelto en cloroformo (50 mL) y lavado con agua (25 mL, dos veces), la fase orgánica fue secada sobre MgSO₄ anh. y el solvente fue eliminado bajo presión reducida en baño de hielo (aprox. -15 °C). El producto fue obtenido como un sólido de color blanco de apariencia cristalina.



Esquema 5. Metodología sintética para la obtención de los monómeros **M**₇₋₉.

2.4.5 Bis(3'-amino-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (M₇)

Rendimiento: 91%. T.F. (°C): 98-99. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3443, 3373 ν (N-H, arom.), 3020 ν (C-H, arom.), 1593, 1480, 1425 ν (C=C, arom.), 1490, 1111 ν (Si-C, arom.), 825 γ (*para*-subst.), 738 γ (*mono*-subst.). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 7,49 (t, *J* = 6,2 Hz, 8H), 7,42 (d, *J* = 7,5 Hz, 4H), 7,25 (dt, *J* = 13,7; 6,7 Hz, 6H), 7,04 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 6,85 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,75 (s, 2H), 6,48 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 3,47 (s, 4H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 146,79; 142,54; 142,17; 136,88; 136,53; 134,37; 132,99; 129,83; 129,76; 128,04; 126,66; 117,78; 114,49; 113,97. RMN ²⁹Si (79 MHz, CDCl₃) δ ppm: -14,40. Anal. Elem. Calc. para C₃₆H₃₀N₂Si (518,74 g/mol): C, 83,36%, H, 5,83%, N, 5,40%. Exp.: C, 83,05%, H, 5,51%, N, 5,28%.

2.4.6 Bis(4-(4-aminofenoxi)fenil)difenilsilano (M₈)

Rendimiento: 91%. T.F. (°C): 85-86. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3438, 3369 ν (N-H, arom.), 3016 ν (C-H, arom.), 1593, 1494, 1429 ν (C=C, arom.), 1390 ν (N-C), 1235 ν (C-O-C), 1106 ν (Si-C, arom.), 823 γ (*para*-subst.), 699 γ (*mono*-subst.). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm: 7,57 (d, *J* = 7,0 Hz, 4H), 7,47 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H), 7,39 (dc, *J* = 14,2; 7,3 Hz, 6H), 6,92 (m, 8H), 6,68 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H), 3,53 (s, 4H). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm: 160,61; 147,95; 143,12; 138,00; 136,42; 134,86; 129,63; 127,96; 126,87; 121,70; 116,50; 116,36. RMN ²⁹Si (79 MHz, CDCl₃) δ ppm: -14,79. Anal. Elem. Calc. para C₃₆H₃₀N₂O₂Si (550,73 g/mol): C, 78,51%, H, 5,49%, N, 5,09%. Exp.: C, 77,83%, H, 5,33%, N, 4,99%.

2.4.7 Bis(4'-(4-aminofenoxi)-[1,1'-bifenil]-4-il)difenilsilano (**M₉**)

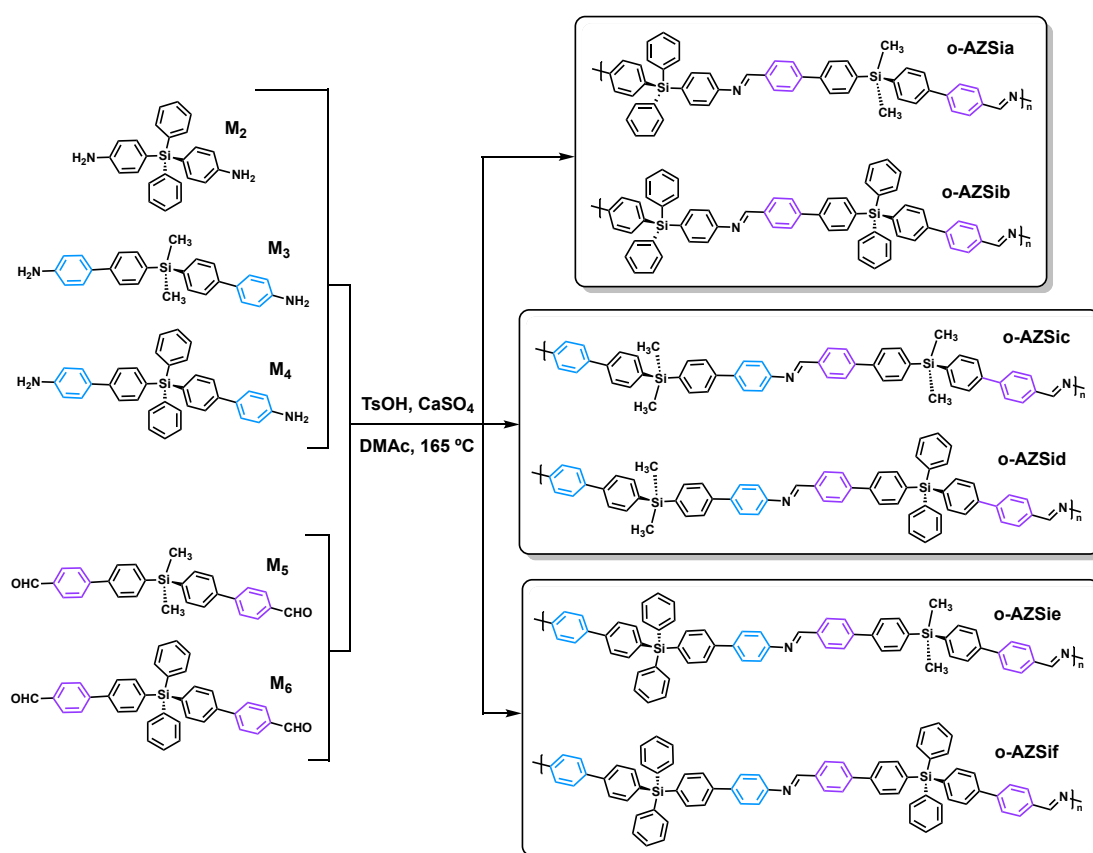
Rendimiento: 69%. T.F. (°C): 163-164. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3370, 3444 $\nu(\text{N-H, arom.})$, 3011, 3039, 3065 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1486, 1505, 1597 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1235 $\nu(\text{C-O-C})$, 1111 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 816 $\gamma(\text{para-subst.})$. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) δ ppm: 7,64 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,62 (d, $J = 6,3$ Hz, 4H), 7,56 (d, $J = 7,9$ Hz, 4H), 7,52 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 7,44 (m, 2H), 7,39 (m, 4H), 6,99 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 6,90 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 6,68 (d, $J = 8,6$ Hz, 4H), 3,49 (s, 4H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 158,78; 148,41; 142,83; 141,71; 136,87; 136,41; 134,74; 134,28; 132,42; 129,64; 128,25; 127,93; 126,24; 121,27; 117,40; 116,26. RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,52. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (702,93 g/mol): C, 82,48%, H, 4,91%, N, 4,01%. Exp.: C, 82,42%, H, 4,85%, N, 3,96%.

2.5 Síntesis de oligómeros y polímeros

La síntesis de los oligómeros de la serie **o-AZSi** fue lograda por medio de policondensación en disolución de monómeros diamina con dialdehídos sililados, acorde a lo descrito en la literatura (Esquema 6) [50,90,91]. Por otro lado, la obtención de los oligómeros pertenecientes a las series **o-AZP** y **o-AZV** fue lograda por medio de policondensación en disolución de monómeros diaminas con *p*-fenilendiamina y bromuro de 1,4-bis(trifenilmetilénfosfonio)benceno (**M₁**), respectivamente (Esquema 7). [50,90,94]. Los oligómeros de la serie **o-AZtF** fueron obtenidos de las diaminas **M_{2,4,7}** y bis(4-formilfenil)fenilamina (Esquema 8) [91,104], mientras que los polímeros de la serie **poliAZTha-f** fueron sintetizados a partir de las diaminas **M_{2,4,7}** con 2,5-tiofendicarboxaldehído o [2,2'-bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído acorde a informes de literatura (Esquema 9) [50,90,105]. La serie **poliAZPya-**

d fue sintetizada a partir de los monómeros **M**_{2,4,8,9} con 2,6-piridindicarboxaldehído (Esquema 10), acorde a reportes previos [80,90]. Finalmente, los polímeros metalados que conforman la serie **poliAZPyMa-d** fueron obtenidos mediante complejación de los PAZs de la serie **poliAZPyMa-d** con cloruro de hierro(III) (Esquema 11) [80,84,85].

2.5.1 Síntesis de la serie o-AZSi



Esquema 6. Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de la serie **o-AZSi**.

Los oligómeros disililados de la serie **o-AZSi** fueron obtenidos mediante policondensación de las diaminas **M**₂₋₄ y los dialdehídos **M**_{5,6}. El procedimiento general, tomando como ejemplo la preparación de **o-AZSid** es el siguiente: En

un balón de tres bocas de 50 mL, **M**₃ (1 mmol), TsOH (60 mg, 0,32 mmol) y CaSO₄ anh. (80 mg, 0,59 mmol) fueron disueltos en DMAc (5 mL) y calentados a 120 °C, para luego adicionar lentamente una disolución de **M**₆ (1 mmol en 5 mL de DMAc). La mezcla de reacción fue calentada a 120 °C por 1,5 h, luego la temperatura fue elevada a 165 °C y se dejó agitando por 20 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción fue enfriada y vertida sobre una disolución de metanol/agua (1:1 v/v, 100 mL), agitando por 4 h. El precipitado fue filtrado a vacío y el sólido obtenido fue lavado con abundante agua. Los oligómeros fueron lavados exhaustivamente con metanol y secados por 24 h en estufa a 100 °C. Todos los oligómeros preparados fueron aislados como un sólido de color café pálido.

o-AZSia

Rendimiento: 95%. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3030 ν (C-H, arom.), 2878 ν (=C-H, ald.), 1692 ν (C=O, term.), 1621 ν (C=N), 1525, 1419 ν (C=C, arom.), 1309 ν (C-N), 1251 ν (Si-C, arom.), 1118 ν (Si-C, arom.), 838 γ (*para*-subst.), 702 γ (Si-C, arom.). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 10,09 (CHO, term.), 8,51 (HC=N), 7,90-6,80 (H arom.), 4,82 (NH₂, term.), 0,61 (CH₃). RMN ²⁹Si (79 MHz, CDCl₃) δ ppm: -8,81 (Si-(CH₃)₂), -16,91 (Si-(Ph)₂). RMN ¹³C-Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 192,12 (C=O, term.), 158,23 (C=N); 150,12-121,34 (C, arom.), 37,34 (C, alif.).

o-AZSib

Rendimiento: 94%. IR-TF (KBr *pellets*) cm⁻¹: 3028 ν (C-H, arom.), 2865 ν (=C-H, ald.), 1691 ν (C=O, term.), 1618 ν (C=N), 1522, 1417 ν (C=C, arom.), 1310 ν (C-N), 1252 ν (Si-C, arom.), 1121 ν (Si-C, arom.), 846 γ (*para*-subst.), 701 γ (Si-C, arom.). RMN ¹³C-Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 191,21 (C=O, term.) 147,67-125,14 (C, arom.).

o-AZSic

Rendimiento: 95%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3049, 3021 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2898, 2865 $\nu(\text{=C-H, ald.})$, 1702 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1624 $\nu(\text{C=N})$, 1580, 1495 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1345 $\nu(\text{C-N})$, 1254 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1118 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 856 $\gamma(\text{para-subst.})$, 700 $\gamma(\text{Si-C, arom.})$. RMN ^{13}C -Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 161,56; 153,32 (C=N); 141,28-120,11 (C, arom.), 48,21-37,65 (C, alif.).

o-AZSid

Rendimiento: 97%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3046, 3010 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2887, 2815 $\nu(\text{=C-H, ald.})$, 1681 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1621 $\nu(\text{C=N})$, 1498, 1407 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1318 $\nu(\text{C-N})$, 1258 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1120 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 843 $\gamma(\text{para-subst.})$, 697 $\gamma(\text{Si-C, arom.})$.

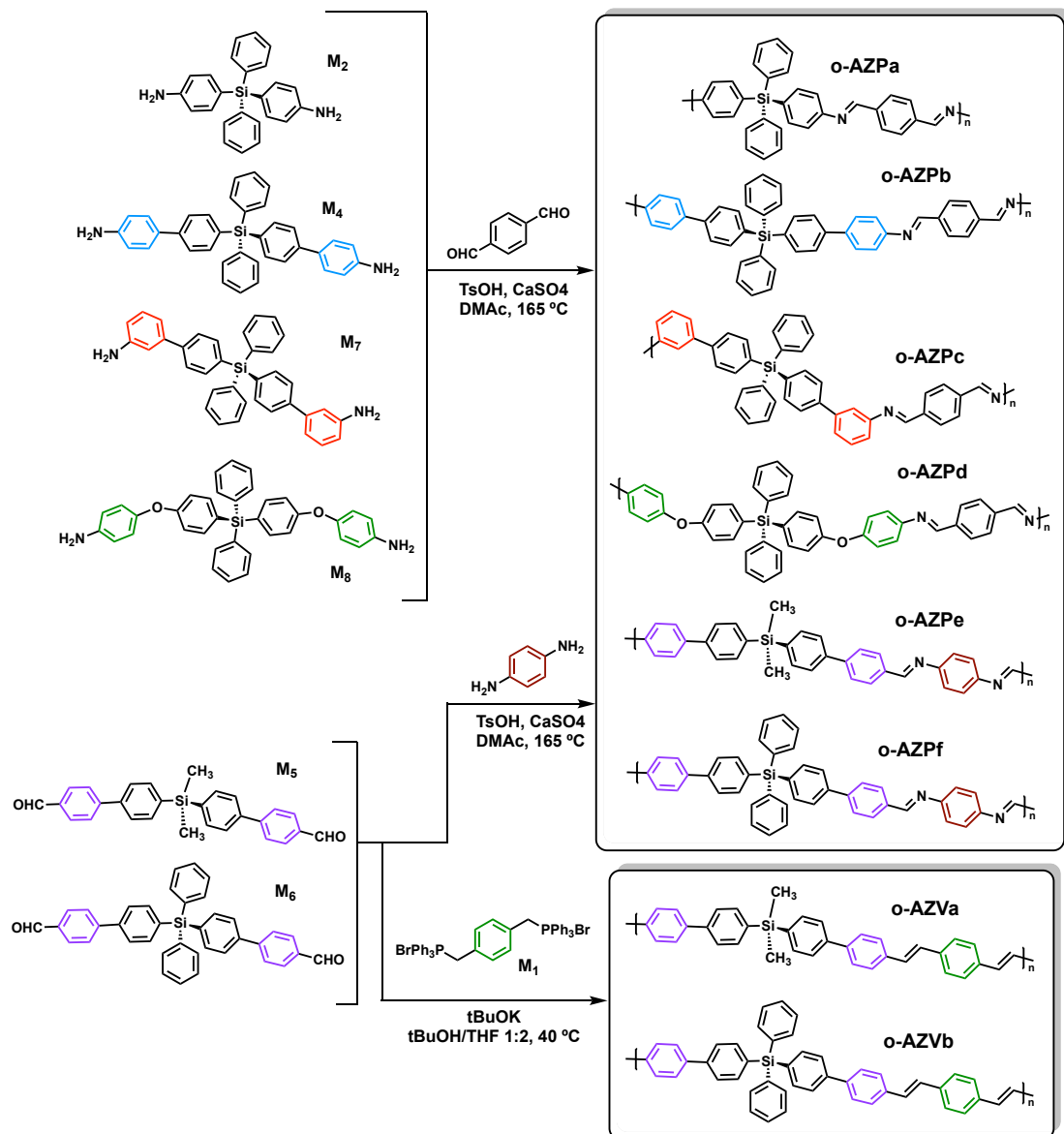
o-AZSie

Rendimiento: 99%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3049, 3009 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1705 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1620 $\nu(\text{C=N})$, 1499, 1425 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1307 $\nu(\text{C-N})$, 1195 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1118 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 843 $\gamma(\text{para-subst.})$, 701 $\gamma(\text{Si-C, arom.})$. RMN ^{13}C -Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 153,09 (C=N); 158,37-119,44 (C, arom.), 39,55 (C, alif.).

o-AZSif

Rendimiento: 97%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3068, 3025 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2950, 2850 $\nu(\text{=C-H, ald.})$, 1701 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1616 $\nu(\text{C=N})$, 1501, 1428 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1314 $\nu(\text{C-N})$, 1253 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1109 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 839 $\gamma(\text{para-subst.})$, 699 $\gamma(\text{Si-C, arom.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,89 (CHO, term.), 8,35 (HC=N), 7,92-6,95 (H arom.). RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -16,45 (Si-(Ph)₂), -16,87 (Si-(Ph)₂). RMN ^{13}C -Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 161,67 (C=N); 146,42-124,12 (C, arom.).

2.5.2 Síntesis de las series o-AZP y o-AZV



Esquema 7. Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV**.

El Esquema 7 muestra la ruta de síntesis para la obtención de los oligómeros monosililados pertenecientes a las series **o-AZP** y **o-AZV**. Los oligómeros **o-AZPa-d** fueron sintetizados a partir de **M_{2,4,7,8}** con tereftaldehído y los

oligómeros **o-AZPe,f** a partir de los dialdehídos **M_{5,6}** con *p*-fenilendiamina. Asimismo, oligómeros **o-AZV** fueron preparados a partir de los monómeros dialdehídos **M_{5,6}** con **M₁**. El procedimiento general como ejemplo para **o-AZPc** y **o-AZVa** es el siguiente:

o-AZPc: en un balón de tres bocas, tereftaldehído (0,134 g, 1 mmol), TsOH (60 mg, 0,32 mmol) y CaSO₄ anh. (80 mg, 0,59 mmol) fueron disueltos en DMAc (5 mL) y calentados a 120 °C, para luego adicionar lentamente una disolución de **M₇** (1 mmol en 5 mL de DMAc). La mezcla de reacción fue calentada a 90 °C por 1,5 h, luego la temperatura fue elevada a 165 °C y se dejó agitando por 20 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue enfriada y vertida sobre una disolución de metanol/agua (1:1 v/v, 100 mL) , agitando por 2 h. El precipitado fue filtrado a vacío y el sólido obtenido fue lavado con abundante agua y luego con metanol en un Soxhlet por 48 h, dejándolo secar finalmente, en un horno a vacío a 90 °C por 24 h. Los oligómeros fueron obtenidos como sólidos de color verde pálido a amarillo pálido.

o-AZVb: En un balón de 100 mL, **M₁** (0,58 mmol) y **M₆** (0,58 mmol) fueron disueltos en una disolución de *tert*-butanol anhidro:THF (45 mL, 2:1 v/v) y bajo agitación fue añadida una solución de *t*BuOK (0,2 g, 2,67 mmol en 5 mL de *tert*-butanol), dejando agitar a 40 °C por 24 h. La mezcla de reacción fue vertida sobre metanol (30 mL) y agitada por 2 h. El oligómero fue filtrado a vacío, lavado con metanol en un Soxhlet por 48 h y secado en un horno a vacío a 70 °C por 24 h, obteniéndose sólidos de color amarillo.

o-AZPa

Rendimiento: 50%. IR-TF (ATR) cm⁻¹: 3023 ν(C-H, arom.), 2872 ν(=C-H, ald.), 1693 ν(C=O, term.), 1620 ν(C=N), 1507, 1410 ν(C=C, arom.), 1310 ν(C-N), 1120 ν(Si-C, arom.), 830 γ(*para*-subst.), 693 γ(Si-C, arom.). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 9,97 (CHO, term.), 7,95 (HC=N), 7,81-6,73 (H arom.), 5,57

(NH₂, term.). RMN ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 194,05 (CHO, term.), 150,39 (C-N=, imino), 140,45 (C=N), 135,8-123,65 (C, arom.).

o-AZPb

Rendimiento: 91%. IR-TF (ATR) cm⁻¹: 3025 ν(C-H, arom.), 2882, 2836 ν(=C-H, ald.), 1692 ν(C=O, term.), 1622 ν(C=N), 1594, 1519, 1486 ν(C=C, arom.), 1109 ν(Si-C, arom.), 812 γ(*para*-subst.), 700 γ(Si-C, arom.). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 10,01 (CHO, term.), 8,00 (HC=N), 7,77-7,28 (H arom.). ¹³C RMN (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 194,51 (CHO, term.), 141,28 (C-N=, imino), 140,82 (C=N), 138,15-124,80 (C, arom.). RMN ¹³C-Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 159,27; 151,41 (C=N); 145,17-116,46 (C, arom.). RMN ²⁹Si (79 MHz, DMSO-*d*₆) δ, ppm: -15,21.

o-AZPc

Rendimiento: 94%. IR-TF (ATR) cm⁻¹: 3065 ν(C-H, arom.), 1697 ν(C=O, term.), 1627 ν(C=N), 1592, 1479 ν(C=C, arom.), 1168, 1019 ν(Si-C, arom.), 827 γ(*para*-subst.), 698 γ(Si-C, arom.). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 10,03 (CHO, term.), 8,01 (HC=N), 7,87-7,17 (H arom.). RMN ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: 194,34 (CHO, term.), 142,12 (C-N=, imino), 140,69 (C=N), 138,08-122,26 (C, arom.). ¹³C RMN-Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 190,02 (C=O, term.), 168,06; 159,27 (C=N), 146,19-111,75 (C, arom.). RMN ²⁹Si (79 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm: -15,18.

o-AZPd

Rendimiento: 95%. IR-TF (ATR) cm⁻¹: 3050 ν(C-H, arom.), 1621 ν(C=N), 1583, 1427 ν(C=C, arom.), 1281 ν(C-O-C), 1163 ν(Si-C, arom.), 851 γ(*para*-subst.), 697 γ(*mono*-subst.). RMN ¹H (400 MHz, D₂SO₄/D₂O) δ ppm: 9,00 (HC=N), 8,42-6,95 (H arom.). ¹³C RMN (101 MHz, D₂SO₄/D₂O) δ ppm: 161,17, 160,94

(C-N=, imino), 159,18 (C=N), 134-118 (C, arom.). RMN ^{13}C -Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 159,27; 146,70 (C=N), 140,17-112,27 (C, arom.).

o-AZPe

Rendimiento: 88%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3062, 3016 ν (C-H, arom.), 2945, 2875 ν (C-H, alif.), 1701 ν (C=O, term.), 1620 ν (C=N), 1600, 1566, 1490 ν (C=C, arom.), 1387 ν (C-N=, imino.), 1248, 1172, 1112 ν (Si-C, arom.), 808 γ (*para*-subst.), 780 γ (*mono*-subst.).

o-AZPf

Rendimiento: 33%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3065, 3044, 3017 ν (C-H, arom.), 2847, 2726 ν (=C-H, term.), 1699 ν (C=O, term.), 1617 ν (C=N), 1601, 1566, 1491 ν (C=C, arom.), 1427, 1177, 1109 ν (Si-C, arom.), 834, 810 γ (*para*-subst.), 739, γ (Si-C, arom.), 702 γ (*mono*-subst.).

o-AZVa

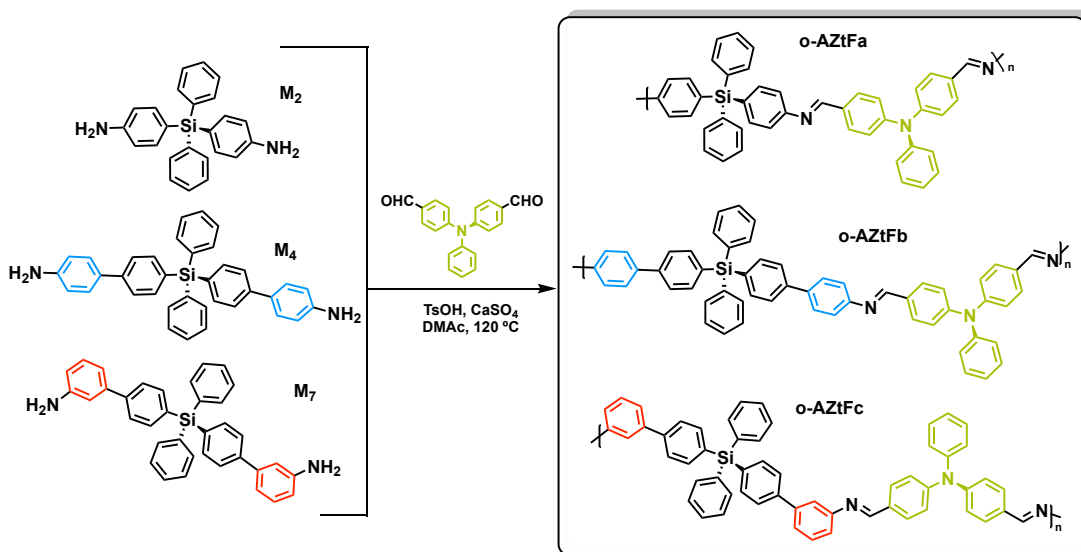
Rendimiento: 79%. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3023 ν (C-H, arom.), 2959 ν (C-H, alif.), 1690 ν (C=O, term.), 1594, 1386 ν (C=C, arom.), 1248, 1105 ν (Si-C, arom.), 1001 ν (C=C, vinil.), 805 γ (*para*-subst.), 772 γ (Si-C, arom.).

o-AZVb

Rendimiento: 81%. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3023 ν (C-H, arom.), 1700 ν (C=O, term.), 1594, 1426 ν (C=C, arom.), 1109 ν (Si-C, arom.), 1002 ν (C=C, vinil.), 814 γ (*para*-subst.), 704 γ (Si-C, arom.). RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 10,07 (CHO, term.), 8,08-7,05 (H, arom.), 6,66 (H, vinilo).

2.5.3 Síntesis de la serie o-AZtF

El Esquema 8 muestra la ruta de síntesis para la obtención de los oligómeros monosililados pertenecientes a la serie **o-AZtF**. Éstos fueron preparados a partir de **M_{2,4,7}** y bis(4-formilfenil)fenilamina. El procedimiento general, ejemplificado en la preparación de **o-AZtFb** es el siguiente: en un balón de tres bocas, bis(4-formilfenil)fenilamina (0,301 g, 1 mmol), TsOH (60 mg, 0,32 mmol) y CaSO₄ anh. (80 mg, 0,59 mmol) fueron disueltos en DMAc (5 mL) y calentados a 90 °C, para luego, y bajo agitación, agregar una disolución de la **M₄** (1 mmol en 5 mL de DMAc). La mezcla de reacción fue calentada a 60 °C por 1,5 h, y luego se aumentó la temperatura a 120 °C por 20 h. La mezcla de reacción fue enfriada y vertida sobre una disolución de metanol:agua (1:1 v/v, 100 mL) agitando por 2 h. El precipitado fue filtrado a vacío, lavado con agua y con metanol en un Soxhlet por 48 h y luego secado en horno a vacío a 70 °C por 24 h. Los oligómeros fueron obtenidos como sólidos de color amarillo.



Esquema 8. Metodología sintética para la obtención de los oligómeros de la serie **o-AZtF**.

o-AZtFa

Rendimiento: 40 %. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3026 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2881, 2836 $\nu(\text{=C-H, ald.})$, 1690 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1585 $\nu(\text{C=N})$, 1500, 1427 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1318 $\nu(\text{C-N})$, 1528, 1163 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 827 $\gamma(\text{para-subst.})$, 699 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,86 (CHO, term.), 8,42 (HC=N), 7,89-6,57 (H arom.), 5,54 (N-H, term.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 191,01 (CHO, term.), 159,23 (C=N, imino), 154,31 (C-N=, imino), 141,11 (C-N, TPA), 135,17-114,06 (C, arom.). RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,46.

o-AZtFb

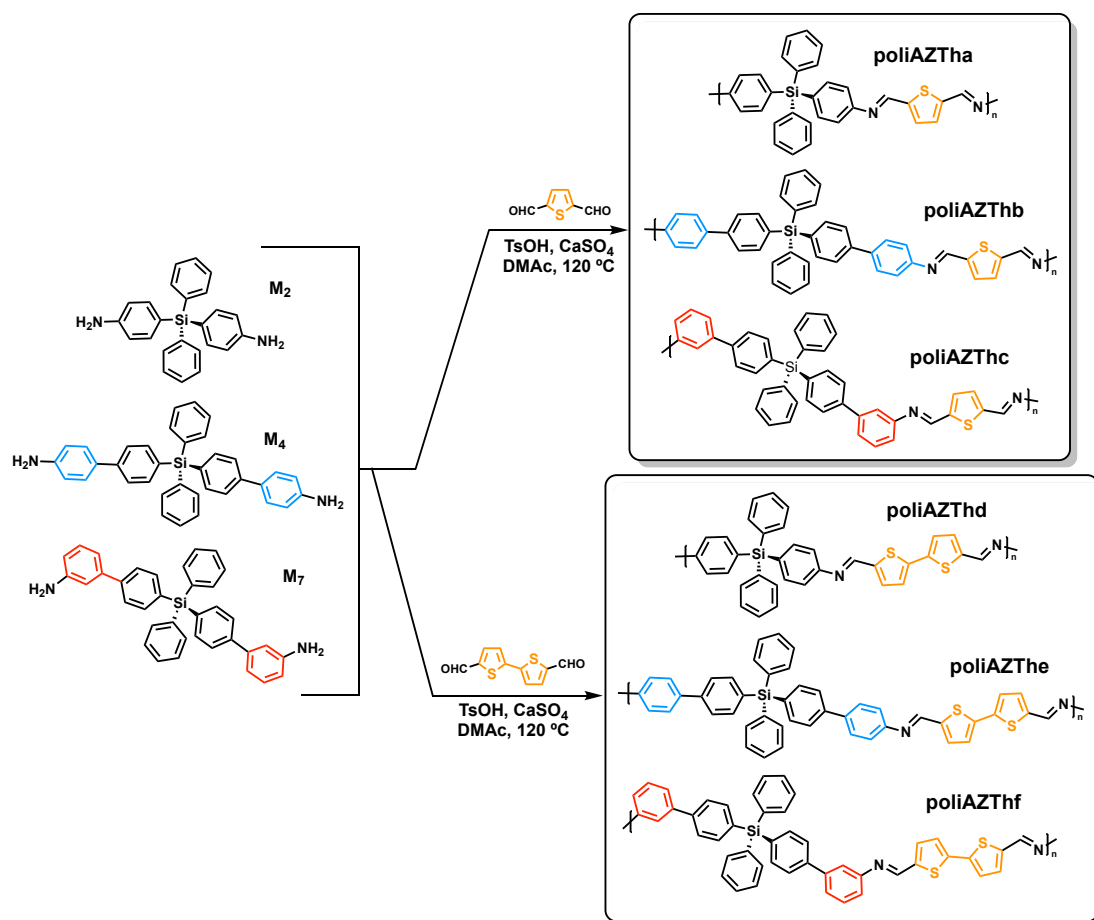
Rendimiento: 92%. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3030 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 2982, 2946 $\nu(\text{=C-H, ald.})$, 1690 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1587 $\nu(\text{C=N})$, 1504 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1318 $\nu(\text{C-N})$, 1111 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 814 $\gamma(\text{para-subst.})$, 700 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,87 (CHO, term.), 8,42 (HC=N), 7,95-6,57 (H arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 191,09 (CHO, term.), 159,56 (C=N, imino), 153,11 (C-N=, imino), 141,34 (C-N, TPA), 138,27-113,01 (C, arom.). RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,46.

o-AZtFc

Rendimiento: 83%. IR-TF (ATR) cm^{-1} : 3060 $\nu(\text{C-H, arom.})$, 1690 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1588 $\nu(\text{C=N})$, 1523, 1425 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1313 $\nu(\text{C-N})$, 1525, 1107 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 827 $\gamma(\text{para-subst.})$, 704 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,87 (CHO, term.), 8,47 (HC=N), 7,93-6,63 (H, arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 191,02 (CHO, term.), 159,16 (C=N, imino), 153,21 (C-N=, imino), 141,21 (C-N, TPA), 137,21-113,11 (C, arom.). RMN ^{29}Si (79 MHz, CDCl_3) δ ppm: -14,45.

2.5.4 Síntesis de la serie poliAZTh

El Esquema 9 muestra la ruta de síntesis para la obtención de los polímeros monosililados pertenecientes a la serie **poliAZTh**. Los polímeros **poliAZTha-f** fueron sintetizados a partir de **M_{2,4,7}** y 2,5-tiofendicarboxaldehído o [2,2'-bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído.



Esquema 9. Metodología sintética para la obtención de los polímeros de la serie **poliAZTh**.

El procedimiento general para **poliAZThe** como ejemplo es el siguiente: en un balón de 50 mL, [2,2'-bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído (1 mmol), TsOH (43 mg, 0,32 mmol) y CaSO₄ anh. (65 mg, 0,48 mmol) fueron disueltos en DMAc (5

mL) y calentados a 65 °C. Bajo agitación, se adicionó una disolución de **M4** (1 mmol en 5 mL de DMAc). La mezcla de reacción fue agitada a 60 °C por 1,5 h, y luego se aumentó la temperatura a 145 °C por 20 h. La mezcla de reacción fue enfriada, vertida sobre agua (100 mL) y agitada por 3 h. El precipitado fue filtrado a vacío, lavado exhaustivamente con agua y luego con metanol en un Soxhlet por 48 h, luego secado en un horno a vacío a 50 °C por 20 h. Los polímeros fueron obtenidos como sólidos de color amarillo-anaranjado.

poliAZTha

Rendimiento: 74%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3069, 3025 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 1667 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1609 $\nu(\text{C=N})$, 1582, 1481 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1124 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 815 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 722 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 697 $\gamma(\text{C-H, tiofeno})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,98 (CHO, term.), 8,65 (HC=N), 7,75-7,31 (H, arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 152,13 (C=N, imino), 137,11-115,02 (C, arom.).

poliAZThb

Rendimiento: 92%. IR-TF (KBr *pelletes*) cm^{-1} : 3067, 3020 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 1674 $\nu(\text{C=O, terminal})$, 1611 $\nu(\text{C=N})$, 1586, 1482 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1190, 1109 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 859, 815 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 740 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 710 $\gamma(\text{C-H, tiofeno})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,97 (CHO, term.), 8,63 (HC=N), 7,73-7,15 (H, arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 152 (C=N, imino), 148,11-120,46 (C, arom.).

poliAZThc

Rendimiento: 96%. IR-TF (KBr *pelletes*) cm^{-1} : 3065, 3018 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 1672 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1611 $\nu(\text{C=N})$, 1589, 1474 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1110 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 826 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 788, 738 $\gamma(\text{p-di-subst.})$, 698 $\gamma(\text{C-H, tiofeno})$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,87 (CHO, term.), 8,52 (HC=N), 7,59 (m, C-H

tiofeno), 7,63-7,11 (H, arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 182,19 (CHO, term.), 152,44 (C=N, imino), 142,35-121,37 (C, arom.).

poliAZThd

Rendimiento: 76%. IR-TF (KBr *pelletes*) cm^{-1} : 3068, 3024 ν (H-C, arom.), 1660 ν (C=O, term.), 1606 ν (C=N), 1582, 1485 ν (C=C, arom.), 1429, 1120 ν (Si-C arom.), 843 γ (p-di-subst.), 792, 766 γ (p-di-subst.), 696 γ (C-H, tiofeno). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,96 (CHO, term.), 8,57 (HC=N), 7,50-7,11 (H, arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 152,09 (C=N, imino), 151,24 (C-N=, imino), 146,41-121,22 (C, arom.).

poliAZThe

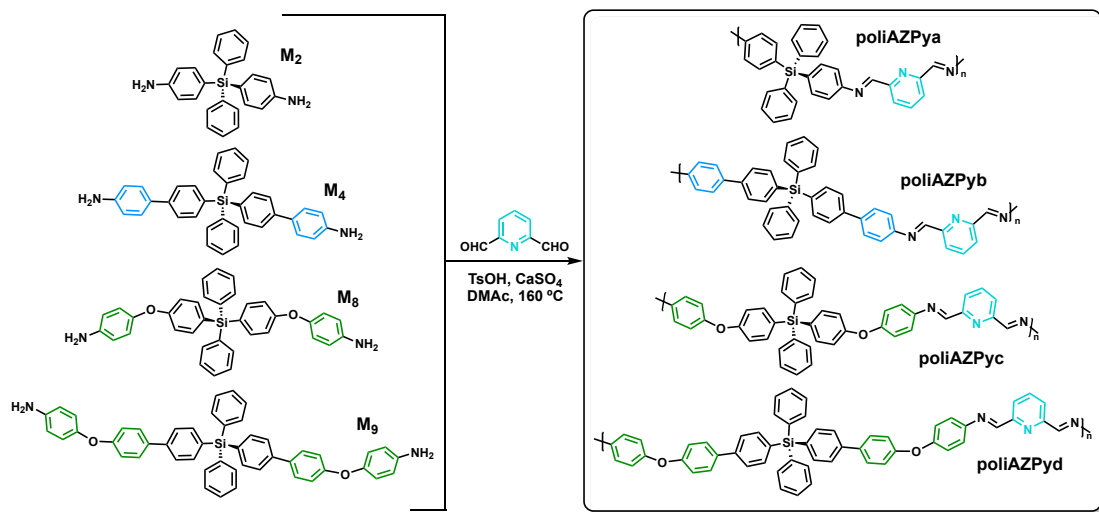
Rendimiento: 87%. IR-TF (KBr *pelletes*) cm^{-1} : 3066, 3021 ν (H-C, arom.), 1663 ν (C=O, term.), 1613 ν (C=N), 1582, 1484 ν (C=C, arom.), 1428, 1190, 1110 ν (Si-C arom.), 859, 814 γ (p-di-subst.), 737 γ (p-di-subst.), 700 γ (C-H, tiofeno). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 9,90 (CHO, term.), 8,60 (HC=N), 7,74-7,29 (H arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 152,14 (C=N, imino), 137,16-115,09 (C, arom.).

poliAZThf

Rendimiento: 91%. IR-TF (KBr *pelletes*) cm^{-1} : 3066, 3018 ν (H-C, arom.), 1665 ν (C=O, term.), 1609 ν (C=N), 1588, 1473 ν (C=C, arom.), 1426, 1108 ν (Si-C arom.), 826 γ (p-di-subst.), 794, 739 γ (p-di-subst.), 698 γ (C-H, tiofeno). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 10,09 (CHO, term.), 8,56 (HC=N), 7,72-7,20 (H arom.). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm: 151,90 (C=N, imino), 138,23-116,49 (C, arom.).

2.5.5 Síntesis de la serie poliAZPy

El Esquema 10 muestra la ruta de síntesis para la obtención de los PAZs pertenecientes a la serie **poliAZPy**. Los polímeros **poliAZPy**a-d fueron obtenidos de la reacción de **M**_{2,4,8,9} con 2,6-piridindicarboxaldehído.



Esquema 10. Metodología sintética para la obtención de los PAZs de la serie **poliAZPy**.

El procedimiento general para la obtención de **poliAZPy**d es el siguiente: En un balón de 100 mL, 2,6-piridindicarboxaldehído (1 mmol) y TsOH (43 mg, 0,23 mmol) fueron disueltos en DMAc anhidra (5 mL) y calentados a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lentamente, fue adicionada una disolución de la diamina **M**₉ (1 mmol en 5 mL de DMAc). La mezcla de reacción fue calentada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h, y luego se aumentó la temperatura a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 h. La mezcla de reacción fue enfriada y vertida sobre agua (100 mL) y se dejó agitando por 4 h. El precipitado fue filtrado a vacío, lavado con agua y luego con metanol en un Soxhlet por 48 h. El PAZ fue filtrado y secado en un horno a vacío a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h. Se obtuvieron sólidos de color negro.

poliAZPya

Rendimiento: 48%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3055, 3024 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2920, 2851 $\nu(=\text{C-H, term.})$ 1708 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1614 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1586 $\nu(\text{C=N, imino})$, 1569, 1513 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1450, 1180, 1115 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 818 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 748 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 698 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^{13}C -Estado s3ido (101 MHz) δ ppm: 161 (C=N), 154 (C-N=, imino), 145 (C-N, piridina), 141-108 (C, arom.).

poliAZPyb

Rendimiento: 86%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3066, 3046, 3019 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2914, 2816 $\nu(=\text{C-H, term.})$ 1694 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1613 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1591 $\nu(\text{C=N, imino})$, 1523, 1485 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1450, 1188, 1109 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 814 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 737 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 700 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^{13}C -Estado s3ido (101 MHz) δ ppm: 160 (C=N), 152 (C-N=, imino), 140 (C-N, piridina), 138-117 (C, arom.).

poliAZPyc

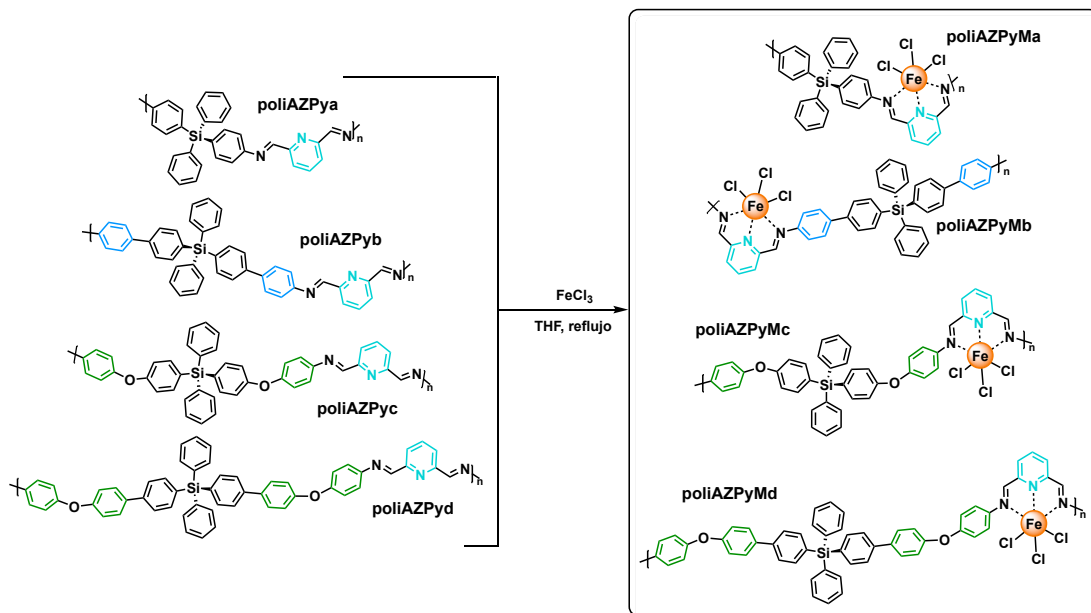
Rendimiento: 83%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3068, 3047, 3014 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2911, 2875 $\nu(=\text{C-H, term.})$ 1686 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1626 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1585 $\nu(\text{C=N, imino})$, 1564, 1490, 1453 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1426, 1171, 1115 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1237 $\nu(\text{C-O-O})$, 847, 826 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 742 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 696 $\gamma(\text{mono-subst.})$. RMN ^{13}C -Estado s3ido (101 MHz) δ ppm: 159 (C=N), 155 (C-N=, imino), 146 (C-N, piridina), 141-110 (C, arom.).

poliAZPyd

Rendimiento: 89%. IR-TF (KBr *pellets*) cm^{-1} : 3065, 3041, 3010 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2917, 2819 $\nu(=\text{C-H, term.})$ 1694 $\nu(\text{C=O, term.})$, 1627 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1597 $\nu(\text{C=N, imino})$, 1499, 1487 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1427, 1198, 1109 $\nu(\text{Si-C, arom.})$, 1239 $\nu(\text{C-O-O})$, 857, 840, 814 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 740 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 700 $\gamma(\text{mono-subst.})$.

RMN ^{13}C -Estado sólido (101 MHz) δ ppm: 159 (C=N), 154 (C-N=, imino), 142 (C-N, piridina), 138-111 (C, arom.).

2.5.6 Síntesis de la serie polyAZPyM



Esquema 11. Metodología sintética para la obtención de PAZs metalados **polyAZPyM**.

El Esquema 11 muestra la ruta de síntesis para la obtención de los PAZs pertenecientes a la serie **polyAZPyM**. La serie de materiales metalados **polyAZPyMa-d** fue obtenida a partir de los PAZs de la serie **polyAZPyA-d** con cloruro de hierro(III) anhidro.

El procedimiento general es el siguiente: en un balón de 100 mL, FeCl_3 anh. (100 mg, 0,62 mmol) fue agitado en THF (50 mL) por 30 min hasta disolución total. Luego, 200 mg del polímero sustrato fueron adicionados y la mezcla de reacción fue calentada a reflujo por 20 h. La mezcla de reacción fue enfriada y el sólido fue filtrado al vacío, lavado con agua y abundante THF.

Posteriormente, el sólido fue lavado con metanol en un Soxhlet por 20 h. El PAZs complejo fue secado en una estufa a 60 °C por 24 h. Se obtuvieron sólidos de color negro.

poliAZPyMa

Rendimiento: 74%. IR-TF (KBr pellets) cm^{-1} : 3064, 3044, 3011 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2930, 2868 $\nu(\text{=C-H, terminal})$ 1688 $\nu(\text{C=O, terminal})$, 1609 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1591 $\nu(\text{C=N})$, 1569, 1516, 1484 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1425, 1108 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 845, 813 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 738 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 698 $\gamma(\text{mono-subst.})$. Anal. Elem. Calc. para $((\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Si})_{0.85}(\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{SiFeCl}_3)_{0.15})$ (489,94): C, 75,92%, H, 4,69%, N, 8,57%, Fe, 1,70%. Exp.: C, 73,35%, H, 5,00%, N, 8,66. Fe, 1,50% (TXRF).

poliAZPyMb

Rendimiento: 58%. IR-TF (KBr pellets) cm^{-1} : 3066, 3044, 3012 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 2924, 2870 $\nu(\text{=C-H, terminal})$ 1684 $\nu(\text{C=O, terminal})$, 1609 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1593 $\nu(\text{C=N})$, 1566, 1517, 1482 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1187, 1104 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 1376 $\nu(\text{C-N})$, 843, 814 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 738 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 698 $\gamma(\text{mono-subst.})$. Anal. Elem. Calc. para $(\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si})_{0.90}(\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{SiFeCl}_3)_{0.10}$ (634,02): C, 81,38%, H, 4,88%, N, 6,62%, Fe, 0,88%; Exp.: C, 74,47%, H, 5,48%, N, 5,42%. Fe, 0,75% (TXRF).

poliAZPyMc

Rendimiento: 61%. IR-TF (KBr pellets) cm^{-1} : 3067, 3046, 3016 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 1708 $\nu(\text{C=O, terminal})$, 1621 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1583 $\nu(\text{C=N})$, 1493 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1169, 1102 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 1234 $\nu(\text{C-O-C})$, 853, 821 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 743 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 701 $\gamma(\text{mono-subst.})$. Anal. Elem. Calc. para $(\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si})_{0.40}(\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiFeCl}_3)_{0.60}$ (747,18)_n: C, 69,05%, H, 4,14%, N, 5,62%, Fe, 4,48%; Exp.: C, 67,25%, H, 4,46%, N, 5,65%. Fe, 4,93% (TXRF).

poliAZPyMd

Rendimiento: 68%. IR-TF (KBr pellets) cm^{-1} : 3066, 3039, 3009 $\nu(\text{H-C, arom.})$, 1708 $\nu(\text{C=O, terminal})$, 1623 $\nu(\text{C=N, Py})$, 1591 $\nu(\text{C=N})$, 1501, 1487 $\nu(\text{C=C, arom.})$, 1428, 1164, 1105 $\nu(\text{Si-C arom.})$, 1382 $\nu(\text{C-N})$, 1236 $\nu(\text{C-O-C})$, 857, 838, 815 $\gamma(p\text{-di-subst.})$, 737 $\gamma(p\text{-mono-subst.})$, 698 $\gamma(\text{mono-subst.})$. Anal. Elem. Calc. para $(\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si})_{0.55}(\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{SiFeCl}_3)_{0.45}$ (862,54); C, 76,51%, H, 4,52%, N, 4,86%, Fe 2,91%; Exp.: C, 72,77%, H, 4,69%, N, 4,66%. Fe, 2,87% (TXRF).

2.6 Ensayos de actividad catalítica

La actividad catalítica de los PAZs metalados pertenecientes a la serie **poliAZPyM** fue evaluada en la cicloadición de CO_2 (g)/epóxido. En un experimento típico, utilizando **poliAZPyMa** como catalizador, epiclorhidrina (0,5 mL, 6,5 mmol), **poliAZPyMa** (3,45 mg, $0,92 \cdot 10^{-3}$ mmol de Fe) y DMAPy (4,5 mg, 0,036 mmol) y bifenilo (0.100 g, 0.65 mmol) utilizado como estándar interno fueron adicionados a un reactor de alta presión. La atmósfera del reactor fue equilibrada con CO_2 (g) 3 bar, luego calentado gradualmente hasta 90 °C, manteniendo a esa temperatura durante 3 h. Cuando se utilizó óxido de estireno (SO) como sustrato, la reacción se mantuvo 20 h a 100°C. Terminado este tiempo, el reactor fue enfriado hasta temperatura ambiente y la presión liberada lentamente (Figura 11). El producto obtenido fue analizado mediante GC-MS eluido en etanol utilizando el siguiente programa: inyección a 70°C (4 min), calentamiento 10°C/min hasta alcanzar 220°C (10 min). Los tiempos de retención obtenidos fueron los siguientes: ECH: 3.09 min, ECH-CC: 13.7 min, bifenilo: 17.2 min, SO: 9.1 min, SO-CC:20.5 min.

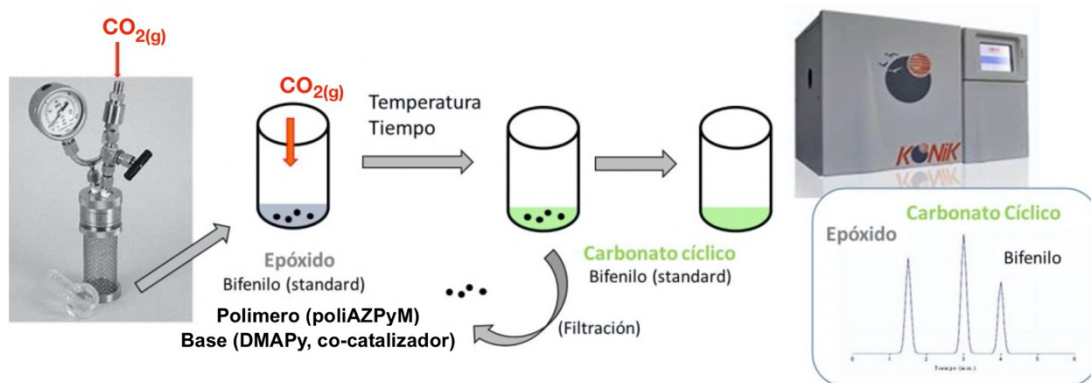


Figura 11. Esquema del procedimiento empleado para evaluar la actividad catalítica de los PAZs metalados de la serie **poliAZPyM** en la formación de carbonato cíclico.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis y caracterización de precursores

La síntesis de todos los precursores fue lograda acorde a reportes previos, haciendo ligeras modificaciones según la ruta sintética utilizada y los resultados de análisis elemental de los monómeros están acorde a las estructuras propuestas.

La metodología sintética para la obtención de los precursores **P₁₋₄** es mostrada en el Esquema 1. Los precursores **P_{1,2}** fueron logrados a partir de reacciones de intercambio litio-bromo de 1,4-dibromobenceno, el cual, mediante reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular sobre el sustrato diclorodi- R_2 -silano (R : metil, fenil) permite la obtención de los compuestos con adecuado rendimiento [89,98].

En los espectros de RMN ^1H , los átomos de hidrógeno del anillo bromado fueron asignados a señales de dobletes entre 7,50-7,35 ppm para **P₁** (Figura

12a) y dobletes de dobletes centrados en 7,43 ppm para **P**₂ [89]. Asimismo, todas las señales de los diferentes tipos de carbonos en el espectro de RMN ¹³C de ambos precursores, en conjunto con señales características en el espectro de RMN ²⁹Si para la unidad DMS (-7,01 ppm) y TPS (-14,04 ppm), respectivamente [61,90]. Adicionalmente, en el espectro de IR-TF se observaron bandas de estiramientos a 1253 cm⁻¹ asociadas al enlace ν(Si-C, alif.) para **P**₁ y señales a 1107 cm⁻¹ para el enlace ν(C-Si, arom.) para **P**₂ (Figura 12b) [89,90,106].

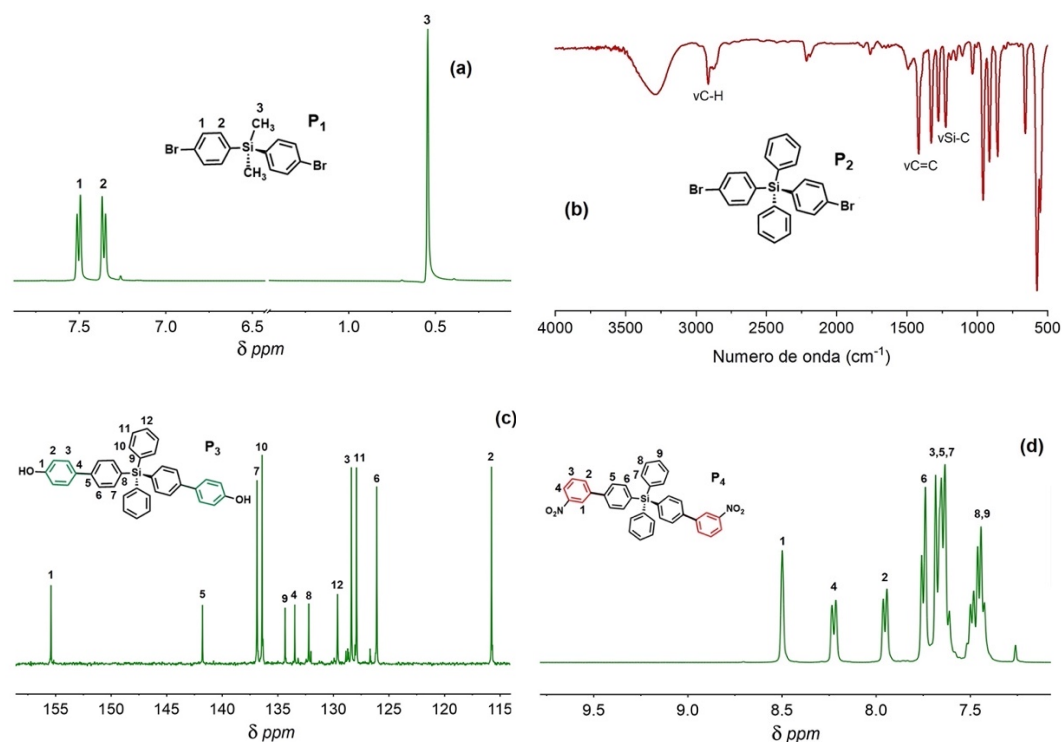


Figura 12. Resultados espectroscópicos para los precursores **P**₁₋₄, a) RMN ¹H de **P**₁ (CDCl₃), b) IR-TF de **P**₂ (pellets de KBr), c) RMN ¹³C de **P**₃ (CDCl₃) y d) RMN ¹H de **P**₄ (CDCl₃).

Los compuestos **P**₃ y **P**₄ fueron sintetizados mediante reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura a partir del compuesto dibromado **P**₂ con ácido 4-hidroxifenilborónico y ácido 3-nitrofenilborónico, respectivamente. Las reacciones fueron realizadas en fase heterogénea usando como

catalizador, cloruro de bis(difenilfosfina)paladio(II) y K_2CO_3 como base en una mezcla de 1,4-dioxano/agua como solvente de reacción [59,61,98].

El difenol **P₃** mostró bandas características para el enlace $\nu(O-H)$ y $\nu(C-O)$ a 3350 y 1240 cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, en el espectro de RMN 1H , una señal a 5,11 *ppm* confirma la presencia de esta función. Del mismo modo, las señales en el espectro de RMN ^{13}C (Figura 12c) y de ^{29}Si concuerdan con los resultados espectroscópicos anteriormente reportados [89,97]. Por otro lado, el dinitro derivado **P₄**, mostró las bandas de estiramiento asimétricas y simétricas $\nu(N-O)$ bien definidas a 1529 y 1340 cm^{-1} en su espectro de IR-TF. El átomo de silicio del núcleo TPS fue observado por bandas a 1106 y 699 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones $\nu Si-C$ y $\gamma Si-C$, respectivamente. En el espectro de RMN 1H (Figura 12d), el patrón de *m*-sustitución de los anillos nitrados fue confirmado por señales de singletes a 8,50 *ppm* y dobletes a 8,23 y 7,95 *ppm* para H1 y H4; respectivamente. Las señales en los espectros de RMN ^{13}C y de ^{29}Si (-14,35 *ppm* para núcleo TPS) concuerdan con lo descrito por Moncada y col. [59].

El precursor sililado **P₅** fue logrado por medio de una reacción de intercambio litio-bromo usando 1-(benciloxi)-4-bromobenceno como material de partida, y posterior sustitución nucleofílica bimolecular sobre diclorodifenilsilano [97]. El análisis espectroscópico de **P₅** (RMN 1H y de ^{13}C) mostró señales similares a las informadas en reportes previos [97]. La presencia de silicio del núcleo TPS fue confirmada mediante el espectro de RMN ^{29}Si , donde se observa una señal a -14,77 *ppm* [97,107]. Señales en el espectro de IR-TF asociadas a $\nu(C-H$ alif.) en 2911 cm^{-1} y a $\nu(C-O-C)$ en 1064 cm^{-1} , permitieron ratificar la presencia del grupo protector bencílico (Figura 13a) [107,108].

El precursor difenólico **P₆** fue sintetizado por medio de hidrogenólisis de **P₅** usando catalizador de níquel-Raney en metanol a reflujo (Esquema 2), como

alternativa al método descrito [97,107], o a metodologías de desprotección de grupos fenólicos tales como el tratamiento con paladio-C/hidrógeno a alta presión, el uso de ácido bromhídrico o líquidos iónicos [97,99,109]. Esta metodología permitió obtener reproducibilidad, alta pureza en el producto y un elevado rendimiento promedio (aprox. 90%).

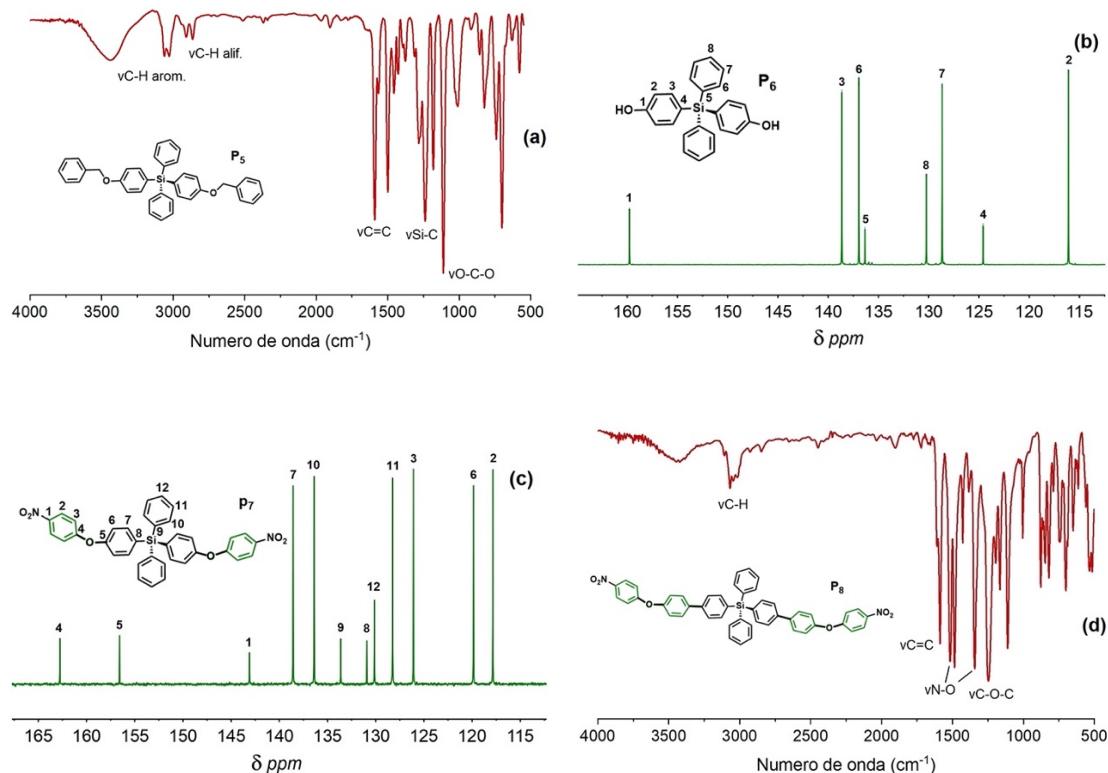


Figura 13. Resultados espectroscópicos para los precursores **P**₅₋₈, a) IR-TF de **P**₅ (pellets de KBr), b) RMN ¹³C de **P**₆ (CDCl₃), c) RMN ¹³C de **P**₇ (CDCl₃) y d) IR-TF de **P**₈ (pellets de KBr).

En el espectro de RMN ¹H, los protones fenólicos fueron observados a 8,58 *ppm*, mientras que en concordancia con lo descrito por Terraza y col., el efecto inductivo y de resonancia del grupo hidroxilo se observa sobre las señales de los protones y de los carbonos del anillo fenólico *o*-disustituido (Figura 13b) [97,110]. Así, se describen señales de dobletes a 7,55 y 6,92 *ppm* asignadas a los protones bajo el efecto inductivo del grupo OH y del átomo de silicio

[111,112]. Adicionalmente, bandas en el espectro de IR-TF a 3532 cm^{-1} para $\nu(\text{O-H})$ y 1166 y 1106 cm^{-1} para $\nu(\text{C-O, arom.})$, confirman la estructura fenólica. Finalmente, se observó un singlete a $-14,87\text{ ppm}$ en el espectro de RMN ^{29}Si , confirmando la naturaleza TPS del núcleo central [97].

Los precursores dinitro-fenoxisilanos **P**_{7,8} fueron sintetizados a partir de los difenolsilanos **P**_{3,6} por medio de reacciones de sustitución nucleofílica aromática sobre 1-fluoro-4-nitrobenceno en DMF como solvente (Esquema 2) [80,89,110]. Aunque el uso de K_2CO_3 como base en reacciones de sustitución nucleofílica aromática de este tipo resulta adecuado [97], ambos precursores fueron preparados utilizando Cs_2CO_3 con el objetivo de aumentar el rendimiento debido a su mayor solubilidad en solventes polares no acuosos y, que la presencia de los iones Cs^+ en solución podría facilitar la sustitución del átomo de flúor por el bisfenóxido formado [113].

En los espectros de RMN ^1H y de ^{13}C (Figura 13c) de **P**₇ se observaron efectos de resonancia de grupos fenóxido y nitro sobre los corrimientos químicos, similares a los descritos en la literatura [89,97]. Así, las señales a $8,23$ y $7,09\text{ ppm}$ fueron asignadas a los protones del anillo nitrado. El núcleo TPS de **P**₇ fue confirmado por una señal a $-14,56\text{ ppm}$ en el espectro de RMN ^{29}Si asignada al átomo de silicio central. Adicionalmente, señales de $\nu(\text{N-O})$ asimétricas a 1514 cm^{-1} y simétricas a 1345 cm^{-1} , junto con bandas $\nu(\text{C-O-C})$ a 1240 y 1166 cm^{-1} confirman la presencia del grupo nitro y el enlace éter, respectivamente.

Por otro lado, **P**₈ mostró en su espectro de IR-TF (Figura 13d), la presencia del grupo nitro por medio de bandas a 1518 y 1344 cm^{-1} $\nu(\text{N-O})$ y los grupos éter por una banda $\nu(\text{C-O-C})$ a 1236 cm^{-1} . Todas las señales observadas en los espectros de RMN de ^1H , de ^{13}C y de ^{29}Si fueron asignadas, y el efecto donador y aceptor de los grupos alcoxi y nitro, similares a los observados para **P**₇, están

de acuerdo con lo descrito para este compuesto [89,112]. Las señales de los protones de los anillos nitrados presentaron corrimientos químicos a 6,90 y 6,68 *ppm*. La señal característica de silicio tetrasustituido (núcleo TPS) fue observada en el espectro de RMN ^{29}Si por medio de una señal a -14,37 *ppm*.

3.2 Síntesis y caracterización de monómeros

La síntesis de todos los monómeros fue realizada acorde a la literatura disponible, realizando ciertas modificaciones para la obtención con rendimientos aceptables y los resultados de análisis elemental de los compuestos están de acuerdo con las estructuras propuestas.

El Esquema 3 muestra la metodología sintética para la obtención del monómero **M**₁, el cual fue preparado a partir de α,α' -dibromo-*p*-xileno con trifenilfosfina en DMF como solvente, obteniéndose el respectivo dihaluro de fósforo con alto rendimiento [94]. En el espectro de RMN ^1H , una señal a 6,91 *ppm* fue asignada a los cuatro protones del anillo bencénico, mientras que los protones alifáticos fueron evidenciados por medio de dos señales a 5,40 y 5,34 *ppm*, respectivamente. La presencia del grupo trifenilfosfonio fue ratificada mediante señales de protones a 7,60 *ppm* y de fósforo a 23,84 *ppm* en los espectros de RMN de ^1H y de ^{31}P , respectivamente [94,114]. Por otro lado, el espectro de IR-TF muestra bandas a 3046 cm^{-1} y 2876 cm^{-1} asignadas a $\nu(\text{C-H})$ aromáticos y alifáticos, respectivamente [112].

La diamina **M**₂ fue sintetizada acorde al método descrito por Pratt y col. utilizando 4-bromo-*N,N*-bis(trimetilsilil)anilina como reactivo, mediante una reacción de intercambio bromo-litio y posterior ataque nucleofílico sobre el sustrato diclorodifenilsilano. De esta forma, se obtuvo una doble sal de amina sililada, la cual se desprotegió en medio ácido con rendimientos moderados

[100,101]. Los resultados de los análisis de RMN ^1H mostraron señales a 7,58 y 6,69 ppm , las cuales fueron atribuidas a los protones del sistema fenil p -disustituido (Figura 14a) y una señal a -14,90 ppm en el espectro de RMN ^{29}Si , permitió confirmar la presencia del núcleo TPS [101]. Adicionalmente, la presencia del grupo amino fue confirmada por una señal a 3,75 ppm en el espectro de RMN ^1H y bandas de $\nu(\text{N-H})$ a 3455 y 3361 cm^{-1} en el espectro de IR-TF (Figura 14b) [100].

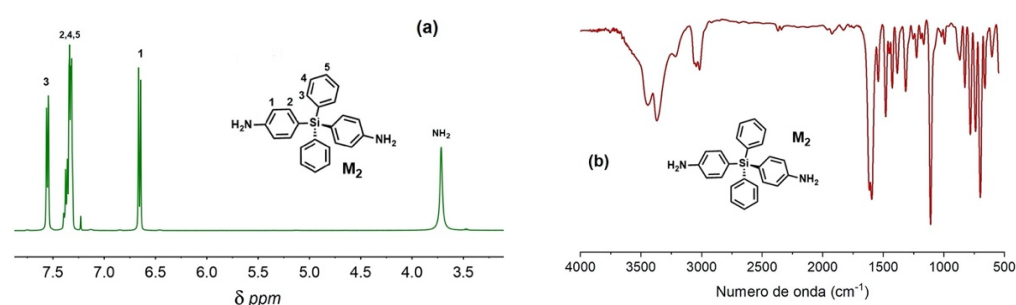


Figura 14. Resultados espectroscópicos para el monómero **M₂**, a) RMN ^1H (CDCl_3) y b) IR-TF (pellets de KBr).

Los monómeros diamina **M_{3,4}** y dialdehídos **M_{5,6}** fueron obtenidos a partir de los precursores bis-4-bromofenil-diorganosilanos **P_{1,2}** por medio de reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura y ácido 4-aminofenilborónico pinacol éster y ácido 4-formilfenilborónico, respectivamente [115]. Ambas reacciones fueron logradas utilizando un catalizador de paladio(0) en presencia de carbonato de potasio como base (Esquema 4) [89,102]. Inicialmente, los monómeros fueron obtenidos como sólidos de color negro los cuales fueron disueltos en CHCl_3 , filtrados sobre celita/silica gel y posteriormente purificados mediante cromatografía en columna, lo cual permitió obtener rendimientos sobre el 60% (**M₃**: 67%, **M₄**: 73%, **M₅**: 56%, **M₆**: 61%) [89,91,115].

En los espectros de RMN ^1H de **M**₃ y **M**₄, el corrimiento químico de los protones de los grupos amino fue observado a 4,72 y 3,73 *ppm*, respectivamente, en tanto que señales de los protones aromáticos se encuentran entre 7,58 y 6,75 *ppm*. Para estas últimas, se observó el efecto apantallante de los grupos amino (Figura 15a) [112]. Los espectros de IR-TF de estas diaminas mostraron bandas de estiramiento $\nu(\text{N-H, arom.})$ entre 3472-3361 cm^{-1} y bandas $\nu(\text{Si-C, arom.})$ entre 1524-1120 cm^{-1} (**M**₄, Figura 15b) [91,116]. En el caso de los monómeros **M**_{5,6}, señales centradas en 10,07 *ppm*, confirman la presencia del hidrógeno aldehídico.

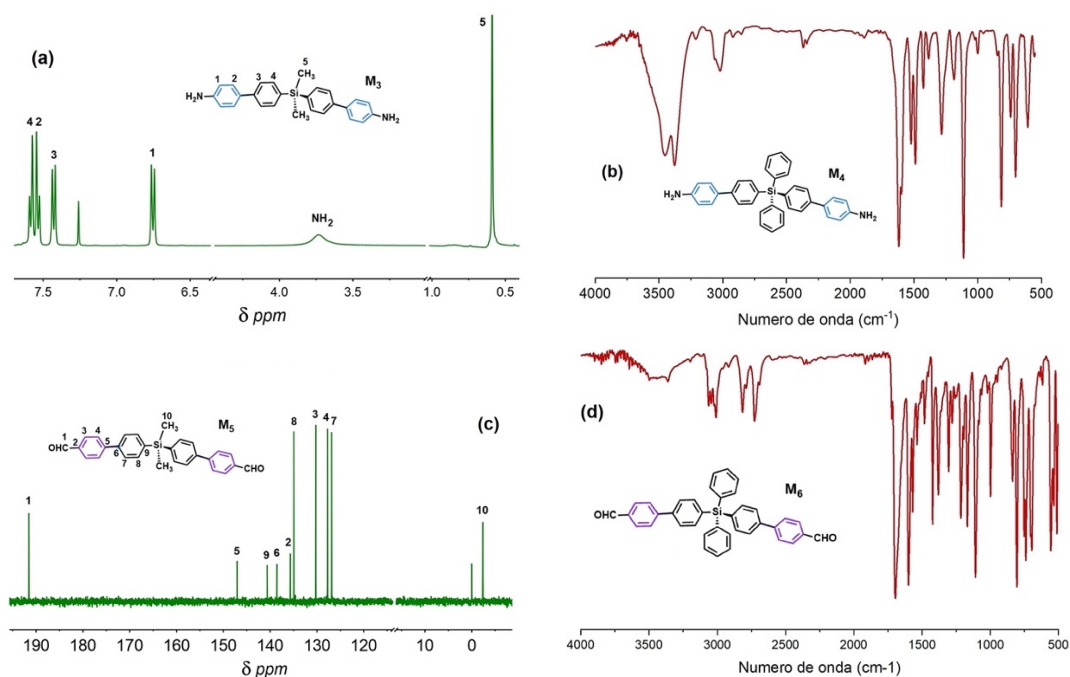


Figura 15. Resultados espectroscópicos para los monómeros **M**₃₋₆. A) RMN ^1H de **M**₃ (CDCl_3), b) IR-TF de **M**₄ (pellets de KBr), c) RMN ^{13}C de **M**₅ (CDCl_3) y d) IR-TF de **M**₆ (pellets de KBr).

Los espectros de RMN ^{13}C de las diaminas **M**_{3,4} y de los dialdehídos **M**₅ (Figura 15c) y **M**₆, evidenciaron los efectos electrónicos ejercidos por los grupos amino, carbonilo y nucleos DMS/TPS descritos en la literatura [89–91]. En los espectros de RMN ^{29}Si , el núcleo DMS fue observado entre -7,85 y -8,30 *ppm*

para **M**_{3,5}, mientras que la unidad TPS se evidenció con señales entre -14,35 y -14,52 *ppm* para **M**_{4,6}. En los espectros de IR-TF, bandas de $\nu(\text{C=O})$ entre 1700 y 1694 cm^{-1} en conjunto con bandas características para $\nu(\text{=C-H, ald.})$ centradas entre 2823-2732 cm^{-1} , permitieron confirmar la presencia de grupos -CHO en **M**₅ y **M**₆ (Figura 15d) [89].

Los monómeros diamina **M**₇₋₉ fueron obtenidos por medio de reducción catalítica con monohidrato de hidracina y catalizador de Pd/C activo a partir de sus respectivos precursores dinitrados; **P**₄, **P**₇ y **P**₈, acorde a trabajos previamente reportados (Esquema 5) [59,89,103].

En los espectros de IR-TF para las diaminas **M**₇₋₉, bandas características de $\nu(\text{N-H})$ entre 3443 y 3369 cm^{-1} revelan la presencia de grupos amino (**M**₇, Figura 16a) [112]. Adicionalmente, bandas de estiramientos $\nu(\text{Si-C arom.})$ de los núcleos TPS fueron asignados a señales centradas en 1108 cm^{-1} , mientras que las bandas de estiramientos $\nu(\text{C-O-C})$ centradas en 1236 cm^{-1} revelaron la presencia de los enlaces éter en **M**_{8,9} [116].

De forma similar a los resultados espectroscópicos descritos para estas diaminas sililadas, en los espectros de RMN ^1H , las señales a 3,47 *ppm* (**M**₇), 3,54 *ppm* (**M**₈) y 4,49 *ppm* (**M**₉) fueron asignadas a los protones de los grupos aminos [59,97,110]. En el espectro de RMN ^1H de **M**₇, el patrón característico para la *m*-disustitución de anillo bencénico conteniendo el grupo amino fue observado por la presencia de señales entre 7,04 y 6,75 *ppm*, sumado a la señal singlete (6,75 *ppm*) encontrada a campo alto respecto del precursor dinitrado. Este mismo estudio, para las diaminas **M**_{8,9}, mostró corrimientos químicos a 7,64 y 6,68 *ppm* (**M**₈, Figura 16b). En estos monómeros, el efecto electrónico producto de la presencia del grupo amino y del oxígeno éter sobre los átomos de hidrógeno de los anillos respecto de los precursores dinitrados (**P**_{7,8}), permitió ratificar estas asignaciones. De esta forma, el efecto electrónico

también fue observado en el espectro de RMN ^{13}C sobre los carbonos del anillo externo, acorde a lo descrito en la literatura (**M**₉, Figura 16c) [89,97]. Finalmente, las señales centradas entre -14,40 y -14,79 ppm en los espectros de RMN ^{29}Si fueron asignadas, acorde a los descrito para estas diaminas [59,89,111].

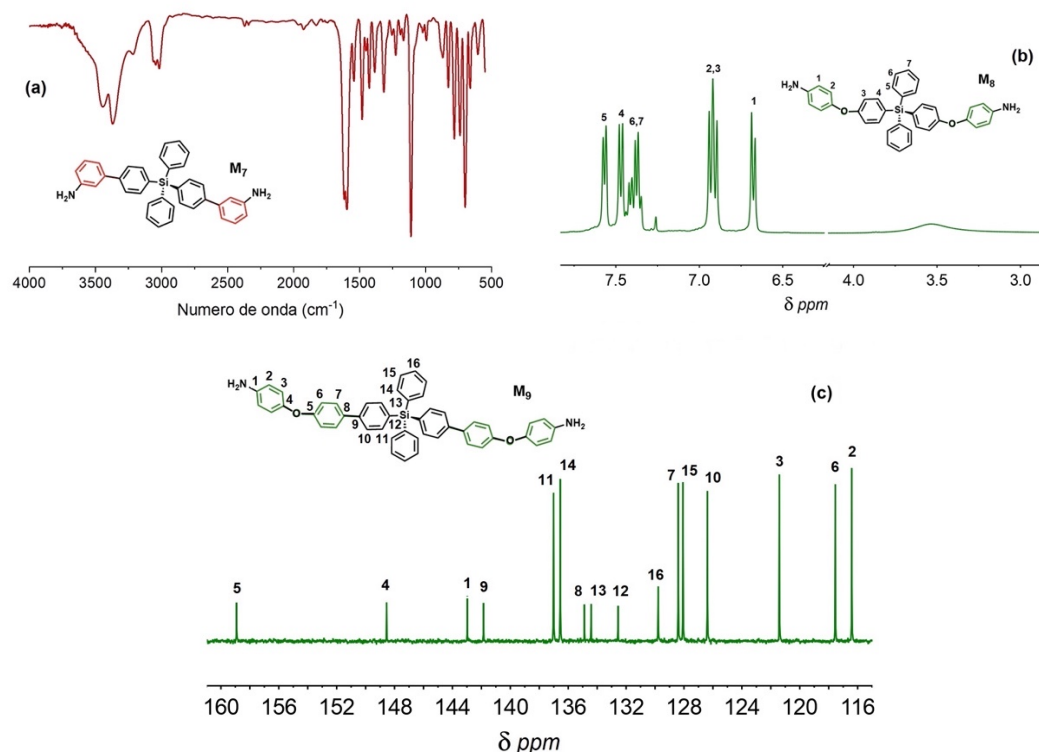


Figura 16. Resultados espectroscópicos para los monómeros **M**₇₋₉, a) IR-TF de **M**₇ (pellets de KBr), b) RMN ^1H de **M**₈ (CDCl₃) y c) RMN ^{13}C de **M**₉ (CDCl₃).

3.3 Síntesis y caracterización de o-AZs y PAZs

Los oligómeros y polímeros fueron sintetizados en atmósfera de nitrógeno acorde con la literatura disponible, con ligeras modificaciones en algunos casos. La purificación final de los materiales obtenidos para las distintas series fue llevada a cabo por medio de lavados con metanol en Soxhlet con la

finalidad de retirar trazas de monómero y/o catalizador. Las series de oligoAZs y PAZs fueron estructuralmente caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas de IR-TF y RMN en disolución/estado sólido. Si bien los valores no se muestran en el escrito, es posible comentar que en la caracterización estructural, mediante análisis elemental de las muestras oligo- y poliméricas, se observó una diferencia significativa entre los valores de contenido de C, N y H calculados y los experimentales, lo que es atribuible al bajo número de unidades repetitivas que forman las cadenas y, por ende, la contribución de los extremos de cadena, efecto no considerado en los valores de contenido elemental esperados [91].

3.3.1 Serie o-AZSi

Los oligómeros de la serie **o-AZSi** fueron obtenidos a partir de los monómeros diaminas **M₂₋₄** con los dialdehídos **M_{5,6}** mediante policondensación a alta temperatura en DMAc como solvente, donde TsOH fue utilizado como catalizador de reacción para aumentar la reactividad del grupo carbonilo aldehídico y CaSO₄ como un agente desecante (Esquema 6) [28,47]. Estos materiales fueron obtenidos como sólidos de color amarillo pálido a excepción de **o-AZSia**, y en altos rendimientos (sobre 95%). En los espectros de IR-TF de esta serie (Figura 17a), se observa la banda de estiramiento del grupo imino (HC=N) a aprox. 1620 cm⁻¹ y una banda de intensidad variable próxima a 1700 cm⁻¹ asociada al estiramiento del grupo C=O de unidades aldehído terminal. Los estiramientos Si-C arom. y Si-C alif. fueron asignadas a 1290-1190 cm⁻¹ y 1100-990 cm⁻¹, respectivamente.

En los espectros de RMN ¹H obtenidos sólo para **o-AZSia,f** (Figura 17b,c) se observaron señales a campo bajo asociadas a los protones de los grupos CHO terminales e imino (10 ppm y 8,5 ppm; respectivamente). Debido al alto grado de solapamiento de señales de protones aromáticos, se observaron señales

complejas (multipletes) entre 7,90 y 6,80 *ppm*. Además, se observó una señal a 4,80 *ppm* atribuida a los protones de grupos -NH₂ terminales, lo cual denota una naturaleza oligomérica de las cadenas [91]. Para el caso de **poliAZSia**, obtenido a partir de **M₅**, la señal a 0,61 *ppm* fue asignada a los protones metílicos característicos de los núcleos DMS (Figura 17b) [89,111].

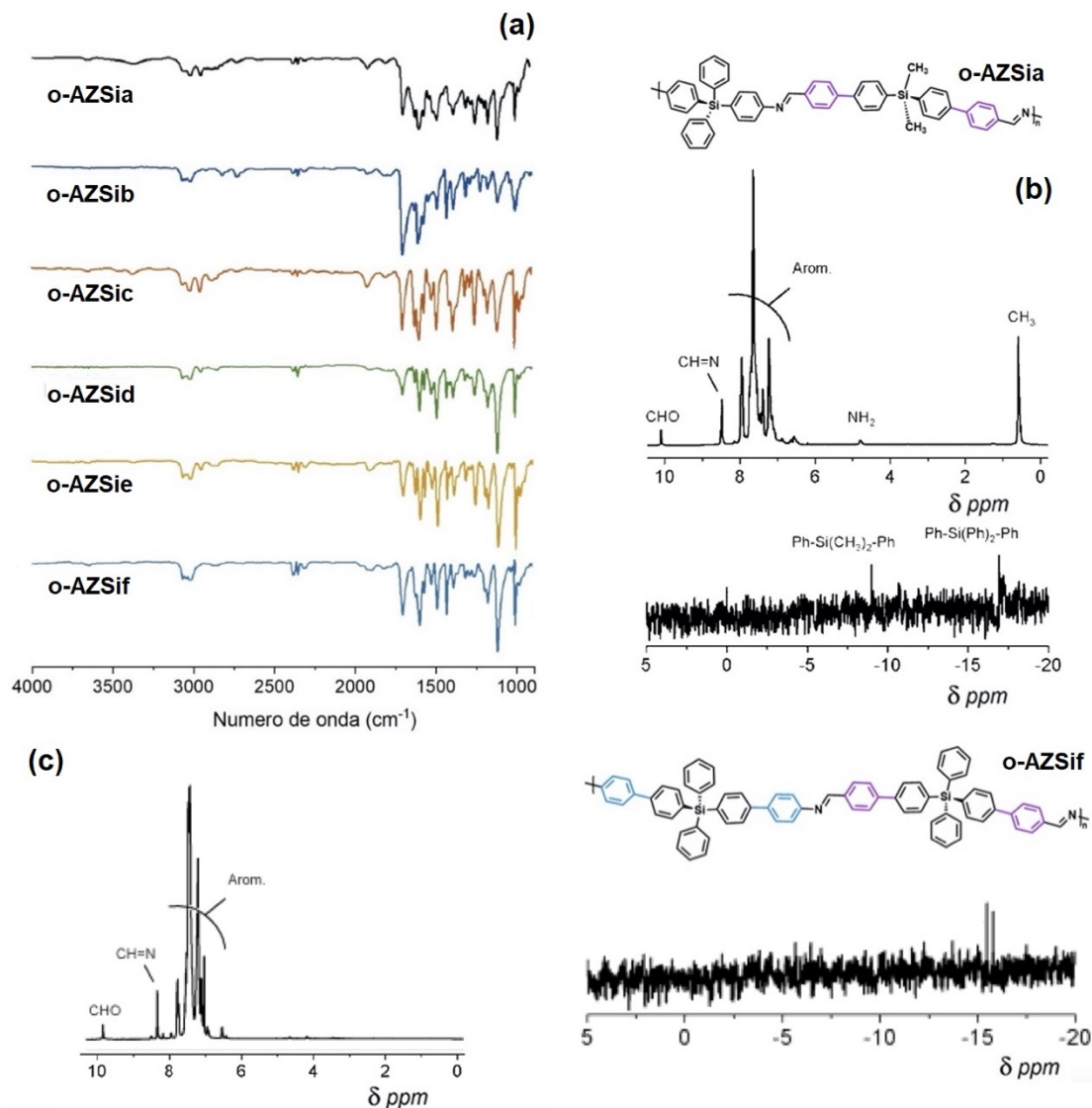


Figura 17. Resultados espectroscópicos para muestras de la serie **o-AZSi**, a) IR-TF (pellets de KBr), b) RMN ^1H y de ^{29}Si de **o-AZSia** (CDCl_3) y c) RMN ^1H y de ^{29}Si de **o-AZSif** (CDCl_3).

En los espectros de RMN ^{29}Si de esta serie, fue posible observar las señales asociadas a los átomos de silicio de cada unidad monomérica. Así, para las muestras **o-AZSia,e**, se observa una señal de silicio tetrasustituido con grupos fenilo proveniente de un monómero totalmente aromático ($\text{M}_{2,4}$) junto a una segunda señal asociada a silicio del núcleo DMS (M_5). Esto se ejemplifica en la Figura 17b para **o-AZSia**. Por otro lado, para las muestras **o-AZSib,f**, provenientes de monómeros totalmente aromáticos, los espectros de RMN ^{29}Si , evidencian dos señales cercanas (-16,45 y -16,87 ppm), lo cual está de acuerdo con la variación del ambiente electrónico de cada núcleo TPS presente en la unidad repetitiva. Esto se ejemplifica en la Figura 17c para **o-AZSif**.

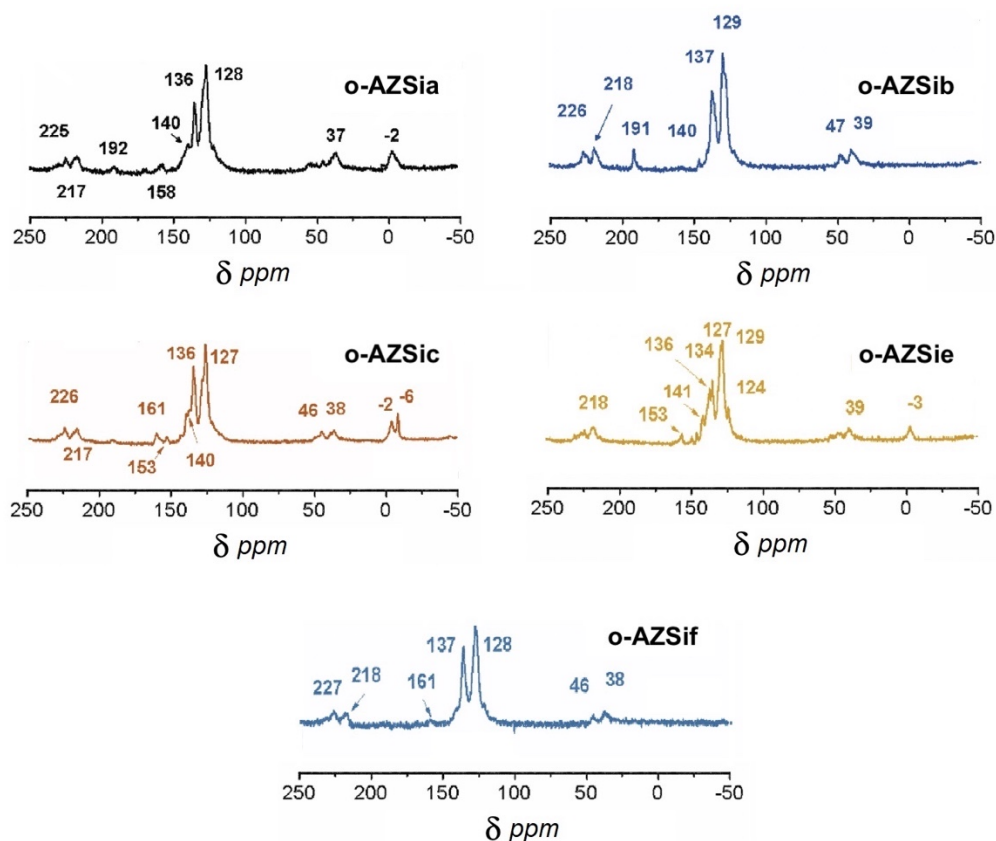


Figura 18. Espectros de RMN ^{13}C en estado sólido de oligómeros de la serie **o-AZSi**.

Dada la baja solubilidad presentada en los solventes deuterados ensayados, no fue posible la obtención de espectros de RMN ^{13}C en solución con una adecuada resolución, por lo cual, se recurrió al análisis en estado sólido (Figura 18). En estos espectros, señales sobre 200 *ppm* observadas corresponden a bandas laterales giratorias (*spinning side-bands*).

Los o-PAZs sintetizados a partir de la diamina **M₂ (o-AZSia,b)** mostraron la presencia de los grupos imino por medio de una señal cercana a 158 *ppm*, mientras que la señal a aprox. 192 *ppm* fue atribuida al carbono carbónílico de grupos aldehídos terminales. Los carbonos cuaternarios fueron asignados a señales a 140 *ppm*, mientras que los carbonos aromáticos no-cuaternarios fueron observados entre 136 *ppm* y 128 *ppm*. Una señal a -2 *ppm* fue atribuida a los grupos metilos de la unidad DMS en el espectro de **o-AZSia**.

En los espectros de los o-PAZs obtenidos a partir de los monómeros **M₃₋₆** no se observaron señales de grupos -CHO terminales, presumiblemente debido a la formación de cadenas con mayor cantidad de unidades repetitivas. Por otro lado, señales a 161 y 153 *ppm* fueron asignadas a grupos HC=N, indicando dos posibles configuraciones (*cis/trans*). En el espectro de **o-AZSic**, con dos núcleos DMS, es posible observar las señales de carbono alifáticos a aprox. -2 y -6 *ppm* de los grupos metilos, químicamente no equivalentes. Contrariamente, el espectro de **o-AZSie**, evidencia sólo una señal cercana a -3 *ppm*, correspondiente al núcleo DMS aportado por **M₅**.

3.3.2 Series o-AZP y o-AZV

Los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV** (Esquema 7) fueron sintetizados mediante policondensación a alta temperatura a partir de los monómeros sililados **M_{2,4-8}** con tereftaldehído (**o-AZPa-d**) y *p*-fenilendiamina (**o-AZPe,f**) en

DMAc como solvente, donde TsOH fue utilizado como catalizador de reacción y CaSO₄ anh. como trampa de agua [50,90,95].

La incorporación de grupos vinilenos fue lograda en **o-AZVa,b** a partir de la reacción de **M_{5,6}** y el iluro de fosforo **M₁** en presencia de terc-BuOK el cual permite la formación de un carbono nucleofílico que ataca el carbono carbonílico de los monómeros dialdehídos vía formación de un complejo *zwiterión*, el cual mediante escisión genera los polímeros derivados y óxido de trifenilfosfina como subproducto [94,117,118].

Las series **o-AZP** y **o-AZV** fueron obtenidas rápidamente debido a su precipitación como sólidos de color amarillo pálido a verde pálido, como consecuencia de la naturaleza aromática y alta rigidez estructural de las cadenas, factores que limitaron grandemente su solubilidad en el medio [47,50]. Todos los oligómeros de estas series fueron purificados mediante lavados con metanol en Soxhlet, para eliminar residuos solubles [90]. Los o-AZs de la serie **o-AZP** fueron obtenidos con rendimientos entre 33-95%, donde **o-AZPf** fue obtenido con 33% de rendimiento, mientras que en la serie **o-AZV**, este parámetro fluctuó entre 79-81%, similar a polímeros derivados de PPVs.

En los espectros de IR-TF de la serie **poliAZP** (Figura 19) se observó la presencia de grupos imino por medio de bandas $\nu(\text{C}=\text{N})$ a aprox. 1623 cm^{-1} . En estos análisis, no se observaron bandas $\nu(\text{N-H})$ asociadas a grupos amino terminales. La presencia de los núcleos TPS fue evidenciada por bandas entre $1168\text{-}1109\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a $\nu(\text{Si-C, arom.})$, mientras que bandas entre 3060 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} fueron asignadas a $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los anillos aromáticos, respectivamente.

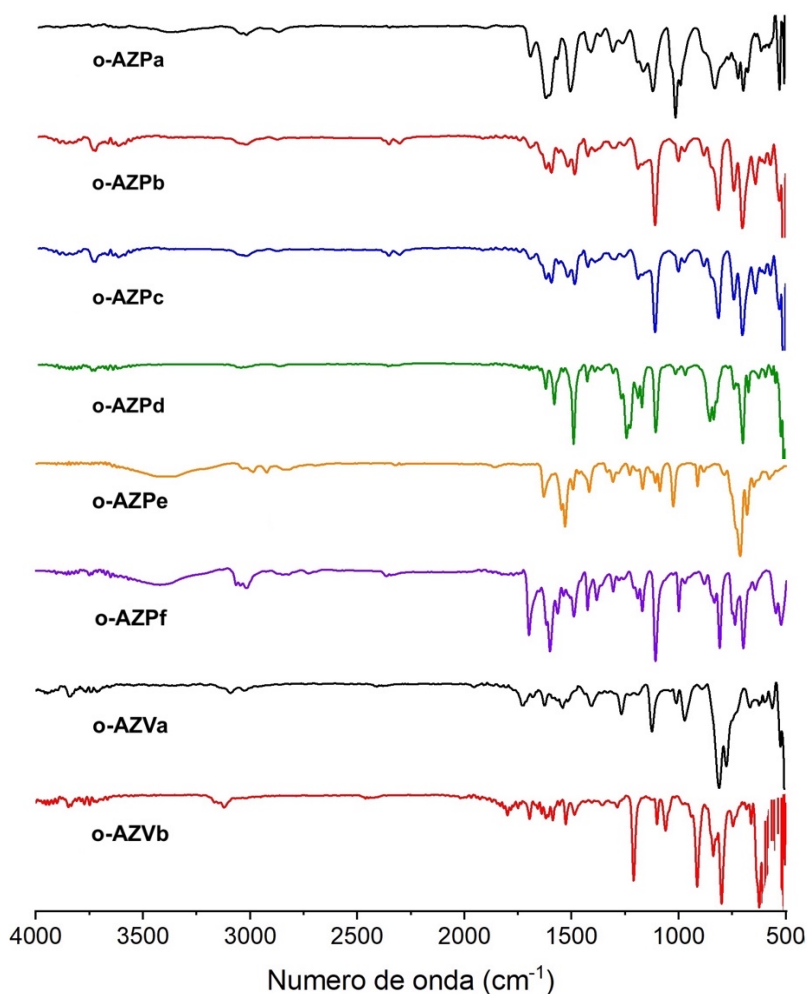


Figura 19. Espectros de IR-TF para los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV** en ATR.

En particular, **o-AZPd** muestra una banda a 1281 cm^{-1} asociada a $\nu(\text{C-O-C})$ del grupo oxiéter, mientras que en los o-AZs obtenidos a partir de las diaminas **M₂**, **M₄** y **M₇** fue posible observar bandas a 2880 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} atribuidas a la presencia de grupos -CHO terminales. En el caso de **o-AZPd**, no se evidenciaron señales de grupo CHO terminal, lo cual podría estar relacionado con un mayor grado de polimerización alcanzado en su preparación ya que la síntesis fue llevada a cabo con modificaciones sobre el medio solvente. De esta forma, se utilizó una mezcla de DMSO/tolueno como solvente y una

trampa de Dean-Stark para la remoción de agua [23,51]. En este caso, la reacción de policondensación fue rápida observando la presencia de un sólido insoluble al término de la adición de la diamina.

En la serie **o-AZVs**, se observaron bandas de estiramientos de grupos vinílicos a 1001 cm^{-1} [94,118]. La presencia de los núcleos DMS y TPS fue evidenciada por bandas entre $1248\text{-}1109\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a $\nu(\text{Si-C})$. Todos los oligómeros mostraron bandas características de $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{C=C})$ de los sistemas aromáticos a $3065\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$ y $1600\text{-}1386\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Adicionalmente, el patrón de *p*-disustitución del anillo bencénico fue observado por bandas centradas en 817 cm^{-1} . Al igual que en la mayoría de los casos previamente discutidos, estos o-AZs, mostraron bandas centradas en 1700 cm^{-1} atribuidas a la presencia de grupos -CHO terminales, mientras que bandas asociadas a grupos -NH_2 terminales no fueron observadas.

Los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV** fueron estructuralmente estudiados mediante RMN en disolución y estado sólido. En el espectro de RMN ^1H (Figura 20a), el protón del grupo imino fue asignado a señales entre $9,00$ y $7,59\text{ ppm}$, lo cual fue ratificado mediante los espectros de RMN ^{13}C , en donde se le asociaron señales entre 159 y 140 ppm (Figura 20b). El efecto de la estructura específica de los monómeros sobre los corrimientos químicos fue marcado en el caso del uso de **M₆**, donde las señales fueron observadas a campo bajo. En el caso de **o-AZPa**, el efecto de altos campos magnéticos debido a la menor distancia del átomo de silicio al grupo imino explicaría las señales a campo alto. Por otro lado, las señales de los protones aromáticos fueron observadas como señales complejas de multipletes entre $8,42\text{ ppm}$ y $6,73\text{ ppm}$, observándose el mismo efecto en el espectro de RMN ^{13}C , para las señales entre 138 ppm y 118 ppm .

Al igual que lo observado en los oligómeros de la serie **o-AZSi**, estas muestras evidenciaron señales a campo bajo asociadas a los protones de los grupos -CHO terminal a aprox. 10 ppm y 194 ppm en los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C , respectivamente. Una señal asociada a los protones de los grupos $-\text{NH}_2$ terminales fue observada a 5,57 ppm para **poliAZPa**. En este sentido, la muestra obtenida a partir de **M₆** no presentó señales de grupos -CHO o $-\text{NH}_2$ terminales. Algunos o-AZs, en sus espectros de RMN ^{29}Si , mostraron señales a -15,2 ppm atribuidas al núcleo TPS. Dada la solubilidad mostrada por el oligómero derivado de **M₆**, fue posible su caracterización mediante RMN en disolución. En el espectro de **o-AZVb** se observó una señal a 10 ppm, atribuida a protones de grupos -CHO terminales, mientras que los hidrógenos vinílicos fueron evidenciados a 6,66 ppm. Por otro lado, los protones aromáticos fueron identificados como señales complejas entre 8,08 ppm a 7,05 ppm.

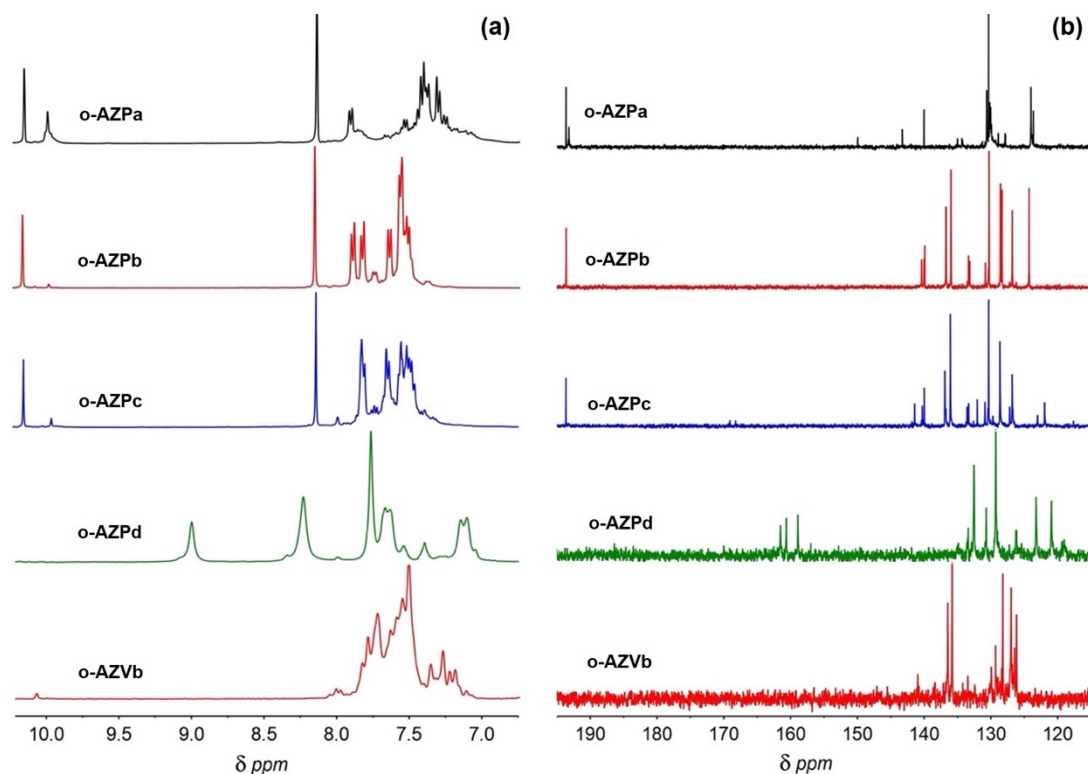


Figura 20. Espectros de a) RMN ^1H y espectros de b) RMN ^{13}C para **o-AZPa-c** y **o-AZVb** ($\text{DMSO}-d_6$) y **o-AZPd** ($\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$).

El oligómero **o-AZVb** sintetizado a partir del monómero **M₆** fue el único que evidenció una señal de carbono carbonílico, atribuido a grupos -CHO terminales a 190 ppm en el espectro de RMN ¹³C en estado sólido (Figura 21), indicando una menor cantidad de unidades repetitivas en sus cadenas.

Del mismo modo, se observó la presencia de los grupos imino por medio de señales a 159 ppm en todos los oligómeros. Los carbonos aromáticos cuaternarios unidos al grupo imino fueron observados en las muestras mediante señales desde 151 ppm a 141 ppm y el resto de los carbonos aromáticos fueron asignados a señales entre 138 ppm y 113 ppm. En algunos o-AZs de esta serie (**o-AZP**), se observaron señales a aprox. 160 ppm, las cuales fueron relacionadas con los grupos imino con diferentes configuraciones (*cis/trans*) en las cadenas poliméricas. Las señales sobre 210 ppm y bajo 60 ppm observadas en los espectros corresponden a bandas laterales giratorias (*spinning side-bands*).

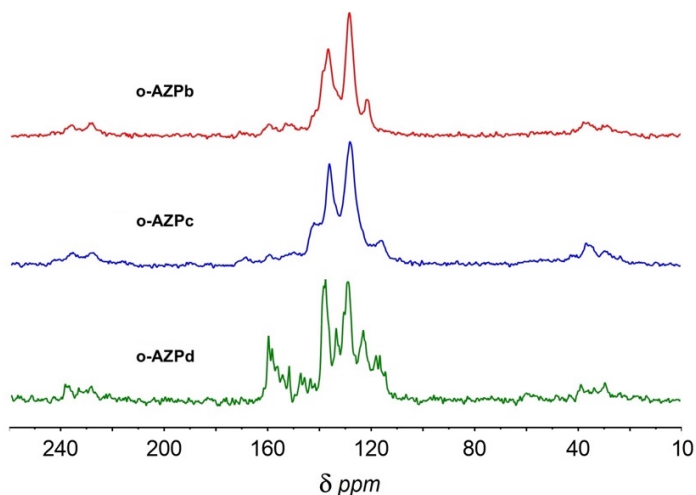


Figura 21. Espectros de RMN ¹³C en estado sólido de las muestras **o-AZPb-d**.

3.3.3 Serie o-AZtF

Los oligómeros de la serie **poliAZtF** conteniendo unidades de TPA en su unidad repetitiva, fueron sintetizados a partir de un aldehído comercial (bis(4-formilfenil)fenilamina) y las diaminas sililadas **M**_{2,4,7} acorde al Esquema 8. Esta serie fue obtenida mediante el método de policondensación en disolución a alta temperatura, usando catálisis acida y DMAc como solvente [56,90,91]. Los oligómeros fueron obtenidos como sólidos de color amarillo y fueron solubles en solventes orgánicos comunes. Los rendimientos obtenidos para esta serie están comprendidos entre 39% y 92%, siendo el menor el mostrado por **o-AZtFa**.

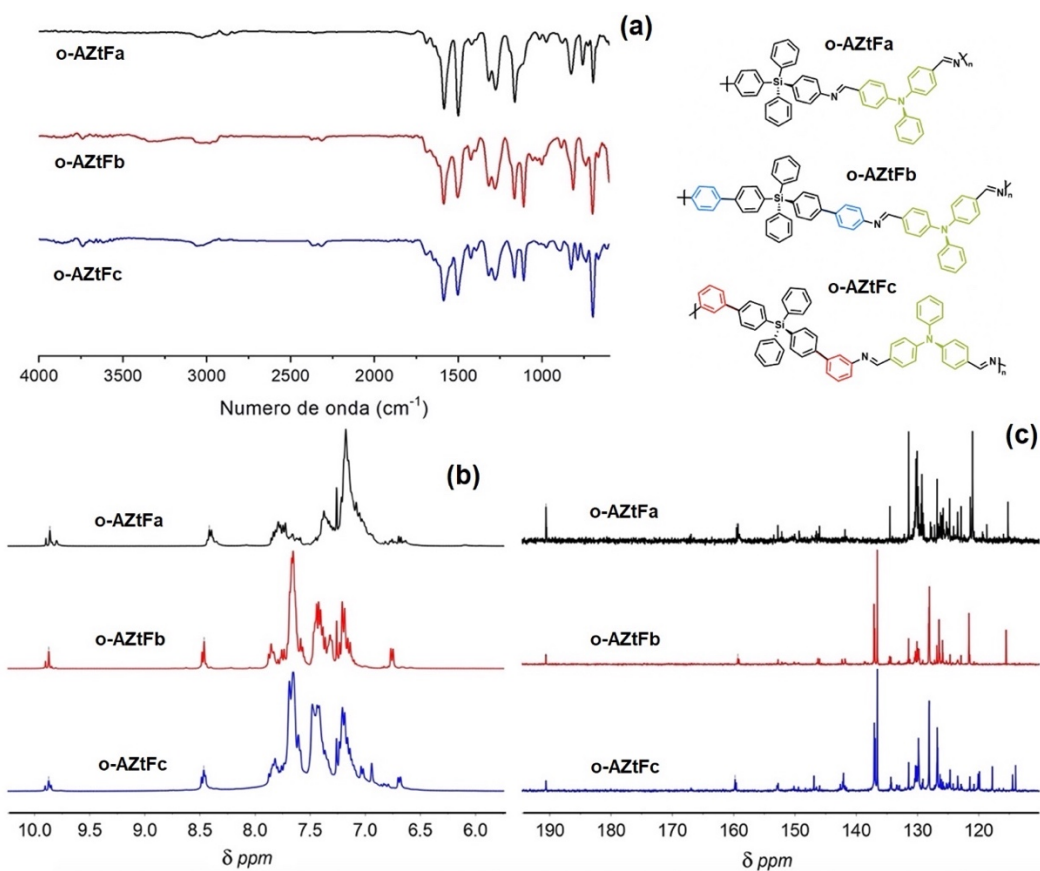


Figura 22. Resultados espectroscópicos de la serie **o-AZtF**, a) IR-TF (pellets de KBr), b) RMN ¹H (CDCl₃) y c) RMN ¹³C (CDCl₃).

Las estructuras propuestas para esta serie fueron ratificadas inicialmente mediante espectroscopía de IR-TF (Figura 22a), donde se observó una banda de estiramientos a 1590 cm^{-1} atribuida al grupo imino. Adicionalmente, bandas entre 3040 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} evidenciaron los estiramientos C-H y C=C de los anillos aromáticos, respectivamente. Adicionalmente, señales a $1520\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ y 1160 cm^{-1} fueron asignadas a $\nu(\text{Si-C})$. A pesar de que señales correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ no fueron observadas, señales de grupos -CHO terminales fueron asignadas a bandas centradas en 1690 cm^{-1} aprox., siendo un indicativo de que la reacción fue lograda pero el número de unidades repetitivas es bajo [91].

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C fueron realizados para confirmar la formación de cadenas vía grupos imino (Figura 22b,c). Señales de protones a aprox. $8,5\text{ ppm}$ fueron asignadas a la función imina (HC=N), cuya variabilidad en el desplazamiento químico se debe, presumiblemente, a la existencia de cadenas de diferentes tamaños. Los protones aromáticos de las fracciones de monómeros sililados y núcleos TPA fueron evidenciados por señales complejas entre $7,95\text{ ppm}$ y $6,57\text{ ppm}$.

Consistente con señales asociadas a un protón aldehídico, todos los espectros mostraron a campo bajo ($9,9\text{ ppm}$), un singlete atribuido al grupo -CHO terminal. Adicionalmente, el grupo imino fue observado en el espectro de RMN ^{13}C (Figura 22c), por medio de señales entre 160 ppm y 140 ppm . Las señales de los protones de los sistemas aromáticos fueron identificadas entre 139 ppm y 110 ppm , mientras que señales de los grupos -CHO terminales se asignaron a singletes centrados en 191 ppm .

En los espectros de RMN ^{29}Si , las señales a $-14,50\text{ ppm}$ confirmaron la presencia de los núcleos TPS en las cadenas poliméricas [89,119].

3.3.4 Serie poliAZTh

Los PAZs derivados de tiofeno, correspondientes a la serie **poliAZTh**, fueron obtenidos acorde a la ruta sintética mostrada en el Esquema 9. Esta serie fue obtenida a partir de los dialdehídos comerciales 2,5-tiofendicarboxaldehído y [2,2'-bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído con los monómeros dialdehído sililados **M**_{2,4,7}. La síntesis fue llevada a cabo por medio de policondensación en disolución usando TsOH como iniciador de la reacción y DMAc como solvente [49,51,90,91]. La estructura de los productos obtenidos fue confirmada mediante técnicas de IR-TF y de RMN.

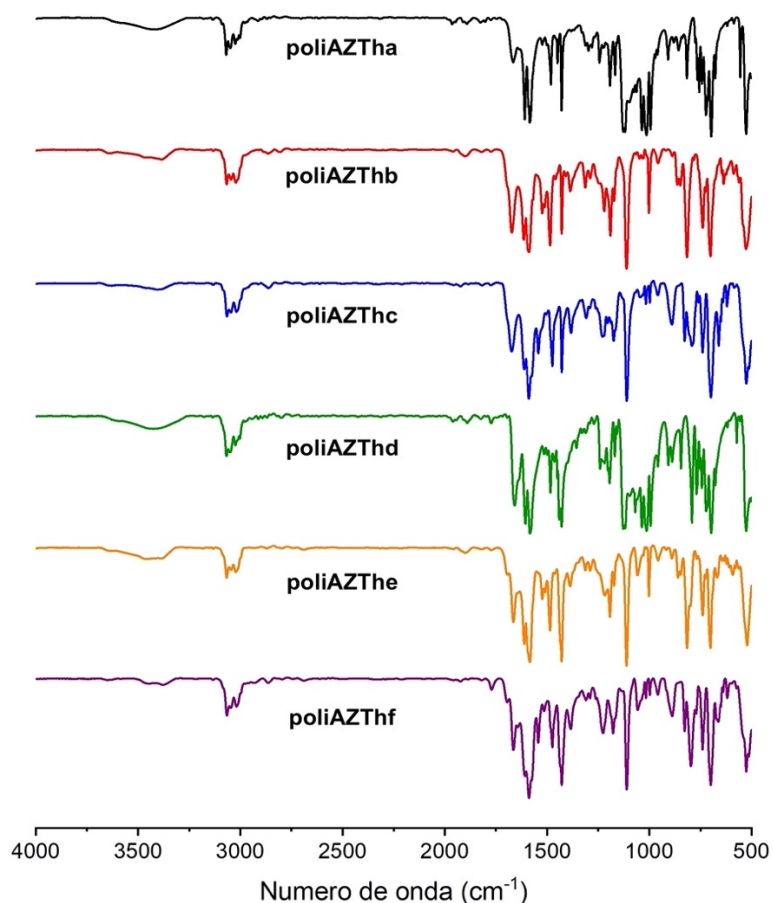


Figura 23. Espectros de IR-TF para los PAZs de la serie **poliAZTh** (*pellets* de KBr).

En el espectro de IR-TF (Figura 23), la señal distintiva de los grupos imino fue observada a 1610 cm^{-1} como una banda bien definida. Por otro lado, para los anillos bencénicos y tiofenos, bandas de estiramientos entre $3070\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ y $1585\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas a $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$, respectivamente. Las bandas asociadas a estiramientos y flexiones de los enlaces Si-C fueron observadas a 1430 , 1190 y 1090 cm^{-1} , respectivamente. A pesar de que señales de estiramientos $\nu(\text{N-H})$ de grupos amino terminales no fueron observadas, la presencia de grupos -CHO terminales fueron evidenciadas por señales de baja intensidad a 1670 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$).

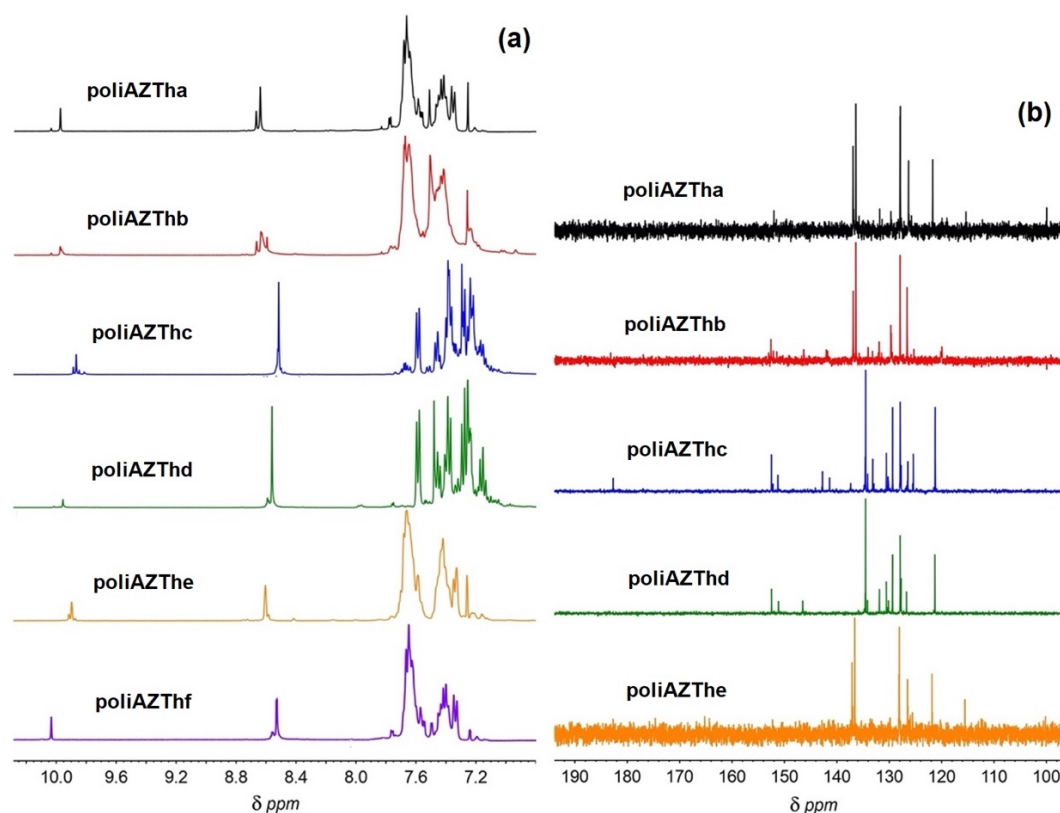


Figura 24. Espectros de RMN (CDCl_3) para los polímeros de la serie **poliAZTh**. a) ^1H y b) ^{13}C .

A campo bajo ($8,60\text{ ppm}$) del espectro de RMN ^1H de los **poliAZTh**, se muestran las señales distintivas de protones de los grupos imino (Figura 24a).

Los protones aromáticos de los anillos bencénicos y tiofenos fueron observados como señales complejas entre 7,95 *ppm* y 7,05 *ppm*, difíciles de asignar a protones específicos. Sólo en el caso de **poliAZThd**, una señal a 7,59 *ppm* fue asignada a protones de los anillos de tiofeno. Aunque las señales de los protones de grupos -NH₂ no fueron observadas, todos los polímeros exhibieron una señal cercana a 9,9 *ppm* atribuida a protones de grupos -CHO terminales, en concordancia con los resultados de la espectroscopía de IR-TF [23,91].

En los espectros de RMN ¹³C (Figura 24b), el carbono de los grupos imino está centrado en 152 *ppm*, resultado similar a reportes previos [90]. Sin embargo, debido a la falta de solubilidad necesaria para un adecuado análisis, las señales de carbonos fueron identificadas como patrones de señales complejas entre 148 *ppm* y 115 *ppm*, atribuidas a múltiples sistemas aromáticos (fenilos y tiofenos) presentes en las cadenas poliméricas.

3.3.5 Serie poliAZPy

La serie **poliAZPy** fue sintetizada de forma similar a las series anteriores, utilizando el método de policondensación en disolución a alta temperatura usando 2,6-piridinadicarboxaldehído y las correspondientes diaminas sililadas **M_{2,4,6,9}** en presencia de TsOH como catalizador y en DMAc anhidra (Esquema 10).

Los PAZs fueron obtenidos a partir de las diaminas sililadas **M_{2,4,6,9}** y 2,6-piridinadicarboxaldehído de forma similar a reportes previos, donde la precipitación de los polímeros entrega una evidencia preliminar de la formación de PAZ insolubles con cierto grado de entrecruzamiento debido a la unidad de bis(imino)piridina que provoca una conformación retorcida [76,84].

Como se esperaba, los PAZs resultaron ser insolubles en agua, alcoholes de bajo peso molecular, DMSO, DMF y DMAc, cloroformo, THF y otros solventes orgánicos comunes convirtiéndolos en candidatos como soporte para la obtención de catalizadores heterogéneos [80,84].

Los PAZs de esta serie fueron caracterizados en su composición por medio de análisis elemental, donde los resultados estuvieron en buena relación con los resultados esperados y una adecuada relación hidrógeno/nitrógeno. Sin embargo, el contenido de carbono fue algo más bajo de lo esperado. Estas diferencias respecto de resultados esperados, podrían estar relacionadas a la formación de redes poliméricas incompletas las cuales fueron evidenciadas en los espectros de IR-TF (Figura 25a) [76,80], donde se observan señales correspondientes a grupos -CHO y -NH₂ terminales, así como también a la dificultad de quemar por completo este tipo de redes reticuladas en un análisis elemental [76,84,85,91]. En este sentido, aunque los polímeros lineales tienen suficiente flexibilidad, generando empaquetamientos intra- o intercatenarios, los PAZs conteniendo unidades de bis(amino)piridina muestran un alto grado de entrecruzamiento debido a una conformación retorcida la cual dificulta los procesos de empaquetamientos [76,80].

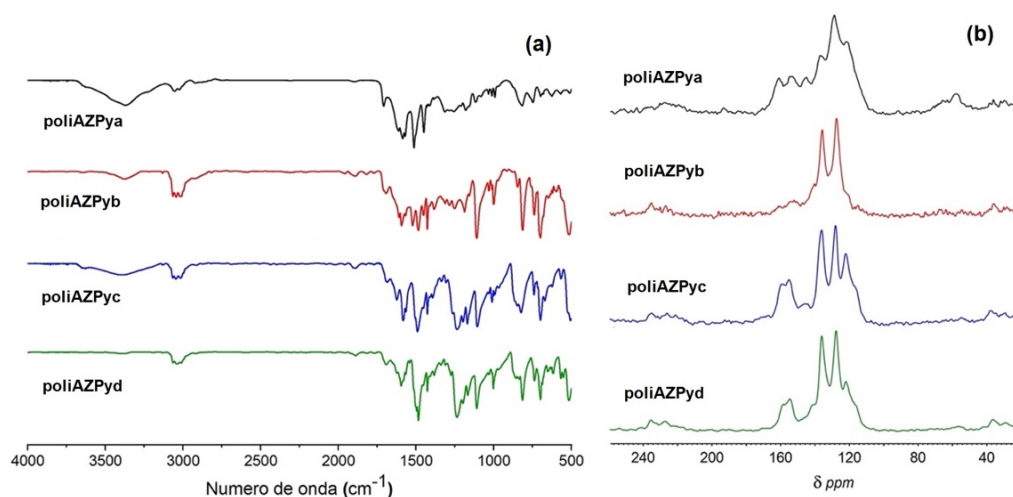


Figura 25. Resultados espectroscópicos para los PAZs de la serie **poliAZPy**, a) IR-TF (*pellets* de KBr) y b) RMN ¹³C en estado sólido.

Como se observa en la Figura 25a, todos los PAZs de la serie **poliAZPy** presentaron bandas características a estiramientos $\nu(\text{C-H})$ arom. a 3046 cm^{-1} , así como también bandas de estiramiento $\nu(\text{C=N})$ correspondiente a grupos imino a 1627 cm^{-1} aproximadamente [76,90]. Bandas de estiramientos entre 1569 y 1483 cm^{-1} fueron atribuidas a vibraciones C=C , mientras que las bandas de estiramientos y doblamientos $\nu(\text{Si-C})$ de los núcleos TPS fueron observadas a $1449\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$ y $1170\text{-}1108\text{ cm}^{-1}$, respectivamente [91]. De forma similar a las series anteriores, se observaron bandas de estiramientos a 3400 cm^{-1} y 1690 cm^{-1} atribuidas a la presencia de grupos -NH_2 y -CHO .

Espectros de RMN ^{13}C en estado sólido (Figura 25b), fueron empleados para ratificar la estructura molecular de los PAZs de la serie **poliAZPy**. Todos los PAZs mostraron señales de carbonos de grupos imino y carbonos cuaternarios del grupo piridina entre 160 y 150 ppm . Las señales entre 140 ppm y 100 ppm fueron atribuidas a los carbonos terciarios y cuaternarios restantes.

3.3.6 Serie **poliAZPyM**

Los PAZs modificados de la serie **poliAZPyM** fueron sintetizados acorde al Esquema 11, con la finalidad de ser evaluados como soporte para catalizadores heterogéneos. Los catalizadores de hierro(III) obtenidos a partir del ligando tridentado bis(imino)piridina de esta serie, fueron preparados a partir de los PAZs de la serie **poliAZPy**, utilizando FeCl_3 como núcleo metálico, acorde a lo descrito en la literatura [120,121]. De esta forma, los sistemas soportados fueron sintetizados por calentamiento a reflujo de THF del PAZ precursor en presencia de FeCl_3 , con una relación polímero/ FeCl_3 1:2 en peso.

El contenido de hierro para cada muestra fue determinado por medio de fluorescencia de rayos-X de reflectancia total (TXRF), donde los sistemas **poliAZPyMa** y **poliAZPyMb** mostraron un contenido de metal de 1,5% (0,27

mmol/g) y 0,75% (0,13 mmol/g), respectivamente. Acorde a estos resultados y del contenido de nitrógeno conocido por medio de los ensayos de análisis elemental, se determinó que cerca de 15-10% de las unidades repetitivas contienen núcleos metálicos. Por otro lado, las muestras **poliAZPyMc** y **poliAZPyMd** mostraron los valores más altos de metal con 4,93% (0,88 mmol/g) y 2,87% (0,51 mmol/g), respectivamente. Estos resultados indican un efecto positivo de los grupos feniloxy en la capacidad quelante de los soportes poliméricos, con lo cual el contenido de hierro y nitrógeno en estos polímeros permite presumir que un 60% y 45% de las unidades repetitivas contienen núcleos metálicos.

Estos resultados indican un claro efecto de la estructura de los PAZs sililados precursores sobre las propiedades quelantes observadas. La presencia de los grupos feniloxy aumenta la capacidad de captura del metal, debido probablemente a efectos electrónicos (inductivos/resonancia), que provocan los grupos feniloxy hacia las unidades de bis(imino)piridina. Este hecho, potenciaría el efecto quelante de los grupos imino (base de Lewis) [80,122].

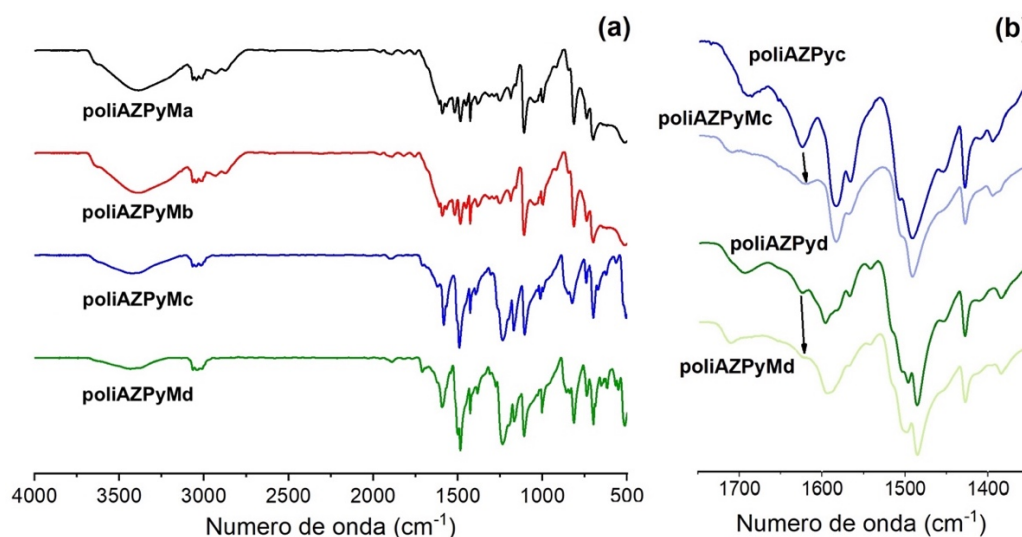


Figura 26. Espectros de IR-TR para los sistemas soportados de la serie **poliAZPyM** (*pellets* de KBr).

En los espectros de IR-TF de los sistemas soportados de la serie **poliAZPyM** (Figura 26a), se observan las bandas características de los PAZs, sin evidenciar cambios significativos respecto los PAZs precursores (**poliAZPya** y **poliAZPyb**). Sin embargo, en el caso de los sistemas **poliAZPyMc** y **poliAZPyMd**, se puede observar un desplazamiento a menor número de onda para las bandas de los grupos imino presentes en la estructura de los PAZs complejados (Figura 26b). Estas diferencias podrían ser consecuencia de que una porción de unidades repetitivas contienen núcleo metálico, por medio de la coordinación con los átomos de nitrógenos de los grupos imino, similar a lo observado en complejos polinucleares de cobre(II) y hierro(III) obtenidos a partir de ligando salicilidén-imina y aril-imidazol los cuales ejercen un efecto de deslocalización electrónica [123,124]. Adicionalmente, los corrimientos en las bandas de estiramiento de los grupos imino de los ligando bis(imino)piridina en los correspondientes complejos de hierro(III) han sido previamente reportados en la literatura [125].

3.4 Ensayos de solubilidad para o-AZs y PAZs

La solubilidad de los o-AZs y PAZs fue estudiada en diversos solventes orgánicos comunes, bajo las mismas condiciones experimentales; 5 mg de muestra tratados con 1 mL de solvente, inicialmente a temperatura ambiente y de ser necesario, con aplicación de calor. De esta forma, fue posible establecer que las distintas series de o-AZs y PAZs presentaron solubilidad diferenciada de acuerdo con su diseño estructural. Los resultados de estos ensayos son resumidos en la Tabla 1.

Cuando los monómeros diamina y dialdehído utilizados son sililados, los oligómeros obtenidos muestran una reducida solubilidad a temperatura ambiente en solventes orgánicos comunes, como es el caso de la serie **o-**

AZSi, donde fue necesario aplicar calor para obtener una disolución parcial. Este concepto implica que no todo el soluto incorporado al análisis se disuelve, sino más bien una cantidad que puede ser apreciada visualmente. Respecto de su coloración, todos los polímeros exhibieron soluciones de color amarillo pálido a amarillo fluorescente.

Tabla 1. Resultados de los ensayos de solubilidad para o-AZs y PAZs.

	CHCl ₃	DCM	NMP	ACN	DMF	DMSO	CB	THF
o-AZSia	S	I	S	-	S	P ¹	-	P ¹
o-AZSib	P ¹	P ¹	P ¹	-	P ¹	P ¹	-	I
o-AZSic	I	I	I	-	I	I	-	I
o-AZSid	P ¹	P ¹	P ¹	-	P ¹	I	-	I
o-AZSie	I	I	I	-	I	I	-	I
o-AZSif	P ¹	P ¹	P ¹	-	P ¹	I	-	P ¹
o-AZPa	I	P ¹	-	I	I	P ¹	I	I
o-AZPb	I	P ¹	-	I	I	P ¹	I	I
o-AZPc	I	P ¹	-	I	I	P ¹	I	I
o-AZPd	I	P ¹	-	I	I	P ¹	I	I
o-AZPe	I	I	I	I	I	P ¹	I	I
o-AZPf	I	I	P ¹	I	I	I	I	I
o-AZVa	I	I	I	I	P ²	I	I	I
o-AZVb	I	I	P ¹	I	I	P ¹	I	I
p-AZtFa	S	S	-	P ¹	S	S	S	S
o-AZtFb	S	S	-	P ¹	S	S	S	S
o-AZtFc	S	S	-	P ¹	S	S	S	S
poliAZTha	S	S	S	S	S	S	S	P ¹

poliAZThb	S	S	S	P ¹	P ¹	P ¹	S	S
poliAZThc	S	S	S	S	S	S	S	S
poliAZThd	S	S	S	P ¹	P ¹	P ¹	S	S
poliAZThe	S	S	S	S	S	S	S	S
poliAZThf	S	S	S	P ¹	P ¹	P ¹	S	S
poliAZPya	I	I	I	I	I	P ²	I	I
poliAZPyb	I	I	I	I	I	P ²	I	I
poliAZPyc	I	I	I	I	I	P ²	I	I
poliAZPyd	I	I	I	I	I	P ²	I	I
polyAZPyMa	I	I	I	I	I	P ²	I	I
polyAZPyMb	I	I	I	I	I	P ²	I	I
polyAZPyMc	I	I	I	I	I	P ²	I	I
polyAZPyMd	I	I	I	I	I	P ²	I	I

S: soluble a temperatura ambiente, I: insoluble a temperatura ambiente y en caliente, P¹: parte de la muestra es soluble a temperatura ambiente (se observa en la fracción insoluble de la muestra un inchamiento), P²: gran parte de la muestra es insoluble a temperatura ambiente pero en caliente aumenta la cantidad de muestra soluble).

En la serie **o-AZSi**, el mayor contenido aromático aportado por los monómeros diaminas **M₃** y **M₄** respecto de **M₂**, hecho que se suma a la rigidez estructural natural del grupo imino disminuye la solubilidad de las muestras [47]. Por otro lado, la inclusión del núcleo TPS en las cadenas permite una mejor solubilidad del material en comparación con aquellos o-AZs que contienen núcleos DMS. Esto es debido a una disminución de las fuerzas de empaquetamiento de las cadena como consecuencia de una mayor distancia entre éstas y por ende, un mejor contacto con el solvente, [90]. Contrariamente, **o-AZSia** presentó una mejor solubilidad en relación con **o-AZSib**, lo cual podría estar relacionado a la menor rigidez estructural de la unidad repetitiva.

Los oligómeros **o-AZPa-d**, obtenidos a partir de los monómeros diaminas **M_{2,3,7,8}** con tereftaldehído fueron insolubles en los solventes orgánicos

comunes evaluados, observándose sólo una disolución parcial en DCM y DMSO en caliente. Estos resultados podrían ser explicados debido al alto contenido aromático en las unidades repetitivas en conjunto con la rigidez aportada por la porción tereftaldehído y las unidades bisiminofenil. En estos casos, la presencia de los núcleos TPS no es suficiente para romper las fuerzas de empaquetamiento intra- e intercadenas, lo cual afecta negativamente el proceso de solubilización. Del mismo modo, la incorporación de la *m*-disustitución en **M₇** y los grupos oxiéter en **M₈**, mostraron no ser significativos en permitir una mejor solubilidad. La baja solubilidad de estos o-AZs disminuye el campo de posibles aplicaciones debido a la limitación de estudio de propiedades y procesamiento en disolución.

Resultados similares fueron observados en **o-AZPe,f** y **o-AZVa,b**, los cuales presentaron baja solubilidad en iguales solventes y condiciones, acorde a los esperado para muestras de o-AZs y derivadas de PPVs sin grupos laterales [47,126]. Adicionalmente, la solubilidad en esta serie fue evaluada en otros solventes, medio ácido protónico, además de la utilización de ácidos de Lewis como LiCl y AlCl₃ (Tabla 2).

Tabla 2. Solubilidad de oligómeros de la serie **o-AZP** y de la serie **o-AZV** a diferentes temperaturas en presencia de ácidos de Lewis (5% m/v).

Medio	o-AZPe		o-AZPf		o-AZVa		o-AZVb	
	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂	T ₁	T ₂
<i>m</i> -cresol	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-
H ₂ SO ₄ conc.	+/-	+/-	+	+	-	-	-	-
CHCl ₃ /AlCl ₃	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
DMF/LiCl	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-(*)	+/-(*)	+/-(*)
DMSO/LiCl	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-
NMP/LiCl	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-	+/-(*)	+/-(*)	+/-(*)	+/-(*)

T₁ = 20 °C, T₂ = 60 °C. *: Parte de la muestra se solubiliza.

En soluciones de *m*-cresol, **poliAZPe** y **poliAZPf** sólo se solubilizó una porción debido a la protonación completa o parcial de los grupos imino de las cadenas (Figura 27a). En el caso de **o-AZVa,b**, la solubilidad mostrada podría estar relacionada con una pérdida de las fuerzas de empaquetamiento intra- e inter-cadena debido a la naturaleza misma del solvente.

En concordancia con lo reportado en la literatura, la utilización de un ácido orgánico o mineral como agente dopante en bases de Schiff o PAZs, tiene un efecto significativo tanto en las propiedades fisicoquímicas como de solubilidad [127,128]. Así, el efecto de protonación de los grupos imino mediante la utilización de un ácido mineral fuerte como H₂SO₄ conc. (Figura 27b), y el consecuente aumento en la solubilidad se observó en los **o-AZPe,f** acorde a lo reportado y no tuvo efecto sobre los derivados de PPVs [129,130].

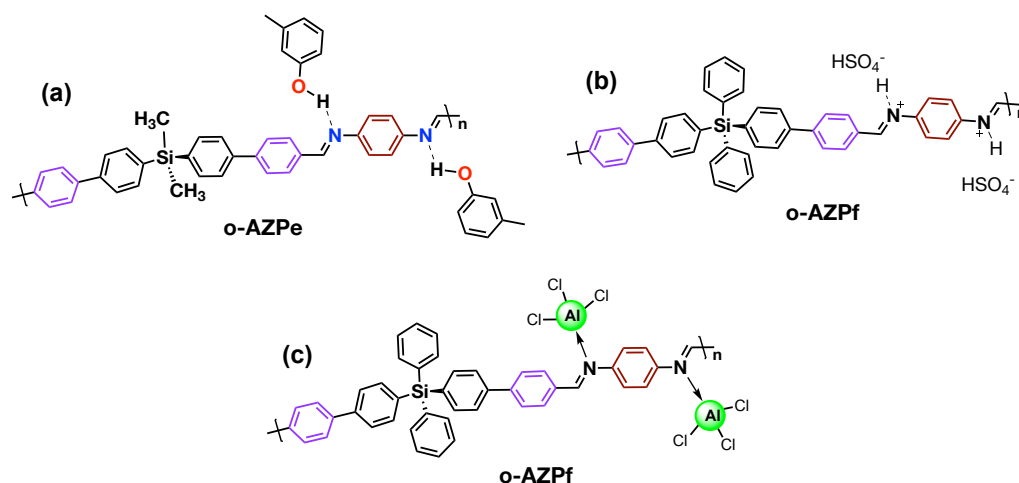


Figura 27. Estructuras propuestas para los sistemas a) **o-AZPe**-*m*-cresol, b) **o-AZPf**-H₂SO₄ y c) **o-AZPf**-AlCl₃.

Por otro lado, el efecto de la adición de ácido de Lewis como sales de litio o aluminio en baja concentración, lograron una mejora en la solubilidad de los oligómeros de esta serie en cloroformo, DMF, DMSO y NMP (Figura 27c). Estas disoluciones, en un periodo de tiempo fueron cambiando de color desde

un tono amarillo hasta un color azul oscuro. La ganancia en solubilidad y el fenómeno de cambio de color podrían deberse a una disminución en la efectividad de los empaquetamiento de cadenas oligoméricas y un marcado efecto de deslocalización electrónica debido al dopaje con el agente ácido de Lewis [23,129].

En la serie de o-AZs conteniendo unidades de TPA en la cadena principal (**o-AZtF**), la incorporación de núcleo TPS y la conformación tipo hélice de la estructura de TPA, permitieron observar una alta solubilidad en los solventes orgánicos evaluados (Tabla 1). El efecto de la incorporación de unidades TPA en moléculas pequeñas y polímeros a fin de mejorar su solubilidad está debidamente reportada en la literatura [23,28,56,131,132]. Adicionalmente, y debido a la geometría natural tetraédrica retorcida de los núcleos TPS, ayudarían a prevenir las interacciones intermoleculares entre cadenas poliméricas, incrementando la solubilidad de los polímeros en esta serie [56,91,131]. Debido al diseño estructural de los oligómeros de esta serie, la solubilidad en solventes de baja temperatura de ebullición tales como cloroformo y THF se vio incrementada, haciendo de éstos, materiales adecuados para ser procesados en disolución lo cual es deseable en aplicaciones como la optoelectrónica orgánica.

Las muestras de la serie **poliAZTh**, derivados de PTh, presentaron una alta solubilidad en los solventes utilizados. En particular, se observó mejor solubilidad en solventes de polaridad media siendo parcialmente solubles en solventes más polares como ACN, DMF y DMSO. El menor efecto derivado de la rigidez del grupo imino sobre la solubilidad de los **poliAZTh** podría deberse a la presencia de unidades tiofeno, cuyo efecto a su vez, es potenciado por los núcleos TPS [98,133,134].

Se observó que el aumento en el número de unidades de tiofeno disminuye la solubilidad de las muestras, lo cual se debería a un mayor contenido aromático en las cadenas obtenidos a partir de la incorporación de [2,2'-bitiofen]-5,5'-dicarbaldehído. El efecto de los núcleos TPS podría estar permitiendo una disminución de las fuerzas de empaquetamiento intra- e inter-catenarias promoviendo así, una solvatación más efectiva [135]. Esto último fue evidenciado por el hinchamiento de las muestras al contacto con el solvente y posterior dilución. Estos PAZs, al resultar solubles en solventes como CB, ACN o DCM, los cuales son solventes normalmente utilizados para la preparación de películas delgadas, amplían los posibles estudios y/o aplicaciones de esta serie al poder procesarlos desde disoluciones.

Los PAZs de la serie **poliAZPy**, conteniendo unidades de piridina resultaron ser insolubles a temperatura ambiente en la mayoría de los solventes evaluados, lo cual es requisito fundamental para su utilización como soportes en la preparación de catalizadores heterogéneos [47,72,136]. En este sentido, los PAZs conteniendo unidades bis(imino)piridina, fueron insolubles en solventes polares y apolares (Tabla 1), mostrando una solubilidad parcial en DMSO. La insolubilidad de estos PAZs fue acorde a lo esperado para materiales conteniendo grupos imino y piridina en la cadena principal lo cual podría estar relacionado con el alto contenido aromático de las cadenas poliméricas. Adicionalmente, el efecto de π -apilamiento de los anillos aromáticos podrían efectivamente aumentar las fuerzas de empaquetamiento tanto intra- e inter-catenarias, impidiendo la solvatación efectiva de las mismas.

Los PAZs conteniendo complejos de hierro(III), serie **poliAZPyM**, fueron materiales insolubles en todos los solventes evaluados, incluso con la aplicación de temperatura (Tabla 1). Sin embargo, para algunos **poliAZPyM** tratados con DMSO a temperatura ambiente, tales como **polyAZPyMa** y

poliAZPyMb, se observó que parte del material tratado se solubilizó con el tiempo. Este hecho podría estar relacionado con un menor efecto de entrecruzamiento parcial conferido por las unidades de bis(imino)piridina y las unidades monoméricas más cortas (**M_{2,4}**), lo que se traduciría en una leve solvatación de las cadenas por parte del DMSO [76,137].

3.5 Propiedades térmicas y pesos moleculares de o-AZs y PAZs

Las propiedades térmicas de las diferentes series fueron investigadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en atmósfera de nitrógeno. El análisis de pesos moleculares de los oligómeros y polímeros fue desarrollado mediante cromatografía de exclusión en gel (GPC) usando estándares de poli(estireno) y THF como solvente. En algunos casos, y dentro de una misma serie, se estimó una relación de tamaño mediante viscosimetría de alta dilución.

3.5.1 Serie o-AZSi

Los resultados de los análisis térmicos para los oligómeros de la serie **o-AZSi** son mostrados en la Tabla 3 y en la Figura 28. Considerando la temperatura a la cual se pierde un 10% del peso original ($T_{10\%}$) como indicativa de estabilidad térmica, todas las muestras de esta serie mostraron ser térmicamente estables, con $T_{10\%}$ sobre 400 °C, acorde a lo informado para PAZs y PAZs sililados completamente aromáticos [47,89,95]. En particular, los o-AZs obtenidos a partir de las diaminas **M_{3,4}** presentaron estabilidad térmica entre 490 °C y 515 °C, donde fue posible observar dos etapas de descomposición bien definidas (Figura 28d). Contrariamente, los o-AZs obtenidos a partir del monómero **M₂** mostraron estabilidad térmica entre 406 °C y 412 °C, y en forma similar a sus análogos, dos etapas de descomposición (Figura 28c). En este

sentido, la presencia de unidades bifenilo en los monómeros (**M_{3,4}**) aumenta la estabilidad térmica del material final.

Tabla 3. Resultados de los análisis térmicos de los oligómeros de la serie **o-AZSi** en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	T _{5%} (°C) ^a	T _{10%} (°C) ^a	R (%) ^b	T _g (°C) ^c
o-AZSia	347	406	50	306
o-AZSib	370	412	52	238
o-AZSic	448	490	55	464
o-AZSid	454	486	55	397
o-AZSie	475	497	62	389
o-AZSif	492	515	59	365

^a T_{5%} and T_{10%}: Temperatura a 5 % y 10 % de pérdida de peso, respectivamente. ^b Masa residual a 800 °C. ^c T_g: Temperatura de transición vítrea.

En las Figuras 28e,f se muestran las curvas de DSC de estos o-AZs. En general, todas las muestras evidenciaron valores de T_g sobre 300 °C. Sólo **o-AZSib** mostró un valor de T_g relativamente menor (238 °C), lo cual podría estar relacionado con una menor rigidez estructural aportada por los núcleos TPS presentes en ambos monómeros y, por otro lado, a un bajo contenido aromático comparado con los otros o-AZs preparados en este trabajo. Estos dos elementos se traducen en una mayor flexibilidad en las cadenas poliméricas y por ende una T_g más baja.

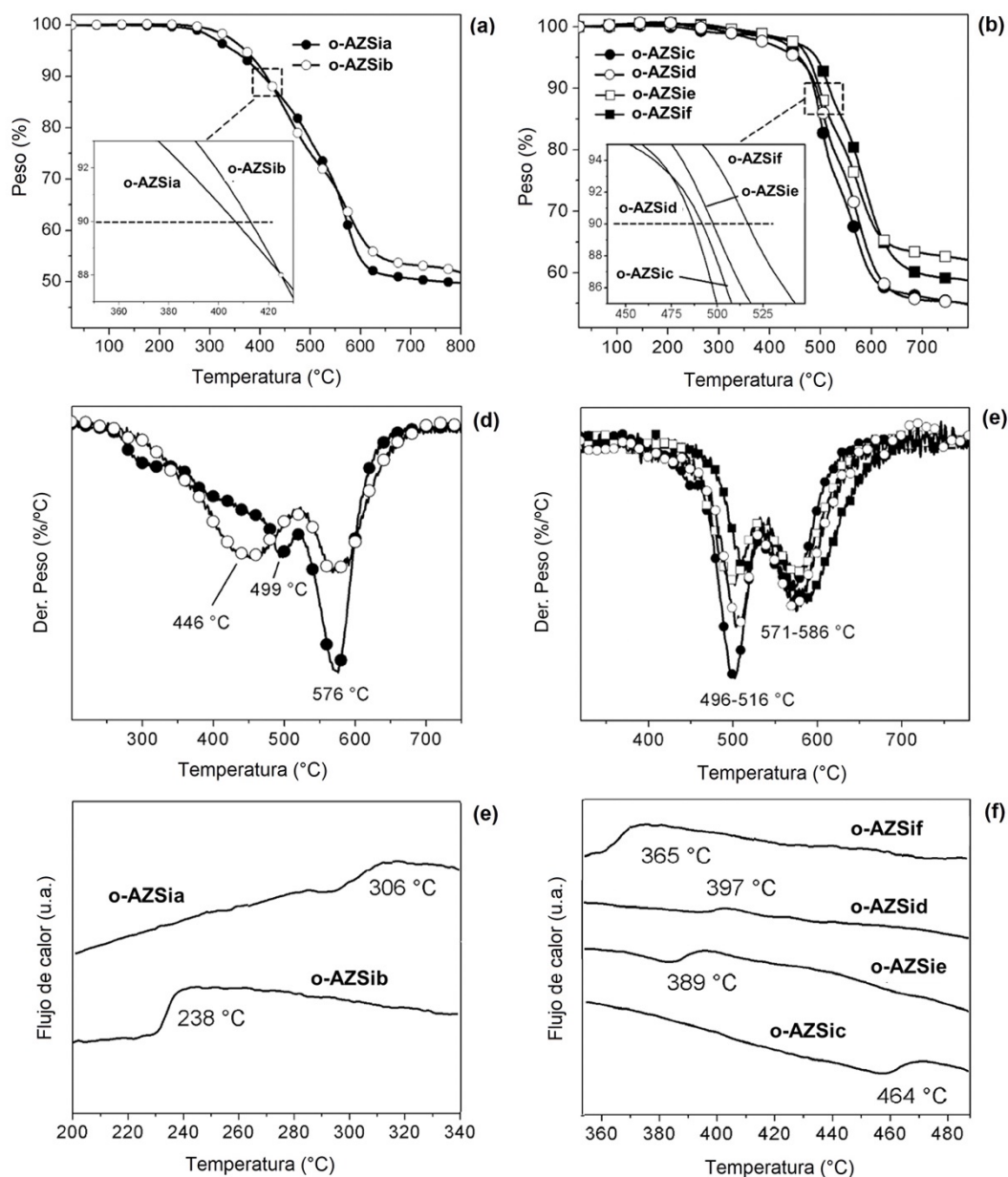


Figura 28. Resultados térmicos para los oligómeros de la serie **o-AZSi** en atmósfera de nitrógeno. a) TGA de **o-AZSia**,b y (b) **o-AZSic-f**. c) DTGA para **o-AZSia**,b y d) para **o-AZSic-f**. e) DSC para **o-AZSia**,b y f) para **o-AZSic-f**.

Los **o-AZs** obtenidos a partir de la combinación de las diaminas y dialdehídos **M₃₋₆** mostraron valores de T_g entre 365 °C y 464 °C, con un marcado efecto de los núcleos DMS sobre el aumento de este parámetro. Si se toma como base

la utilización del monómero **M₄** y se analizan las T_g de los o-AZs obtenidos a partir los monómeros **M_{5,6}** se observa una diferencia de 67 °C entre los ellos, mientras que el mismo ejercicio, tomando como referencia a **M₃**, entrega una diferencia de 24 °C. Esta diferencia, podría estar asociada a un aumento en las fuerzas de empaquetamiento intra- e inter-cadena debido a una menor distancia entre ellas. Contrariamente, la presencia de núcleos TPS en esta serie aumenta la distancia entre las cadenas debido a la geometría tetraédrica retorcida del grupo, y por consiguiente, estas muestras podrían tener cierto carácter amorfo, acorde a reportes previos [89,98,138].

La masa residual observada en esta serie, luego del tratamiento a 800 °C, mostró valores sobre 50%, lo que es esperado en materiales conteniendo silicio, el cual no puede ser removido por este tipo de tratamiento térmico. Se observó un mayor porcentaje de residuo en los o-AZs obtenidos a partir de los monómeros con núcleos TPS, dado el mayor contenido de aromático frente a las muestras con núcleo DMS.

Tabla 4. Resultados de análisis de GPC para los oligómeros de la serie **o-AZSi**.

Muestra	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	(dL/g) ^a	PDI ^b	GPn ^c
o-AZSia	5800	4200	0,34	1,4	5
o-AZSib	n.d.	n.d.	0,30	-	-
o-AZSif	6700	5300	0,29	1,3	5

^a Viscosidad intrínseca, registrada en CHCl₃ a 25 °C. ^b Índice de polidispersidad, estimada desde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. ^c Grado de polimerización, estimado desde $\bar{M}_n$ /peso molecular unidad repetitiva. n.d.: No determinado.

El peso molecular de los o-AZs de esta serie fue estudiado en muestras solubles mediante análisis de GPC utilizando THF como solvente (Tabla 4). Las muestras **o-AZSia** y **o-AZSif** mostraron $\bar{M}_w$ entre 5,8 y 6,7 kDa, además de valores de PDI de 1,4 y 1,3; respectivamente. Por otro lado, los análisis

viscosimétricos practicados a las tres muestras revelaron valores de viscosidad intrínseca cercanos. Esto, dada la similitud de la estructura química de las unidades repetitivas y por ende del volumen hidrodinámico de las cadenas, implica que **o-AZSib** debe tener un peso molecular en el rango antes señalado (oligómero).

3.5.2 Series o-AZP y o-AZV

Las propiedades térmicas de los o-AZs de las series **o-AZP** y **o-AZV** fueron registradas y los resultados son resumidos en la Tabla 5 y en la Figura 29. La estabilidad térmica de estas series fue evaluada a partir de las curvas de TGA, donde se observó que éstas presentan alta estabilidad térmica, con valores de $T_{10\%}$ en el intervalo de 425-541 °C de forma similar a los o-AZs con alto contenido aromático y PAZ sililados previamente reportados. Para esto, se asumió la temperatura a la cual se pierde un 10% del peso original ($T_{10\%}$) [80,90,139].

Tabla 5. Resultados del análisis térmico de las muestras **o-AZPa-f** y **o-AZVa,b** practicados bajo atmósfera de nitrógeno.

Muestra	$T_{5\%}$ (°C) ^a	$T_{10\%}$ (°C) ^a	R (%) ^b	T_g (°C) ^c
o-AZPa	483	525	66	-
o-AZPb	497	515	54	-
o-AZPc	506	540	63	-
o-AZPd	500	540	54	187
o-AZPe	431	489	63	307
o-AZPf	511	542	65	-
o-AZVa	340	425	44	-
o-AZVb	517	541	64	-

^a $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$: Temperatura a 5% y 10% de pérdida de peso, respectivamente. ^b Masa residual a 800 °C, ^c T_g : Temperatura de transición vítrea.

En general, todas las muestras de las series **o-AZP** y **o-AZV** mostraron sólo un proceso de descomposición, el cual podría agrupar la ruptura de todos los enlaces presentes en la estructura (Figura 29c,d). En particular, se observó un aumento en la estabilidad térmica para **o-AZPc** y **o-AZPe** (540 °C), lo cual podría estar relacionado con el diseño estructural de los monómeros diaminas **M₇** y **M₈** respecto de **o-AZPa** y **o-AZPb**.

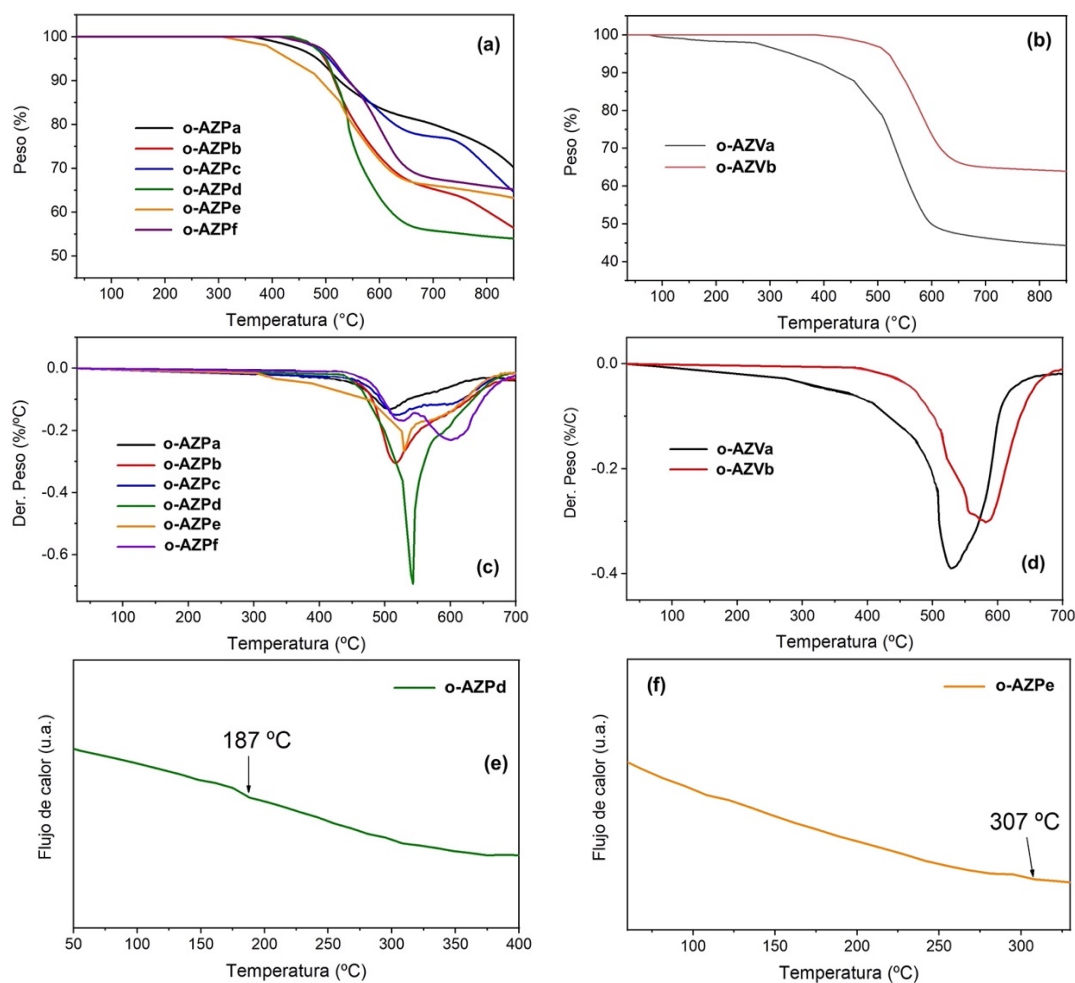


Figura 29. Resultados térmicos para las muestras de la serie **o-AZP** y **o-AZV** en atmósfera de nitrógeno, a) TGA de serie **o-AZP**, b) TGA de serie **o-AZV**, c) DTGA de serie **o-AZP**, d) DTGA de serie **o-AZV**, e) DSC de **o-AZPd** y f) DSC de **o-AZPe**.

En este sentido, el uso de monómeros con incorporación de unidades fenilo *m*-disustituidos (**o-AZPc**) y unidades flexibles oxiéter (**o-AZPd**) permitiría cierto grado de reticulación y posiblemente explicaría la alta estabilidad térmica, similar a lo observado en polímeros siliados conteniendo unidades estructurales oxiéter y patrón *m*-disustitución en anillos bencénicos, los cuales exhiben una alta estabilidad térmica por sobre 450 °C [59,76,80,85,89].

En las Figuras 29d,e se muestran las curvas de DSC para **o-AZPd** y **o-AZPe**, los cuales fueron los que mostraron valores de T_g , sin exhibir procesos de fusión. En el caso de **o-AZPd**, éste mostro un valor relativamente menor en comparación a otros PAZs reportados (187 °C) [47], lo cual podría estar relacionado con la presencia de grupos oxiéter en las cadenas. Estas unidades le conferirían cierto grado de movimiento de forma similar a PAZs siliados conteniendo unidades oxiéter [89].

Este resultado fue concordante con el hecho de que la introducción de unidades flexibilizantes (oxiéter) en **o-AZPd** permitió alcanzar transiciones a menor temperatura a pesar del alto contenido aromático. Por otro lado, **o-AZPe** mostró una T_g de 307 °C, lo cual podría explicarse por la incorporación de unidades DMS en la cadena principal, aportadas por monómero dialdehído **M₅** utilizado. De forma similar a polímeros y en particular a PAZs siliados, un marcado efecto de los núcleos DMS podría explicar esta transición a mayor temperatura, debido a un aumento en las fuerzas de empaquetamiento intra- e inter-cadena. Esto último sería respuesta a la menor distancia entre éstas y también a la alta rigidez estructural conferida por las unidades imino [89,138].

La masa residual observada en las series **o-AZP** y **o-AZV** presenta un valor entre 44-66% luego del tratamiento a 800 °C, siendo valores similares a los observados para polímeros conteniendo nucleos DMS y/o TPS en la cadena

principal. Este residuo puede ser asociado a la formación de óxidos y compuesto no volátiles de silicio [59,90].

3.5.3 Serie o-AZtF

El análisis térmico en la serie de oligómeros conteniendo unidades TPA fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los resultados son mostrados en la Figura 30 y en la Tabla 6. Las curvas de TGA de la serie **o-AZtF** muestran que estos materiales son térmicamente estables con valores sobre 410 °C ($T_{10\%}$). Todas las muestras evidencian dos etapas de descomposición bien definidas (Figura 30b). La primera etapa de descomposición podría estar relacionada a la degradación de los núcleos TPA, por medio de la ruptura de los enlaces C-N, mientras que la segunda, se relacionaría con la total degradación de los anillos aromáticos.

Tabla 6. Resultados de los análisis térmicos de los o-AZs de la serie **o-AZtF**, realizados bajo atmósfera de nitrógeno.

Muestra	$T_{5\%}$ (°C) ^a	$T_{10\%}$ (°C) ^a	R (%) ^b	T_g (°C) ^c
o-AZtFa	341	411	50	266
o-AZtFb	478	502	64	334
o-AZtFc	442	475	52	257

^a $T_{5\%}$ y $T_{10\%}$: temperatura a 5% y 10% de pérdida de masa, respectivamente. ^b Masa residual a 900 °C. ^c T_g : Temperatura de transición vítrea.

A pesar de que las muestras derivadas del núcleo TPA presentan valores de $T_{10\%}$ algo menores a la serie precedente, es claro que la incorporación de la unidad imino y TPA aporta rigidez y volumen, permitiendo una alta estabilidad térmica sin sacrificar solubilidad [28,140]. Asimismo, es claro que las diferencias en las propiedades térmicas de la serie dependen exclusivamente

de la estructura química otorgada por los monómeros diamina empleados (**M_{2,4,7}**).

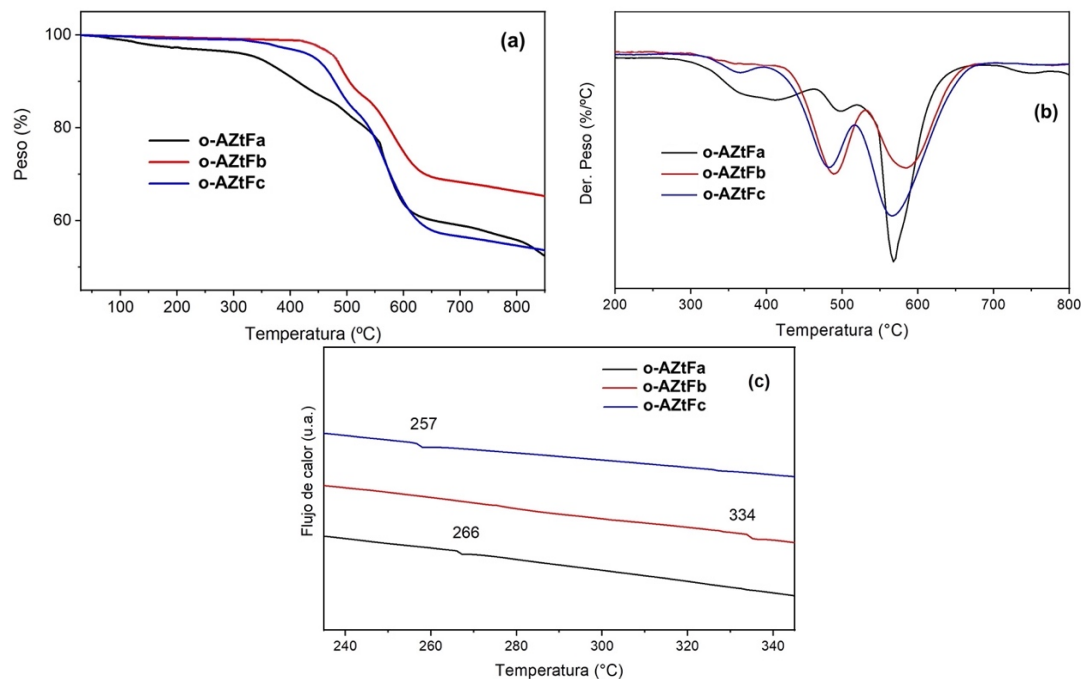


Figura 30. Resultados térmicos para las muestras de la serie **o-AZtF** en atmósfera de nitrógeno, a) TGA y b) DTGA y c) DSC.

Los oligómeros **o-AZtFb** y **o-AZtFc** mostraron mayor estabilidad térmica respecto de **o-AZtFa** lo cual podría estar relacionado con el aumento del contenido aromático aportado por las diaminas bifenílicas respecto de **M₂** (diamina fenílica). Por otra parte, **o-AZtFb** mostró un valor de $T_{10\%}$ 27 °C mayor que **o-AZtFc**, fenómeno asociado al efecto de la *m*-disustitución en el monómero **M₇** que afecta negativamente a las fuerzas de empaquetamiento de las cadenas, lo cual implicaría una menor estabilidad térmica. Valores similares en cuanto a masa residual fueron observados en esta serie los cuales son concordantes con los habitualmente informados para PAZs-sililados analizados bajo una atmósfera de nitrógeno [89,90]. Como se observa en la Figura 30c y en la Tabla 6, los valores de T_g en esta serie también están relacionados con el contenido aromático de las cadenas oligoméricas en

conjunto con el patrón de disustitución sobre los anillos aromáticos. En este sentido, **o-AZtFb** mostró el mayor valor de T_g , debido a la presencia de unidades bifenílicas aportadas por la diamina y un patrón de *p*-disustitución en la cadena principal. Por lo tanto, una mayor rigidez interna y fuerzas de empaquetamiento crecientes en **o-AZtFb** explicarían estos resultados [90].

El peso molecular promedio ($\bar{M}_w$) determinado para estas muestras fue entre 3,9 y 14,8 kDa, siendo este último el observado para **o-AZtFc**, mientras que el valor del $\bar{M}_n$ permitió conocer el grado de polimerización de las muestras, confirmando un carácter oligomérico para todas ellas (Tabla 7). Así, se determinó que **o-AZtFa** es un dímero, mientras que las muestras **o-AZtFb** y **o-AZtFc** corresponden a un trímero y tetrámero, respectivamente siendo estos resultados similares a reportes previos de PAZs-sililados [89,90].

Tabla 7. Resultados del análisis GPC para oligómeros de la serie **o-AZtF**.

Muestra	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	PDI ^a	GPn ^b
o-AZtFa	3800	1400	2,7	2
o-AZtFb	4500	2100	2,2	3
o-AZtFc	14800	2700	5,6	4

^a Índice de polidispersidad, estimada desde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. ^b Grado de polimerización, estimado desde $\bar{M}_n$ /peso molecular unidad repetitiva.

El mayor peso molecular observado para **o-AZtFc** podría estar relacionado con la incorporación de fragmentos bis-*m*-bifenil-TPS en la cadena, lo cual incrementaría la solubilidad de las cadenas en crecimiento, favoreciendo la incorporación de unidades repetitivas [141]. Adicionalmente, los índices de polidispersidad (PDI) se encontraron en el intervalo de 2,2-5,6. El alto valor registrado para **o-AZtFc** es algo anómalo respecto a los valores observados para materiales de condensación de este tipo, y expresa una gran variación en la longitud de las cadenas poliméricas formadas durante el proceso de

policondensación. Este fenómeno está asociado también, al mayor peso molecular de la muestra respecto a sus homólogos.

3.5.4 Serie poliAZTh

Los resultados térmicos y de pesos moleculares de las muestras pertenecientes a la serie **poliAZTh**, derivados de PTh son mostrados en la Figura 31 y en las Tablas 8 y 9.

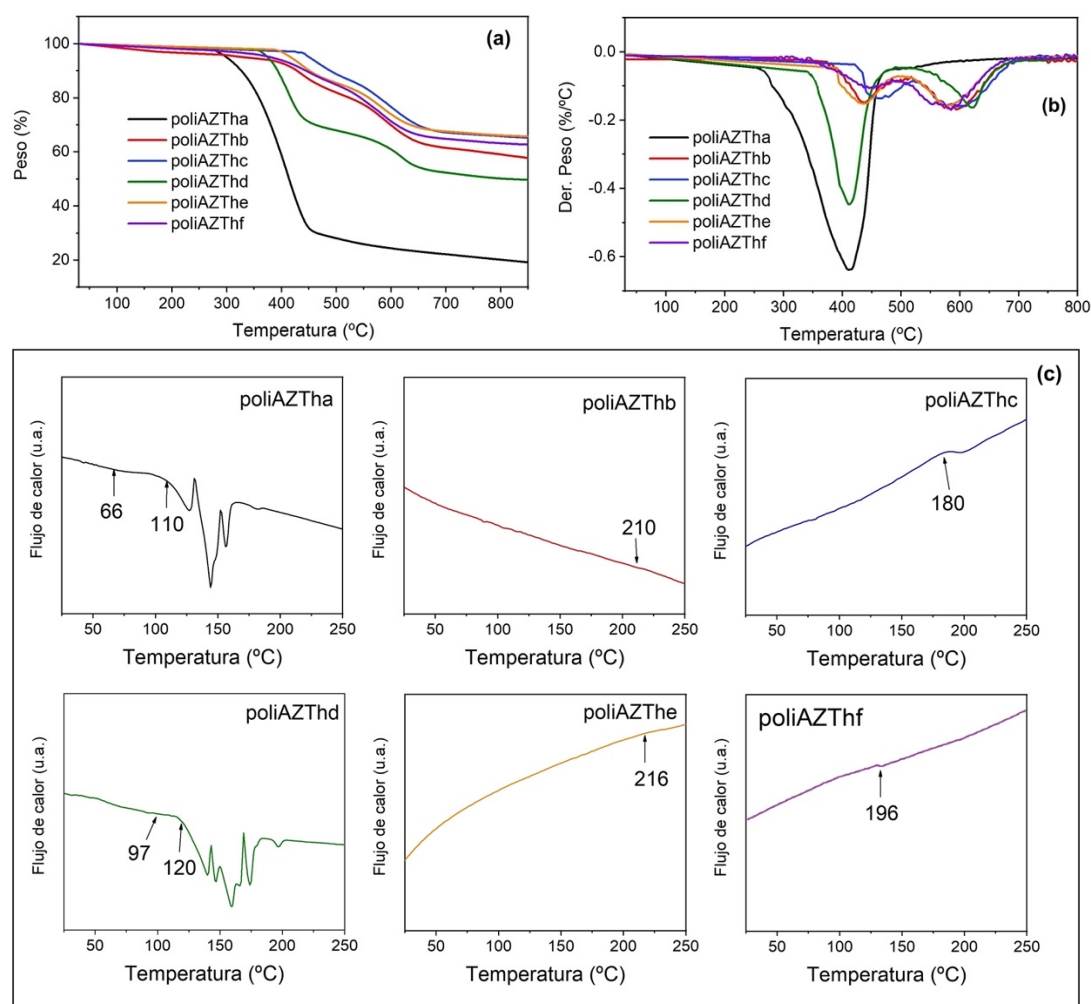


Figura 31. Resultados térmicos para las muestras de la serie **poliAZTh** en atmósfera de nitrógeno, a) TGA y b) DTGA y c) DSC.

Los termogramas muestran que todos los PAZs de esta serie son térmicamente estables con valores de $T_{10\%}$ sobre 410 °C, con excepción de **poliAZTha** y **poliAZThd** que presentan valores de 326 °C y 395 °C; respectivamente. Esto último está acorde con lo reportado para polímeros de condensación y el volumen relativo de contenido aromático de sus cadenas [51,97]. Por otro lado, las curvas de DTGA (Figura 31b), muestran dos etapas de descomposición, siendo la pérdida de peso más importante cercana a los 400 °C, pudiendo asociarse a la degradación de las unidades tiofeno [94,117,134]. La segunda etapa de descomposición, de menor intensidad, en forma similar a los resultados obtenidos para otras series de PAZs estudiadas, correspondería a la total degradación del sistema aromático y de los núcleos TPS [91,97]. El único PAZ que muestra sólo una etapa de descomposición fue **poliAZTha** en comparación con los otros dos polímeros que igualmente contienen una unidad de tiofeno en la cadena principal (**poliAZThb** y **poliAZThc**). Eventualmente la incorporación de una unidad adicional de tiofeno en conjunto con un mayor peso molecular conlleva una degradación en dos etapas para estas últimas muestras.

Tabla 8. Resultado de los análisis térmicos de los PAZs de la serie **poliAZTh** bajo atmósfera de nitrógeno.

Muestra	$T_{5\%}$ (°C) ^a	$T_{10\%}$ (°C) ^a	R (%) ^b	T_g (°C) ^c	T_f (°C) ^d
poliAZTha	300	326	20	66	110
poliAZThb	333	411	58	210	-
poliAZThc	450	491	66	180	-
poliAZThd	375	395	51	97	120
poliAZThe	416	456	66	216	-
poliAZThf	380	447	63	196	-

^a $T_{5\%}$ y $T_{10\%}$: Temperatura a 5% y 10% de pérdida de peso, respectivamente. ^b Masa residual a 800 °C. ^c T_g : Temperatura de transición vítrea. ^d T_f : Temperatura de fusión.

Consistente con los valores de $T_{5\%}$, los PAZs obtenidos a partir de **M₄** tienden a mostrar mayor estabilidad térmica que aquellos derivados de las diaminas **M₂** y **M₇**. En este sentido, un mayor contenido aromático y en particular, un patrón de *p*-disustitución, promueven una mayor estabilidad térmica [89]. Los cuatro PAZs obtenidos a partir de **M₄** y **M₇** exhiben una pérdida de masa del 10% sobre los 410 °C, particularmente **poliAZThc** el cual muestra una estabilidad térmica de 491 °C. Este hecho, podría ser consistente con el alto contenido aromático de las unidades repetitivas. Adicionalmente, un patrón bis-*m*-fenil-TPS aportado por la diamina **M₇** afectaría negativamente a las fuerzas de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Dependiendo de la estructura química, el contenido aromático, y las fuerzas de empaquetamiento inter- e intra-catenarias podría favorecerse un incremento en la estabilidad térmica en esta serie de PAZs. El factor de simetría de las unidades monoméricas podría estar propiciando un incremento en las fuerzas de empaquetamiento de las cadenas poliméricas. Por lo tanto, para esta serie de PAZs sililados conteniendo unidades de tiofeno y núcleos TPS en la cadena, se obtuvo una alta estabilidad térmica sin sacrificar solubilidad.

En esta serie, se observó que la masa residual a 800 °C muestra valores cercanos a 60%, donde sólo **poliAZTha** presenta un bajo valor (20%). Estos resultados fueron similares a trabajos previos de PAZs sililados estudiados en atmósfera de nitrógeno, y se debería a la posible formación de compuestos sililados no volátiles [89–91].

La Figura 31c muestra las curvas DSC para estos PAZs. Los materiales obtenidos a partir de la diamina **M₂** muestran sistemáticamente valores menores de T_g lo cual estaría relacionado con su menor rigidez estructural, y los bajos pesos moleculares y grados de polimerización obtenidos para éstos en comparación a sus homólogos (Tabla 9). El análisis DSC también revela que estos polímeros (**poliAZTha** y **poliAZThd**), mostraron posibles procesos

de fusión en el intervalo de 110 °C a 170 °C, evidenciando la presencia de algún nivel de dominios cristalinos [48,142]. Este comportamiento podría ser entendido como una disminución de los dominios amorfos presentes en los PAZs tradicionales y sililados. Por otro lado, los polímeros derivados de las diaminas bifenílicas **M₄** y **M₇** no mostraron procesos de fusión lo cual da sustento a los resultados [89,131].

Para los PAZs derivados de **M₄**, los valores de T_g podrían estar relacionados con la rigidez y la menor distancia entre cadenas poliméricas las cuales facilitan interacciones atractivas entre ellas. En el caso de los PAZs conteniendo fracciones de **M₇**, éstos muestran menores valores de T_g comparados con las muestras de **poliAZThb** y **poliAZThe**, donde la orientación de las unidades de tiofeno y los grupos imino afecta la rigidez de los materiales preparados. Además, los polímeros de esta serie presentarían mayor dificultad para adoptar arreglos de empaquetamientos de cadenas siendo las diferencias en T_g en la misma serie, consistente con los diferentes pesos moleculares obtenidos.

La Tabla 9 resume los resultados de análisis GPC para los PAZs derivados de tiofeno, obtenidos de análisis de muestras solubles en THF. El peso molecular promedio ($\bar{M}_w$) obtenido desde las muestras está en el intervalo de 2,9-22,2 kDa. Adicionalmente, el peso molecular promedio en numero ($\bar{M}_n$), muestras valores similares, con la excepción de los dos polímeros derivados de **M₂**. En general, los resultados fueron similares a aquellos obtenidos para derivados de poli(tiofeno), mientras que en relación a PAZs sililados previamente reportados, los valores de pesos moleculares obtenidos en esta serie fueron más altos [89–91,143,144]. El mayor peso molecular fue observado en **poliAZThf** (22,2 kDa), lo que podría estar relacionado con la incorporación de fracciones aromáticas con patrón de bis-*m*-fenil-TPS aportado por la diamina sililada (**M₄**). Así, el incremento de la flexibilidad de las cadenas y, por

consiguiente, de la solubilidad debido a la incorporación de la porción **M₇**, favorecería el crecimiento de las cadenas en solución. De esta forma, el grado de polimerización (GP_n) en esta serie fue encontrado en un intervalo de 11 a 18 unidades repetitivas en la cadena principal, a excepción de **poliAZTha** y **poliAZThd** los cuales están compuestos en promedio, por sólo 3 unidades repetitivas, vale decir, serían de naturaleza oligomérica.

Tabla 9. Resultados de los análisis de GPC para muestras de la serie **poliAZTh**.

Muestra	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	PDI ^a	GP _n ^b
poliAZTha	2900	1400	2,0	3
poliAZThb	19000	11900	1,6	18
poliAZThc	18700	10700	1,7	16
poliAZThd	9700	1600	6,2	3
poliAZThe	14400	8700	1,7	12
poliAZThf	22200	8200	2,7	11

^a Índice de polidispersidad, estimada desde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$. ^b Grado de polimerización, estimado desde $\bar{M}_n$ /peso molecular unidad repetitiva.

La polidispersidad calculada cubre un amplio intervalo (1,6-6,2). Sin embargo, la mayoría de los PAZs de esta serie mostraron valores cercanos a 2 con una clara tendencia a incrementar con el aumento en el número de unidades de tiofeno en la cadena principal. A pesar del efecto negativo del incremento de unidades de tiofeno sobre los valores de PDI y DP_n, los PAZs de esta serie presentaron los mayores peso moleculares en comparación con reportes previos de PAZs sililados preparados a partir de las mismas diaminas [91].

3.5.5 Series poliAZPy y poliAZPyM

Las propiedades térmicas de la serie de PAZs conteniendo unidades de bis(imino)piridina, **poliAZPy** y los respectivos PAZs soportando complejos de hierro(III) (**poliAZPyM**) son mostrados en la Figura 32, mientras que la Tabla 10 resume los parámetros térmicos obtenidos.

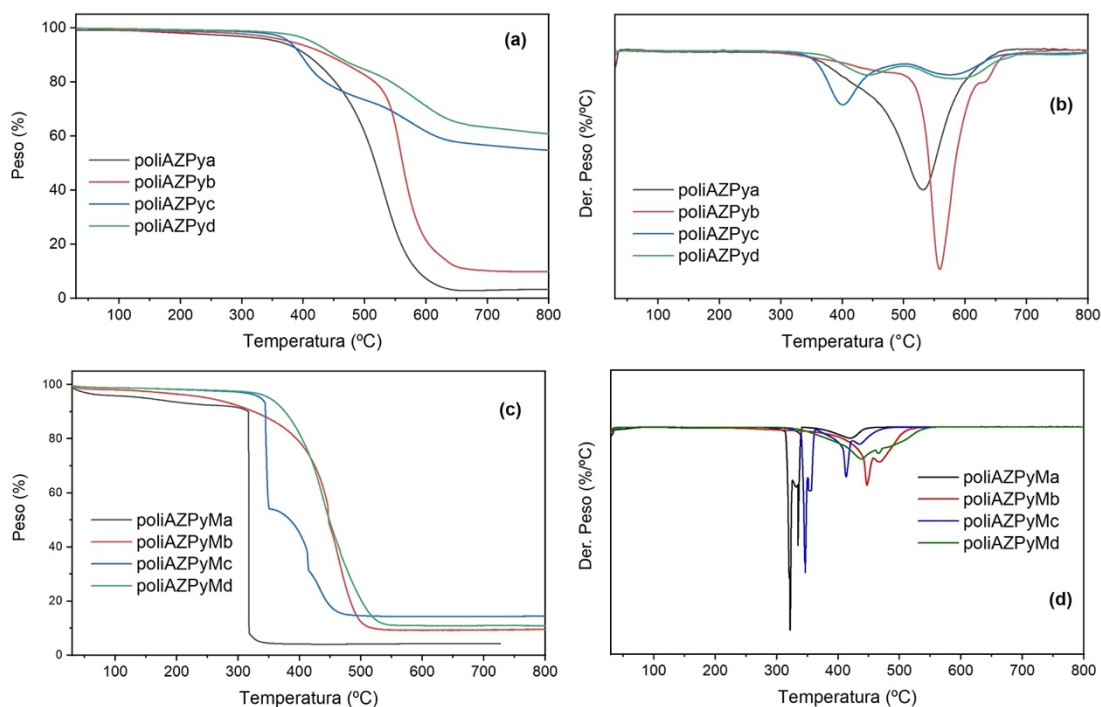


Figura 32. Resultados térmicos de las series **poliAZPy** y **poliAZPyM** en atmósfera de nitrógeno. a) TGA de **poliAZPy**, b) DTGA de **poliAZPy**, c) TGA de **poliAZPyM** y d) DTGA de **poliAZPyM**.

Las curvas de TGA para la serie **poliAZPy** muestran estabilidad térmica sobre 300 °C (Figura 32a). Como se observa en la Tabla 10, los PAZs de la serie **poliAZPy** muestran una primera pérdida de peso ($T_{5\%}$), la cual podría estar relacionada con la descomposición de cadenas poliméricas pequeñas (fracción oligomérica) que no fueron eliminadas debido a la alta insolubilidad de los PAZs. En este sentido, todas las muestras evidenciaron

descomposición a $T_{5\%}$ entre 356 y 413 °C, exhibiendo una tendencia a aumentar respecto del aumento del peso molecular de la unidad repetitiva. Considerando un máximo de 10% de pérdida de peso, acorde a lo establecido para este tipo de materiales poliméricos, los PAZs presentaron estabilidades térmicas en un intervalo de 395 °C y 450 °C (Tabla 10).

Tabla 10. Resultados del análisis térmico para los PAZs de las series **poliAZPy** y **poliAZPyM**.

Muestra	$T_{5\%}$ (°C)^a	$T_{10\%}$ (°C)^a	R (%)^b
poliAZPya	356	405	5
poliAZPyb	378	434	9
poliAZPyc	376	395	54
poliAZPyd	413	450	62
poliAZPyMa	147	316	4
poliAZPyMb	251	326	9
poliAZPyMc	337	344	14
poliAZPyMd	351	376	12

^a $T_{5\%}$ y $T_{10\%}$: Temperatura a 5% y 10% de pérdida de masa, respectivamente. ^b Masa residual a 800 °C en atmósfera de nitrógeno.

Como se observa en las curvas DTGA (Figura 32b), los PAZs obtenidos a partir de las diminas **M₂** y **M₄** mostraron sólo un proceso de degradación. Contrariamente, en los PAZs obtenidos a partir de los monómeros oxigenados **M₈** y **M₉** fue posible observar un proceso de descomposición térmica en dos etapas bien definidas, donde la primera de ellas se asocia a la descomposición de las fracciones oxiéter (ruptura de los enlaces C-O) y la segunda, a la descomposición de los anillos aromáticos sobre los 500 °C. A pesar de que la tendencia mostrada en otras series de PAZs muestra un efecto positivo al aumentar el peso molecular y contenido aromático en la unidad repetitiva, este

efecto fue menor en esta serie debido, presumiblemente, a los grupos oxiéter presentes en la cadena principal (**poliAZPya/poliazPyc** y **poliAZPyb/poliazPyd**). De igual forma, si se analizan las parejas **poliAZPya/poliazPyb** y **poliAZPyc/poliazPyd**, es posible ver que se cumple tendencia antes señalada, donde los PAZs derivados de **M₄** y **M₉**, dado el mayor aporte aromático, presenta una T_{10%} aproximadamente 40 °C y 55 °C mayor; respectivamente.

El efecto de las unidades oxiéter y bis(imino)piridina en esta serie en comparación con PAZs sililados previamente reportados (Figura 33) [89], muestra que estas dos unidades disminuyen la estabilidad térmica. Este efecto podría estar relacionado con la flexibilidad otorgada por el grupo oxiéter y la forma tipo pinza de las unidades de bis(imino)piridina, lo cual disminuiría las fuerzas de empaquetamiento entre cadenas poliméricas. En este sentido, a la rigidez natural aportada por los grupos imino formados durante la policondensación, se debe sumar la pérdida de simetría otorgada por los núcleos piridina (2,6-disustituida) [71,84,145,146].

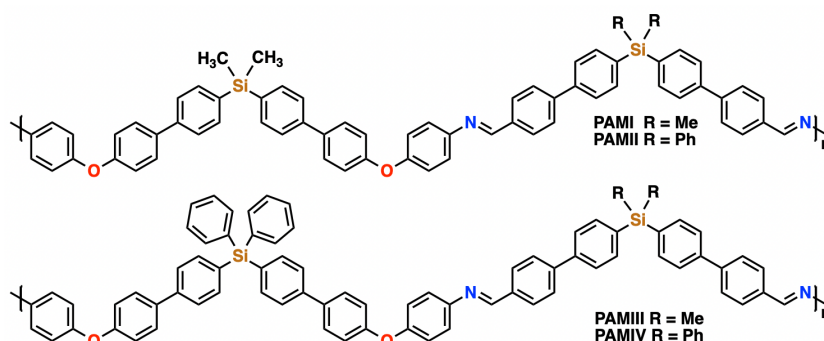


Figura 33. Poli(éter-azometino)s sililados conteniendo unidades oxiéter [89].

En relación con el contenido de residuo final registrado para la serie **poliAZPy**, los valores mostraron marcadas diferencias significativas. Los PAZs obtenidos a partir de las diaminas **M₂** y **M₄** mostraron valores inferiores a 10%, respecto de los polímeros obtenidos desde **M₈** y **M₉**, cuyos residuos superan el 50%. De

acuerdo a los resultados obtenidos para otras series de polímeros sililados en este mismo trabajo, y a aquellos informados en la literatura, los valores anómalos son los primeros, dado que en las condiciones de trabajo, quedaría un residuo significativo de óxidos sililados no volátiles, sumado a todo el material orgánico que no alcance a ser degradado [84,147]. Para todos los casos, la formación de nitruro de silicio (Si_3N_4) de alta temperatura de fusión queda descartada, pues su preparación requiere tratar silicio con nitrógeno puro a temperaturas superiores a 1300 °C [148].

La estabilidad térmica de los PAZs al ser complejados con cloruro de hierro (III) (serie **poliAZPyM**), disminuye respecto a la presentada por los PAZs precursores (Figura 32c). Los termogramas obtenidos mediante TGA de los **poliAZPyM** revelaron que los complejos de coordinación PAZs-metal son 80 °C menos estables térmicamente, siendo estos resultados similares a reportes previos de PAZs complejados con hierro(III) [84].

La menor estabilidad térmica mostrada por los miembros de esta serie podría estar relacionada con la formación de complejos de coordinación entre los grupos bis(imino)piridina, particularmente una deslocalización electrónica desde el sistema aromático hacia los átomos de nitrógeno de los grupos imino por medio de estructuras resonantes en ciertos fragmentos de las cadenas. Este hecho, disminuiría la rigidez proveniente de los grupos imino lo cual favorecería la degradación térmica de estos complejos debido a la pérdida parcial del carácter de doble enlace $\text{C}=\text{N}$ o probablemente a procesos de tautomerización imina-enamina debido a la energía aportada al sistema durante la etapa de calentamiento [149,150].

De los resultados obtenidos desde los análisis térmicos y el contenido de metal en los **poliAZPyM** (Tabla 10), se observa que, a mayor carga de metal, se tiene una menor caída en la estabilidad térmica de las muestras, siendo este

efecto en parte, compensado por el aumento del peso molecular de la unidad repetitiva aportada por los monómeros diamina. El aumento de las fuerzas de empaquetamiento tanto intra- como inter-catenarias en esta serie, además de la ausencia de solvatación efectiva, impide la observación de la temperatura de transición vítrea por DSC. Este hecho ya ha sido observado previamente para otros PAZs reportados que contienen también unidades de bis(imino)piridina [77,84].

3.6 Propiedades ópticas y electrónicas de o-AZs y PAZs

Las propiedades ópticas de las diferentes series de o-AZs y PAZs fueron estudiadas en disolución mediante espectroscopía UV-vis y de fluorescencia utilizando disoluciones diluidas y en algunos casos, en estado sólido sobre cuarzo.

3.6.1 Serie o-AZSi

Los espectros de absorción de los oligómeros de la serie **o-AZSi** fueron realizados en disoluciones de concentración 0,1 mg/mL en NMP (Figura 34). En los espectros de absorción de esta serie se observan dos bandas solapadas (**o-AZSib**, **o-AZSid** y **o-AZSif**), donde la primera banda está centrada entre 290 y 300 nm, es atribuida a transiciones del tipo $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos de la cadena principal. La segunda banda (hombro) se encuentra localizada entre 330 y 360 nm y correspondería a transiciones del tipo $n-\pi^*$ de los grupos imino (Figura 34a,b) [28,151,152].

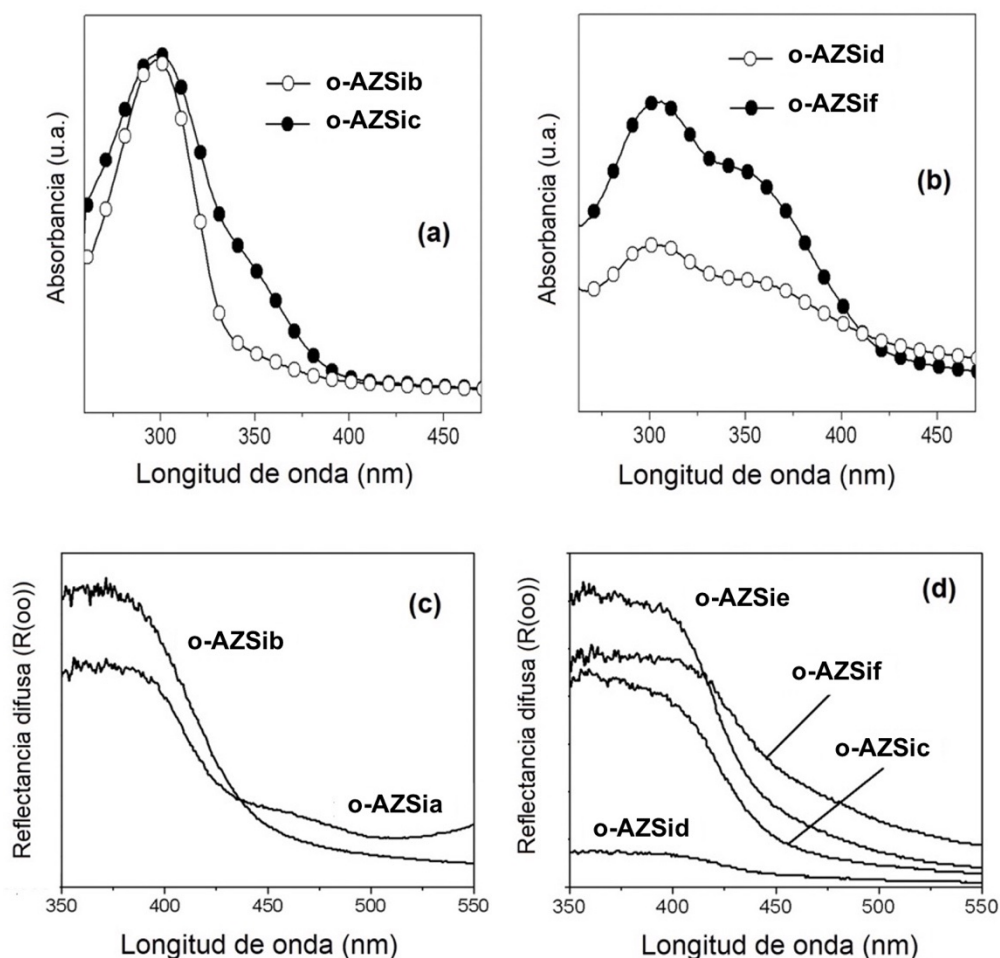


Figura 34. Resultados de espectroscopía UV-vis para muestras de la serie **o-AZSi**, a) espectros de **o-AZSib**, b) espectros de **o-AZSid**, c) curvas de reflectancia difusa de **o-AZSia**, d) curvas de reflectancia difusa de **o-AZSic**, e) curvas de reflectancia difusa de **o-AZSif**.

Adicionalmente, en el espectro de absorción fue posible observar diferencias entre **o-AZSia** y **o-AZSif**, donde, para el primero, su segunda banda fue más ancha y aplanada lo cual le confiere un límite de absorción mayor (Tabla 11). En este sentido, las ligeras modificaciones en la planaridad del sistema conjugado impartidas por la disposición de las unidades de bifenilo, en conjunto con el efecto de la estructura química de los monómeros **M₂**, **M₄** y **M₆**, son los responsables de estas variaciones. Así, se observó un alto grado de conjugación impartida por las fracciones aportadas por las diaminas sililadas.

Los valores de *band gaps* (E_g^{opt}) para estos o-AZs fueron estimados a partir de los espectros de absorción UV-vis y mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y los resultados son mostrados en la Tabla 11. A partir de la ecuación de Tauc modificada ($E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$), donde λ_{onset} corresponde a la intersección de una línea recta tangente al borde de absorción, se calcularon los valores de *band gaps* ópticos, los cuales están en el intervalo de 2,71 eV y 3,14 eV [28,91,153]. En particular, los o-AZs obtenidos a partir del monómero **M**₆ mostraron los menores valores de *band gap*, debido, probablemente, a un mayor contenido aromático aportado por las unidades bifenilo las cuales a pesar de su no-coplanaridad permiten una mayor conjugación efectiva a lo largo de las cadenas poliméricas [91].

Tabla 11. Resumen de la propiedades ópticas y electrónicas de los o-AZs de la serie **o-AZSi** en disolución y en estado sólido (DRS).

Muestra	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a	E_g DRS (eV) ^b
o-AZSia	293	343	396	3,14	2,87
o-AZSib	298	330	399	3,11	2,89
o-AZSic	-	-	-	-	2,83
o-AZSid	299	363	4,59	2,71	2,83
o-AZSie	-	-	-	-	2,84
o-AZSif	299	363	427	2,90	2,70

^a Estimado de $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$. ^b Estimado mediante DRS

Acorde a estos resultados, los o-AZs que contienen unidades de bifenilo en ambos monómeros mostraron valores de E_g en la región azul/violeta (2,71-2,90 eV) del espectro de la luz visible, mientras que aquellos obtenidos a partir de la diamina **M**₂ evidenciaron E_g^{opt} en la región violeta/ultra-violeta ($\approx 3,10$ eV). Estos resultados permiten inferir que los PAZs de esta serie pueden ser considerados materiales de *band gaps* amplios y podrían presentar

transiciones electrónicas bajo condiciones de luz solar o al aplicárseles un potencial externo, permitiendo posibles estudios futuros en el campo de la optoelectrónica orgánica.

Los resultados del estudio de las propiedades ópticas en estado sólido mediante DRS se muestran en las Figuras 34e,f por medio de las curvas de reflectancia difusa. Así, y por medio de la función de Kubelka-Munk en conjunto con el análisis de los gráficos de Tauc fue posible la obtención directa de los valores de *band gaps*.

Los resultados muestran valores similares con respecto a las estimaciones a partir de los espectros UV-vis ($\approx 2,70$ - $2,90$ eV). En comparación, una disminución entre $0,003$ eV a $0,27$ eV fue observada por medio de esta técnica. Los valores de *band gaps* obtenidos para esta serie de o-AZs, al ser comparados con los valores reportados por Tundidor y col. en o-AZs sililados conteniendo grupos oxietér (Figura 33), resultan ser aproximadamente $0,4$ eV menores debido a una mayor π -conjugación a través de las cadenas poliméricas.

3.6.2 Series o-AZP y o-AZV

Las propiedades ópticas de los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV** fueron estudiadas en disolución y los resultados se muestran en la Figura 35 y en la Tabla 12. En estas series, debido a la baja solubilidad registrada, sólo fue posible obtener resultados para las muestras **o-AZPe**, **o-AZPf**, **o-AZVa** y **o-AZVb** a partir de soluciones diluidas en DMSO. Los oligómeros **o-AZPe** y **o-AZPf** mostraron bandas de absorción entre 300 y 374 nm, las cuales fueron asignadas a transiciones π - π^* y n - π^* de los sistemas conjugados de anillos bencénicos y de los grupos imino, respectivamente [91]. Entre estos o-AZs,

las diferencias en los máximos de absorción podría estar relacionada con el grado de π -conjugación efectiva a través de las cadenas. En el caso de **o-AZPe**, las unidades DMS (grupos metilos) tienen un efecto hipsocrómico (74 nm) respecto de **o-AZPf** (unidades TPS) (Figura 35a) [105,154]. Adicionalmente, para **o-AZPf**, se observaron dos bandas bien definidas, donde la banda a menor energía podría estar asociada a transiciones del grupo imino [155].

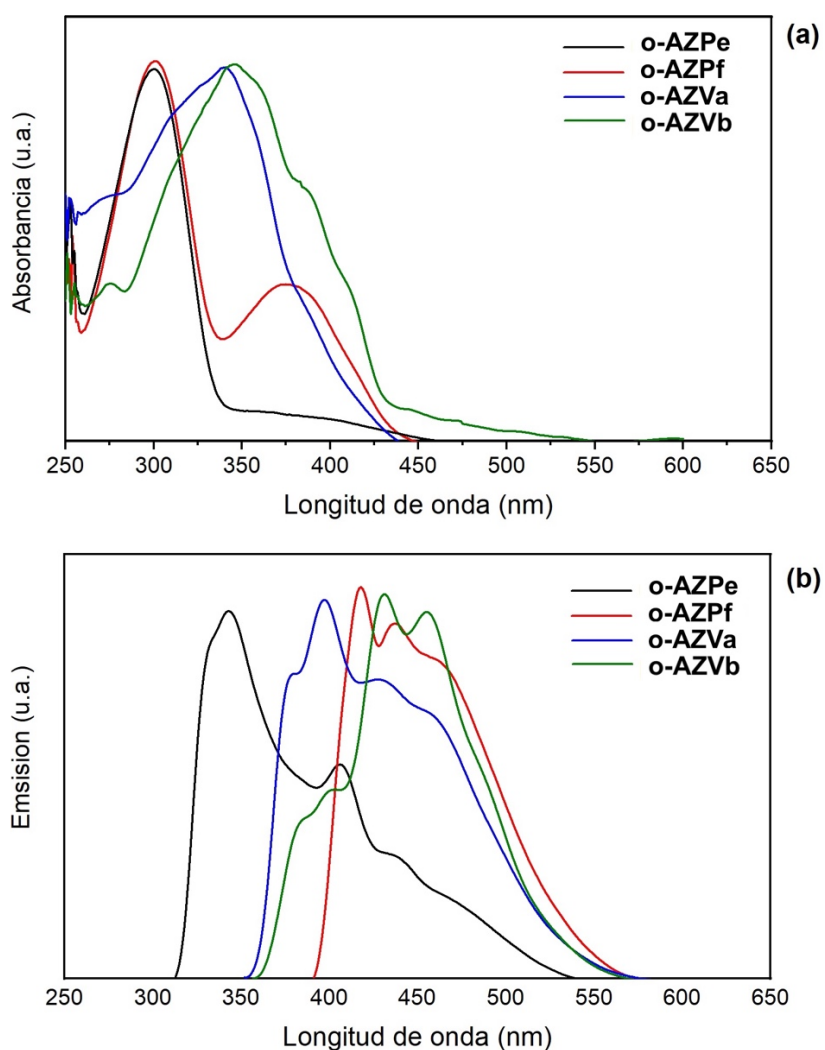


Figura 35. Resultados de los análisis de espectroscopía UV-vis y de fluorescencia para los PAZs de la serie **o-AZP** y PPVs de la serie **o-AZPV** en a) espectros UV-vis y b) espectros de fluorescencia.

Para ambos derivados de PPVs, se observó una banda bien definida entre 340 nm (**o-AZVa**) y 346 nm (**o-AZVb**), respectivamente. En esta serie, estas bandas están asociadas a transiciones π - π^* de los sistemas bencénicos π -conjugados y las unidades vinileno presentes en la cadena [18,19,94]. El ligero corrimiento hacia el rojo de la banda de absorción de **o-AZVb** podría estar relacionado a un mayor grado de π -conjugación y/o a un mejor π -solapamiento de los anillos bencénicos debido a la presencia de unidades TPS, respecto de las unidades DMS en **o-AZVa**. Este hecho estaría propiciando una mayor deslocalización electrónica a lo largo de las cadenas en **o-AZVb** [23,91].

La emisión de los o-AZs y derivados de PPVs de las series **o-AZP** y **o-AZV** fue estudiada en disolución por medio de espectroscopía de fluorescencia (Figura 35b), utilizando el $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ de las muestras analizadas. En la Tabla 12 se muestran los resultados para las muestras parcialmente solubles (**o-AZPe**, **o-AZPf**, **o-AZVa** y **o-AZVb**).

Tabla 12. Resumen de las propiedades ópticas y electrónicas (en disoluciones de DMSO) para los o-AZs de la serie **o-AZP** y derivados de PPVs de la serie **o-AZPV**.

Muestra	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	Corrimientos de Stokes (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a
o-AZPe	300	344	343	43	3,61
o-AZPf	374	439	439	65	2,83
o-AZVa	340	437	397	57	2,84
o-AZVb	346	442	431	85	2,81

^a Estimado de $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}$. ^b Estimado de $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$.

En los espectros de emisión de fluorescencia de ambas series se registraron bandas entre 343 nm y 431 nm, donde fue posible observar un efecto batocrómico hacia mayores longitudes de onda cuando se utilizaron los

monómeros **M₅** (núcleos DMS) y **M₆** (núcleos TPS). En relación a la emisión de fluorescencia, todas las muestras presentaron actividad en la zona ultravioleta-visible. Para el caso particular de los derivados de PPVs (**o-AZVa,b**), se observó una emisión intensa de color verde-, amarilla-fluorescente [19,156,157]. También se observó un ligero efecto batocrómico del núcleo TPS sobre las bandas de emisión en los derivados de PPVs de la serie **o-AZV** también fue observado. **o-AZb** mostró un corrimiento hacia el rojo de 34 nm respecto de **o-AZVa**, lo cual podría estar relacionado con una mayor π -conjugación a través de las cadenas (Figura 35 y Tabla 12).

Los desplazamientos de Stokes en los oligómeros de las series **o-AZP** y **o-AZV** están en el intervalo de 43 nm a 85 nm, respectivamente (Tabla 12). En relación a estos valores, los oligómeros obtenidos a partir del monómero dialdehído **M₆** mostraron valores de 65 nm (**o-AZPf**) y 85 nm (**o-AZVb**). En forma similar a polímeros conteniendo unidades de TPS, **o-AZPf** y **o-AZVb** mostraron igual tendencia respecto de los desplazamientos de Stokes. Esto podría estar asociado al átomo central de silicio en las unidades TPS y a una ligera deslocalización electrónica del tipo σ - π (TPS) hacia las unidades de fenilo. Este hecho, podría además estar potenciado por la presencia de las unidades imino y vinileno [138,156,158].

En este sentido, un mayor incremento en los desplazamientos de Stokes en los materiales y en particular, el mayor valor observado en **o-AZVb** (85 nm) podría evitar procesos de auto-absorción y dispersión de la luz en vista de posibles aplicaciones o en el diseño de nuevos materiales sililados para estudios en dispositivos optoelectrónicos [159].

Los *band gaps* ópticos (E_g^{opt}) de las series **o-AZP** y **o-AZV** fueron estimados a partir del valor λ_{onset} registrado, el cual corresponde al inicio de absorción de los espectros de UV-vis (Figura 35), usando la ecuación de Tauc modificada

($E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$) [91,94]. Los oligómeros de estas series mostraron valores en el intervalo de 2,81 eV a 3,61 eV, donde el mayor y menor valor de *band gap* fue observado para **o-AZVb** (2,81 eV) y **o-AZPe** (3,61 eV), respectivamente. Respecto de los resultados obtenidos para estas series, el amplio valor observado para **o-AZPe** podría estar relacionado a una menor π -conjugación efectiva y el efecto de las unidades DMS en la cadena principal, similar a PAZs siliados informados previamente [90,155]. De forma contraria, en el caso de **o-AZPf**, un mayor contenido aromático podría explicar su menor valor de *band gap* respecto de **o-AZPe**. Por otro lado, la ligera diferencia entre **o-AZPf** y **o-AZVb** probablemente se deba a una mejor π -conjugación y a la planaridad adquirida a lo largo de las cadenas oligoméricas debido a la porción bifenílica y a los grupos isoelectrónicos imino y vinilenos [51,94,156].

3.6.3 Serie o-AZtF

Los resultados de espectroscopía UV-vis y de fluorescencia de los o-AZs de la serie **o-AZtF** conteniendo unidades de TPA son mostrados en la Figura 36, los cuales fueron obtenidos en DCM. Como se observa en los espectros de absorción UV-vis (Figura 36a), todos los o-AZs mostraron dos bandas bien definidas centradas en 270 nm y 400 nm correspondiente a transiciones π - π^* y n - π^* del sistema conjugado formado por los núcleos TPA y grupos imino, respectivamente [23,91,151], donde **o-AZtFb** presentó la máxima absorción hasta 473 nm. Estos resultados pueden ser atribuidos al contenido aromático y al patrón de *o*- y *p*-disustitución en los anillos aromáticos. De esta forma, **o-AZtFb**, el cual posee un patrón de *p*-disustitución en los grupos bifenilo aportados por la diamina (**M₄**), exhibe una banda de absorción con un marcado corrimiento batocrómico (403 nm), respecto de los otros o-AZs de la serie. Estas diferencias podrían estar relacionadas con diferentes ángulos diedros entre grupos fenilos y bifenilos. Adicionalmente, una mayor longitud de

conjugación efectiva podría mejorar los procesos de deslocalización π -electrónica en los segmentos bifenil-imino-fenilo a través de las cadenas oligoméricas [23,28,160].

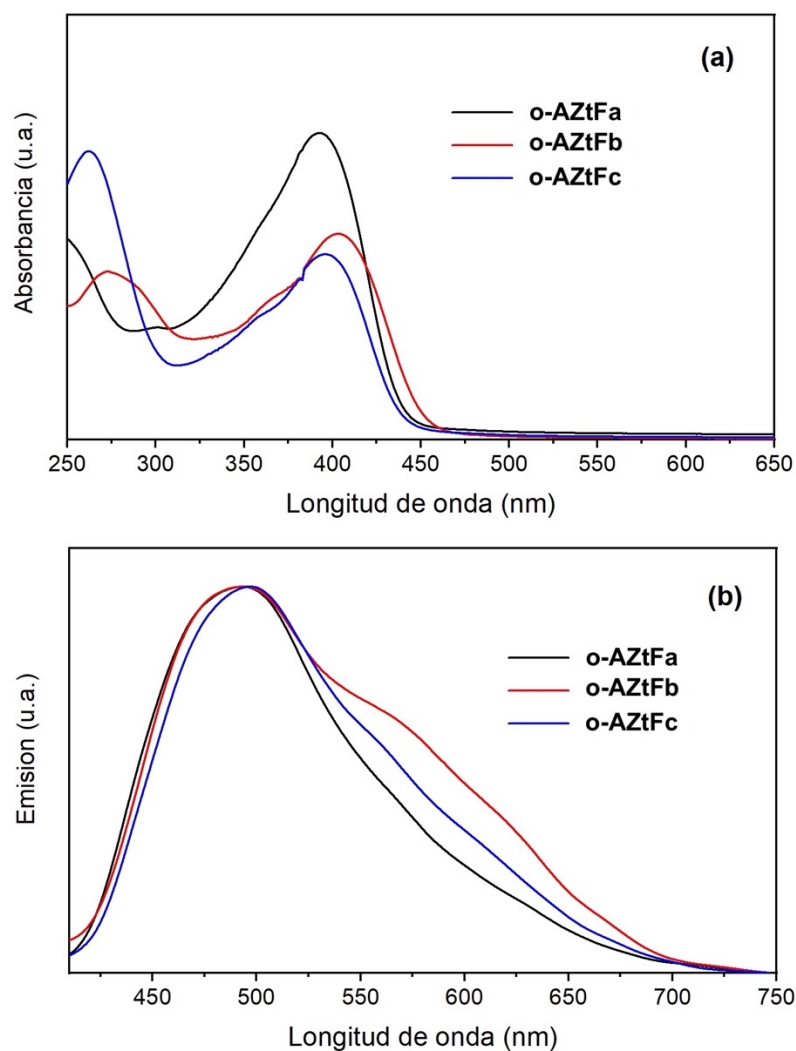


Figura 36. Resultados de los ensayos de espectroscopía para muestras de la serie **o-AZtF** en DCM, a) espectros UV-vis y b) espectros de emisión.

Acorde a los valores resumidos en la Tabla 13, la absorción de estos **o-AZs** está estrechamente relacionada con la estructura química de los monómeros diamina empleados, originándose el siguiente orden respecto de los máximos de absorción a mayor λ_{max} : **o-AZitFa** < **o-AZtFc** < **o-AZtFb**. Contrariamente,

o-AZtFc, presenta una absorción ligeramente similar a **o-AZtFa** lo cual indica un corrimiento hipsocrómico debido a una disminución del solapamiento de orbitales π de las cadenas oligoméricas. En este sentido, el patrón *m*-disustituido en **M₇** sería el responsable del fenómeno, debido principalmente a la incorporación de distorsiones en las cadenas oligoméricas.

Tabla 13. Resumen de la propiedades ópticas y electroquímicas de o-AZs pertenecientes a la serie **o-AZtF** en DCM.

Muestra	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ (nm)	E_g^{opt} (eV) ^a	E_{HOMO} (eV) ^b	E_{LUMO} (eV) ^c
o-AZtFa	394	451	493	2,75	-6,06	-3,31
o-AZtFb	403	473	498	2,62	-6,08	-3,46
o-AZtFc	397	457	499	2,71	-6,18	-3,45

^a Estimado de $E_g^{\text{opt}} = 1241 / \lambda_{\text{onset}}$. ^b Estimado de $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$. ^c Calculado desde $E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} + E_g^{\text{opt}})$.

De igual forma, la explicación debe considerar las diferencias del ángulo diedro originado por las unidades fenilo (**M₂**) y bifenilo (**M₇**) con los grupos imino en comparación con **o-AZtFb**. La disminución de solapamiento de orbitales π podría además explicar la menor intensidad de las bandas cerca de 400 nm en comparación con la banda aromática centrada en 270 nm de **o-AZtFc**. Por lo tanto, un mayor grado de conjugación efectiva mejora el grado de deslocalización de orbitales π en los segmentos bifenil-imino-TPA [23,28,160].

Por medio de la ecuación de Tauc modificada, se estimaron los *band gaps* ópticos a partir del inicio de absorción, obteniéndose valores entre 2,62 eV y 2,75 eV (Tabla 13) [28,152]. Debido a una mayor conjugación efectiva, **o-AZtFb** mostró el menor valor de *band gap* (2,62 eV) y **o-AZtFc** presentó un valor de 2,71 eV, ligeramente menor que **o-AZtFa** ($\approx 0,04$ eV). El menor valor para este parámetro lo evidenció **o-AZtFb**, hecho que estaría relacionado con

el incremento del contenido aromático de la diamina (**M₄**) y el anillo fenilo con patrón de *m*-disustitución enlazado al núcleo TPS en comparación con los o-AZs obtenidos a partir de **M₂** y **M₇**, respectivamente. En este sentido, la incorporación de monómeros con patrones de *m*-disustitución induce la obtención de un *band gap* mayor para **o-AZtFc**. En relación a **o-AZtFa**, el alto valor de *band gap* obtenido se relacionaría a la menor conjugación efectiva en la cadena principal debido a la unión directa del núcleo TPS a las unidades TPA mediante el grupo imino [28,66].

La emisión de los o-AZs de la serie **o-AZtF** fue estudiada en disoluciones diluidas de DCM y temperatura ambiente, utilizando el máximo de absorción $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ como longitud de excitación. Los resultados se resumen en la Tabla 13, mientras que la Figura 36b muestra los espectros de emisión obtenidos para la serie, donde se evidencian bandas anchas de emisión entre 410 nm y 650 nm, siguiendo la misma tendencia con los resultados de UV-vis. Mediante la comparación de los espectros de absorción y emisión de **o-AZtFb**, es posible suponer que el diseño estructural rígido aportado por la diamina podría promover los pequeños corrimientos de Stokes observados para esta muestra [161]. Acorde con los valores de emisión, los o-AZs de esta serie mostraron emisión en la región del color azul-verdoso siendo posible futuros estudios que consideren a estas muestras como materiales activos para dispositivos optoelectrónicos.

Las propiedades electroquímicas de los **o-AZtF** fueron investigadas mediante experimentos de voltametría cíclica (CV), utilizando disoluciones de oligómero en DCM y un electrodo de trabajo de disco de platino monocristalino. Los resultados son resumidos en la Tabla 13 y los voltamogramas se muestran en la Figura 37, donde fue posible observar las ondas de oxidación y reducción de los o-AZs. Las muestras **o-AZtFa** y **o-AZtFc** mostraron sólo una onda en la región anódica a 1,32 V y 1,16 V; respectivamente mientras que **o-AZtFb**

mostró dos ondas en la zona anódica a 1,41 V y 1,15 V (Figura 37a). Las ondas de oxidación en los o-AZs son debido a procesos rédox centrados en los núcleos TPA, donde la formación de cationes radicales estaría estabilizada mediante estructuras resonantes desde el átomo de nitrógeno a través de la estructura de la TPA (Figura 38). La segunda onda de oxidación observada en **o-AZtFb** podría estar relacionada con re-arreglos estructurales producto de procesos de recombinación [23,28,162].

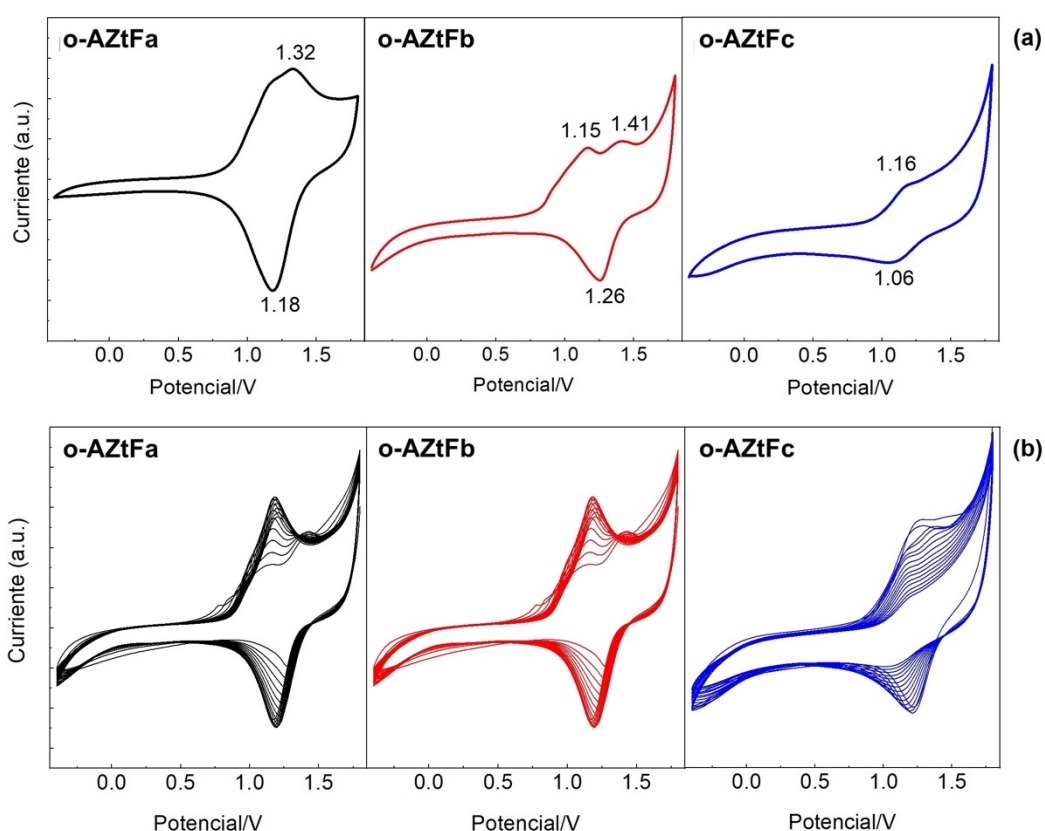


Figura 37. Voltamogramas de la serie **o-AZtF** registrados en disolución 0,1 M de Bu_4NPF_6 en DCM a una velocidad de escaneo de 100 mV/s, a) 1 ciclo y b) 15 ciclos.

La única onda de oxidación observada para **o-AZtFa** y **o-AZtFc** podría estar relacionada con la imposibilidad de formar transportadores de carga debido a la menor conjugación efectiva por un lado y linealidad de las cadenas oligoméricas; respectivamente. En este sentido, esto es consistente con el alto

potencial requerido para lograr el dopaje o la formación de pares catión/radical [28].

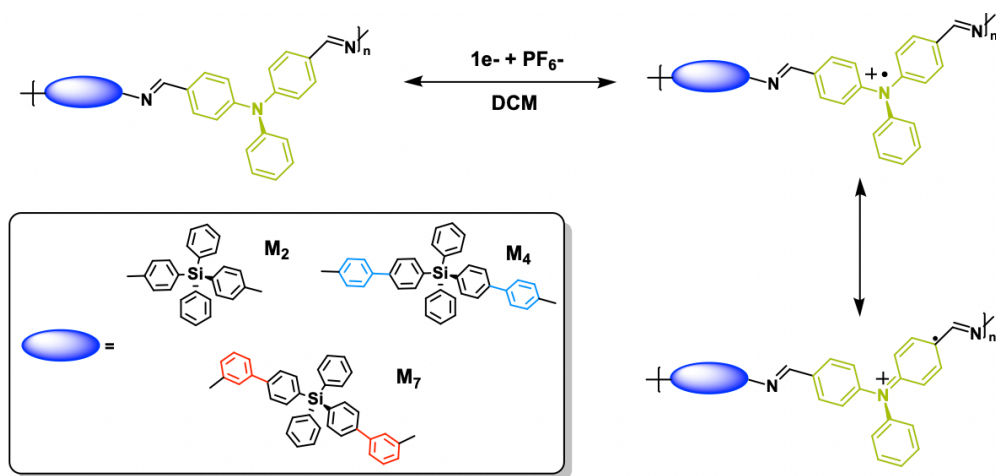


Figura 38. Procesos redox del átomo de nitrógeno en los núcleos TPA de los o-AZs de la serie **o-AZtF**.

Todos los materiales de la serie mostraron un ligero aumento en la corriente y potencial de las ondas en la zona anódica cuando 15 ciclos fueron aplicados (Figura 37b), lo cual permite asumir propiedades de simiconducción en estos o-AZs [94]. Por otra parte, las ondas de reducción observadas entre 1,26 eV y 1,06 eV, podrían estar reflejando procesos de recombinación o de-dopaje en las muestras.

La Tabla 13 también resume los valores HOMO obtenidos para estos o-AZs, los cuales fueron calculados a partir de la ecuación $\text{HOMO (eV)} = -[E_{\text{ox}} - E_{1/2}(\text{Ferroceno}) + 4,8]\text{V}$, donde E_{ox} es el comienzo de la onda de oxidación y $E_{1/2}(\text{Ferroceno})$ que es el potencial de onda media para esta copla redox v/s el electrodo de referencia Ag/Ag^+ utilizados durante los experimentos [163]. Interesantemente, los valores de energías HOMO fueron encontrados entre -6,18 eV y -6,06 eV, los cuales resultaron menores respecto de PAZs sililados o PAZs tradicionales conteniendo TPA [25,33,64,164]. Estos bajos niveles de energía HOMO podrían estar relacionados con la presencia de los

núcleos TPS en la cadena principal, los cuales no presentan marcadas diferencias significativas respecto del diseño estructural de los monómeros sililados (**M_{2,4,7}**) enlazado a estos núcleos vía enlaces imina. Adicionalmente, los bajos niveles HOMO otorgan a estos nuevos materiales, propiedades interesantes tales como alta estabilidad a la foto-degradación, gran movilidad de huecos electrónicos y la probabilidad de lograr altos voltajes a circuito abierto en posibles estudios en aplicaciones optoelectrónicas.

El menor valor de HOMO fue observado en **o-AZtFc**, mientras que entre los o-AZs obtenidos a partir de los monómeros **M₃** y **M₄** se observó sólo una ligera diferencia (0,02 eV). Esto pone de manifiesto que la incorporación de átomos de silicio juega un rol clave en la obtención de materiales con amplios valores de *band gaps* a través de la interrupción de la conjugación en las cadenas poliméricas. Al respecto, el efecto del diferente diseño estructural en el núcleo TPS (monómeros diaminas) puede efectivamente modular los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO, siendo posible además, incrementar los potenciales de oxidación de los o-AZs de esta serie por los grupos imino de forma similar a lo observado en bases de Schiff conteniendo núcleos TPA o sistemas poliméricos [161,163].

Por otro lado, la energía LUMO de estos PAZs fue calculada a partir de los valores de energía HOMO y los respectivos *band gaps* previamente obtenidos, entregando valores entre -3,46 eV y -3,31 eV. Estos resultados sugieren que los nuevos o-AZs conteniendo núcleos TPA y TPS en su estructura, podrían ser estudiados como materiales activos o complementarios en PSCs con aceptores, tal como son los fulerenos o no-fulerenos. Asimismo, las energías LUMO mostradas por los o-AZs de esta serie, sugieren que estos materiales podrían eventualmente ser una alternativa al uso de los PCBMs ($\approx 4,0$ eV) permitiendo una disociación de excitones efectiva en la interface donador y aceptor [28].

3.6.4 Serie poliAZTh

Las propiedades ópticas de los PAZs derivados de PTh fueron estudiadas por medio de espectroscopía UV-vis y fluorescencia en disoluciones de DCM (Figura 39) y los resultados son resumidos en la Tabla 14.

En la Figura 39a se muestran los espectros de UV-vis de la serie **poliAZTh**, donde es posible observar bandas de absorción entre 260 nm y 422 nm las cuales son atribuidas a transiciones del tipo π - π^* and n - π^* del sistema aromático de anillos de benceno, tiofeno y de los grupos imino, respectivamente [50,91,143]. Como se observa en los espectros de UV-vis, la tendencia de las bandas de absorción a mayor λ fue observada en el siguiente orden: **poliAZTha** < **poliAZThc** < **poliAZThb** < **poliAZThd** < **poliAZThf** < **poliAZThe**. De los resultados ópticos es posible afirmar que el número de unidades de tiofeno, el contenido aromático y el patrón de *di*-sustitución en los monómeros diamina **M**_{2,4,7} son factores importantes al momento de modular los máximos de absorción en los PAZs de esta serie.

Como se esperaba, el máximo de absorción de las bandas está relacionado con el número de unidades de tiofeno y las unidades fenilo en la cadena principal, donde un aumento supone un corrimiento batocrómico (a mayor λ). En este sentido, se observa un efectivo o parcial π -solapamiento entre los anillos bencénicos de los monómeros, lo cual promueve una mayor deslocalización electrónica a través de las cadenas poliméricas, acorde a lo observado en la literatura para polímeros y PAZs conteniendo unidades de tiofeno [23,91].

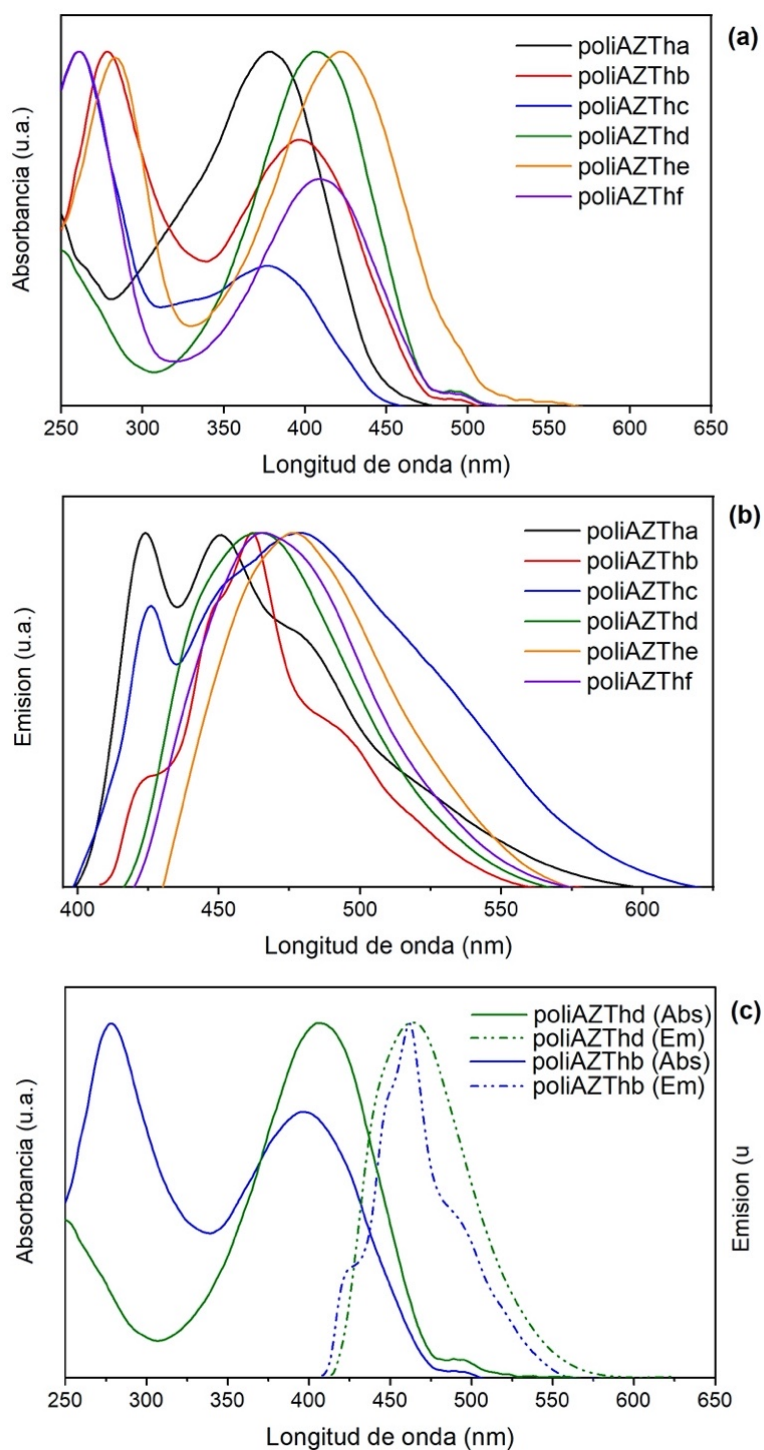


Figure 39. Resultados de los análisis de espectrocópicos para la serie **poliAZTh** en disoluciones de DCM. a) Espectros de absorción UV-vis, b) espectros de fluorescencia y c) espectros de absorción UV-vis/fluorescencia para **poliAZThb** y **poliAZThd**.

De acuerdo con resultados previamente reportados, el efecto del patrón de *p*-disustitución en el monómero **M₄** presente en **poliAZTha** y **poliAZThe**, promueve un corrimiento batocrómico de los máximos de absorción de 20 nm y 14 nm, respectivamente. En comparación con los PAZs obtenidos a partir del monómero **M₇** (**poliAZThc** y **poliAZThf**), con un patrón de *m*-disustitución en la unidad central del monómero, es posible obtener un mayor grado de π -solapamiento que en los PAZs sintetizados a partir de la diamina **M₄**. [91].

De los espectros de absorción UV-vis (Figura 39a) y utilizando la ecuación de Tauc modificada, los *band gaps* ópticos (E_g^{opt}) fueron estimados entre 2,36 eV y 2,71 eV, siendo estos resumidos en la Tabla 14 [28,105,153]. De los resultados obtenidos, el menor valor de E_g^{opt} en esta serie y acorde al número creciente de unidades de tiofeno en la cadena principal, lo muestran **poliAZThb** (2,54 eV) y **poliAZThe** (2,36 eV), lo cual está probablemente relacionado con un mayor grado y extensión de la π -conjugación a través de las cadenas poliméricas. En este sentido, es importante la presencia de las unidades fenilo en la estructura del monómero **M₄** y tiofenos, las cuales permitirían un mayor grado de co-planaridad estructural.

De forma similar a lo observado para los derivados de PTh, los polímeros con mayor cantidad de unidades de tiofeno en la cadena principal exhiben valores menores de *band gaps*. Por otra parte, la incorporación del monómero **M₇** con patrón de *m*-disustitución en **poliAZThc** y **poliAZThf**, permite observar un ligero aumento en los valores de *band gaps* en relación con los PAZs obtenidos a partir del monómero **M₂** (0,01 eV y 0,13 eV, respectivamente). Todo esto hace que los polímeros de la serie **poliAZTh** presenten amplios valores de *band gaps*, donde también es posible observar un efecto de los grupos imino sobre la co-planaridad del sistema π -conjugado en las cadenas poliméricas [94].

La emisión de fluorescencia de los PAZs de esta serie fue estudiada en disoluciones diluidas de DCM a temperatura ambiente, utilizando la $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ de absorción UV-vis de cada muestra. Los resultados de emisión de estos PAZs son resumidos en la Tabla 14 y los espectros son mostrados en la Figura 39b. De los datos recopilados, es posible afirmar que todos los PAZs tienen emisión en la zona del color azul del espectro de radiación electromagnética y con similar tendencia respecto de los máximos de absorción UV-vis (Figura 39a). Así, **poliAZThc** presentó un corrimiento hacia mayores λ_{em} y, contrariamente **poliAZTha** evidenció un corrimiento a mayor energía (menor λ_{em}) en su emisión.

Tabla 14. Resumen de la propiedades ópticas y electrónicas de PAZs de la serie **poliAZTh**.

Muestra	$\lambda_{\max}$ [nm]	λ_{onset} [nm]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [nm]	E_g^{opt} [eV] ^a	E_g^{elect} [eV] ^b	E_{HOMO} [eV] ^c	E_{LUMO} [eV] ^d
poliAZTha	378	457	423, 450	2,71	2,26	-5,81	-3,56
poliAZThb	396	493	461	2,54	2,35	-5,82	-3,47
poliAZThc	376	486	426, 478	2,55	2,36	-5,78	-3,42
poliAZThd	405	462	464	2,67	2,24	-5,72	-3,48
poliAZThe	422	525	476	2,36	1,98	-5,42	-3,44
poliAZThf	408	497	465	2,49	2,09	-5,48	-3,39

^a Estimado de $E_g^{\text{opt}} = 1240 / \lambda_{\text{onset}}$. ^b Estimado de $E_g^{\text{e}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$. ^c Calculado de $E_{\text{onset}}^{\text{ox}} = -e[E_{\text{ox}} + (4.80 - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+})]$. ^d Calculado de $E_{\text{onset}}^{\text{red}} = -e[E_{\text{red}} + (4.80 - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+})]$.

Con la intención de entender los corrimientos de las bandas de emisión de los PAZs de esta serie, se analizaron los corrimientos de Stokes, donde se observan variaciones de entre 46 nm a 65 nm (Tabla 14 y Figura 39c). Los mayores corrimientos de Stokes fueron observados para **poliAZThb** (65 nm) y **poliAZThd** (59 nm), respectivamente. En relación a los resultados obtenidos para oligómeros la serie **poliAZtF**, preparados a partir de las

diaminas **M**_{2,4,7} se observó similar tendencia [91]. Esta disminución entre los valores de absorción y emisión de los PAZs podría ser promovida por procesos de auto-absorción y dispersión de luz, lo que podría no ser beneficioso para aplicaciones optoelectrónicas bajo condiciones específicas (Tabla 14) [165].

Las propiedades electroquímicas y los niveles de energía de los orbitales moleculares de frontera para muestras de la serie **poliAZTh** fueron estudiados a partir de los experimentos de voltametría cíclica, utilizando los potenciales de oxidación y reducción de los PAZs en disolución. Los voltamogramas de esta serie son mostrados en la Figura 40 y los datos son presentados en la Tabla 14.

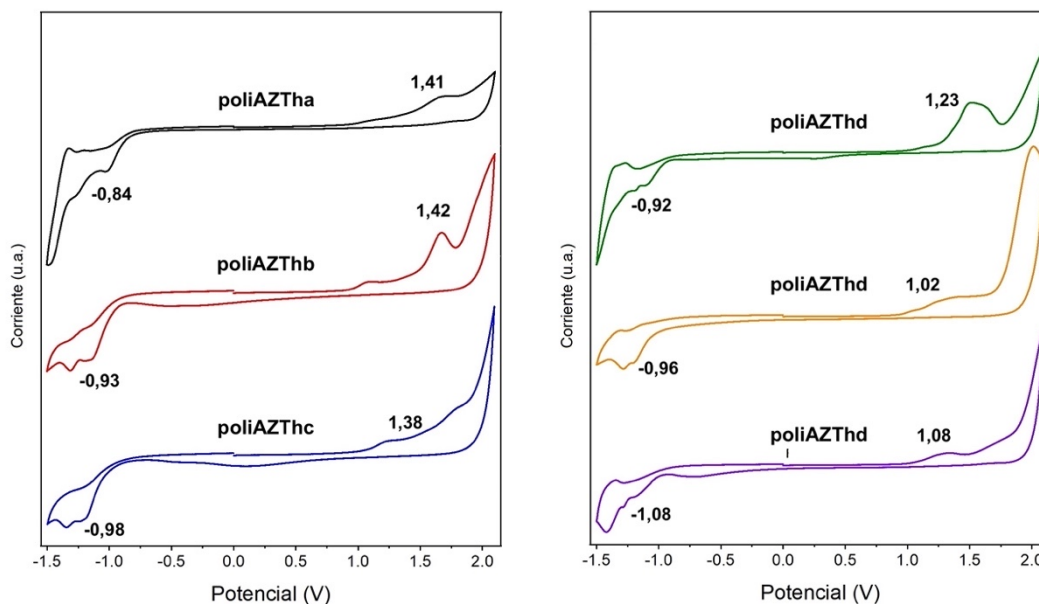


Figura 40. Voltamogramas de la serie **poliAZTh** registrados en disolución 0,1 M de Bu₄NPF₆ en DCM a una velocidad de escaneo de 100 mV/s.

En los voltamogramas se observaron ondas de oxidación en la zona anódica en el intervalo de potencial de 1,01 V a 2,09 V y en la zona catódica se observaron ondas de reducción entre los potenciales -1,02 V a -1,63 V. Las bandas de oxidación, se pueden atribuir a procesos electrónicos sobre las

unidades de tiofeno promovidas por un efecto atractor de las unidades imino en la cadena, lo que promueve la formación de polarones y la consiguiente reducción de los grupos imino (proceso de un electrón) (Figura 41a) [139,166,167]. En los voltamogramas, no se observaron procesos reversibles (ondas oxidación/reducción) a diferencia de lo informado para PAZs conteniendo unidades de tiofeno y derivados de PTh [91,94,168].

Los niveles de energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) fueron calculados entre -5,82 eV a -5,42 eV. Éstos, resultaron ser más elevados que los niveles HOMO calculados para los PAZs de la serie **poliAZtF** obtenidos a partir de los monómeros diaminas **M_{2,4,7}**, pero similares a los derivados de PTh y a otros PAZs conteniendo unidades de tiofeno en la cadena principal (Figura 41b) [45,50,51,91,153,168,169].

Respecto de los valores estimados de HOMO en esta serie, no fueron encontradas marcadas diferencias respecto de PAZs conteniendo una unidad de tiofeno. Sin embargo, la presencia de dos unidades de tiofeno incrementa los niveles de HOMO y esto es debido principalmente a un mayor carácter donador-electrón de unidades de bitiofeno y por ende un aumento en la distancia efectiva de π -conjugación a través de las cadenas. En relación con estos resultados, se observa que el efecto de las unidades centrales TPS en los monómeros sililados utilizados no afecta los valores de energía del HOMO. Los valores de energía del orbital molecular no ocupado de menor energía (LUMO) en la serie **poliAZTh** fueron encontrados en el intervalo de -3,56 eV a -3,39 eV, donde **poliAZThf** mostró el valor más alto (Tabla 14).

Al analizar los niveles energéticos de los orbitales HOMO y LUMO para esta serie, se observaron similitudes con polímeros derivados de PTh y ampliamente utilizados en electrónica orgánica tales como P3HTh o PTB7-Th (Figura 41b) [153,166,170,171]. Los niveles de energía del orbital LUMO

tienden a incrementar cuando una unidad de tiofeno (**poliAZTha-c**) es reemplazada por unidades de bitiofeno (**poliAZThd-f**). Adicionalmente, se demostró que la estructura de los monómeros diaminas utilizados afecta los valores de energía del orbital LUMO, acorde al siguiente orden $M_2 < M_4 < M_7$.

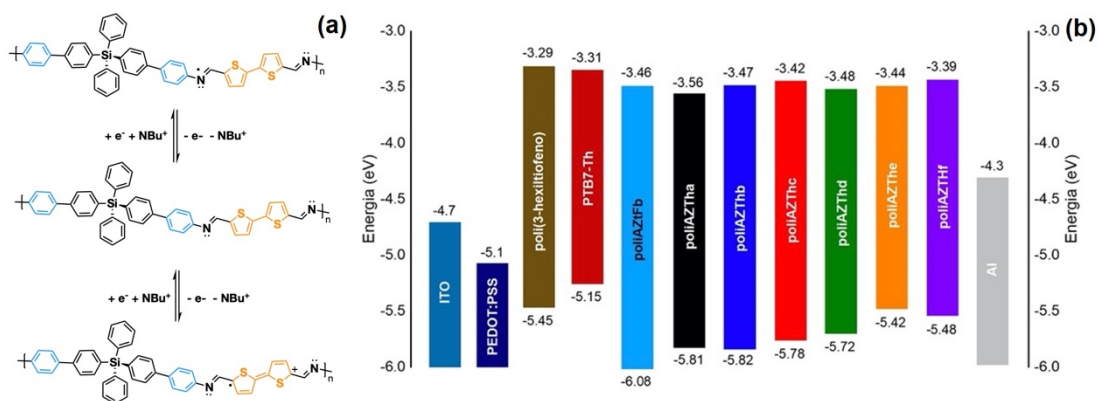


Figura 41. Propiedades electrónicas de los PAZs de la serie **poliAZTh**. a) procesos anódicos y catódicos y b) niveles de energía de los PAZs de la serie comparados con **poliAZTfb** y derivados de PTh.

A pesar de la incorporación de núcleos TPS en la estructura de los monómeros utilizados con la intención de obtener materiales con valores de *band gaps* amplios ($< 2,7$ eV) por medio de una interrupción de la π -conjugación, en esta serie de PAZs el efecto fue menor al esperado. Sin embargo, otras propiedades tales como alta resistencia térmica y solubilidad han sido retenidas en los materiales de esta serie [61,90,106].

De acuerdo a los resultados de los análisis de CV, los PAZs que contienen una unidad de tiofeno en la cadena principal (**poliAZTha-c**) exhibieron valores de *band gaps* electroquímicos entre 2,26 eV y 2,36 eV y, en el caso de los PAZs conteniendo unidades de bitiofeno (**poliAZThd-f**) los valores de *band gaps* fueron encontrados en el intervalo de 1,98 eV a 2,24 eV de forma similar a las muestras de la serie **poliAZTf** [91]. En el caso de los **poliAZTh** obtenidos a partir de la diamina M_4 con un patrón de *p*-disustitución, los valores de *band*

gaps fueron los más bajos en la serie, relacionándose esto con la cantidad de unidades de tiofeno en la cadena principal. Esto se debe a valores de potencial de ionización menores derivados de una estructura más lineal en las cadenas de los PAZs [66,91,167].

Los valores electrónicos, y principalmente los bajos valores de *band gaps* obtenidos en la serie **poliAZTh**, similares a derivados de PTh permitirían el diseño de posibles dispositivos optoelectrónicos tales como PSCs [166,170,171]. En este sentido, el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en componentes orgánicos depende fuertemente de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales utilizados como capas activas y de la morfología de éstas en combinación en un sistema donador-aceptor para el caso de PSCs [153,163,166].

Acorde a los valores mostrados en la Figura 41b, los niveles de energía del orbital LUMO de los polímeros de la serie **poliAZTh** son similares o ligeramente menores que algunos de los polímeros derivados de PTh más ampliamente estudiados en aplicaciones optoelectrónicas como materiales activos tales como P3HTh y PTB7-Th. Asimismo, los valores de energía relativamente bajos del orbital HOMO en esta serie, permitirían modificar la estabilidad química y los voltajes de circuito abierto (V_{oc}) en un dispositivo del tipo PSCs. Por lo tanto, en esta serie de PAZs conteniendo unidades de tiofeno (**poliAZTha-c**) y bitiofeno (**poliAZThd-f**) en la cadena principal, los valores de energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, en conjunto con sus propiedades ópticas y estabilidad térmica, permitirían proponer el desarrollo de un dispositivo PSCs empleando **poliAZThe**. En este caso, se debería utilizar derivados de fullerenos tales como PC₆₁BM, PC₇₁BM o materiales no-fullerenos como materiales aceptores [50,171–173].

3.7 Actividad catalítica de PAZs complejados

Los PAZs de la serie **poliAZPy**, conteniendo unidades de bis(imino)piridina como ligandos de anclaje y de alta insolubilidad en solventes orgánicos comunes, fueron utilizados como soporte para obtener catalizadores heterogéneos, siendo tratados con cloruro de hierro (III) para la obtención de la serie **poliAZPyM** (Esquema 11). De esta forma, cuatro nuevos catalizadores heterogéneos fueron obtenidos conteniendo unidades TPS derivados de las diaminas **M_{2,4,8,9}**, los cuales fueron estudiados como soportes para catalizadores en la conversión de CO₂ por medio de su cicloadición a epóxidos (Figura 42a).

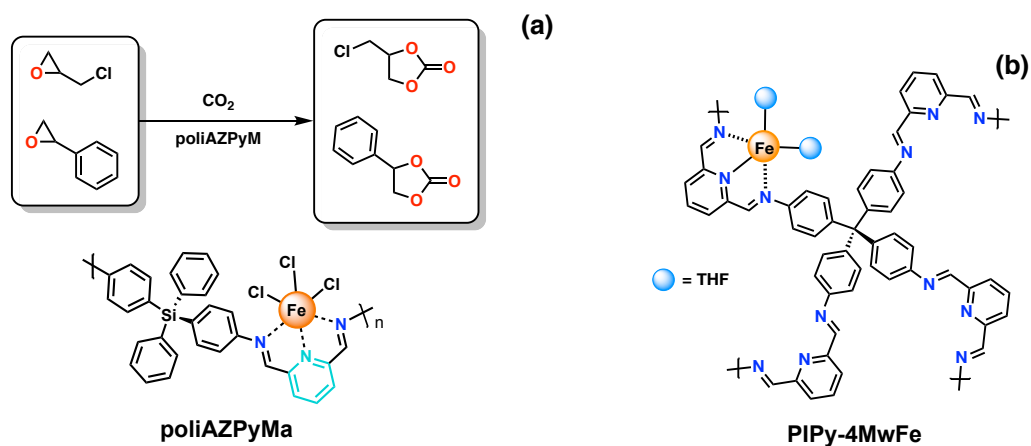


Figura 42. Esquema de reacción de epóxidos tipo epiclorhidrina (ECH) y óxido de estireno (SO) con CO₂ para obtener carbonatos cíclicos utilizando catalizadores heterogéneos a) derivados de la serie **poliAZPyM** y b) catalizador **PIPy4MwFe** utilizado como referencia [85].

Desde el punto de vista sintético, la reacción de cicloadición de CO₂ a epóxidos supone una metodología interesante para la transformación de un gas de efecto invernadero de interés medioambiental en compuestos de valor agregado como lo son los carbonatos cíclicos [174]. Por otro lado, la utilización de hierro para la obtención de esta serie de catalizadores heterogéneos

supone el uso de un elemento abundante, barato y de baja toxicidad lo cual es una gran ventaja que ha sido demostrada y reportada [85].

Los epóxidos utilizados en los experimentos de catálisis fueron epiclorhidrina (ECH) y oxido de estireno (SO), en una proporción molar de sustrato entre 9000-1800:1 respecto del contenido de hierro(III) del catalizador declarado en los PAZs modificados (Tabla 15). La reacción se llevó a cabo primeramente con **poliAZPyMa** como catalizador y epiclorhidrina como sustrato utilizando las condiciones previamente descritas; A saber; presiones de CO₂ (g) de 7 bar, temperatura de reacción de 100 °C en ausencia de solvente y uso de dimetilaminopiridina (DMAP) como co-catalizador en una proporción molar de 40:1 respecto al contenido de hierro [85]. En este experimento, el catalizador **poliAZPyMa** promovió la conversión del epóxido en el respectivo carbonato cíclico en menor tiempo que el descrito por Maya y col., con lo cual las condiciones de catálisis fueron optimizadas con la intención de reducir la cantidad de catalizador, base, temperatura de reacción y la presión de CO₂ (g) en el reactor [85].

Acorde a los ensayos realizados, la conversión a producto más alta fue lograda utilizando una relación molar de ECH:hierro de 7000:1 a una temperatura de operación de 90 °C, presión de 3 bar de CO₂ (g) y una relación molar de DMAP:hierro de 40:1. En las condiciones descritas, **poliAZPyMa**, luego de 3 h de reacción, llevó a una alta conversión de epiclorhidrina al respectivo carbonato cíclico como único producto de reacción (Tabla 15, Exp. 1). Iguales condiciones fueron utilizadas con los restantes materiales de la serie (**poliAZPyMb**, **poliAZPyMc** y **poliAZPyMd**) con excelentes resultados (Exp. 2-4).

En todos los experimentos, los correspondientes carbonatos cíclicos fueron obtenidos como único producto de reacción, sin observar la formación de

productos secundarios como policarbonatos y con porcentajes de conversión muy altos. Esto es especialmente importante cuando **poliAZPyMc** fue utilizado como catalizador en la transformación de epiclorhidrina, obteniéndose el mejor rendimiento (Exp. 3).

El uso exclusivo de la piridina derivada (DMP) como catalizador de reacciones de conversión de epóxidos a sus respectivos carbonatos cíclicos ha sido previamente reportado, con rendimiento de conversión bajo (cerca de un 13%) [80,85]. En las condiciones ensayadas para la nueva serie de catalizadores, el uso de DMP en ausencia de catalizador mostró una conversión de epóxido cercana a 32%, es decir inferior a su uso en presencia de catalizador, lo que puso de manifiesto un efecto cooperativo entre ambos.

El desempeño catalítico de esta serie de materiales sililados, fue comparada con un catalizador heterogéneo conteniendo también el ligando bis(imino)piridina en complejos de hierro(II), para la transformación de ECH, y sus resultados se muestran en la Tabla 5 (Figura 42b, Exp. 5). Se observa que la serie de materiales **poliAZPyM** resultó ser más eficiente en la transformación selectiva de ECH (mayores valores de TON; definido como moles de sustrato convertidos/mol de catalizador utilizados, basado en el metal), con la ventaja adicional de que la cicloadición puede ser lograda en condiciones moderadas de presión de CO₂ (g) y con una menor carga de catalizador.

Todos los catalizadores mostraron excelentes resultados (Exp 6-9) con 100% de selectividad hacia el carbonato cíclico, aunque para **poliAZPyMb** se observó una ligera disminución (82%) de conversión de SO.

Tabla 15. Resultados de actividad catalítica empleando los materiales de la serie **poliAZPyM**.

Exp.	Catalizador	Epóxido (tiempo de reacción)	Conversión de epóxido (%) ^a	Selectividad carbonato cíclico ^a	TON ^b
1	poliAZPyMa	ECH (3 h)	97,1	100	6797
2	poliAZPyMb	ECH (3 h)	95,4	100	6678
3	poliAZPyMc	ECH (3 h)	100	100	7000
4	poliAZPyMd	ECH (3 h)	98,1	100	6867
5	PIPy4MwFe ^c	ECH (1,5 h)	100	100	1800
6	poliAZPyMa	SO (20 h)	99,9	100	6693
7	poliAZPyMb	SO (20 h)	82,3	100	5761
8	poliAZPyMc	SO (20 h)	95,3	100	6671
9	poliAZPyMd	SO (20 h)	92,4	100	6468
10	PIPy4MwFe ^d	SO (24 h)	97,9	100	8816

Todos los experimentos fueron realizados a 3 bar de presión de CO₂ (g) y con una razón molar de epóxido:hierro de 7000:1, usando DMAP como base a una razón molar de 40:1 base:hierro y a una temperatura de 90 °C para ECH y 100 °C para SO. ^a Determinado mediante GC-MS, ^b *Turn-over number*, TON, mol de sustrato convertido/mol de catalizador utilizado basado en el metal), ^c Valores obtenidos de literatura [85], donde la reacción fue realizada a 7 bar de CO₂ (g) con una razón molar de epóxido:hierro 1800:1, usando DMAP como base a una razón molar de 40:1 base:hierro a una temperatura de 100 °C y ^d Valores obtenidos de literatura [85], donde la reacción fue realizada a 7 bar de CO₂ (g) con una razón molar de epóxido:hierro 9000:1, usando DMAP como base a una razón molar de 40:1 base:hierro a una temperatura de 100 °C.

Acorde a lo esperado para la cicloadición de CO₂ a SO, se requirió un mayor tiempo de reacción (20 h) a fin de lograr una alta conversión del epóxido a su respectivo carbonato cíclico como único producto de reacción (Figura 42a). En este sentido, se ha reportado una menor reactividad para este sustrato en comparación con ECH, lo cual se debe, principalmente, a factores electrónicos y estéricos [175]. De los resultados obtenidos para la transformación de SO empleando los materiales de la serie ensayada y tomando como referencia el

catalizador **PIPy4MwFe** empleado por Maya y col. en esta reacción (Figura 42b, Exp. 10), se demuestra un mejor desempeño catalítico para este último (mayor TON), aunque los valores de presión de CO₂ (g) y tiempo de reacción fueron mayores que los empleados en los ensayos aquí realizados.

La estabilidad de los catalizadores **poliAZPyM** en la cicloadición de CO₂ (g) a epóxidos para obtener carbonatos cíclicos fue estudiada en función de la reciclabilidad y permanencia del metal en el sustrato. En este sentido, reacciones de catálisis fueron realizadas utilizando **poliAZPyMc** y ECH como sustrato en una razón molar de 1000:1 a fin de llevar a cabo las reacciones de reciclaje con una cantidad manejable de catalizador (Figura 43).

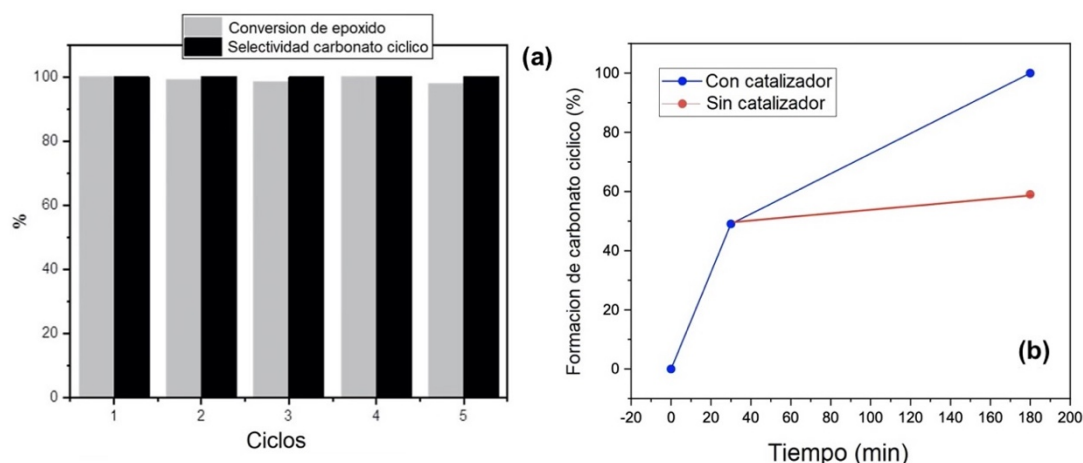


Figura 43. Desempeño catalítico de **poliAZPyMc** en la cicloadición de CO₂ a ECH. a) Experimentos de reciclado y b) filtración en caliente.

Así, en el estudio de reciclabilidad (Figura 43a), luego de 2 h, la reacción fue detenida y el catalizador filtrado, lavado con metanol (3 veces) y secado en estufa durante 8 horas a 90 °C, mientras que el sobrenadante fue analizado mediante GC-MS. Se observó la formación del carbonato cíclico como único producto de reacción (100% selectividad) y la completa ausencia del sustrato (ECH) (Figura 43a). Posteriormente, se realizó una nueva reacción con ECH nuevo empleando el catalizador previamente secado (ciclo 2), y el mismo

procedimiento fue realizado cuatro veces seguidas, deteniendo la reacción luego de 2 h (ciclos 2-5).

De los experimentos de reciclados y como se observa en la Figura 43a, luego de cinco ciclos se registra una alta conversión de epóxido a carbonato cíclico, así como también una alta selectividad hacia este último. Esto confirma una excelente reciclabilidad de **poliAZPyMc** como catalizador de la reacción estudiada. Luego de cinco ciclos de catálisis utilizando **poliAZPyMc**, la mezcla de reacción fue filtrada y el sobrenadante fue analizado mediante espectroscopía de RMN ^1H . La Figura 44 muestra el espectro del producto obtenido, donde fue posible la asignación de todas las señales de protón del carbonato cíclico derivado de ECH y señales de trazas del co-catalizador (DMAP).

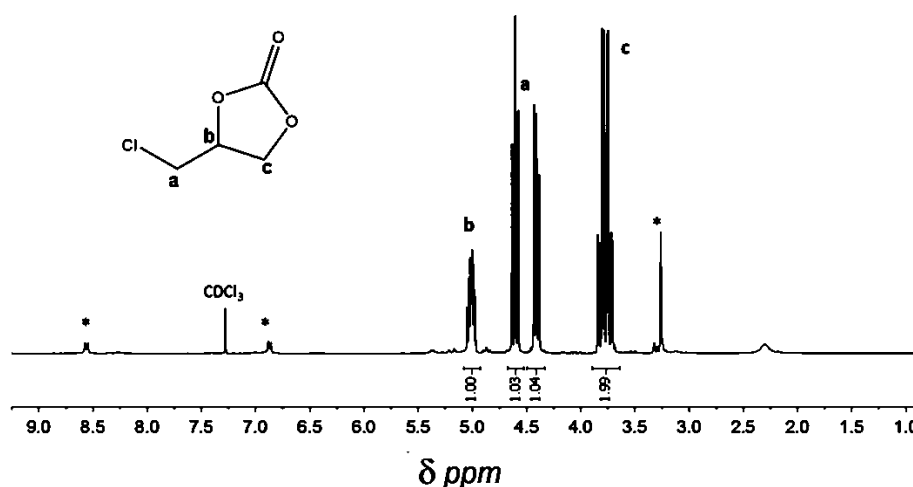


Figura 44. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) de 4-(clorometil)-1,3-dioxolan-2-ona en CDCl_3 (*DMAP).

Adicionalmente, se realizó un experimento de filtración en caliente para determinar la estabilidad del catalizador (Figura 43b). Se observó que la conversión de epóxido no aumenta debido a la ausencia del catalizador y

confirma que no existe lixiviación del metal del catalizador heterogéneo. En detalle, el experimento de filtración en caliente fue realizado con **poliAZPyMc** como agente catalizador y ECH como sustrato, donde el catalizador fue filtrado del medio de reacción luego de 30 min teniendo un 49% de conversión de epóxido y se continuó la reacción por 3 h adicionales, sin la presencia de catalizador (Figura 43b). El análisis mediante GC-MS de la mezcla de reacción reveló que el porcentaje de conversión aumentó sólo un 10%, lo cual podría atribuirse a la propia actividad catalítica de DMAP y no a la liberación de hierro(III) desprendido desde el catalizador al medio de reacción (**poliAZPyMc**).

Por lo tanto, y de acuerdo con los resultados catalíticos obtenidos con los materiales de esta serie como soporte para la obtención de catalizadores heterogéneos, se demostró que los polímeros **poliAZPyMa-d**, son eficientes en la conversión de epóxidos tales como ECH y SO a sus respectivos carbonatos cíclicos por medio de cicloadición de CO₂ (g). Se observó que estos catalizadores muestran alta conversión, selectividad y estabilidad en comparación con PAZs conteniendo unidades de bis(imino)piridina (**PIPy4MwFe**) como ligando de anclaje del centro organometálico [85].

4. Conclusiones

En esta investigación se sintetizaron seis nuevas series de o-AZs y PAZs obtenidos a partir de monómeros diaminas y dialdehídos sililados con unidades de TPS como núcleo central, en conjunto con monómeros comerciales o previamente reportados por medio de reacción de policondensación en disolución a alta temperatura. Todas las series de o-AZs y PAZs fueron caracterizadas estructuralmente mediante técnicas espectroscópicas, siendo las estructuras propuestas concordantes con los resultados obtenidos.

Las series de o-AZs y PAZs mostraron solubilidad diferenciada, siendo fuertemente dependiente de la estructura química de los monómeros constituyentes. En el caso de las series **o-AZSi**, **o-AZP**, **o-AZV** y **poliAZPy**, se obtuvo baja solubilidad o insolubilidad debido, principalmente, al alto contenido aromático y/o a la presencia de unidades que otorgan alta rigidez estructural y por ende escasa solvatación de las cadenas oligo/poliméricas. Las series **o-AZtF** y **poliAZTh**, las cuales contienen unidades TPA y tiofeno en su estructura, mostraron alta solubilidad en solventes orgánicos comunes, incluso en algunos de baja temperatura de ebullición, haciéndose candidatos a un fácil procesamiento en pro de conseguir la fabricación de películas delgadas.

Los análisis térmicos practicados a las diferentes series de o-AZs y PAZs indican una alta estabilidad con valores de $T_{10\%}$ en el intervalo de 250 °C y 510 °C. Por otro lado, las propiedades ópticas y electrónicas de estos oligómeros/polímeros fueron estudiadas mediante técnicas de espectroscopía UV-vis, fluorescencia y voltametría cíclica, donde se observó una amplia absorción y emisión en varias series, particularmente en **o-AZtF** y **poliAZTh**.

En relación con los valores de *band gaps* calculados, las series de o-AZs y PAZs mostraron valores de entre 1,98 eV y 3,14 eV, siendo la serie **poliAZTh** la que mostró los menores valores debido a la presencia de unidades de tiofeno y bitiofeno en su estructura. Los valores de energía calculados para los orbitales HOMO y LUMO de los PAZs de las series **poliAZtF** y **poliAZTh**, mostraron magnitudes similares a polímeros y PAZs conteniendo unidades TPA y tiofeno, lo cual permitiría el estudio y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, empleándolas como materiales activos o secundarios para PLEDs o PSCs.

La serie insoluble **poliAZPy**, conteniendo ligandos tipo pinza de bis(imino)piridina, se utilizó como soporte de hierro(III) permitiendo la obtención de nuevos catalizadores heterogéneos (**poliAZPyM**). Estos últimos, resultaron ser estables estructuralmente y con excelente desempeño catalítico en la cicloadición de CO₂ (g) a epóxidos como ECH y SO, para la obtención de sus respectivos carbonatos cíclicos. Interesantemente, estos nuevos catalizadores heterogéneos mostraron extraordinaria selectividad hacia el carbobato cíclico y valores de TON competitivos al compararlos con catalizadores heterogéneos previamente reportados. A esto se suma la ventaja de que su uso requiere condiciones moderadas de reacción en relación a las publicadas tales como menor presión de CO₂ (g) y menor cantidad de catalizador.

Finalmente, en relación con la hipótesis planteada, es posible concluir que ésta ha sido ratificada, permitiendo proponer nuevos estudios futuros relacionados con estas series de nuevos materiales.

5. Bibliografia

1. Du, L.; Xing, L.; Zhang, G.; Sun, S. Metal-organic framework derived carbon materials for electrocatalytic oxygen reactions: Recent progress and future perspectives. *Carbon N. Y.* **2020**, *156*, 77–92.
2. Zhang, X.; Fevre, M.; Jones, G.O.; Waymouth, R.M. Catalysis as an Enabling Science for Sustainable Polymers. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 839–885.
3. Zhu, J.; Yan, C.; Zhang, X.; Yang, C.; Jiang, M.; Zhang, X. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2020**, *76*, 100788.
4. Iqbal, S.; Ahmad, S. Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis, applications and future prospects. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *60*, 53–84.
5. Zhao, L.; Fu, J.; Du, Z.; Jia, X.; Qu, Y.; Yu, F.; Du, J.; Chen, Y. High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries. *J. Memb. Sci.* **2020**, *593*, 117428.
6. Xie, J.; Gu, P.; Zhang, Q. Nanostructured Conjugated Polymers: Toward High-Performance Organic Electrodes for Rechargeable Batteries. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1985–1996.
7. Ul Haq, B.; AlFaify, S.; Laref, A. Investigations of the optoelectronic properties of novel polymorphs of single-layered Tin-Sulfide for nanoscale optoelectronic and photovoltaic applications. *Sol. Energy* **2019**, *186*, 29–36.
8. Yen, H.-J.; Liou, G.-S. Design and preparation of triphenylamine-based polymeric materials towards emergent optoelectronic applications. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *89*, 250–287.
9. Jiang, S.; Hou, P.-X.; Liu, C.; Cheng, H.-M. High-performance single-wall carbon nanotube transparent conductive films. *J. Mater. Sci. Technol.* **2019**.
10. Ding, X.; Tran, D.K.; Kuzuhara, D.; Koganezawa, T.; Jenekhe, S.A. Comparative Study of Selenophene- and Thiophene-Containing n-Type Semiconducting Polymers for High Performance All-Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**.
11. Xie, L.S.; Skorupskii, G.; Dincă, M. Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8536–8580.
12. Rech, J.J.; Yan, L.; Wang, Z.; Zhang, Q.; Bradshaw, S.; Ade, H.; You, W. Functionalization of Benzotriazole-Based Conjugated Polymers for Solar Cells: Heteroatom vs Substituents. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**.
13. Shi, Y.; Yu, G. Designing Hierarchically Nanostructured Conductive Polymer Gels for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2466–2477.

14. Wadsworth, A.; Chen, H.; Thorley, K.J.; Cendra, C.; Nikolka, M.; Bristow, H.; Moser, M.; Salleo, A.; Anthopoulos, T.D.; Sirringhaus, H.; et al. Modification of Indacenodithiophene-Based Polymers and Its Impact on Charge Carrier Mobility in Organic Thin-Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 652–664.
15. Hu, Z.; Zhang, K.; Huang, F.; Cao, Y. Water/alcohol soluble conjugated polymers for the interface engineering of highly efficient polymer light-emitting diodes and polymer solar cells. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5572–5585.
16. Xu, S.; Li, Y.; Biswal, B.P.; Addicoat, M.A.; Paasch, S.; Imbrasas, P.; Park, S.; Shi, H.; Brunner, E.; Richter, M.; et al. Luminescent sp²-Carbon-Linked 2D Conjugated Polymers with High Photostability. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7985–7991.
17. González-Cano, R.C.; Di Motta, S.; Zhu, X.; López Navarrete, J.T.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Negri, F.; Casado, J. Carbon-Bridged Phenylene-Vinylenes: On the Common Diradicaloid Origin of Their Photonic and Chemical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23141–23148.
18. Burger, M.; Floris, F.; Cardone, A.; Farinola, G.M.; Morandi, V.; Marabelli, F.; Comoretto, D. Photo-induced absorption spectra of a poly(p-phenylenevinylene) polymer with fluorinated double bonds. *Org. Electron.* **2017**, *43*, 214–221.
19. Zrida, H.; Hriz, K.; Jaballah, N.; Kreher, D.; Majdoub, M. Synthesis and study of morphological, optical and electrical properties of new organic semi conducting polymers containing isosorbide pendant group. *Synth. Met.* **2016**, *221*, 227–235.
20. Tekin, E.; Wijlaars, H.; Holder, E.; Egbe, D.A.M.; Schubert, U.S. Film thickness dependency of the emission colors of PPE–PPVs in inkjet printed libraries. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4294–4298.
21. Hwang, D.-H.; Kim, S.T.; Shim, H.-K.; Holmes, A.B.; Moratti, S.C.; Friend, R.H. Green light-emitting diodes from poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenevinylene). *Chem. Commun.* **1996**, 2241–2242.
22. Arabpour Roghabadi, F.; Ahmadi, N.; Ahmadi, V.; Di Carlo, A.; Oniy Aghmiuni, K.; Shokrolahzadeh Tehrani, A.; Ghoreishi, F.S.; Payandeh, M.; Mansour Rezaei Fumani, N. Bulk heterojunction polymer solar cell and perovskite solar cell: Concepts, materials, current status, and optoelectronic properties. *Sol. Energy* **2018**, *173*, 407–424.
23. Ma, X.; Wu, Y.; Wen, H.; Niu, H.; Wang, C.; Qin, C.; Bai, X.; Lei, L.; Wang, W. Immobilized polyazomethines containing triphenylamine groups on ITO: synthesis and acidochromic, electrochemical, electrochromic and photoelectronic properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 4564–4575.
24. Tremblay, M.-H.; Skalski, T.; Gautier, Y.; Pianezzola, G.; Skene, W.G. Investigation of Triphenylamine–Thiophene–Azomethine Derivatives: Toward Understanding Their Electrochromic Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9081–9087.
25. Wang, X.; Lv, L.; Gu, W.; Wang, X.; Dong, T.; Yang, Z.; Cao, H.; Huang,

- H. Novel triphenylamine-based copolymers for all-polymer solar cells. *Dye. Pigment.* **2017**, *140*, 141–149.
26. Sen, A.; Groß, A. Effect of Electron-Withdrawing/-Donating Groups on the Sensitizing Action of the Novel Organic Dye “3-(5-(4-(Diphenylamino)styryl)thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic Acid” for N-Type Dye-Sensitized Solar Cells: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 8526–8540.
 27. Liu, X.; You, J.; Xiao, Y.; Wang, S.; Gao, W.; Peng, J.; Li, X. Film-forming hole transporting materials for high brightness flexible organic light-emitting diodes. *Dye. Pigment.* **2016**, *125*, 36–43.
 28. Sánchez, C.O.; Bèrnede, J.C.; Cattin, L.; Makha, M.; Gatica, N. Schiff base polymer based on triphenylamine moieties in the main chain. Characterization and studies in solar cells. *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 495–500.
 29. Xiong, J.; Wei, Z.; Xu, T.; Zhang, Y.; Xiong, C.; Dong, L. Polytriphenylamine derivative with enhanced electrochemical performance as the organic cathode material for rechargeable batteries. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *130*, 135–142.
 30. Yen, H.-J.; Liou, G.-S. Solution-processable triarylamine-based electroactive high performance polymers for anodically electrochromic applications. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 255–264.
 31. Braveenth, R.; Bae, H.W.; Ko, I.J.; Qiong, W.; Nguyen, Q.P.B.; Jayashantha, P.G.S.; Kwon, J.H.; Chai, K.Y. Thermally stable efficient hole transporting materials based on carbazole and triphenylamine core for red phosphorescent OLEDs. *Org. Electron.* **2017**, *51*, 463–470.
 32. Liang, Y.; Liu, C.; Zhao, M.; Wang, R.; Zhang, D.; Wang, C.; Zhou, L.; Wang, L.; Xie, Z.; Peng, J.; et al. Organic Electropolymerized Multilayers for Light-Emitting Diodes and Displays. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20714–20721.
 33. Lin, Y.; Chen, Z.-K.; Ye, T.-L.; Dai, Y.-F.; Ma, D.-G.; Ma, Z.; Liu, Q.-D.; Chen, Y. Novel fluorene-based light-emitting copolymers containing cyanophenyl pendants and carbazole-triphenylamines: Synthesis, characterization and their PLED application. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 1270–1278.
 34. Xie, X.-H.; Shen, W.; He, R.-X.; Li, M. Theoretical design study on photophysical property on oligomers based on spirobifluorene and carbazole-triphenylamine for PLED applications. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 139–149.
 35. Shao, J.-Y.; Yu, B.; Wang, Y.-D.; Lan, Z.-R.; Li, D.; Meng, Q.; Zhong, Y.-W. In-Situ Electropolymerized Polyamines as Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Efficient and Stable Inverted Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 5058–5066.
 36. Agbolaghi, S.; Zenoozi, S. A comprehensive review on poly(3-alkylthiophene)-based crystalline structures, protocols and electronic applications. *Org. Electron.* **2017**, *51*, 362–403.

37. Meng, Q.; Cai, K.; Chen, Y.; Chen, L. Research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. *Nano Energy* **2017**, *36*, 268–285.
38. Liu, L.; Feng, Y.; Wu, W. Recent progress in printed flexible solid-state supercapacitors for portable and wearable energy storage. *J. Power Sources* **2019**, *410–411*, 69–77.
39. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
40. Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 131–142.
41. Shahid, B.; Yuan, X.; Wang, Q.; Zhou, D.; Wang, E.; Bao, X.; Zhu, D.; Yang, R. Low-bandgap polymers with quinoid unit as π bridge for high-performance solar cells. *J. Energy Chem.* **2020**, *40*, 180–187.
42. Gao, X.; Li, Y.; Yu, L.; Hou, F.; Zhu, T.; Bao, X.; Li, F.; Sun, M.; Yang, R. The regulation of π -bridge of indacenodithiophene-based donor- π -acceptor conjugated polymers toward efficient polymer solar cells. *Dye. Pigment.* **2019**, *162*, 43–51.
43. Li, S.; Li, C.-Z.; Shi, M.; Chen, H. New Phase for Organic Solar Cell Research: Emergence of Y-Series Electron Acceptors and Their Perspectives. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1554–1567.
44. Ghosh, R.; Spano, F.C. Excitons and Polarons in Organic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2201–2211.
45. Mehmood, U.; Al-Ahmed, A.; Hussein, I.A. Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 550–561.
46. Kalyani, N.T.; Swart, H.; Dhoble, S.J. Chapter 2 - Luminescence in Organic Semiconductors. In *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*; Kalyani, N.T., Swart, H., Dhoble, S.J.B.T.-P. and A. of O.L.E.D. (OLEDs), Eds.; Woodhead Publishing, 2017; pp. 39–64 ISBN 978-0-08-101213-0.
47. Iwan, A.; Sek, D. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 289–345.
48. Iwan, A. An overview of LC polyazomethines with aliphatic–aromatic moieties: Thermal, optical, electrical and photovoltaic properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *52*, 65–79.
49. Wojtkiewicz, J.; Iwan, A.; Pilch, M.; Boharewicz, B.; Wójcik, K.; Tazbir, I.; Kaminska, M. Towards designing polymers for photovoltaic applications: A DFT and experimental study of polyazomethines with various chemical structures. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *181*, 208–217.
50. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Malinowski, M.; Filapek, M.; Kłab, T.; Luszczynska, B.; Glowacki, I.; Korona, K.P.; Kaminska, M.; et al. New

- environmentally friendly polyazomethines with thiophene rings for polymer solar cells. *Sol. Energy* **2015**, *117*, 246–259.
51. Gawlinska, K.; Iwan, A.; Starowicz, Z.; Kulesza-Matlak, G.; Stan-Glowinska, K.; Janusz, M.; Lipinski, M.; Boharewicz, B.; Tazbir, I.; Sikora, A. Searching of new, cheap, air- and thermally stable hole transporting materials for perovskite solar cells. *Opto-Electronics Rev.* **2017**, *25*, 274–284.
 52. Yilmaz Baran, N. Palladium nanoparticles decorated on a novel polyazomethine as a highly productive and recyclable catalyst for Suzuki coupling reactions and 4-nitrophenol reduction. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *899*, 120886.
 53. Gong, F.; Zou, W.; Wang, Q.; Deng, R.; Cao, Z.; Gu, T. Polymer nanoparticles integrated with excited-state intramolecular proton transfer-fluorescent modules as sensors for the detection of vitamin B1. *Microchem. J.* **2019**, *148*, 767–773.
 54. Samu, G.F.; Balog, Á.; De Angelis, F.; Meggiolaro, D.; Kamat, P. V; Janáky, C. Electrochemical Hole Injection Selectively Expels Iodide from Mixed Halide Perovskite Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10812–10820.
 55. Qin, K.; Dong, B.; Wang, S. Improving the stability of metal halide perovskite solar cells from material to structure. *J. Energy Chem.* **2019**, *33*, 90–99.
 56. Wen, H.; Niu, H.; Li, B.; Ma, X.; Bai, X.; Zhang, Y.; Wang, W. Synthesis and acidochromic, electrochromic properties of Schiff bases containing furan and triphenylamine units. *Synth. Met.* **2015**, *202*, 89–97.
 57. Chen, H.-Y.; Hou, J.; Hayden, A.E.; Yang, H.; Houk, K.N.; Yang, Y. Silicon Atom Substitution Enhances Interchain Packing in a Thiophene-Based Polymer System. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 371–375.
 58. Liu, Y.; Lai, J.Y.L.; Chen, S.; Li, Y.; Jiang, K.; Zhao, J.; Li, Z.; Hu, H.; Ma, T.; Lin, H.; et al. Efficient non-fullerene polymer solar cells enabled by tetrahedron-shaped core based 3D-structure small-molecular electron acceptors. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13632–13636.
 59. Moncada, J.; Terraza, C.A.; Tagle, L.H.; Coll, D.; Ortiz, P.; Pérez, G.; de la Campa, J.G.; Alvarez, C.; Tundidor-Camba, A. Synthesis, characterization and studies of properties of six polyimides derived from two new aromatic diamines containing a central silicon atom. *Eur. Polym. J.* **2017**, *91*, 354–367.
 60. Li, L.; Ren, H.; Yuan, Y.; Yu, G.; Zhu, G. Construction and adsorption properties of porous aromatic frameworks via AlCl₃-triggered coupling polymerization. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11091–11098.
 61. Kim, G.W.; Yang, D.R.; Kim, Y.C.; Yang, H.I.; Fan, J.G.; Lee, C.-H.; Chai, K.Y.; Kwon, J.H. Di(biphenyl)silane and carbazole based bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs. *Dye. Pigment.* **2017**, *136*, 8–16.
 62. Li, H.; Wang, J.; Wang, Y.; Bu, F.; Shen, W.; Liu, J.; Huang, L.; Wang,

- W.; Belfiore, L.A.; Tang, J. The progress of non-fullerene small molecular acceptors for high efficiency polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *190*, 83–97.
63. Xu, J.; Tanabe, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *J. Lumin.* **2019**, *205*, 581–620.
 64. Li, X.; Bai, Q.; Li, J.; Lu, F.; Sun, X.; Lu, P. Synthesis and properties of wide bandgap polymers based on tetraphenylsilane and their applications as hosts in electrophosphorescent devices. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 3344–3349.
 65. Tundidor-Camba, A.; Araya, N.; González-Henríquez, C.M.; Tagle, L.H.; Hauyon, R.A.; Sobarzo, P.A.; Rodríguez-González, F.E.; Jessop, I.A.; Recabarren-Gajardo, G.; Terraza, C.A. Flexible oligomeric silicon-containing poly(ether-azomethine)s obtained from epoxide derivatives. Synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 1–14.
 66. Zhao, Q.; Zhang, W.; Fan, Z.; Li, J.; Chen, X.; Luo, G.; Zhang, X. Synthesis and characterization of high triplet energy polyfluorene bearing m-tetraphenylsilane segment as a polymer host for green phosphorescent polymer light emitting diodes. *Synth. Met.* **2015**, *204*, 70–75.
 67. Wang, J.; Xu, X.; Peng, J.; Yao, C. High triplet, bipolar polymeric hosts for highly efficient solution-processed blue phosphorescent polymer light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2017**, *43*, 1–8.
 68. Sun, D.; Ren, Z.; Bryce, M.R.; Yan, S. Arylsilanes and siloxanes as optoelectronic materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9496–9508.
 69. Jiang, P.; Zhu, W.; Gan, Z.; Huang, W.; Li, J.; Zeng, H.; Shi, J. Electron transport properties of an ethanol-soluble AlQ3-based coordination polymer and its applications in OLED devices. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4551–4556.
 70. Nita, G.; Branzea, D.; Pop, F.; El-Ghayoury, A.; Avarvari, N. Electroactive bisiminopyridine ligands: Synthesis and complexation studies. *Crystals* **2012**, *2*, 338–348.
 71. Arab, P.; Verlander, A.; El-Kaderi, H.M. Synthesis of a Highly Porous Bis(imino)pyridine-Linked Polymer and Its Postsynthetic Modification with Inorganic Fluorinated Ions for Selective CO₂ Capture. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8174–8182.
 72. Maya, E.M.; Verde-Sesto, E.; Mantione, D.; Iglesias, M.; Mecerreyes, D. New poly(ionic liquid)s based on poly(azomethine-pyridinium) salts and its use as heterogeneous catalysts for CO₂ conversion. *Eur. Polym. J.* **2019**, *110*, 107–113.
 73. Kothandaraman, J.; Zhang, J.; Glezakou, V.-A.; Mock, M.T.; Heldebrant, D.J. Chemical transformations of captured CO₂ into cyclic and polymeric carbonates. *J. CO₂ Util.* **2019**, *32*, 196–201.
 74. Fernandes, Y.; Bry, A.; de Persis, S. Thermal degradation analyses of carbonate solvents used in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2019**, *414*,

- 250–261.
75. Yue, S.; Wang, P.; Hao, X. Synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide using bifunctional imidazolium ionic liquid under mild conditions. *Fuel* **2019**, *251*, 233–241.
 76. Brivary, M.A.; Gómez, M.; Iglesias, M.; Maya, E.M. Accessible microwave synthesized conjugated poly(azomethine-pyridine) network and its metal complexes for CO₂ conversion. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1946–1952.
 77. Morgan, P.W.; Kwolek, S.L.; Pletcher, T.C. Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules* **1987**, *20*, 729–739.
 78. Yang, C.J.; Jenekhe, S.A. Conjugated aromatic poly(azomethines). 1. Characterization of structure, electronic spectra, and processing of thin films from soluble complexes. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 878–887.
 79. Yang, C.-J.; Jenekhe, S.A. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1180–1196.
 80. Sobarzo, P.A.; Terraza, C.A.; Maya, E.M. New efficient tetraphenyl silylated poly(azomethine)s based on “pincer-like” bis(imino)pyridine iron(III) complexes as heterogeneous catalysts for CO₂ conversion. *Eur. Polym. J.* **2020**, *126*, 109567.
 81. Verde-Sesto, E.; Maya, E.M.; Lozano, Á.E.; de la Campa, J.G.; Sánchez, F.; Iglesias, M. Novel efficient catalysts based on imine-linked mesoporous polymers for hydrogenation and cyclopropanation reactions. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24637–24643.
 82. Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816–19822.
 83. Xu, C.; Deiana, L.; Afewerki, S.; Incerti-Pradillos, C.; Córdova, O.; Guo, P.; Córdova, A.; Hedin, N. The Use of Porous Palladium(II)-polyimine in Cooperatively- catalyzed Highly Enantioselective Cascade Transformations. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2150–2156.
 84. Maya, E.M.; Verde-Sesto, E.; de la Campa, J.G.; Iglesias, M. Polyiminopyridines based networks as supports to heterogenize iron(II) complexes. Application as efficient and selective ecofriendly catalysts. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 396–402.
 85. Maya, E.M.; González-Lucas, M.; Iglesias, M. Efficient and Reusable Metal Heterogeneous Catalysts for Conversion of CO₂ Prepared from a Microwave Synthesized Porous Polyiminopyridine. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 9516–9522.
 86. Bui, T.Q.; Konwar, L.J.; Samikannu, A.; Nikjoo, D.; Mikkola, J.-P. Mesoporous Melamine-Formaldehyde Resins as Efficient Heterogeneous Catalysts for Continuous Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Gaseous CO₂. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12852–12869.

87. Racles, C.; Sillion, M.; Arvinte, A.; Iacob, M.; Cazacu, M. Synthesis and characterization of poly(siloxane–azomethine) iron(III) coordination compounds. *Des. Monomers Polym.* **2013**, *16*, 425–435.
88. Iwan, A.; Schab-Balcerzak, E.; Pocięcha, D.; Krompiec, M.; Grucela, M.; Bilski, P.; Kłosowski, M.; Janeczka, H. Characterization, liquid crystalline behavior, electrochemical and optoelectrical properties of new poly(azomethine)s and a poly(imide) with siloxane linkages. *Opt. Mater. (Amst.)* **2011**, *34*, 61–74.
89. Tundidor-Camba, A.; González-Henríquez, C.M.; Sarabia-Vallejos, M.A.; Tagle, L.H.; Hauyón, R.A.; Sobarzo, P.A.; González, A.; Ortiz, P.A.; Maya, E.M.; Terraza, C.A. Silylated oligomeric poly(ether-azomethine)s from monomers containing biphenyl moieties: synthesis and characterization. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 1296–1312.
90. Tundidor-Camba, A.; González-Henríquez, C.M.; Sarabia-Vallejos, M.A.; Tagle, L.H.; Sobarzo, P.A.; González, A.; Hauyón, R.A.; Mariman, A.P.; Terraza, C.A. Diphenylsilane-containing linear and rigid whole aromatic poly(azomethine)s. Structural and physical characterization. *Polymer (Guildf.)* **2018**, *150*, 232–243.
91. Sobarzo, P.A.; González, A.F.; Schott, E.; Tagle, L.H.; Tundidor-Camba, A.; González-Henríquez, C.; Jessop, I.A.; Terraza, C.A. New triphenylamine-based oligomeric Schiff bases containing tetraphenylsilane moieties in the backbone. *Polymers (Basel)*. 2019, *11*.
92. Koyuncu, S.; Kus, M.; Demic, S.; Kaya, İ.; Ozdemir, E.; Icli, S. Electrochemical and optical properties of novel donor-acceptor thiophene-perylene-thiophene polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1974–1989.
93. Koyuncu, F.; Koyuncu, S.; Ozdemir, E. A new imine coupled pyrrole–carbazole–pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism. *Polymer (Guildf.)* **2010**, *51*, 1663–1669.
94. Sánchez, C.O.; Sobarzo, P.; Gatica, N. Electronic and structural properties of polymers based on phenylene vinylene and thiophene units. Control of the gap by gradual increases of thiophene moieties. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7979–7987.
95. Kaczmarczyk, B. FTIR studies on protonation of selected aromatic polyimines. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1054–1055*, 223–227.
96. Sun, W.; Zhou, N.; Xiao, Y.; Wang, S.; Li, X. Novel carbazolyl-substituted spiro[acridine-9,9'-fluorene] derivatives as deep-blue emitting materials for OLED applications. *Dye. Pigment.* **2018**, *154*, 30–37.
97. Terraza, C.A.; Tagle, L.H.; Tundidor-Camba, A.; González-Henríquez, C.; Ortiz, P.; Coll, D. Poly(amide)s obtained from 4-(4-((4-(4-aminophenoxy)phenyl)diphenylsilyl)phenoxy)benzenamine and dicarboxylic acids containing diphenylsilylene units. Synthesis and characterization. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 649–661.
98. Liu, D.; Du, M.; Chen, D.; Ye, K.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Wang, Y. A novel tetraphenylsilane–phenanthroimidazole hybrid host material for highly

- efficient blue fluorescent, green and red phosphorescent OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 4394–4401.
99. Llàcer, E.; Romea, P.; Urpí, F. Studies on the hydrogenolysis of benzyl ethers. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 5815–5818.
 100. Pratt, J.R.; Massey, W.D.; Pinkerton, F.H.; Thames, S.F. Organosilicon compounds. XX. Synthesis of aromatic diamines via trimethylsilyl-protecting aniline intermediates. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1090–1094.
 101. Terraza, C.; Tagle, L.; Mejias, D.; Tundidor-Camba, A.; Ortiz, P.; Muñoz, D.; Alvarez, F.; González-Henríquez, C. Synthesis and characterization of new poly(amide)s derived from bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)methylphenylsilane and bis(4-carboxyphenyl)R₁R₂ silane acids. *Polym. Bull.* **2012**, 70, 773–788.
 102. Liang, A.; Hu, S.; Wang, Z.; Zhou, W.; Xu, J.; Cai, M.; Ma, D. Dibenzothiophene-S,S-dioxide derivatives containing triphenylamine and tetraphenylethene: Synthesis, aggregation-induced emission and electroluminescence. *Dye. Pigment.* **2020**, 180, 108526.
 103. Terraza, C.A.; Tagle, L.H.; Mejías, D.; Tundidor-Camba, A.; Ortiz, P.; Muñoz, D.; Alvarez, F.; González-Henríquez, C.M. Synthesis and characterization of new poly(amide)s derived from bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)methylphenylsilane and bis(4-carboxyphenyl)R₁R₂ silane acids. *Polym. Bull.* **2013**, 70, 773–788.
 104. Palewicz, M.; Iwan, A.; Doscocz, J.; Strek, W.; Sek, D.; Kaczmarczyk, B.; Mazurek, B. Optical and structural study of thin film of polyazomethine with triphenylamine unit prepared via spin-coating method. *Polym. Bull.* **2011**, 66, 65–76.
 105. Sobarzo, P.A.; Jessop, I.A.; Mariman, A.P.; González, A.F.; Saldías, C.; Schott, E.; Zarate, X.; Hauyon, R.A.; Recabarren-Gajardo, G.; González-Henríquez, C.M.; et al. New thiophene-based poly(azomethine)s bearing tetraphenylsilane moieties along their backbone. Optical, electronic, thermal properties and theoretical calculations. *Eur. Polym. J.* **2020**, 130, 109658.
 106. Yeh, H.-C.; Chien, C.-H.; Shih, P.-I.; Yuan, M.-C.; Shu, C.-F. Polymers Derived from 3,6-Fluorene and Tetraphenylsilane Derivatives: Solution-Processable Host Materials for Green Phosphorescent OLEDs. *Macromolecules* **2008**, 41, 3801–3807.
 107. Davidsohn, W.; Laliberte, B.R.; Goddard, C.M.; Henry, M.C. Organometallic bis(p-hydroxyphenyl) derivatives of group IV elements and related compounds. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, 283–291.
 108. Arjunan, V.; Anitha, R.; Thirunarayanan, S.; Mohan, S. Simulations on the structure, vibrations and electronic properties of 1,2-epoxy-3-phenoxy propane and 1,2-epoxy-3-(p-tolyloxy)propane by FT-IR, FT-Raman, FT-NMR and DFT methods. *Chem. Data Collect.* **2017**, 11–12, 139–167.
 109. Boovanahalli, S.K.; Kim, D.W.; Chi, D.Y. Application of Ionic Liquid Halide Nucleophilicity for the Cleavage of Ethers: A Green Protocol for

- the Regeneration of Phenols from Ethers. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3340–3344.
110. Tundidor-Camba, A.; Tagle, L.H.; González-Henríquez, C.M.; Coll, D.; Hauyón, R.; Sobarzo, P.A.; Jessop, I.A.; Terraza, C.A. New oligomeric poly(ether-imide)s containing diphenylsilane and dibenzofuran moieties. Synthesis and characterization. *J. Macromol. Sci. Part A* **2018**, 55, 324–331.
 111. Tagle, L.H.; Terraza, C.A.; Tundidor-Camba, A.; Rojas, V. Silicon-containing oligomeric poly(imido-ester-amides) obtained from asymmetric dicarboxylic acids. Synthesis, characterization and thermal analysis. *J. Macromol. Sci. Part A* **2017**, 54, 684–689.
 112. Silverstein, D.J.K.D.L.B.F.X.W.R.M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 8th Editio.; John Wiley and Sons, 2014; ISBN 978-0-470-61637-6.
 113. Stenlid, J.H.; Brinck, T. Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions Described by the Local Electron Attachment Energy. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 3072–3083.
 114. Longwitz, L.; Spannenberg, A.; Werner, T. Phosphetane Oxides as Redox Cycling Catalysts in the Catalytic Wittig Reaction at Room Temperature. *ACS Catal.* **2019**, 9, 9237–9244.
 115. Zhu, Y.; Rabindranath, A.R.; Beyerlein, T.; Tieke, B. Highly Luminescent 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrole- (DPP-) Based Conjugated Polymers Prepared Upon Suzuki Coupling. *Macromolecules* **2007**, 40, 6981–6989.
 116. González-Henríquez, C.M.; Terraza, C.A.; Sarabia, M. Theoretical and Experimental Vibrational Spectroscopic Investigation of Two R1R2-Diphenylsilyl-Containing Monomers and Their Optically Active Derivative Polymer. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 1175–1184.
 117. Zheng, M.; Ding, L.; Lin, Z.; Karasz, F.E. Synthesis and Characterization of Fluorenediylvinylene and Thiophenediylvinylene-Containing Terphenylene-Based Copolymers. *Macromolecules* **2002**, 35, 9939–9946.
 118. John, S.V.; Cimrová, V.; Ulbricht, C.; Pokorná, V.; Růžicka, A.; Giguère, J.-B.; Lafleur-Lambert, A.; Morin, J.-F.; Iwuoha, E.; Egbe, D.A.M. Poly[(arylene ethynylene)-alt-(arylene vinylene)]s Based on Anthanthrone and Its Derivatives: Synthesis and Photophysical, Electrochemical, Electroluminescent, and Photovoltaic Properties. *Macromolecules* **2017**, 50, 8357–8371.
 119. Cai, M.; Xiao, T.; Hellerich, E.; Chen, Y.; Shinar, R.; Shinar, J. High-Efficiency Solution-Processed Small Molecule Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3590–3596.
 120. Görl, C.; Englmann, T.; Alt, H.G. Bis(arylimino)pyridine iron(III) complexes as catalyst precursors for the oligomerization and polymerization of ethylene. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 403, 25–35.
 121. Ionkin, A.S.; Marshall, W.J.; Adelman, D.J.; Fones, B.B.; Fish, B.M.;

- Schiffhauer, M.F.; Soper, P.D.; Waterland, R.L.; Spence, R.E.; Xie, T. High-temperature catalysts for the production of α -olefins based on iron(II) and iron(III) tridentate bis(imino)pyridine complexes modified by nitrilo group. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 585–611.
122. Kaczmarczyk, B. FTIR study of conjugation in selected aromatic polyazomethines. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1048*, 179–184.
 123. Abdel-Rahman, L.H.; Abdelhamid, A.A.; Abu-Dief, A.M.; Shehata, M.R.; Bakheet, M.A. Facile synthesis, X-Ray structure of new multi-substituted aryl imidazole ligand, biological screening and DNA binding of its Cr(III), Fe(III) and Cu(II) coordination compounds as potential antibiotic and anticancer drugs. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1200*, 127034.
 124. Dutta, A.K.; Biswas, S.; Dutta, S.; Dawe, L.N.; Lucas, C.R.; Adhikary, B. Syntheses, structural, spectroscopic and magnetic properties of polynuclear Fe(III) complexes containing N and O donor ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *444*, 141–149.
 125. Gong, D.; Jia, X.; Wang, B.; Wang, F.; Zhang, C.; Zhang, X.; Jiang, L.; Dong, W. Highly trans-1,4 selective polymerization of 1,3-butadiene initiated by iron(III) bis(imino)pyridyl complexes. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *373*, 47–53.
 126. Winkler, B.; Dai, L.; Mau, A.W.-H. Novel Poly(p-phenylene vinylene) Derivatives with Oligo(ethylene oxide) Side Chains: Synthesis and Pattern Formation. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 704–711.
 127. Wang, C.; Shieh, S.; LeGoff, E.; Kanatzidis, M.G. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl- α -Terthiophene Building Block. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3147–3156.
 128. Constantin, C.-P.; Damaceanu, M.-D. In-Depth Investigation of the Optical Effects in Rationally Designed Phenoxazine-Based Polyazomethines with Activated Quenched Fluorescence. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6300–6313.
 129. Bejan, A.-E.; Damaceanu, M.-D. Acid-responsive behavior promoted by imine units in novel triphenylamine-based oligomers functionalized with chromophoric moieties. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *378*, 24–37.
 130. Thota, A.; Boga, K.; Arukula, R.; Narayan, R.; Rao, C.R.K. Dianiline conjugated Schiff base molecule: Electrical and electrochemical properties. *Synth. Met.* **2019**, *247*, 240–247.
 131. Liou, G.-S.; Lin, H.-Y.; Hsieh, Y.-L.; Yang, Y.-L. Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor–acceptor triphenylamine moieties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4921–4932.
 132. Iwan, A.; Palewicz, M.; Tazbir, I.; Boharewicz, B.; Pietruszka, R.; Filapek, M.; Wojtkiewicz, J.; Witkowski, B.S.; Granek, F.; Godlewski, M. Influence of ZnO:Al, MoO₃ and PEDOT:PSS on efficiency in standard and inverted polymer solar cells based on polyazomethine and poly(3-

- hexylthiophene). *Electrochim. Acta* **2016**, *191*, 784–794.
133. Xu, B.; Noh, S.; Thompson, B.C. Fine Tuning of Polymer Properties by Incorporating Strongly Electron-Donating 3-Hexyloxythiophene Units into Random and Semi-random Copolymers. *Macromolecules* **2014**, *47*, 5029–5039.
 134. Minkler, M.J.; Beckingham, B.S. Statistical copolymers of 3-hexylthiophene and thiophene: Impact of thiophene content on optoelectronic and thermal properties. *Mater. Today Commun.* **2019**, 100547.
 135. Zhang, T.; Sun, J.; Liao, X.; Hou, M.; Chen, W.; Li, J.; Wang, H.; Li, L. Poly(9,9-dioctylfluorene) based hyperbranched copolymers with three balanced emission colors for solution-processable hybrid white polymer light-emitting devices. *Dye. Pigment.* **2017**, *139*, 611–618.
 136. Chen, F.; Liu, N.; Dai, B. Iron(II) Bis-CNN Pincer Complex-Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis at Room Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 9065–9075.
 137. Sánchez, C.O.; Huaquimilla, D.; Sobarzo, P.; Abello, R.; Silva, R. Low band gap Schiff base polymers obtained by complexation with Lewis acids. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 971–984.
 138. Liu, H.; Li, J.; Bai, Q.; Sun, X.; Zhao, L.; Liu, H.; Gao, Y.; Zhang, H.; Yang, B.; Lu, P. Molecular understanding of diphenylether-, 9,9-biphenylfluorene- and tetraphenylsilane-centered wide bandgap host materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs. *Dye. Pigment.* **2019**, *160*, 898–908.
 139. Iwan, A.; Boharewicz, B.; Parafiniuk, K.; Tazbir, I.; Gorecki, L.; Sikora, A.; Filapek, M.; Schab-Balcerzak, E. New air-stable aromatic polyazomethines with triphenylamine or phenylenevinylene moieties towards photovoltaic application. *Synth. Met.* **2014**, *195*, 341–349.
 140. Jung, S.O.; Kim, Y.H.; Kwon, S.K.; Oh, H.Y.; Yang, J.H. New hole blocking material for green-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2007**, *8*, 349–356.
 141. Liu, H.; Bai, Q.; Yao, L.; Hu, D.; Tang, X.; Shen, F.; Zhang, H.; Gao, Y.; Lu, P.; Yang, B.; et al. Solution-Processable Hosts Constructed by Carbazole/PO Substituted Tetraphenylsilanes for Efficient Blue Electrophosphorescent Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5881–5888.
 142. Hajibeygi, M.; Shafiei-Navid, S.; Shabanian, M.; Vahabi, H. Novel poly(amide-azomethine) nanocomposites reinforced with polyacrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid modified LDH: Synthesis and properties. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *157*, 165–176.
 143. Thanasamy, D.; Jesuraj, D.; Konda kannan, S.K.; Avadhanam, V. A novel route to synthesis polythiophene with great yield and high electrical conductivity without post doping process. *Polymer (Guildf).* **2019**, *175*, 32–40.

144. Hsieh, H.-C.; Hsiow, C.-Y.; Su, Y.-A.; Liu, Y.-C.; Chen, W.; Chiu, W.-Y.; Shih, Y.-C.; Lin, K.-F.; Wang, L. Two-dimensional polythiophene homopolymer as promising hole transport material for high-performance perovskite solar cells. *J. Power Sources* **2019**, *426*, 55–60.
145. Trovitch, R.J.; Lobkovsky, E.; Bill, E.; Chirik, P.J. Functional Group Tolerance and Substrate Scope in Bis(imino)pyridine Iron Catalyzed Alkene Hydrogenation. *Organometallics* **2008**, *27*, 1470–1478.
146. Hojilla Atienza, C.C.; Bowman, A.C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P.J. Photolysis and Thermolysis of Bis(imino)pyridine Cobalt Azides: C–H Activation from Putative Cobalt Nitrido Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16343–16345.
147. Weber, J.; Thomas, A. Toward Stable Interfaces in Conjugated Polymers: Microporous Poly(p-phenylene) and Poly(phenyleneethynylene) Based on a Spirobifluorene Building Block. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334–6335.
148. Weiss, L.; Engelhardt, T. Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums. *Zeitschrift für Anorg. Chemie* **1910**, *65*, 38–104.
149. Şenol, D.; Kaya, İ. Synthesis and characterization of substituted poly(naphthalene)s with imine bonding containing thiophene unit. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *237*, 121876.
150. Georgiev, A.; Stoilova, A.; Dimov, D.; Yordanov, D.; Zhivkov, I.; Weiter, M. Synthesis and photochromic properties of some N-phthalimide azo-azomethine dyes. A DFT quantum mechanical calculations on imine-enamine tautomerism and trans-cis photoisomerization. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *210*, 230–244.
151. Iwan, A.; Palewicz, M.; Chuchmała, A.; Gorecki, L.; Sikora, A.; Mazurek, B.; Pasciak, G. Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 143–153.
152. Şenol, D.; Kaya, İ. Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups. *J. Saudi Chem. Soc.* **2017**, *21*, 505–516.
153. Jia, X.; Liu, G.; Chen, S.; Li, Z.; Wang, Z.; Yin, Q.; Yip, H.-L.; Yang, C.; Duan, C.; Huang, F.; et al. Backbone Fluorination of Polythiophenes Improves Device Performance of Non-Fullerene Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**.
154. Liu, S.; Li, C.; Xu, Y.; Li, Z.; Huang, H.; Fu, N.; Shao, J.; Zhao, B.; Huang, H.; Huang, W. Optoelectronic properties and aggregation effects on the performance of planar versus contorted pyrene-cored perylenediimide dimers for organic solar cells. *Dye. Pigment.* **2020**, *173*, 107976.
155. Hauyon, R.A.; Garrido-Gatica, G.; Sobarzo, P.A.; González-Henríquez, C.M.; Tagle, L.H.; Rodríguez-González, F.E.; Jessop, I.A.; Recabarren-Gajardo, G.; Tundidor-Camba, A.; Terraza, C.A. New cardo silylated poly(azomethine)s containing 9,9'-diphenylfluorene units as materials with Brønsted acid-dependent fluorescence. *Polym. Int.* **2019**, *n/a*.

156. Hung, M.-K.; Tsai, K.-W.; Sharma, S.; Lei, J.; Wu, J.-Y.; Chen, S.-A. Optoelectronic Properties of High Triplet σ - π -Conjugated Poly[(biphenyl group IV-A atom (C, Si, Ge, Sn)) Backbones. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 36895–36904.
157. Lorente, A.; Pingel, P.; Krüger, H.; Janietz, S. High triplet energy electron transport side-chain polystyrenes containing dimesitylboron and tetraphenylsilane for solution processed OLEDs. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10660–10667.
158. Liu, H.; Cheng, G.; Hu, D.; Shen, F.; Lv, Y.; Sun, G.; Yang, B.; Lu, P.; Ma, Y. A Highly Efficient, Blue-Phosphorescent Device Based on a Wide-Bandgap Host/Flrpic: Rational Design of the Carbazole and Phosphine Oxide Moieties on Tetraphenylsilane. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2830–2836.
159. Li, Y.; Zhou, M.; Wang, Y.; Pan, Q.; Gong, Q.; Xia, Z.; Li, Y. Remarkably enhanced performances of novel polythiophene-grafting-graphene oxide composite via long alkoxy linkage for supercapacitor application. *Carbon N. Y.* **2019**, *147*, 519–531.
160. Marin, L.; Bejan, A.; Ailincăi, D.; Belei, D. Poly(azomethine-phenothiazine)s with efficient emission in solid state. *Eur. Polym. J.* **2017**, *95*, 127–137.
161. Lee, J.; Rajeeva, B.B.; Yuan, T.; Guo, Z.-H.; Lin, Y.-H.; Al-Hashimi, M.; Zheng, Y.; Fang, L. Thermodynamic synthesis of solution processable ladder polymers. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 881–889.
162. Ma, X.; Niu, H.; Wen, H.; Wang, S.; Lian, Y.; Jiang, X.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W. Synthesis, electrochromic, halochromic and electro-optical properties of polyazomethines with a carbazole core and triarylamine units serving as functional groups. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3482–3493.
163. Jo, J.W.; Jung, J.W.; Wang, H.-W.; Kim, P.; Russell, T.P.; Jo, W.H. Fluorination of Polythiophene Derivatives for High Performance Organic Photovoltaics. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4214–4220.
164. Zhong, Z.; Wang, X.; Guo, T.; Cui, J.; Ying, L.; Peng, J.; Cao, Y. Crosslinkable triphenylamine-based hole-transporting polymers for solution-processed polymer light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2018**, *53*, 35–42.
165. Dutta, T.; Woody, K.B.; Parkin, S.R.; Watson, M.D.; Gierschner, J. Conjugated Polymers with Large Effective Stokes Shift: Benzobisdioxole-Based Poly(phenylene ethynylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17321–17327.
166. Roncali, J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711–738.
167. Stallhofer, K.; Nuber, M.; Kienberger, R.; Körstgens, V.; Müller-Buschbaum, P.; Iglev, H. Dynamics of Short-Lived Polaron Pairs and Polarons in Polythiophene Derivatives Observed via Infrared-Activated Vibrations. *J. Phys. Chem. C* **2019**.

168. Wang, Q.; Li, M.; Zhang, X.; Qin, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Hou, J.; Janssen, R.A.J.; Geng, Y. Carboxylate-Substituted Polythiophenes for Efficient Fullerene-Free Polymer Solar Cells: The Effect of Chlorination on Their Properties. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4464–4474.
169. Osaka, I.; McCullough, R.D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1202–1214.
170. Kaloni, T.P.; Giesbrecht, P.K.; Schreckenbach, G.; Freund, M.S. Polythiophene: From Fundamental Perspectives to Applications. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 10248–10283.
171. Thambidurai, M.; Kim, J.Y.; Ko, Y.; Song, H.; Shin, H.; Song, J.; Lee, Y.; Muthukumarasamy, N.; Velauthapillai, D.; Lee, C. High-efficiency inverted organic solar cells with polyethylene oxide-modified Zn-doped TiO₂ as an interfacial electron transport layer. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8585–8589.
172. Ko, S.-J.; Heo, J.; Lee, B.H.; Ha, S.R.; Bandyopadhyay, S.; Cho, H.J.; Choi, H.; Kim, J.Y. Morphological and Optical Engineering for High-Performance Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4705–4711.
173. Li, Z.; Dai, S.; Xin, J.; Zhang, L.; Wu, Y.; Rech, J.; Zhao, F.; Li, T.; Liu, K.; Liu, Q.; et al. Enhancing the performance of the electron acceptor ITIC-Th via tailoring its end groups. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 537–543.
174. North, M.; Pasquale, R.; Young, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1514–1539.
175. Castro-Gómez, F.; Salassa, G.; Kleij, A.W.; Bo, C. A DFT Study on the Mechanism of the Cycloaddition Reaction of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Zn(Salphen) Complexes. *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 6289–6298.

6. Publicaciones

P.A. Sobarzo, I.A. Jessop, A.P. Mariman, A.F. González, C. Saldías, E. Schott, X. Zarate, R.A. Hauyon, G. Recabarren-Gajardo, C.M. González-Henríquez, A. Tundidor-Camba, C.A. Terraza. New thiophene-based poly(azomethine)s bearing tetraphenylsilane moieties along their backbone. Optical, electronic, thermal properties and theoretical calculations. *European Polymer Journal*, **2020**, 130, 5, 109658.

P.A. Sobarzo, C.A. Terraza, E.M. Maya. New efficient tetraphenyl silylated poly(azomethine)s based on “pincer-like” bis(imino)pyridine iron(III) complexes as heterogeneous catalysts for CO₂ conversion. *European Polymer Journal*, **2020**, 126, 5, 109567.

A. Tundidor-Camba. N. Araya. C.M. González-Henríquez. L.H. Tagle. R.A. Hauyon. **P.A. Sobarzo**, F.E. Rodríguez-González, I.A. Jessop, G. Recabarren-Gajardo; Claudio A. Terraza. Flexible oligomeric silicon-containing poly(ether-azomethine)s obtained from epoxide derivatives. Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**, 136, 42, 48055.

P.A. Sobarzo, A.F. González, E. Schott, L.H. Tagle, A. Tundidor-Camba, C. González-Henríquez. I.A. Jessop, C.A. Terraza. New triphenylamine-based polymeric Schiff bases containing tetraphenylsilane moieties in the backbone. *Polymers*, **2019**, 11, 216.

A. Tundidor-Camba, C.M. Gonzalez-Henriquez, M.A. Sarabia-Vallejos, L.H. Tagle, **P.A. Sobarzo**, A. Gonzalez, R.A. Hauyon, A.P. Mariman, C.A. Terraza. Diphenylsilane-containing linear and rigid whole aromatic poly(azomethine)s. Structural and physical characterization. *Polymer*, **2018**, 150, 232.